

MECANISMES DU RETRAIT DE LA PATE DE CIMENT DURCIE

THESE No 621 (1986)

PRESENTÉE AU DEPARTEMENT DES MATERIAUX

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES TECHNIQUES

PAR

CHIARA F. FERRARIS

Ingénieur-physicienne Dipl. EPFL
de nationalité américaine

acceptée sur proposition du jury:

Prof. F. H. Wittmann, rapporteur
Prof. M. Setzer, corapporteur
Prof. A. Châtelain, corapporteur
Dr. G. Bracher, corapporteur

Lausanne, EPFL
1986

Mon diplôme obtenu, j'ai eu la chance grâce au Professeur F.H. Wittmann de m'initier aux techniques expérimentales appliquées à un domaine nouveau pour moi et passionnant.

Tout au long de ces années de travail, j'ai bénéficié des conseils et du support de tous les collaborateurs du Laboratoire des Matériaux de Construction. Je les remercie tous chaleureusement.

Ma reconnaissance va au Professeur F.H. Wittmann qui par ses conseils et sa confiance m'a permis de terminer cette étude.

J'ai vivement apprécié l'aide des Professeurs R.J. Hunter et M. Setzer qui ont aimablement commenté mes résultats et répondu à mes questions.

Mes remerciements vont aussi aux professeurs A. Châtelain, D. Landolt, M. Setzer et au Dr. G. Bracher pour m'avoir fait l'honneur de constituer mon jury de thèse.

TABLE DES MATIERES

=====



I	<u>INTRODUCTION</u>	1
II	<u>BASE DES CONNAISSANCES</u>	5
	.1 STRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT DURCIE	7
	.1 Introduction	7
	.2 Sorption d'eau	10
	.1 Généralités	10
	.2 Isotherme d'adsorption	12
	.3 Surface spécifique de BET	13
	.4 Porosité totale	15
	.5 Distribution des pores	16
	.1 Méthode utilisant un modèle de pores (BJH)	16
	.2 Méthode sans modèle de pores	21
	.6 Energie de surface	25
	.3 Conclusions	29
	.2 FORCES D'INTERACTION ENTRE DEUX SURFACES	31
	.1 Introduction	31
	.2 Forces de Van der Waals	32
	.1 Forces entre atomes et molécules	32
	.2 Forces entre deux corps macroscopiques	36
	.3 Forces capillaires et énergie de surface	42
	.4 Interaction double-couche	48
	.5 Forces structurelles	53
	.6 Pression disjonctive	54
	.7 Explication thermodynamique	58
	.8 Conclusions	60
	.3 LE RETRAIT	61
	.1 Influence de la structure sur le retrait	61
	.1 Introduction	61
	.2 Rapport eau/ciment	61
	.3 Degré d'hydratation	63
	.4 Porosité de la pâte	63
	.2 Analyse du retrait	65
	.1 Calcul du retrait selon L'Hermite	65
	.2 Analyse du retrait par Bentur et al.	67
	.3 Analyse du retrait par Fagerlund	71
	.3 Modèles du retrait	75
	.1 Modèle de Powers	75
	.2 Modèle de Feldman et Sereda (modifié par Sierra)	75
	.3 Modèle de Daimon et Kondo	77
	.4 Modèle de Munich	79
	.4 Mécanismes du retrait	82
	.1 Les mécanismes réels et apparents	82
	.2 Les mécanismes réels	84
	.1 Pression capillaire	84
	.2 Energie de surface	85
	.3 Pression disjonctive	90
	.4 Retrait de carbonatation	91
	.5 Conclusions	93

III	<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	95
	.1 INTRODUCTION	97
	.2 RETRAIT HYGRIQUE	97
	.1 Survol de la littérature	97
	.2 Mesures du retrait	99
	.1 Introduction	99
	.2 Retrait sur des éprouvettes cylindriques	99
	.3 Retrait sur des éprouvettes tubulaires	101
	.3 ISOTHERME D'ADSORPTION	109
	.4 MESURES DES FORCES D'INTERACTION ENTRE DEUX SURFACES	111
	.1 Survol de la littérature	111
	.1 1954 Overbeek, Sparnaay	111
	.2 1957 Kitchener, Prosser	111
	.3 1960 Black, Jongh, Obverbeek, Sparnaay	113
	.4 1968-1969 Tabor et Winterton	115
	.5 1970 Rouweler, Overbeek	115
	.6 1971 Hunklinger, Geisselmann, Arnold	117
	.7 1972 Israelachvili, Tabor	119
	.8 1973 Splittgerber, Wittmann	119
	.9 Conclusions	120
	.2 Système expérimental développé dans notre laboratoire	123
	.1 Introduction	123
	.2 Enceinte à vide	125
	.3 Contrôle de l'humidité relative	127
	.4 Système optique de mesures des déplacements	128
	.3 Conclusions	134
IV	<u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	135
	.1 PRESENTATION DES RESULTATS	137
	.1 Retrait de la pâte de ciment durcie	137
	.1 Mesures sur les échantillons cylindriques	137
	.1 En fonction du temps	137
	.2 En fonction de l'humidité relative	140
	.2 Mesures sur les échantillons tubulaires	142
	.1 En fonction du temps	142
	.2 En fonction de l'humidité relative	147
	.2 Isotherme d'adsorption	146
	.3 Forces d'interaction entre deux surfaces	149

.2 TRAITEMENT ET DISCUSSION DES RESULTATS	155
.1 Retrait	155
.1 Comparaison avec des modèles	155
.2 Discussion du retrait dans la Région I: Humidité<40%	157
.3 Discussion du retrait dans la Région II: Humidité>40%	165
.4 Discussion du premier retrait total	169
.5 Conclusions	170
.2 Isotherme d'adsorption	172
.3 Forces d'interaction entre deux surfaces	175
.1 Introduction	175
.2 Discussion des forces d'intèraction: Région I	175
.3 Discussion des forces d'intèraction: Région II	179
.4 Conclusions	188
.4 Lien entre le retrait et les forces d'interaction entre deux surfaces	189
V <u>CONCLUSIONS</u>	191
VI <u>REFERENCES</u>	195
<u>RESUMES</u>	203
Résumé	205
Riassunto	209
Extended summary	213

Curriculum Vitae

I. INTRODUCTION

=====

Le béton est un matériau très utilisé et depuis longtemps dans la construction. Malgré cela, il est relativement mal connu du point de vue de son comportement sous des conditions données. C'est-à-dire que les mécanismes qui régissent sa réaction aux sollicitations extérieures sont mal appréhendés. Il est donc nécessaire d'étudier ce matériau de façon plus approfondie.

Le béton est un matériau composite, formé de granulats, ciment et eau essentiellement. Sa composition rend le diagnostic difficile dans sa globalité. Par conséquent, nous nous sommes attachés à étudier tout d'abord la pâte de ciment durcie (à savoir du ciment et de l'eau).

Même dans ces conditions, le système reste complexe, car on a un matériau poreux dont ses propriétés évoluent au cours du temps. Par sa grande surface spécifique, on peut facilement déduire que les interfaces ont un rôle énorme à jouer.

Notre étude s'est donc limitée à une approche essentiellement expérimentale des mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie.

Le retrait étant dû à l'interaction entre la pâte de ciment durcie et l'eau, notre travail consiste donc à examiner parallèlement deux points :

- la mesure du retrait sur des échantillons macroscopiques
- la mesure des forces d'interaction entre deux surfaces

La mesure du retrait doit être faite systématiquement afin de pouvoir tirer des conclusions valables. Nous avons donc procédé à la fabrication d'échantillons de caractéristiques différentes en pâte de ciment durcie. Nous les avons par la suite soumis à différentes humidités relatives et températures.

La mesure des forces d'interaction entre deux surfaces en présence d'eau a consisté surtout dans la création et la construction d'un dispositif expérimental qui permet cette mesure. La tâche dans ce cas ne fut pas des plus simples au vu des faibles forces à mesurer et à la présence de vapeur d'eau. Nous pensons avoir réussi à mettre au point un prototype qui peut facilement permettre des améliorations futures afin de tenir compte d'autres paramètres, comme la température.

Ce travail a donc trait à deux domaines :

- la structure de la pâte de ciment et le retrait
- les forces d'interaction entre deux surfaces en présence d'eau adsorbée

Ce fait m'a obligée à examiner du point de vue des bases des connaissances ces deux domaines. Pour cette raison, mon rapport comporte une partie II (bases des connaissances) importante.

Le dispositif original permettant la mesure de forces d'interaction entre deux surfaces est décrit au chapitre III.

Le chapitre IV démontre que des résultats cohérents ont été obtenus. Nous avons pu voir l'influence de la température sur le retrait et sur ses paramètres. Les mesures d'interaction entre deux surfaces montrent l'influence de la force structurelle.

Ce travail est surtout expérimental, je me suis attachée donc en priorité au développement des installatins nécessaires aux dites mesures.

Evidemment, il serait intéressant de poursuivre mes mesures dans les deux domaines envisagés afin de confirmer ou invalider mes hypothèses et afin de mieux lier ces deux parties.

II. BASES DE CONNAISSANCES



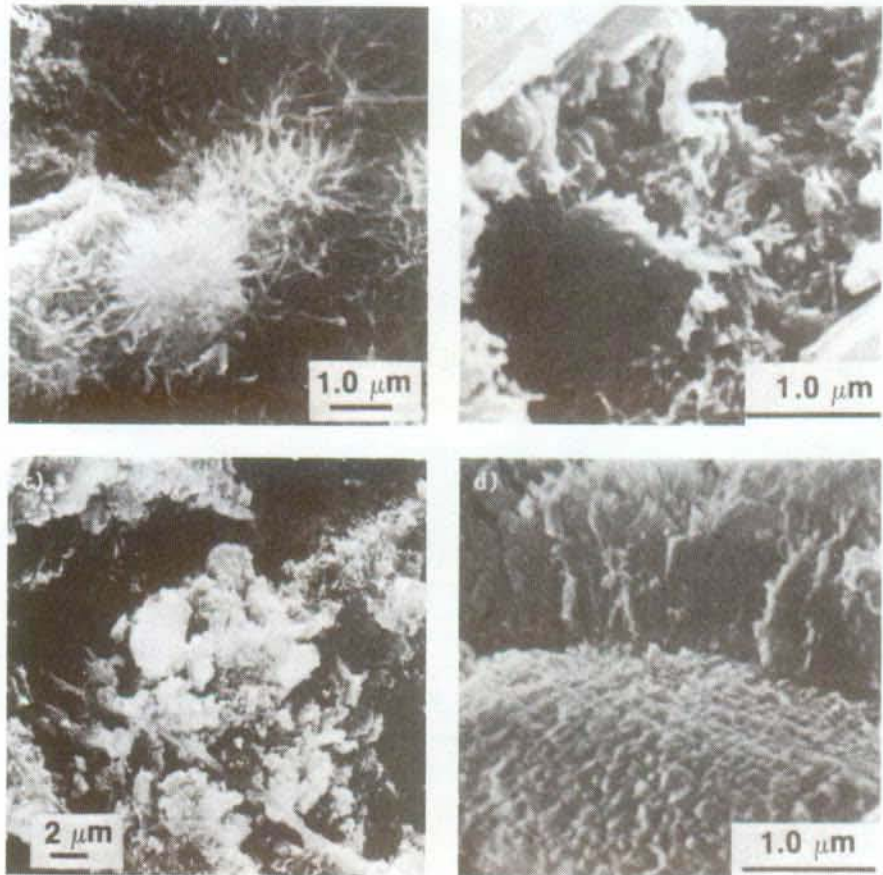


Fig. II.1 : Les quatres types de morphologie du CSH selon Diamond [2]
(pour l'explication voir texte)

II.1. STRUCTURE DE LA PATE DE CIMENT DURCIE

II.1.1. Introduction

La pâte de ciment durcie est un système complexe, très difficilement examinable. Plusieurs méthodes expérimentales existent pour l'analyser [1]:

- résonance magnétique nucléaire
- rayon X
- sorption de gaz
- diffraction aux petits angles
- porosimétrie au mercure
- microscopie
- méthodes chimiques
- mesure par infrarouge
- méthodes thermiques (DTA-TG)

Par ces différentes méthodes, on a pu caractériser la structure de la pâte de ciment. Mais ses propriétés ne sont pas stables, car ce matériau se transforme au cours du temps. Son degré d'hydratation joue donc un grand rôle dans sa composition. On peut estimer que la pâte de ciment hydratée est formée principalement de (en % de masse) [2] :

- 70% hydro-silicate de calcium (CSH)
- 20% hydroxide de calcium
- 7% ettringite + C_4ASH_{12}
- 3% clinker non hydraté et de constituants mineurs

De la composition de la pâte de ciment, on remarque que les principaux composants sont le hydrosilicate de calcium (CSH) et l'hydroxyde de calcium. Le CSH est le plus important pour sa surface spécifique (environ $200 \text{ m}^2/\text{g}$). Par sa grande surface spécifique, la pâte de ciment est très sensible à l'eau. Ses propriétés sont liées à cette caractéristique. Selon les observations par microscopie à balayage, on distingue 4 types de CSH.

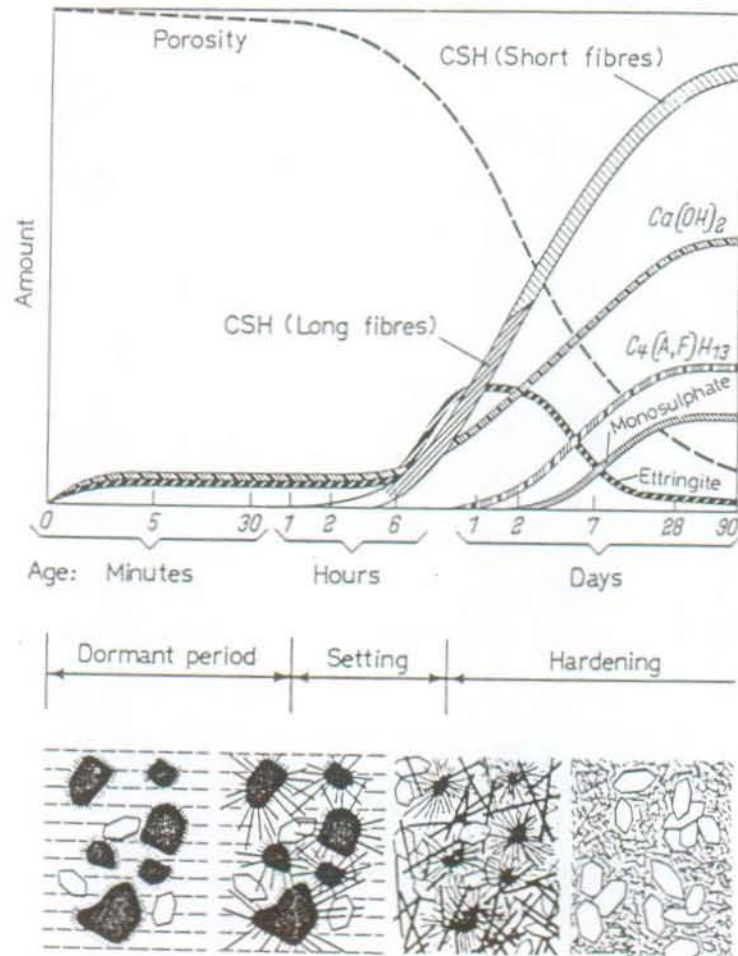


Fig. II.2 : Description schématique du développement de l'hydratation et de la structure de la pâte de ciment durcie selon Locher et Richartz [5]

Leur structure est :

- 1) particules en forme de fibres (diamètre inférieur à $0.2 \mu\text{m}$ et une longueur de 0.5 à $2 \mu\text{m}$)
- 2) réseau réticulaire
- 3) petits grains "equant grains" (env. $0.1 \mu\text{m}$)
- 4) assemblage des grains avec des pores

La figure II.1 [2] illustre parfaitement ces 4 types de CSH.

Le type 1 est dominant pour la pâte de ciment "jeune", le type 2 apparaît seulement occasionnellement. Le type 4 est présent dans une pâte de ciment bien hydratée.

L'autre constituant de la pâte de ciment, l'hydroxide de calcium, a une structure en particules de forme hexagonale avec une longueur de $10 \mu\text{m}$ environ.

Dans le schéma de la figure II.2 [5], nous pouvons voir l'évolution de l'hydratation de la pâte de ciment hydratée. On remarque que dès 28 jours les changements dans la structure sont très lents.

Pour étudier sa structure, on peut l'examiner à trois niveaux :

- atomique (quelques nm)
- particules individuellement (μm)
- structure des particules ($10, 100 \mu\text{m}$)

Nous ne nous intéressons pas aux trois niveaux de la structure. Afin de comprendre les mécanismes du retrait, il faut surtout se limiter aux interactions entre les particules.

Si l'on suppose que la surface spécifique de la pâte de ciment est de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, que la densité est de $2.51 \text{ g}/\text{cm}^3$ et que toutes les particules sont sphériques, on trouve que le diamètre de ces particules est de 150 \AA .

Les particules ne sont pas sphériques, mais on peut supposer qu'au moins une de leurs dimensions est plus petite que 150 Å. Or, par définition, un colloïde est une particule ayant une dimension inférieure à 1000 Å. Ce qui prouve qu'il s'agit bien d'un système colloïdal.

II.1.2 Sorption d'eau

II.1.2.1. Généralités

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la pâte de ciment durcie est principalement formée par du gel CSH, avec des grains non hydratés de l'hydroxide de calcium. Dans cette masse, il y a aussi des pores remplis ou non d'eau. En résumé, on a donc un solide, c'est-à-dire un système rigide formé de petites particules de dimensions colloïdales.

Or, les propriétés de la pâte de ciment durcie qui nous intéressent sont surtout déterminées par sa structure plutôt que par sa composition chimique.

Nous devons donc avoir des moyens expérimentaux pour connaître des propriétés telles que :

- la porosité totale
- la distribution des pores
- la surface spécifique
- la taille des particules

L'étude des isothermes d'adsorption a permis le développement de modèles ainsi que la caractérisation de la pâte de ciment durcie.

Dans notre cas, on parlera seulement d'adsorption de vapeur d'eau. En effet, nous sommes surtout intéressés à l'interaction de l'eau avec la pâte de ciment durcie.

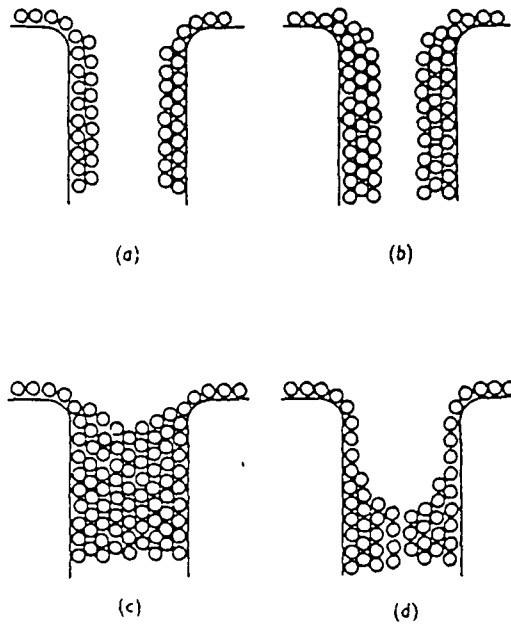


Fig. II.3 : Illustration schématique de l'hystérèse d'adsorption selon Pope [7]:

- a), b) montrent l'augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée avec la pression
- c) représente un pore rempli
- d) le vidage d'un pore dû à la désorption par évaporation de l'eau sur la surface du ménisque

Nous n'entrerons pas ici dans les détails de la théorie de l'adsorption des gaz, nous la supposons connue. Nous rappelons que dans notre cas nous ne considérons que l'adsorption physique [6].

II.1.2.2. Isotherme d'adsorption

Dans le cas de la pâte de ciment durcie, trois phénomènes entrent en ligne de compte pour l'adsorption physique :

- adsorption monomoléculaire
- adsorption multicouche
- condensation dans les pores et/ou capillaires

Les isothermes d'adsorption de la pâte de ciment durcie présentent une hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption. De plus, elles ont la caractéristique que les deux branches ne se rejoignent qu'à une pression très basse, voire nulle. Cette particularité nous fait conclure, comme Feldman et Sereda [8], que l'on ne peut utiliser les calculs BET pour déterminer la surface spécifique. Ceci laisse supposer qu'une partie de l'eau entre dans les couches de CSH et par conséquent la surface spécifique réelle est plus petite. Selon Feldman et Sereda, la surface spécifique calculée grâce à une isotherme d'adsorption de N_2 est plus correcte, car l'azote ne peut pénétrer dans les couches de CSH. Mais dans notre cas, il est préférable d'utiliser le H_2O au vu de notre but.

Cette forme de courbe est due à deux phénomènes : condensation capillaire et irréversibilité de l'adsorption dans les petits pores.

1) La condensation capillaire explique l'hystérèse. La figure II.3 [7] explique le phénomène : pendant l'adsorption, la vapeur se condense sur les murs des pores. Le nombre de couches augmentera jusqu'à ce que le pore soit rempli. Pendant la désorption, l'évaporation va avoir lieu à partir du ménisque jusqu'à ce que le pore soit vide, excepté peut-être une mince couche.

2) La vapeur pénètre dans ou entre les feuillets de CSH et ne peut être enlevée facilement car les forces d'interaction sont plus grandes que dans le cas d'une adsorption sur une surface libre. (Le modèle de Feldman et Sereda (§ II.3.3.1) repose partiellement sur ce phénomène).

Remarque: Si le pore est assez petit ou les parois assez proches, une molécule d'eau peut être adsorbée en même temps par les deux parois du pore. Ceci s'appelle des ponts moléculaires. A basse pression de vapeur d'eau, des contractions ont été observées [8].

II.1.2.3. Surface spécifique de BET

Afin de mesurer la surface spécifique, on applique l'équation de BET. L'équation n'est valable que pour les valeurs de l'humidité relative inférieures à 35-40 % c'est-à-dire quand on a adsorption mono-moléculaire. Elle est donnée par :

$$\frac{\Gamma}{N_{\sigma}} = \frac{C \cdot H}{(1 - H) \cdot (1 - H + C \cdot H)}$$

avec Γ = quantité de gaz adsorbé
 N_{σ} = quantité de gaz adsorbé sur une couche
 $C = \exp((\Delta E_1 - \Delta E_2)/RT)$
 $H = P/P_S$: humidité relative
 P_S = pression saturante de la vapeur
 P = pression de la vapeur.

Sous sa forme linéaire, l'équation devient :

$$\frac{P}{\Gamma(P_S - P)} = \frac{1}{N_{\sigma} C} + \frac{C-1}{N_{\sigma} C} \cdot \frac{P}{P_S}$$

D'où on peut déduire les valeurs de N_{σ} et C par régression linéaire.

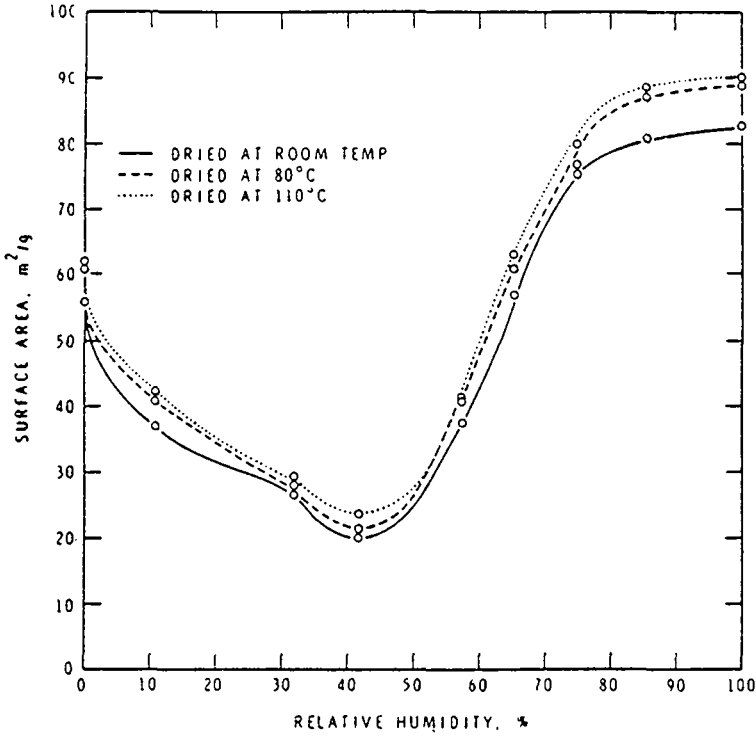


Fig II.4 :
Surface de BET de la pâte de ciment durcie conservée à différentes humidités relatives et séchée avant la mesure à 20⁰C, 80⁰C, 110⁰C (selon Litvan, Myers [9])

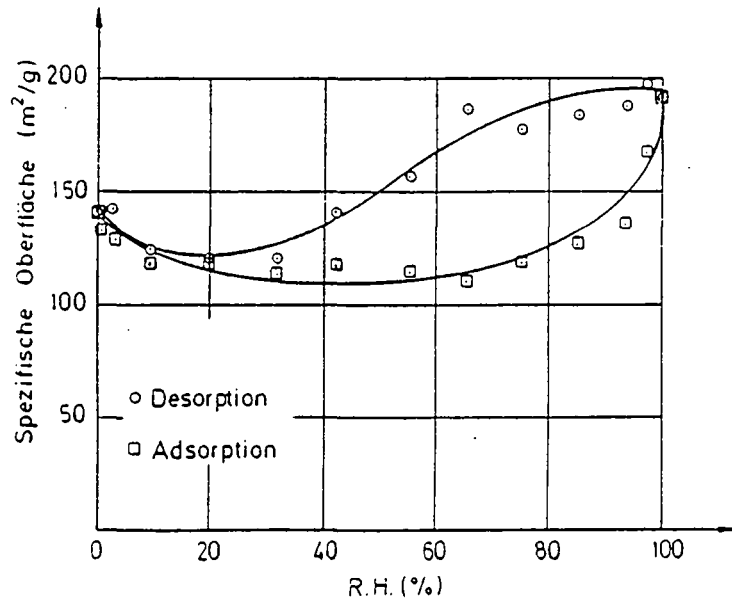


Fig. II.5 : Surface spécifique de la pâte de ciment durcie en fonction de l'humidité relative mesurée par la diffraction aux petits angles (selon Bier et Hilsdorf [10])

La surface spécifique S est donnée par :

$$S = N_{\sigma} \cdot A \cdot a_m$$

avec $A = N_b$ d'Avogadro : $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 a_m = surface de la molécule adsorbée
(pour l'eau $a_m = 10.8 \text{ \AA}^2$)

Pour la pâte de ciment durcie, on trouve une surface spécifique de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur généralement admise est contredite par l'étude de Litvan et Myers[10]. Ils trouvent une sorte de dépendance de la surface spécifique avec l'humidité relative à laquelle les échantillons ont été stockés avant la mesure (fig. II.4). Ce qui peut être expliqué par l'arrêt de l'hydratation lorsque l'humidité relative est inférieure à 80%. D'autre part, leur surface spécifique ne dépasse guère $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La pâte de ciment est un matériau variable; une preuve supplémentaire en est donnée par les mesures de Bier et Hilsdorf. Ils obtiennent une surface spécifique entre 100 et $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (fig. II.5) selon l'humidité relative. Leurs mesures sont effectuées grâce à la diffraction aux petits angles. Cette dernière mesure me semble plus fiable car elle ne fait pas intervenir un modèle quelconque dans le calcul de la surface spécifique.

II.1.2.4. Porosité totale

On doit distinguer la porosité accessible à l'eau et la porosité qui englobe tous les vides. Cette dernière inclut des pores fermés et des pores ouverts.

La porosité qui peut intervenir dans les propriétés de la pâte de ciment durcie est surtout la porosité accessible à l'eau.

Celle-ci peut facilement être déterminée grâce à un séchage correct de l'échantillon saturé en eau sous vide. La perte d'eau correspond au volume des pores ouverts.

En ce qui concerne le calcul de la distribution des pores, on peut envisager deux méthodes : la porosimétrie au mercure ou des mesures d'adsorption. Selon l'étude comparative, effectuée par Diamond [11], les résultats diffèrent beaucoup pour la pâte de ciment durcie, surtout dans la plage des diamètres concernés par les deux méthodes. Dans notre étude, nous nous intéressons à l'interaction entre surfaces, par conséquent les pores de diamètres inférieurs à quelques centaines Å sont les plus concernés. Nous avons donc appliqué la méthode utilisant une isotherme d'adsorption. De plus, nous nous intéressons à l'interaction de la structure avec la vapeur d'eau.

II.1.2.5. Distribution des pores

II.1.2.5.1. Méthode utilisant un modèle de pores (BJH)

Barnett, Joyner et Halenda [12] ont mis au point cette méthode de calcul en 1951. Elle est connue sous le nom de méthode BJH. Sa théorie repose sur les considérations suivantes :

- équation de Kelvin
- calcul de la couche adsorbée t
- modèle de pores, par exemple cylindrique ou plan-parallèle

L'équation de Kelvin relie l'humidité relative au rayon du pore dans lequel la condensation capillaire a lieu. On a donc :

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_S} \right) = - 2 \gamma \frac{V_m}{r_m}$$

avec R = constante des gaz = $8.31 \cdot 10^3 \text{ J/}^{\circ}\text{K} \cdot \text{Kmol}$

T = température absolue ($^{\circ}\text{K}$)

P/P_S = humidité relative

γ = tension superficielle de l'adsorbat = $72.75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ (eau)

r_m = rayon du pore

V_m = volume molaire de l'adsorbat = $18.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ (eau)

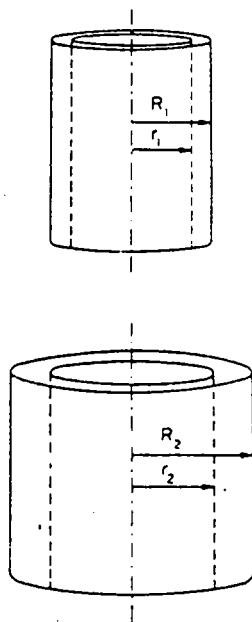


Fig. II.6 : Pores cylindriques avec des couches adsorbées sur leur parois. (selon Brunauer [13])

r_1, r_2 : rayons du coeur du pore (core)

R_1, R_2 : rayons des pores

Cette équation n'est valable que dans le cas d'adsorption capillaire, donc ne doit être appliquée que pour les humidités relatives correspondant à l'hystérèse de l'isotherme d'adsorption-désorption.

Grâce à l'équation de Kelvin et à une isotherme d'adsorption mesurée, on peut tracer le volume cumulé des pores $V = f(r_m)$. Le plus souvent, on trace la distribution des pores, à savoir $V/r_m = f(r_m)$.

En fait, jusqu'à présent on parlait abusivement de pores, cependant il s'agit plutôt du "coeur" des pores (fig. II.6). Nous devons donc établir un modèle de pores et connaître l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative.

Les deux modèles les plus courants sont les pores cylindriques et les pores plans parallèles.

a) pores cylindriques

$$r_p = r_m + t = \text{rayon du pore}$$

b) plans parallèles (slit model)

$$d_p = r_m + 2t = \text{distance entre les plans}$$

Il faut donc connaître l'épaisseur t en fonction de l'humidité relative. En général, on la mesure sur un matériau identique à celui étudié, mais non poreux. On rappelle que :

$$t = \frac{\Gamma}{\Gamma_\alpha} \cdot \alpha$$

avec α = épaisseur d'une couche de l'adsorbat = 3.70 Å (eau)
 Γ = volume d'eau adsorbé
 Γ_α = Volume d'eau pour une monocouche
 t = épaisseur de la couche adsorbée en Å

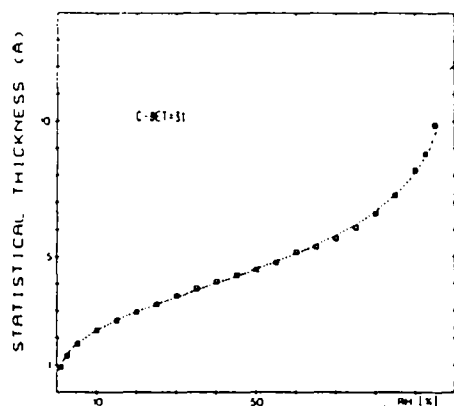


Fig II.7 :
L'épaisseur t de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative selon Setzer et al. [14]

Statistical Thickness of Adsorbed Film vs Relative Humidity (1-95%)

t (Å)	0.92	1.33	1.78	2.28	2.64	2.94	3.24
PIP_0 (%)	1	2.5	5	10	15	20	25
t (Å)	3.55	3.83	4.06	4.32	4.53	3.79	5.17
PIP_0 (%)	30	35	40	45	50	55	60
t (Å)	5.37	5.68	6.08	6.61	7.27	8.20	9.87
PIP_0 (%)	65	70	75	80	85	90	95

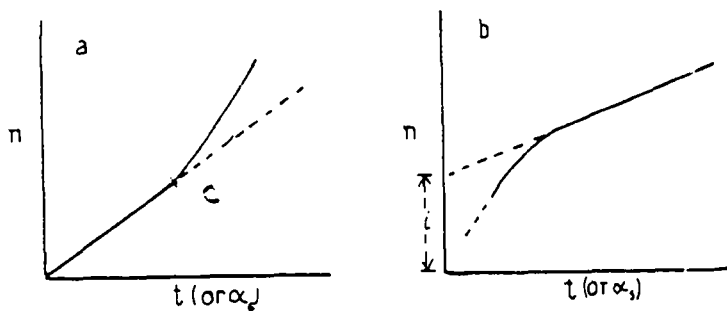


Fig. II.8 : Courbe t pour :

- a) un solide mesoporeux
- b) un solide microporeux

Le point C indique le début de la condensation capillaire;

i représente le volume des micropores (selon Gregg [16])

Le graphe II.7 donne la courbe t en fonction de l'humidité relative valable pour la pâte de ciment durcie.

On appelle courbe t (ou V-t-curve, V-t Plot) le graphe de V , volume adsorbé dépendant de l'humidité relative en fonction de t .

On peut distinguer trois cas [15] :

- 1) La surface est accessible à la vapeur d'eau de façon aisée. Dans ce cas les couches adsorbées peuvent se former librement comme sur un matériau non poreux. D'où on obtient une droite (la courbe V-t est identique à la courbe de t en fonction de l'humidité relative).
- 2) Pour une pression donnée, la condensation capillaire se produit dans les pores, on a donc plus de vapeur adsorbée qu'il ne serait possible dans une adsorption multicouche sur un matériau non poreux, d'où une déviation vers le haut de la courbe V-t (fig. II.8a).
- 3) Pour certains types de pores, la condensation capillaire ne peut avoir lieu que pour des humidités proches de 1. Mais les pores peuvent se remplir par adsorption. On observe donc un changement de pente dans la courbe V-t.

La figure II.8 illustre deux cas : le solide contenant seulement des mesopores et celui contenant des micropores.

La valeur i de la figure II.8, convertie en volume du liquide, correspond au volume des micropores. Le point C indique le point où a lieu la condensation capillaire.

II.1.2.5.2. Méthodes sans modèle de pores

Jusqu'en 1966, on a toujours utilisé une méthode de calcul de la distribution des pores faisant intervenir la forme des pores (§II.1.2.5.1). Généralement, on supposait que les pores étaient cylindriques, ou plan-parallèles. Ce qui est évidemment une approximation grossière de la forme des pores d'un matériau. Brunauer, Mikhail et Bodor [17] ont alors imaginé une méthode de calcul sans modèle de pores (Modelless Method).

Le rayon des pores est défini par le rayon hydraulique et non par le rayon de Kelvin. Le rayon hydraulique r_h est :

$$r_h = \frac{V_p}{S_p}$$

avec V_p = volume des pores (m^3)
 S_p = surface des parois du pore (m^2)

Les grandeurs V_p et S_p sont obtenues par les branches d'adsorption et de désorption d'une isotherme d'adsorption dans la partie où se trouve l'hystérèse.

Le volume V_p est défini comme le volume d'adsorbat qui apparaît (adsorption) ou disparaît (désorption) entre deux valeurs de l'humidité relative.

La surface S_p est calculée grâce à l'équation de Kiselev. Cette équation est une approximation, car il faudrait tenir compte de la variation de l'énergie de surface γ avec l'humidité relative.

L'équation de Kiselev est après intégration :

$$S_p = \int_{N_h}^{N_s} \frac{1}{\gamma} A_a dN$$

avec S_p = surface des parois des pores (m^2)
 γ = tension superficielle de l'adsorbat ($72.75 \cdot 10^{-3}$ N/m eau)
 $A_a = RT \ln (P/P_s)$ (J/mol)
 R = constante des gaz ($8.31 \cdot 10^3$ J/°K Kmol)
 T = température absolue (°K)
 P/P_s = humidité relative
 N_h = nombre de moles adsorbées au début de l'hystérèse (mol)
 N_s = nombre de moles adsorbées à saturation (mol)
 N = nombre de moles adsorbées ou désorbées (mol)

En utilisant une isotherme d'adsorption et les deux points ci-dessus, on peut donc facilement avoir le volume des pores en fonction du rayon hydraulique. Mais en fait, on commet une certaine erreur, car les parois des pores sont recouvertes d'un film adsorbé, donc on aura plutôt la distribution du coeur des pores et non des pores eux-mêmes. Il faut donc introduire une certaine correction.

Cette correction fait intervenir une courbe t (épaisseur t de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative pour une adsorption non gênée) et un modèle de pores (cylindriques ou plan-parallèles).

On soustrait à chaque pas du calcul une quantité de volume d'adsorbat V' du volume total désorbé ou adsorbé N . Ce volume V' tient compte de la quantité de liquide désorbé des parois des pores et non du ménisque formé dans les pores.

Le calcul de V' est itératif, on a donc pour des pores plan-parallèles ou cylindriques pour le premier pas :

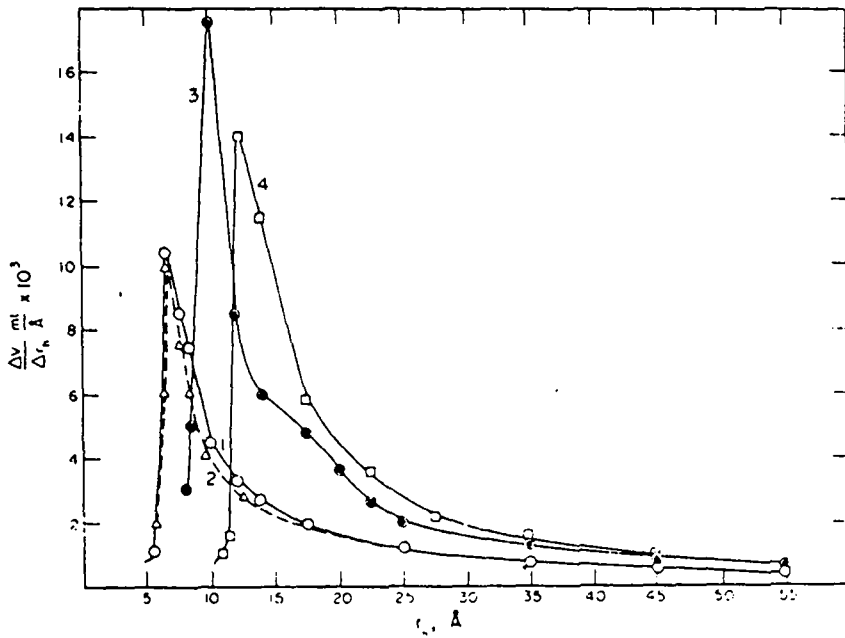


Fig. II.9 : Distribution de pores selon Brunauer [17] :

Courbe 1 : Calcul du volume des coeurs des pores avec la méthode sans modèle de pores

Courbe 2 : Calcul du volume des pores avec le facteur de correction

Courbe 3 : Calcul du volume des pores en supposant les pores cylindriques par la méthode BJH

Courbe 4 : Calcul du volume des pores en supposant des pores plan-parallèles par la méthode de BJH

$$V'_1 = 10^{-4} \cdot (t_1 - t_2) \cdot S_1$$

avec V'_1 = volume désorbé des parois [ml]
 t_1, t_2 = épaisseur adsorbée en p_1 et p_2 [Å]
 S_1 = surface des pores du pas précédent [m²]

et pour le 2e pas :

$$V'_2 = 10^{-4} \cdot (t_2 - t_3) \cdot (S_1 + S_2)$$

et ainsi de suite.

Brunauer a remarqué que la correction due à des pores cylindriques plutôt que plan-parallèles faisait intervenir des formules plus compliquées, mais on obtenait en fait une correction identique dans le cas des pores plan-parallèles.

Le problème de ce modèle est qu'il n'est pas totalement exempté d'une hypothèse sur la forme des pores. Mais Brunauer et al. ont constaté que le facteur de correction ne change pas de façon significative les résultats.

La figure II.9 illustre cette constatation. Par contre, une différence considérable avec la méthode BJH est mise en évidence sur la même figure.

II.1.2.6. Energie de surface

L'énergie de surface varie avec l'épaisseur de la couche adsorbée. En effet, elle dépend directement du potentiel chimique de la surface considérée et une couche adsorbée altère ladite surface.

Par définition de l'énergie de surface, on a :

$$\Delta\gamma = \frac{1}{V_m} \int_0^{\infty} \mu(t) dt$$

avec V_m = volume molaire
 t = épaisseur de la couche adsorbée
 $\mu(t)$ = potentiel chimique en fonction de l'épaisseur t

Par des mesures, Stockhausen [18] a établi la fonction $\mu(t)$. La figure II.10 l'illustre. Par un ajustement de fonction, il a obtenu :

$$\mu(t) = -\mu_0 \exp(-t/h_0) - \mu_1 \exp(-t/h_1)$$

avec $\mu_0 = 5.9 C^{1/3}$ [KJ/mole]
 C = constante de BET
 $h_0 = 1.91 \text{ \AA}$
 $\mu_1 = 0.142 \text{ KJ/mole}$
 $h_1 = 26 \text{ \AA}$
 t = épaisseur de la couche adsorbée [\AA]

Ce qui précède s'applique à des matériaux non poreux, à des surfaces libres.

Badmann et al. [14] proposent une correction possible de cette formulation par :

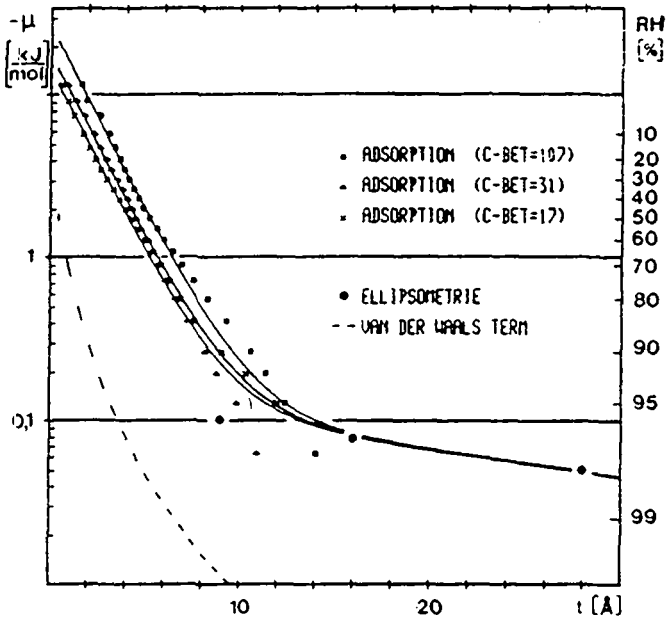


Fig. II.10 : Potentiel chimique en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée (selon Stockausen [18])

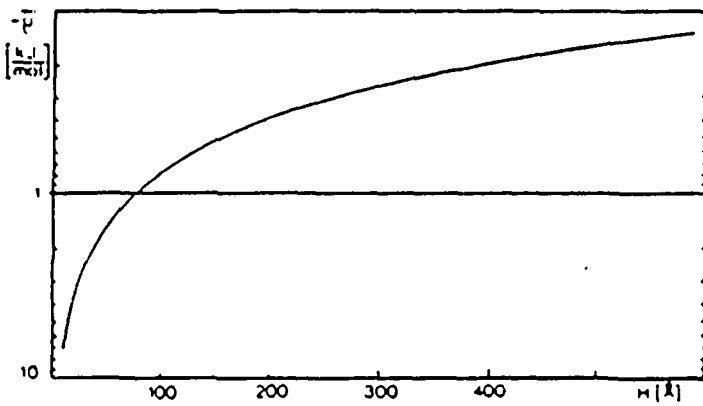


Fig. II.11 : Potentiel chimique en fonction de la distance H entre les parois des pores plan-parallèles (selon Badman et Al. [14])

$$\Delta\gamma = \frac{1}{V_m} \int_0^H \mu(t, H) dt$$

avec V_m = volume molaire
 t = épaisseur de la couche adsorbée
 H = distance entre les parois des pores plan-parallèles

La figure II.11 représente cette variation.

Setzer [18] dans sa thèse propose l'équation suivante :

$$\Delta\gamma = \frac{1}{S} \int_{P_1}^{P_0} \frac{RT}{P} \left[\int_{t(P_1)}^{t(P_0)} S_1(P) dt(P) \right] d \ln (P_0/P_1)$$

avec S = surface de BET
 S_1 = surface où l'adsorption peut avoir lieu à une pression de vapeur P
 t = épaisseur de la couche adsorbée
 P_1 = pression de vapeur initiale
 P_0 = pression saturante
 P = pression choisie
 $\Delta\gamma$ = variation de l'énergie de surface [J/g]

La figure II.12 illustre le résultat obtenu sur une surface libre. L'équation ci-dessus n'est pas facilement applicable à un matériau poreux. En effet, on ne peut connaître avec exactitude la surface $S_1(P)$. On doit pour la calculer avoir recours à des modèles comme pour le calcul de la distribution des pores (voir § II.1.2.5).

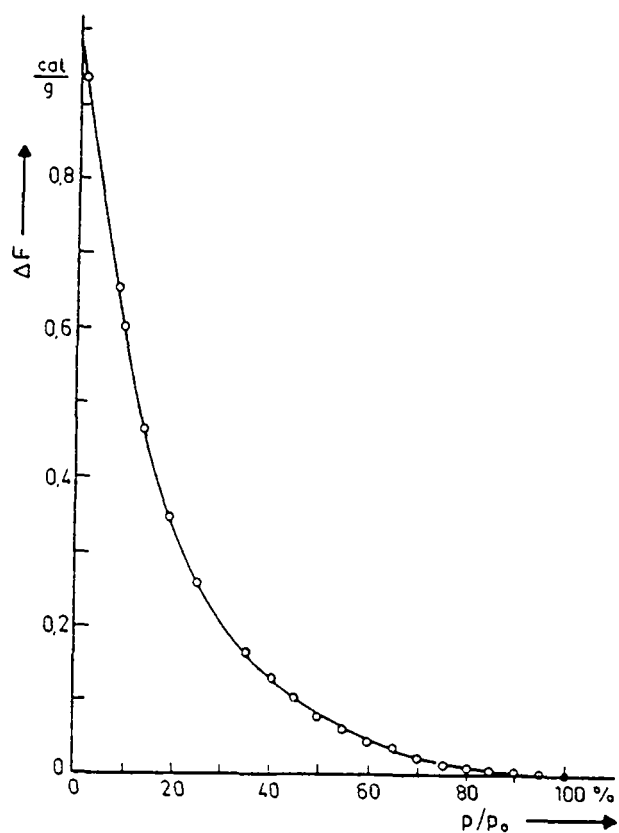


Fig. II.12 : Variation de l'énergie de surface en fonction de l'humidité relative (selon Setzer [20])

II.1.3. Conclusions

De cette brève introduction sur la structure de la pâte de ciment durcie et sur les méthodes d'analyse, il ressort qu'il s'agit d'un matériau qui évolue au cours du temps. Il est donc difficile de l'étudier et toutes les méthodes font intervenir des hypothèses fortement simplificatrices. Actuellement, on ne peut donc que l'étudier globalement ou nous devons améliorer notre connaissance sur les mécanismes à la base de son comportement.

D'autre part, la pâte de ciment est un système colloïdal, comme déjà signalé, il possède donc une grande surface spécifique. Par conséquent, les forces d'interaction entre surfaces jouent un rôle capital dans l'explication de ses propriétés, en particulier du retrait.

Nous avons donc voulu mieux comprendre les mécanismes du retrait grâce aussi à l'étude des forces d'interaction entre surfaces.

II.2. FORCES D'INTERACTION ENTRE DEUX SURFACES

II.2.1. Introduction

La pâte de ciment durcie est un système colloïdal comme décrit dans le paragraphe II.1., par conséquent les interactions entre les surfaces occupent une place prépondérante. Pour cette raison, nous allons examiner ces interactions entre deux surfaces en présence de vapeur d'eau.

Il faut distinguer différents types d'interaction :

- forces de Van der Waals
- énergie de surface
- forces de répulsion électrique
- forces capillaires
- forces structurelles
- pression disjonctive

Tout ce chapitre fait appel à la physique des colloïdes. Cette étude peut être menée sur deux plans :

- niveau microscopique (2 atomes)
- niveau macroscopique (2 corps)

Au niveau microscopique, on fait intervenir les forces entre deux atomes ou molécules et dans ce but on utilise les propriétés des atomes.

Au niveau macroscopique, on étudie les forces d'interaction entre des corps en utilisant leurs propriétés macroscopiques, par exemple la constante diélectrique. Historiquement, les théories microscopiques ont précédé les théories macroscopiques.

Nous nous limiterons à l'étude des forces au niveau macroscopique mais nous expliciterons le niveau microscopique lorsque cela sera nécessaire. En effet, le niveau macroscopique dans ce contexte correspond au niveau microscopique dans le cas de l'étude des propriétés physiques de la pâte de ciment durcie.

II.2.2. Forces de Van der Waals

II.2.2.1. Forces entre atomes ou molécules

Les forces de Van der Waals se nomment ainsi par le nom de celui qui le premier montra l'existence dans des gaz réels de forces intermoléculaires.

Elles se décomposent en trois types :

1) Forces d'orientation ou de Keesom :

Elles surgissent entre deux molécules ayant des moments dipolaires permanents U_1 et U_2 .

2) Forces d'induction ou de Debye :


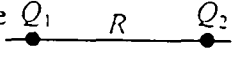
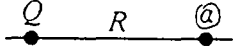
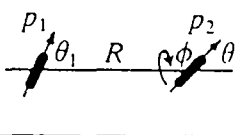
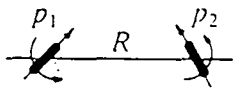
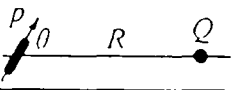
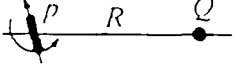
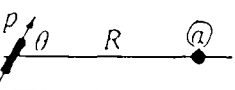
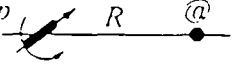
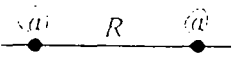
Si des molécules ayant une polarisabilité élevée se rapprochent suffisamment, une d'elles induit un moment dans l'autre.

3) Forces de dispersion ou de London :

Elles surgissent par suite de l'excitation des oscillations des électrons dans une molécule, sous l'influence des oscillations des électrons dans une autre molécule.

Le tableau II.1 [21] illustre clairement ces forces. De ces trois forces, celle qui est toujours présente et souvent dominante est la force de dispersion.

Il faut remarquer que si la distance d est inférieure à 4 Å, il y a superposition des nuages électroniques des atomes. Donc, on ne peut plus considérer les atomes comme des dipôles. Le calcul précis suppose que l'on a des multipôles. Mais leur potentiel décroît plus rapidement que pour les dipôles, donc il n'agit qu'à des distances très petites.

Type of interaction		Interaction energy, V
Covalent		Complicated, short range
Charge-charge		$V = +Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 R$
Charge-neutral		$V = -Q^2 @ / 2(4\pi\epsilon_0)^2 R^4$
Dipole-dipole (Keesom) effect		Fixed dipoles (low T) $V = \frac{-p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi)$
		Freely rotating dipoles (high T) $V = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k T R^6}$
Charge-dipole		Fixed $V = -Q p \cos\theta / 4\pi\epsilon_0 R^2$
		Rotating $V = -Q^2 p^2 / 6(4\pi\epsilon_0)^2 k T R^4$
Dipole-neutral (Debye effect)		Fixed $V = -\frac{p^2 @ (1 + \frac{3}{2} \cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$
		Rotating $V = -\frac{p^2 @}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$
Neutral-neutral		$V = -\frac{3h\nu @^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$

Tab II.1 : Energies d'interaction entre des atomes (selon Hunter [21])

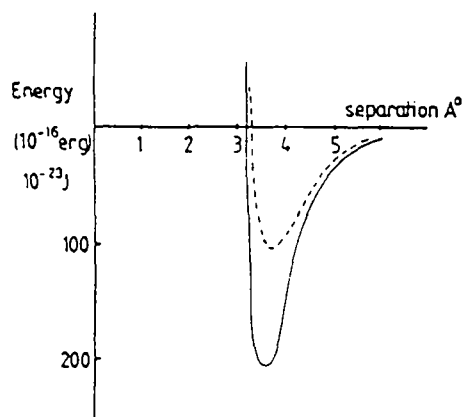


Fig. II.13 : Energie d'interaction entre deux atomes d'argon.

- Energie de dispersion de Van der Waals (r^{-6}) avec un potentiel de répulsion (r^{-12})
- Energie si on inclut les forces d'interaction aux faibles distances (selon Gordon et Kim [22])

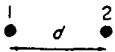
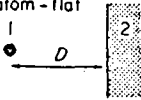
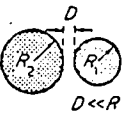
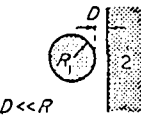

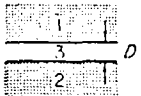
Buckingham (1978), Gordon et Kim (1972) ont estimé les interactions à des distances inférieures à 4 Å. Malgré les simplifications apportées, la théorie semble en bon accord avec la pratique. La figure II.13 montre un exemple du résultat obtenu.

Si dans le cas du contact atomique on néglige les interactions de multipôle, on risque d'obtenir un résultat qui a l'ordre de grandeur correct mais avec une forte erreur numérique.

Le calcul des forces de dispersion fait appel à la mécanique quantique et implique donc une série de traitements théoriques complexes : théorie des perturbations, etc..

Quand deux atomes sont trop distants l'un de l'autre, le temps nécessaire pour que le champ électrostatique du premier atome atteigne le deuxième et revienne est comparable avec la période de fluctuation elle-même. Donc, le dipôle du premier atome n'est plus en phase avec son voisin d'où la nouvelle loi des forces d'interaction. Ce type d'interaction est connu sous le nom d'interaction retardée de Van der Waals. Casimir et Polder furent les premiers à en tenir compte (1948). Ils montrèrent que pour une distance d supérieure à $\lambda_j/2\pi$ (λ_j est la longueur d'onde caractéristique d'adsorption de l'atome).

Quand la distance d devient inférieure à $\lambda_j/2\pi$, les forces non-retardées interviennent mais la transition entre les deux types de force est graduelle et peut s'étendre sur plusieurs centaines d'angstroms.

System	Nonretarded	Retarded
atom - atom 	$U = -C/d^6$ $F = 6C/d^7$	$U = -K/d^7$ $F = 7K/d^8$
atom - flat 	$F = \frac{N_2 \pi C}{2D^3}$	$F = \frac{4N_2 \pi K}{10D^4}$
sphere - sphere 	$F = \frac{N_1 N_2 \pi^2 C}{6D^2} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$ $= \frac{A}{6D^2} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$	$F = \frac{N_1 N_2 \pi^2 K}{15D^3} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$ $= \frac{2\pi B}{3D^3} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$
sphere - flat 	$F = \frac{N_1 N_2 \pi^2 C R}{6D^2}$ $= \frac{A R}{6D^2}$	$F = \frac{N_1 N_2 \pi^2 K R}{15D^3}$ $= \frac{2\pi B R}{3D^3}$
cylinder - cylinder 	$F = \frac{N_1 N_2 \pi^2 C R}{6D^2}$ $= \frac{A R}{6D^2}$	$F = \frac{N_1 N_2 \pi^2 K R}{15D^3}$ $= \frac{2\pi B R}{3D^3}$
flat - flat 	$f = \frac{N_1 N_2 \pi C}{6D^3}$ $= \frac{A}{6\pi D^3}$	$f = \frac{N_1 N_2 \pi K}{10D^4}$ $= \frac{B}{D^4}$

Tab. II.2 : Forces d'interaction retardées et non retardées entre deux corps macroscopiques dans le vide, calculées sur la base de l'additivité (selon Israelachvili, Tabor [23])

II.2.2.2 Forces entre deux corps macroscopiques

Hamaker suppose que les énergies de dispersion sont additives, il put déduire l'expression de l'énergie entre deux corps macroscopiques en additionnant les énergies entre toutes les paires d'atomes des deux corps.

Bradley (1932), Derjaguin (1934), de Boer (1936), Hamaker (1937) et d'autres ont effectué l'intégration pour des corps de différentes géométries.

Les expressions du Tableau II.2 ne tiennent pas compte de l'interaction entre les atomes du même corps. Elles sont basées strictement sur l'additivité. Mais dans le cas de corps condensés, ceci n'est plus valable. On a donc élaboré dans ce cas des théories macroscopiques dans lesquelles la structure atomique est totalement ignorée. Les forces entre ces corps, considérées comme un milieu continu, sont déduites des propriétés globales telles que la constante diélectrique.

La première théorie macroscopique, non déduite de considérations microscopiques, des forces de dispersion est due à Lifshitz (1956) qui trouva la force entre deux demi-espaces non magnétiques séparés dans le vide. Il utilisa dans ce but la théorie quantique. Van Kampen repris ces hypothèses et donna une explication plus facilement utilisable.

Dans tous les milieux, les électrons sont en mouvement continu; ce mouvement donne lieu à un champ fluctuant électromagnétique qui existe même au zéro absolu, dû au point de mouvement nul. A des températures données, il y a une contribution due aux effets thermiques. Lifshitz introduisit ce champ électromagnétique fluctuant dans les équations de Maxwell et les résolut pour trouver l'énergie d'interaction entre deux demi-espaces séparés par une distance D dans le vide.

Plus tard, Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii (1961) [24] appliquèrent la théorie du champ quantique pour étendre la théorie de Lifshitz à deux demi-espaces séparés par un troisième milieu. Leur expression est très

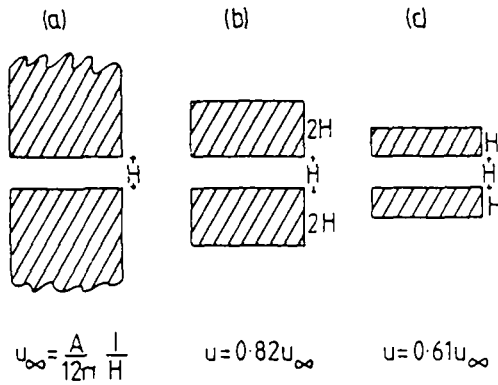


Fig. II.14 : Energie d'interaction u par unité de surface pour des surfaces parallèles séparées de H

- a) solides semi-infinis
 - b) solides d'épaisseur $2H$
 - c) solides d'épaisseur H
- (selon Tabor [22])

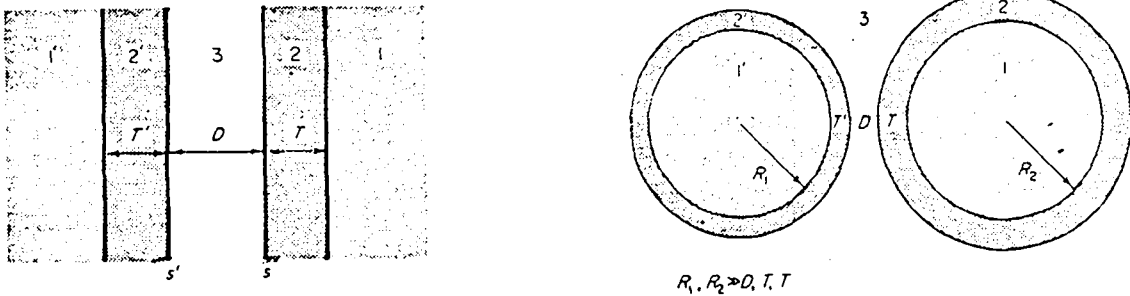


Fig. II.15 : Deux demi-espaces ou deux sphères 1 et 1', avec des couches adsorbées 2 et 2', séparés par un milieu 3 (selon Israelachvili, Tabor [23])

compliquée mais elle peut être simplifiée pour des températures basses et pour les deux cas de forces retardées et non retardées.

Nous avons donc, dans le cas où la séparation D est plus petite que la plus petite longueur d'onde caractéristique du milieu :

$$f = \frac{h}{8\pi^2 D^3} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^n \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)^n d\zeta = \frac{A_{132}}{6\pi D^3}$$

où A_{132} : constante de Hamaker non retardée dépendant des deux surfaces 1 et 2 et du milieu 3

$\epsilon_j = \epsilon_j(i\zeta)$: constante diélectrique du milieu j en fonction des fréquences imaginaires

Dans le cas où des résultats expérimentaux doivent être comparés, on peut se limiter au premier terme ($n=1$). Le deuxième terme ($n=2$) est au plus 12.5 % du premier.

Examinons le cas illustré à la figure II.14 [22]. La force entre deux surfaces est $F = A/6\pi D^3$ donc l'énergie potentielle par unité de surface est $U_\infty = -A/12\pi D^2$ (fig. II.14a).

Si l'on suppose que les deux demi-espaces ont une épaisseur H , et si on reprend les calculs de Hamaker, on trouve :

$$U = \frac{11}{18} \cdot \frac{A}{12\pi D^2} \approx 0.61 U_\infty$$

Dans le cas limite où on considère que les demi-espaces ont une épaisseur Z égale à la distance interatomique et qu'ils sont séparés également par

une distance de Z , on a :

$$U = 0.61 \frac{A}{12\pi z^2}$$

On peut donc en conclure que les atomes à la surface contribuent pour plus de la moitié à la force d'interaction de deux demi-espaces. Pour cette raison, on parle souvent dans ce cas de forces de surfaces.

Dans le cas de grosses molécules ou de petites particules de constantes diélectriques ϵ_1 , ϵ_2 placées dans un milieu de constante diélectrique ϵ_3 , on a :

- Deux particules identiques ($\epsilon_1 = \epsilon_2$) s'attirent toujours quel que soit le milieu dans lequel elles se trouvent.
- Les forces d'interaction entre deux particules différentes ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$) peuvent être attractives ou répulsives.

Forces attractives : $\epsilon_1, \epsilon_2 > \epsilon_3$
ou $\epsilon_1, \epsilon_2 < \epsilon_3$

Forces répulsives : $\epsilon_1 < \epsilon_3 < \epsilon_2$
ou $\epsilon_2 < \epsilon_3 < \epsilon_1$

- Les forces d'interaction retardées et non retardées ne sont pas obligatoirement du même signe. Il peut exister une situation telle que les forces non retardées sont répulsives et les forces retardées attractives, ou vice versa. Par exemple, pour la contribution des hautes fréquences à $\epsilon_1(i\zeta)$, $\epsilon_2(i\zeta)$, $\epsilon_3(i\zeta)$, les forces s'estompent. Il est possible que les forces d'interaction changent de signe pour une certaine valeur de la distance entre les particules.
- On peut estimer que l'on a des forces non retardées pour des séparations inférieures à 300 Å, des forces retardées entre 10^3 et 10^4 Å et des forces retardées très faibles pour des distances supérieures [22].

Par une mesure de l'indice de diffraction et du coefficient d'absorption, on peut obtenir [23] les constantes diélectriques

Dans le cas de corps sphériques dont le rayon est supérieur à la distance de séparation D , Langbein montra que l'expression des forces d'interaction est la même que pour deux demi-espaces, à un facteur géométrique près. On a :

$$f = \frac{h}{8\pi^2 D^3} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^n \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)^n d\zeta$$

avec $\epsilon_j = \epsilon_j(i\zeta)$: constante diélectrique.

Dans le cas général pour deux sphères, Langbein résolut le problème de façon rigoureuse, mais son expression est trop compliquée pour entrer en ligne de compte ici.

Les surfaces comportent souvent des couches adsorbées soit physiquement, soit chimiquement. Dans ce cas, les expressions des forces de Van der Waals sont plus compliquées.

Les cas illustrés sur les figures II.15 sont classiques et on montre que les forces sont équivalentes à un facteur géométrique près. Si de plus, on a $T = T'$ et les deux corps sont identiques, l'expression de la force peut se simplifier et on trouve alors l'équation de Ninham et Parsegian (1970) :

$$F = \frac{h}{8\pi^2} \int_0^\infty \left[\frac{A_{232}}{D^3} - \frac{2A_{123}}{(D+T)^3} + \frac{A_{121}}{(D+2T)^3} \right] d\zeta = \frac{A_{eff}}{6\pi D^3}$$

avec A_{ijk} = constante de Hamaker pour les milieux i, j dans le milieu k

On remarque que si on se limite au cas de surfaces très proche ($D \ll R$) alors par un choix judicieux de la constante de Hamaker et du facteur géométrique on a toujours la même expression du tableau II.2.

Dans le cas d'une couche adsorbée variable qui dépend par exemple de l'humidité relative comme dans le cas de la vapeur d'eau, Splittgerber a mesuré les constantes de Hamaker A et B (fig. II.16).

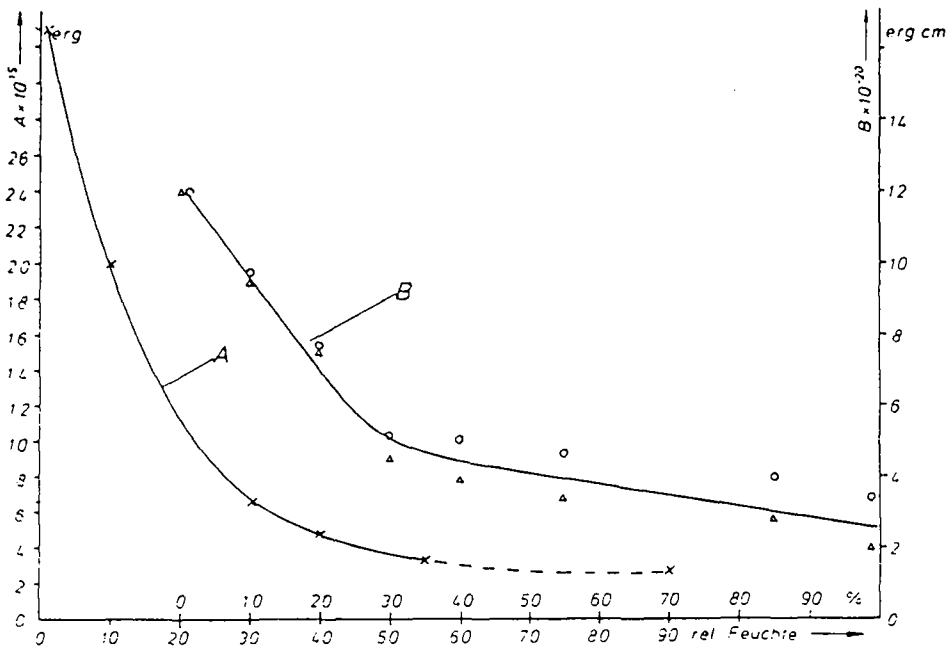


Fig. II.16 : Constantes de Hamaker A et B pour le quartz en fonction de l'humidité relative. (selon Splittgerber [25])

II.2.3. Forces capillaires et énergie de surface

Historiquement, rappelons que Kelvin fut le premier à trouver une relation entre la pression de vapeur p et le rayon de courbure r_m de l'interface liquide-vapeur (fig. II.17).

On a :

$$\ln \left(\frac{p}{p_s} \right) = \frac{M}{\rho RT} \left(\frac{\gamma}{r_m} \right)$$

avec ρ = densité du liquide

M = poids moléculaire du liquide

p_s = pression de vapeur saturante

γ = tension superficielle (liquide/vapeur) ou énergie de surface

R = constante des gaz

T = température absolue

r_m = rayon de courbure

p = pression de vapeur.

Remarque: Le rayon de courbure r_m est négatif pour la condensation capillaire et positif pour des gouttes de liquide.

Kelvin modifia son équation pour calculer le rayon du ménisque à l'équilibre pour un pore cylindrique :

$$RT \ln \frac{p}{p_s} = -2 \frac{\gamma M \cos \theta}{r_m}$$

avec r_m = rayon du pore

Dans le cas de la condensation de la vapeur d'eau entre deux plaques de silica, Fisher et al. [26] ont montré par leurs mesures que l'équation de Kelvin comporte une trop grande erreur. Ils proposent une correction de

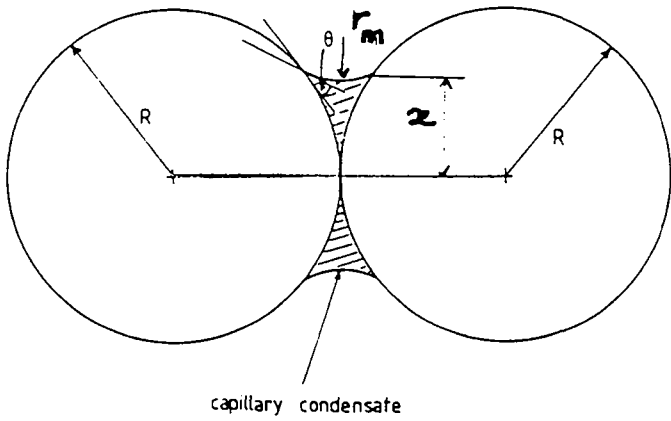


Fig. II.17 : Condensation capillaire d'une vapeur non saturée entre deux sphères en contact (selon Hunter [21])

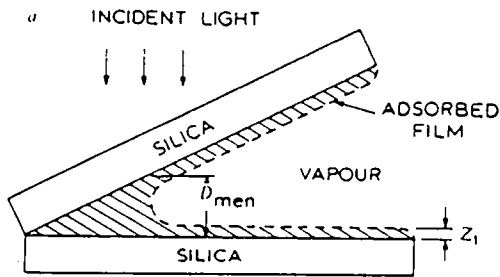


Fig. II.18 : Représentation schématisée de la condensation entre deux surfaces planes (selon Fisher et Al. [27])

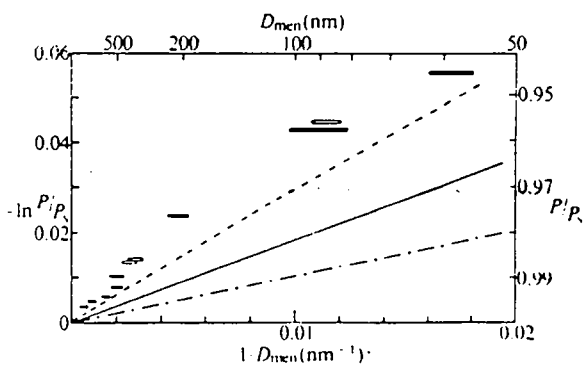


Fig. II.19 : Résultats expérimentaux pour la condensation capillaire entre deux surfaces de quartz :
 -.- Eq. de Kelvin (sans correc.)
 — Eq. de Kelvin avec correc. de la couche adsorbée
 -.- Eq. de Kelvin correcte Surfaces planes
 Une sphère et un plan (selon Fisher et Al. [27])

l'équation en ajoutant deux termes :

$$r_m = \frac{2\gamma M}{RT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} + 2 t_1 - \left\{ \frac{2}{RT} \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) \int_{t_1}^{.5D_m} F(t) dt \right\}$$

La figure II.18 [27] montre la géométrie envisagée et la fig. II.19 [27] la meilleure approximation des mesures selon l'équation utilisée. Elles démontrent également que :

$$t_1 \text{ [nm]} = 0.43 / \ln(P/P_s)$$

$F(t)$ = isotherme d'adsorption de l'eau sur une surface plane
 = $0.43 RT/t$ en bonne approximation.

Sur la figure II.19 on remarque que l'erreur est plus grande pour les petites valeurs de D_m . Ceci est probablement dû au fait que l'on ne peut appliquer cette équation dans le cas où D_m est petit et donc t_1 est environ égal à $D_m/2$.

Gross et Picknett [28] démontrèrent en 1963 que la condensation capillaire de l'eau sur le quartz est réversible et suit l'équation de Kelvin pour des ménisques de rayon plus grand que $5 \mu\text{m}$. Pashley et Kitchener [42] ont fait des mesures très précises et ont trouvé que l'eau sur une surface propre de quartz suit la loi de BET et ceci pour des humidités $0.90 < p/p_s < 0.975$.

L'équation de BET :

$$\ln \frac{p}{p_s} = -0.3 / t$$

t = épaisseur de la couche adsorbée en nm
 0.3 = épaisseur d'une couche.

Pour des humidités supérieures à 0.98, l'épaisseur croît beaucoup plus rapidement que prévu par Pashley, probablement en raison de la répulsion due aux double-couches.

On peut montrer [21] que pour deux sphères de rayon R en contact et en présence de vapeur d'eau on obtient :

$$F = 2\pi\gamma R$$

avec F = force attractive due à la condensation capillaire
 R = rayon des sphères
 γ = tension superficielle

La figure II.20 [26] montre l'évolution de la force capillaire en fonction de l'humidité relative pour la vapeur d'eau dans le cas de deux demi-cylindres.

On remarque que, d'après l'équation de la force capillaire, celle-ci est indépendante de l'humidité relative. On peut se demander si elle est valable pour toutes les humidités relatives. Israelechvili[29] et Fisher [26] ont vérifié l'équation avec la condensation de vapeur du cyclohexane et ont trouvé qu'elle est valable pour un rayon de ménisque aussi faible que 40 Å avec $\pm 6\%$ d'erreur. Pour la vapeur d'eau (fig. II.20), cette corrélation est valable pour des rayons de Kelvin supérieurs à 10 nm (ou 80% d'humidité relative).

Par conséquent, l'application de l'équation de Kelvin ou de l'équation de Laplace pour des humidités plus basses introduit une erreur allant jusqu'à 40% selon l'humidité relative.

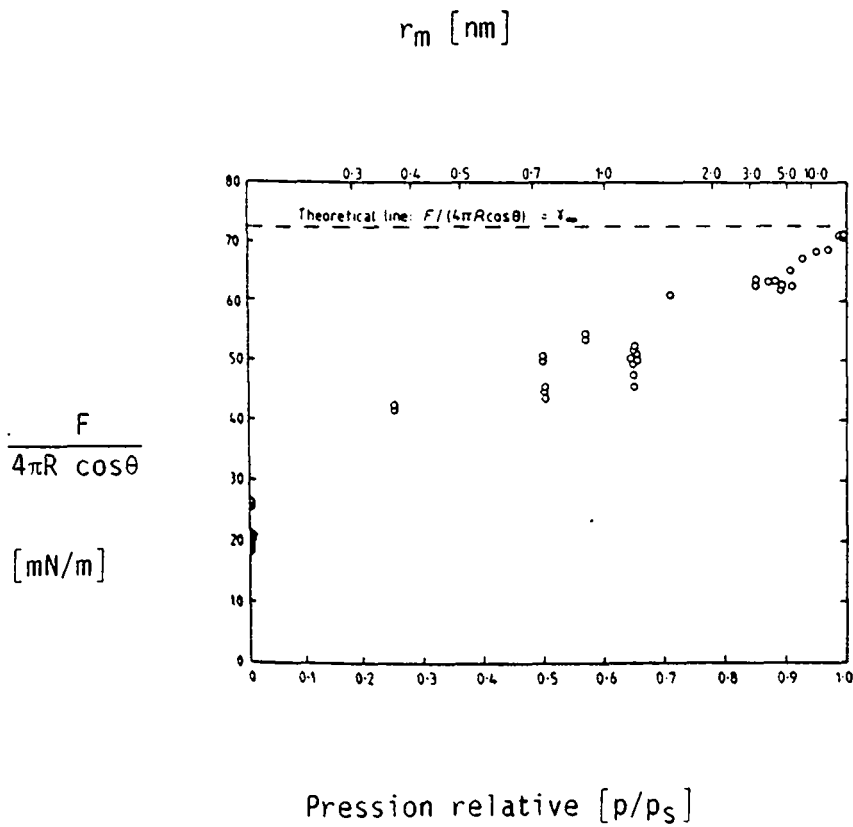


Fig. II.20 : Forces capillaires, mesurées entre deux surfaces de mica sur deux cylindres perpendiculaires de rayon R, en fonction de l'humidité relative, ainsi que le rayon moyen du ménisque r_m (selon Fisher et Al. [26])

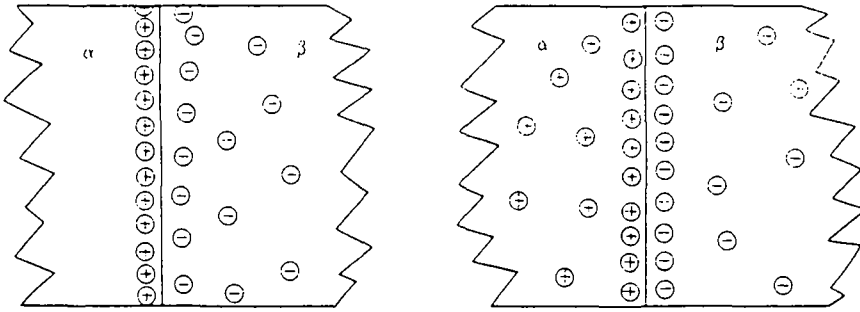


Fig. II.21 : Deux cas typiques de distribution des charges d \hat{u} e aux ions "potentials determining"
a) syst \grave{e} me solide-liquide
b) syst \grave{e} me liquide-liquide
(selon Kitahara [31])

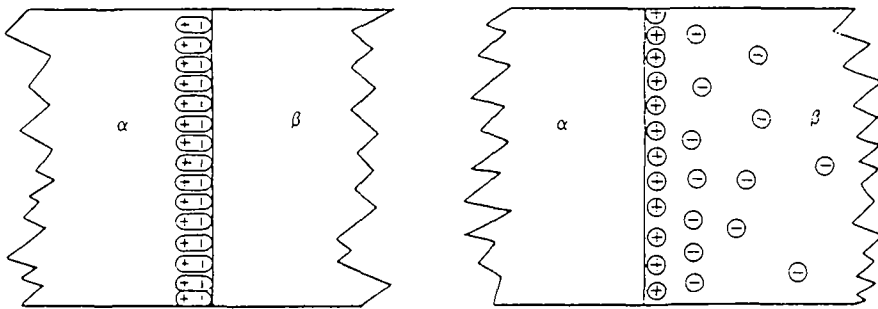


Fig. II.22 : a) Double-couche li \acute{e} e ou capacit \acute{e} mol \acute{e} culaire
b) Distribution des charges dues \grave{a} une adsorption sp \acute{e} cifique de gaz
(selon Kitahara [31])

II.2.4 Interaction double-couche

Dans un système colloïdal dispersé, chaque particule porte une charge électrique due à l'absorption de ions. Elle est entourée d'une atmosphère de charges opposées à celles adsorbées. Cet ensemble, composé de deux couches, est appelé double-couche électrique. Dans le cas où l'une ou l'autre de ces couches est diffuse (parfois les deux), on parle de double-couche diffuse. La figure II.21 [31] illustre des cas typiques.

L'épaisseur de la partie diffuse d'une double-couche est comprise entre 10 Å et 1 µm. Elle joue un rôle important dans les phénomènes de surface et de colloïdes. Quand deux particules s'approchent, les double-couches interagissent en créant une force répulsive qui est en partie responsable de la stabilité des colloïdes.

Il existe un autre cas de double-couche appelé capacité moléculaire. Son épaisseur est très faible, en général équivalente à une molécule. Ces couches sont attachées à la surface. Elles ne peuvent se mouvoir ni se séparer de la surface. Elles peuvent influencer l'ordre de grandeur de la double-couche diffuse. Ces couches sont produites par l'orientation de dipôles à l'interface (fig. II.22).

En ce qui concerne le développement de la théorie concernant les double-couches, les différents modèles, il faut se référer aux nombreuses publications sur le sujet [31-33].

Nous nous limiterons ici à rappeler les lois qui régissent le cas de l'interaction des double-couches électriques.

Considérons le cas de la fig.II.23 [31] et en supposant, pour simplifier, que le modèle Gouy-Chapman soit valable, on a deux forces d'interaction :

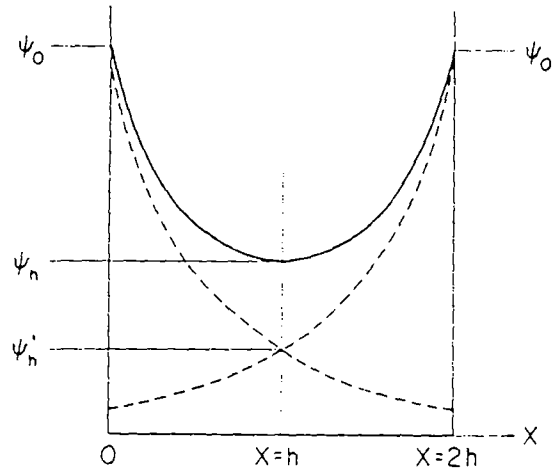


Fig. II.23 : Représentation schématique du potentiel électrique entre deux couches planes (selon Kitahara [31])

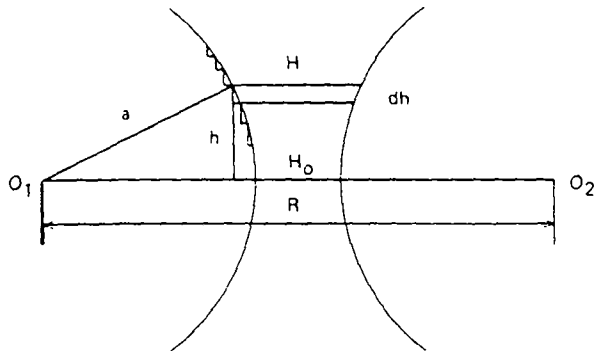


Fig. II.24 : Interaction entre deux double-couches sphériques (selon Kitahara [31])

$$P_E = - \frac{\epsilon}{8\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2$$

$$P_0 = (n_+ + n_-) KT - 2nKT$$

avec ϵ = constante diélectrique
 ψ = potentiel électrique
 x = distance de la surface
 n_+, n_- = concentrations de cations, anions (nombre)
 n = concentration dans la masse du liquide
 K = constante de Boltzmann
 T = température absolue

P_E est la force électrostatique qui est toujours attractive, P_0 est la force résultant de la pression osmotique due à l'accumulation de ions dans la couche diffuse, et elle est toujours répulsive dans le cas de deux double-couches identiques. En utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann et les conditions aux limites ($d\psi/dx = 0$ pour $x = h$), on obtient :

$$P_E = -nKT \left(2 \cosh \frac{ve\psi}{KT} - 2 \cosh \frac{ve\psi_n}{KT} \right)$$

$$P_0 = 2nKT \left(\cosh \frac{ve\psi}{KT} - 1 \right)$$

avec ψ_n = potentiel électrique à $x = h$
 e = charge élémentaire
 v = valence des "counterions"

Or, la force résultante $P = P_E + P_0$ est constante car le système est supposé être en équilibre. D'où on peut calculer P pour $x = h$. On obtient:

$$P_E = 0$$

et
$$P = 2 nKT \left(\cosh \frac{ve\psi_n}{KT} - 1 \right)$$

Dans le cas d'interactions faibles, on peut faire les simplifications suivantes :

$$\phi_n = 2 \phi'_n$$

$$\frac{ve\phi_n}{KT} < 1$$

avec ϕ'_n = valeur de ϕ à $x = h$ dans le cas d'une seule double-couche.

D'où l'on obtient :

$$P = 64 nKT\gamma^2 \exp(-2 Ch)$$

avec $C = \left(\frac{8\pi ne^2 v^2}{\epsilon KT}\right)^{1/2}$: paramètre de l'inverse de la longueur de Debye

$$\gamma = \frac{\exp(Z/2)-1}{\exp(Z/2)+1}$$

$$Z = \frac{ve\phi_0}{KT}$$

On obtient l'énergie potentielle d'interaction V_R par :

$$V_R = -2 \int_{\infty}^h P dh$$

Par un calcul analogue on obtient dans le cas de deux particules sphériques (fig. II.24 [31])

$$V_R = \frac{\epsilon a \phi_0^2}{2} \ln [1 + \exp(CH_0)]$$

avec a = rayon des particules

H_0 = plus courte distance entre les particules

Mais le problème des forces d'interaction entre deux surfaces chargées et placées dans l'eau est très ancien. En effet déjà en 1938 Langmuir [35] a donné la formule suivante :

$$F = \frac{\pi}{2} \cdot D \cdot \frac{K T}{e d^2}$$

avec D = constante diélectrique du liquide
 e = charge élémentaire
 d = distance entre les surfaces
 K = constante de Boltzman
 T = température absolue

Mais dans le cas où on a de la vapeur d'eau adsorbée, il est difficile de calculer par cette formule. Nous pouvons utiliser alors les mesures de Adams (fig. II.25 [21]).

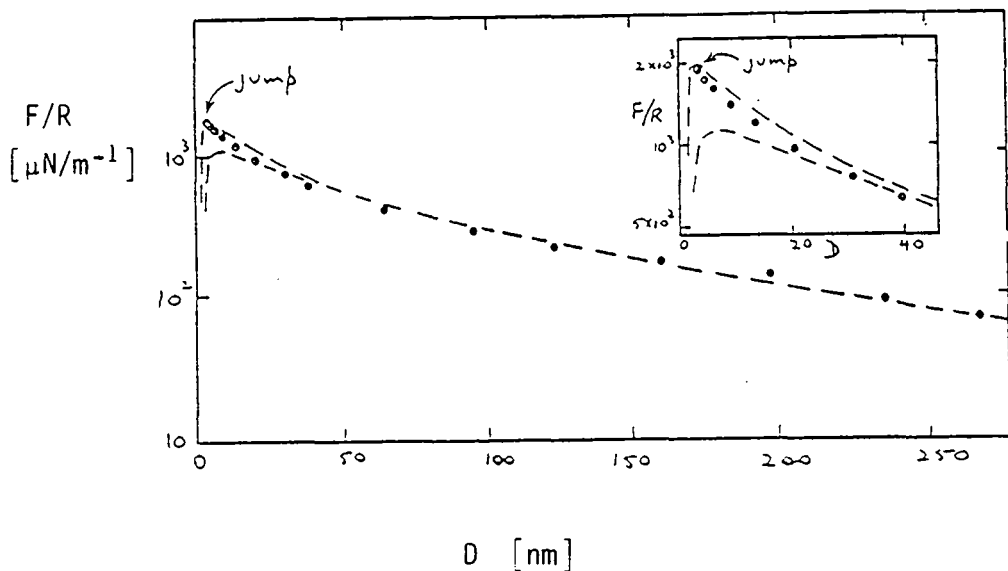


Fig. II.25 [21] : Force de répulsion double-couche mesurée en présence d'eau distillée pour des échantillons de quartz.

II.2.5. Force structurelle

Cette force structurelle est mal connue et surtout il n'existe aucune théorie pour l'évaluer quantitativement. Elle a été mise en évidence expérimentalement comme une composante de la pression disjonctive. Elle dépend des variations de structure dans un liquide en contact avec une surface [36]. Il ne faut surtout pas la confondre avec l'interaction de deux couches adsorbées, par exemple de polymère, on parle dans ce cas de force stérique.

La force structurelle varie avec l'orientation des molécules adsorbées et leurs agencements. Expérimentalement, Derjaguin et Churaev ont montré que la force structurelle pouvait être soit positive, soit négative, cela dépendait de l'épaisseur du film ou de la distance entre les surfaces interagissantes. Le rayon d'action de la force structurelle ne dépasse pas 100 Å, selon eux.

Selon Buil [36], cette force résulte des forces de Van der Waals d'orientation et d'induction, ainsi que des liaisons chimiques de surface. Il suppose qu'elle doit avoir une forte influence dans l'interaction entre deux surfaces en présence d'eau, mais seulement dans les pores dans lesquels on n'a pas de condensation capillaire.

Elle est due au changement de structure dans le milieu liquide à cause de l'influence des surfaces. Cette composante a été moins étudiée car elle est difficile à cerner et prend en considération également les effets des impuretés à la surface.

Derjaguin et Churaev [37] ont résumé les différentes connaissances sur la composante structurelle. En fait, la seule méthode d'évaluation est de considérer que :

$$\pi_{str} = \pi - \pi_{elec} - \pi_{vdw}$$

Elle explicite donc la discordance entre la pression disjonctive mesurée et le calcul de $\pi_{elec} + \pi_{vdw}$.

II.2.6. Pression disjonctive

Derjaguin [38,39] expose brièvement en 1976 l'historique de la recherche sur la pression disjonctive. Nombreux sont ceux qui se sont intéressés à ce phénomène, car il permet surtout d'expliquer la stabilité d'un système colloïdal en présence d'adsorption de vapeur.

Actuellement, il est communément admis que la pression disjonctive π est la combinaison de trois phénomènes [40] :

- Forces de dispersion (Van der Waals)
- Interaction des double-couches électriques
- Composante structurelle

Derjaguin[38] fut parmi les premiers à définir ainsi la pression disjonctive pour expliquer la stabilité d'un film liquide. Nous avons donc :

$$\pi(t) = \pi_{elec} + \pi_{vdw} + \pi_{str}$$

t étant l'épaisseur du film adsorbé.

Si on se limite à l'étude du film, on obtient l'expression suivante [41]

$$\pi(t) = \frac{-RT}{V_m} \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)$$

avec V_m = volume molaire partiel du solvant.

On peut ainsi facilement calculer $\pi(t)$.

La figure II.26 [42] montre la pression disjonctive en fonction de l'épaisseur du film pour différentes surfaces.

Par les chapitres précédents, nous savons calculer les composantes de la pression disjonctive dues aux forces de Van der Waals et à la double-couche électrique, mais il n'est pas possible de calculer la composante structurelle (cf. § II.2.6).

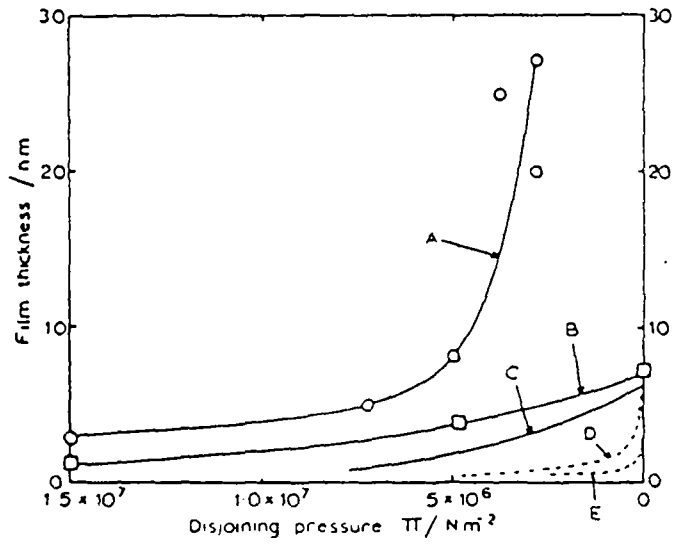


Fig. II.26 : Pression disjonctive en fonction de l'épaisseur du film adsorbé en comparaison avec les résultats théoriques (selon Pashley et Al. [42])

- A) Résultats pour du quartz propre
- B) Résultats pour du quartz "heat-dehydroxilated"
- C) Résultats de Derjaguin et Zorim pour du silica vitreux
- D) Pression disjonctive calculée à partir de la théorie des double-couches π_{e1} (Eq. de Langmuir)
- E) Forces de dispersion (Van der Waals)

La figure II.27 [37] montre la pression disjonctive en fonction de l'épaisseur t du film.

On peut appliquer la notion de pression disjonctive pour expliquer le retrait ou gonflement de la pâte de ciment durcie [43].

Bazant [44,45] applique donc le calcul thermodynamique afin de trouver l'expression de la pression disjonctive dans un pore. La figure II.28 [44] montre l'évolution de l'adsorption et de la pression disjonctive dans un pore. Bazant obtient :

$$P_d = \left(\frac{C_{12}}{C_{22}} \right) \rho_1 \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{h}{h_f} \right) + P_f$$

$$C_{12} = - \frac{\delta^2 F}{\delta d_m \cdot \delta \ln t}$$

$$C_{22} = \frac{\delta^2 F}{\delta (\ln t)^2} \frac{1}{d_m}$$

- avec
- F = énergie libre
 - d_m = diamètre du pore
 - t = épaisseur de la couche adsorbée
 - ρ_1 = densité de l'absorbat
 - h = humidité relative
 - h_f = humidité relative à laquelle le pore est rempli d'eau
 - P_f = pression initiale

(C_{12}/C_{22} pour la glace ≈ 0.6)

($P_d - P_f = 1720$ atm. à 25°C) [45]

La figure II.29 [45] résume la situation pour le cas plus général d'un pore de forme non cylindrique.

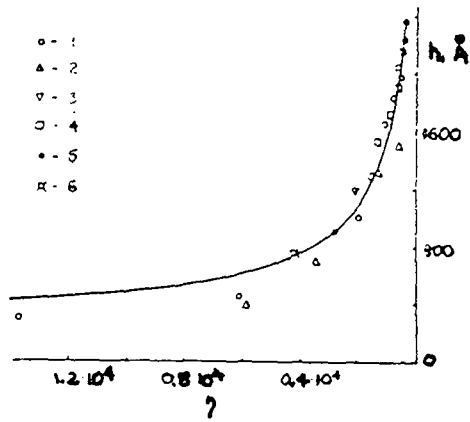


Fig. II.27 : Isotherme de la pression disjonctive

- 1 : Eau sur mica
- 2 : Eau sur verre fondu
- 3 : $2 \cdot 10^{-3}N$ solution aqueuse de KCl sur du quartz
- 4 : $10^{-4}N$ solution aqueuse de NaCl sur du verre
- 5 : Eau sur du quartz
- 6 : Eau sur du quartz (selon Derjaguin [37])

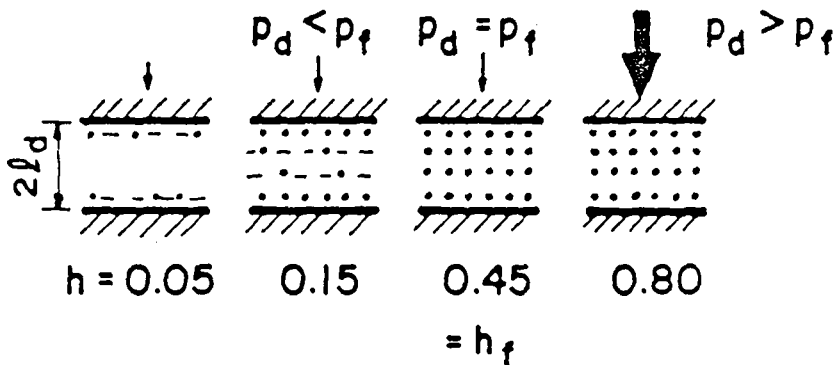


Fig. II.28 : Remplissage des pores avec une humidité relative croissante (selon Bazant [44])

II.2.6. Explication thermodynamique de l'interaction entre deux surfaces

Considérons le système de la figure II.30 [46].

L'adsorption est supposée advenir seulement sur les faces internes des surfaces ayant une aire A. Les plaques sont maintenues à une distance h par une force F appliquée extérieurement. On pose que $F = Af$. On définit f comme étant la force d'interaction par unité de surface.

Par application de l'équation de Gibbs-Duhem, on obtient l'expression suivante :

$$\Delta f = f - f^0 = 2RT \int_{p=0}^p \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_{T,P} d \ln p / p_s$$

- avec
- f^0 = forces intermoléculaires sans adsorption
équivalentes aux forces Van der Waals selon la théorie de Lifshitz
 - p = pression de vapeur
 - p_s = pression de vapeur saturante
 - Γ = quantité adsorbée [Kmol/m^2]
 - H = distance entre les plaques

Cette expression est obtenue à température et distance constantes.

Everett a appliqué cette méthode et son résultat au retrait et au gonflement des matériaux poreux. Il faut alors prendre la forme plus générale et remplacer la distance H des deux plaques par une séparation D des points les plus proches, ainsi que f^0 par une force qui tient compte aussi des forces élastiques.

En général, on résout ce problème en affirmant que la déformation de l'échantillon est due à une variation de l'énergie de surface à l'interface solide/gaz. Par l'isotherme d'adsorption de Gibbs, on trouve

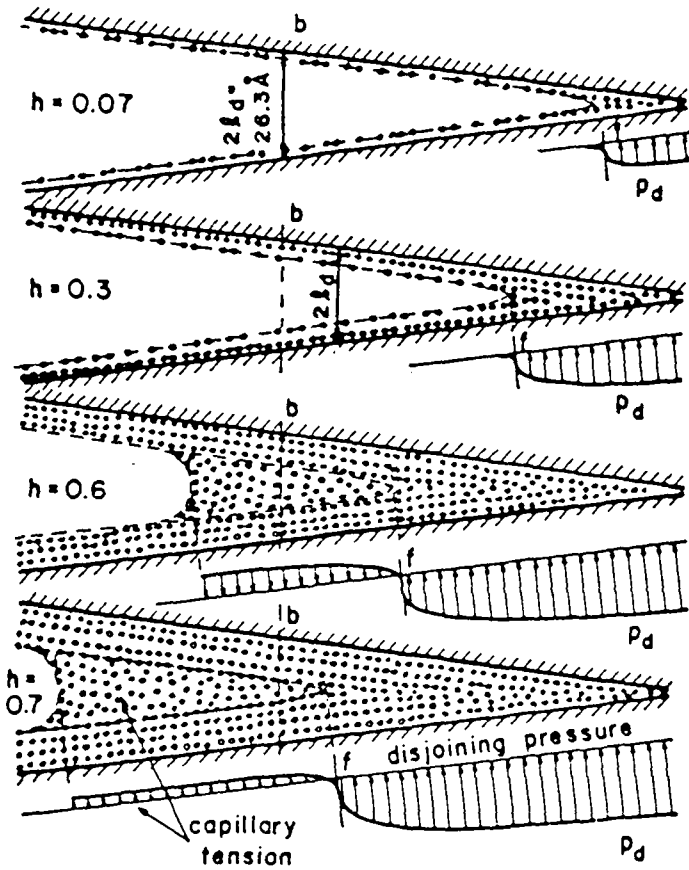


Fig. II.29 : Remplissage graduel d'un micropore d'épaisseur non uniforme avec une humidité relative croissante (selon Bazant [45])

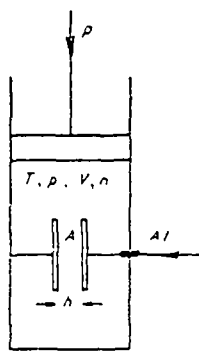


Fig. II.30 : Système contenant deux surfaces adsorbantes se repoussant avec une force Af (selon Ash et Al. [46])

$$\Phi = RT \int_{p=0}^p \Gamma d \ln(p / p_s)$$

$$\text{et } f = 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial H} \right)_{T, N}$$

Cette façon de raisonner nous incite à dire qu'une augmentation de l'adsorption est toujours suivie d'un gonflement. Mais dans certains cas, on a observé un retrait pour les adsorptions faibles. Ceci a été expliqué par des ponts d'hydrogène entre les molécules adsorbées à la surface.

Everett [47] affirme qu'il existe une autre explication à ce phénomène. Il a montré que le terme $\partial \Phi / \partial H$ peut être positif ou négatif, on peut donc avoir une résultante attractive ou répulsive.

II.2.8. Conclusions

De ce chapitre, il ressort que l'on a un équilibre entre les différentes forces pour toutes les distances de séparation. Ceci est surtout théoriquement valable, mais il faut le montrer expérimentalement et surtout il serait intéressant de l'appliquer à l'explication du retrait d'un matériau poreux, en particulier la pâte de ciment durcie. Pour cette raison, nous devons tout d'abord examiner le retrait et ensuite la méthode expérimentale pour mesurer ces forces.

II.3. LE RETRAIT

II.3.1. Influence de la structure sur le retrait

II.3.1.1. Introduction

Pour de nombreux propos de ce chapitre je suis débitrice du livre de Soroka [4]. La pâte de ciment présente des variations de volume dues soit à des attaques chimiques, soit à des phénomènes physiques. Nous nous sommes intéressés seulement aux phénomènes physiques et principalement aux variations de l'humidité relative. Un des phénomènes le plus affecté par ces variations est le retrait (ou le gonflement).

Le volume de la pâte de ciment durcie varie avec sa contenance en eau. Le séchage provoque une diminution de volume, le retrait. Le premier retrait est le plus important et une grande partie est irréversible. Le schéma de la figure II.31 [4] décrit la variation de volume causée par des cycles de séchage et d'humidification.

Pour une même humidité, le retrait peut différer selon la structure de la pâte de ciment, caractérisée par son rapport eau/ciment (E/C), degré d'hydratation, porosité.

II.3.1.2. Rapport eau/ciment

Haller, sur la figure II.32 [48] montre que le retrait augmente avec le rapport eau/ciment. La différence n'est pas significative dans un premier temps (< 28 jours).

La variation du retrait en fonction du rapport eau/ciment peut être expliquée par les différents types d'eau évaporable qui existent : l'eau dans les capillaires et celle dans les pores du gel. L'eau s'évapore d'abord des pores capillaires et seulement après un certain séchage, les pores les plus "petits" (ceux du gel) sont vidés de l'eau. Par conséquent, on remarque que le retrait est affecté surtout par la perte de l'eau se trouvant dans les pores de gel.

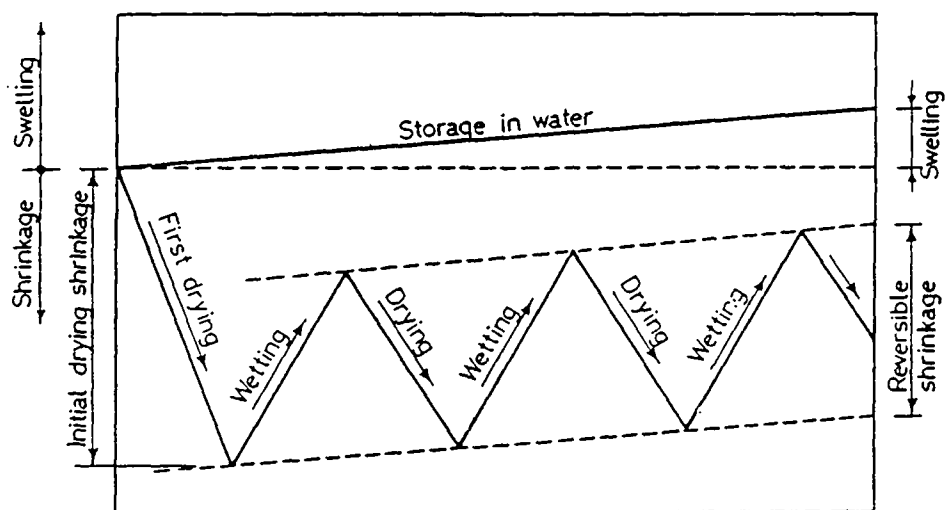


Fig. II.31 : Description schématique des variations de volume de la pâte de ciment dues à des cycles de séchage et mouillage (selon Soroka [4])

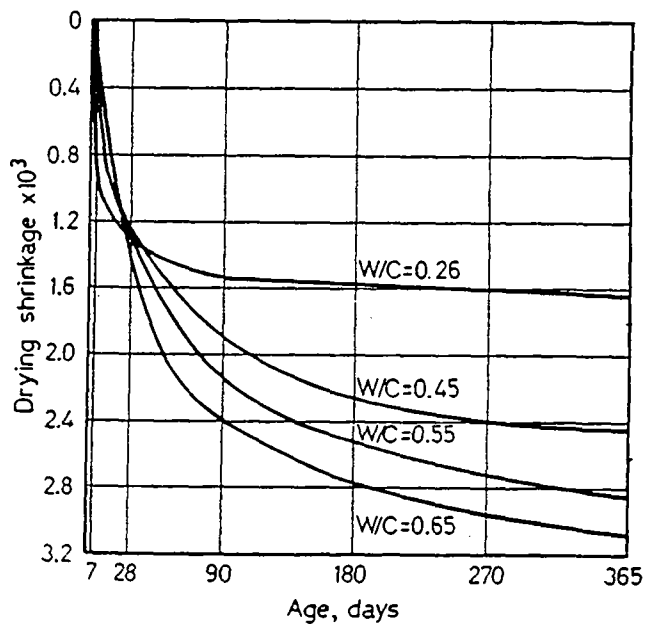


Fig. II.32 : Influence du rapport E/C sur le retrait de la pâte de ciment durcie (selon Haller [48])

D'où la même quantité d'eau peut causer un retrait différent selon le rapport de l'eau se trouvant dans les capillaires ou dans les pores du gel.

Ceci peut expliquer pourquoi le retrait est le même jusqu'à 28 jours. La pâte a perdu la même quantité d'eau dans le gel et la différence de l'eau est dans les pores capillaires. N'oublions pas que la quantité d'eau dans les capillaires augmente avec le rapport eau/ciment. D'où le retrait est le même tant que seule l'eau dans les capillaires intervient. Par la suite, il s'agit d'une perte d'eau dans les pores du gel.

On peut aussi lier le plus grand retrait de la pâte de ciment avec un plus grand rapport eau/ciment par le fait que la résistance est moins importante. Une résistance plus basse implique un module d'élasticité plus bas, donc un plus grand retrait.

II.3.1.3. Degré d'hydratation

Plus le degré d'hydratation est grand, plus la quantité de gel est grande.

L'augmentation du gel se produit aux dépens des pores capillaires. Vu que le retrait dépend surtout de l'eau contenue dans le gel, on doit s'attendre à une augmentation du retrait avec le degré d'hydratation.

La figure II.33 [49] montre l'augmentation du retrait en fonction du temps de cure, ce qui équivaut à prendre en compte des échantillons ayant des degrés d'hydratation différents.

II.3.1.4. Porosité de la pâte

La porosité de la pâte est déterminée par son rapport E/C et son degré d'hydratation. La porosité croît avec l'augmentation du rapport E/C et la diminution du degré d'hydratation. D'où l'effet de la porosité sur le retrait est une combinaison des effets du rapport E/C et du degré d'hydratation. La figure II.34 [50] montre l'effet de la porosité sur le retrait pour des pâtes mûres.

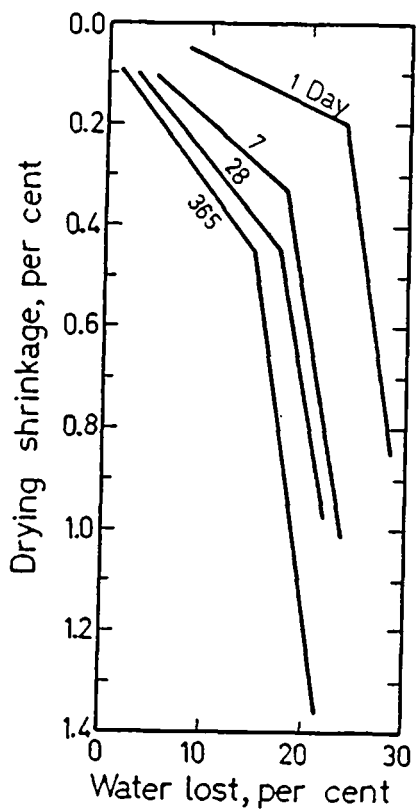


Fig. II.33 : Influence de la perte d'eau sur le retrait de la pâte de ciment durcie curée pendant des périodes différentes (selon Verbeck et Helmuth [49])

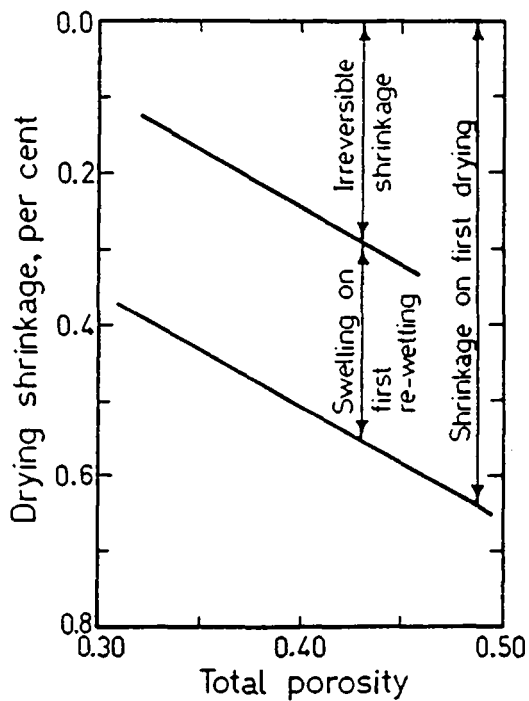


Fig. II.34 : Influence de la porosité totale sur le retrait de la pâte de ciment (selon Helmuth et Turk [50])

En fait, la linéarité entre le retrait et la porosité est valable seulement pour le retrait irréversible. Le retrait réversible est indépendant de la porosité.

Dans la littérature, on trouve peu d'informations sur le sujet; il est donc difficile de savoir dans quelles mesures ces affirmations sont applicables.

II.3.2. Analyse du retrait

II.3.2.1. Calcul du retrait selon R. L'Hermite [51]

Cet exposé est donné à titre historique. En effet, la théorie exprimée par R. L'Hermite et ses collaborateurs date de 1949.

Nous n'exposerons pas ici les détails, mais seulement la conclusion.

"Le séjour permanent du ciment dans l'eau ou dans une atmosphère saturée donne un gonflement indiqué par la courbe A de la figure II.35. Ce gonflement est dû à un phénomène de nature chimique qui ne peut être expliqué par la seule thermodynamique et qui semble se poursuivre au-delà de 500 jours, âge actuel des éprouvettes en observation (mai 1949)".

Cette courbe A est prise comme référence, à partir d'elle il complète le retrait dû à l'évaporation d'eau. Après quelques observations, il pose que :

$$\Delta l/l = \varepsilon \cdot \beta \cdot \log \varepsilon / \varepsilon_0$$

avec

$$\Delta l/l = \text{le retrait}$$

$$\varepsilon = \text{teneur en eau}$$

$$\varepsilon_0 = \text{quantité d'eau à saturation}$$

$$\beta = \text{constante sans dimension}$$

Il donne un exemple d'application à un prisme. On tient compte de l'évaporation moyenne du prisme, il s'agit d'une approximation car tous les points du prisme ne sont pas au même moment dans les mêmes conditions, il propose un coefficient de correction qui reste à déterminer.

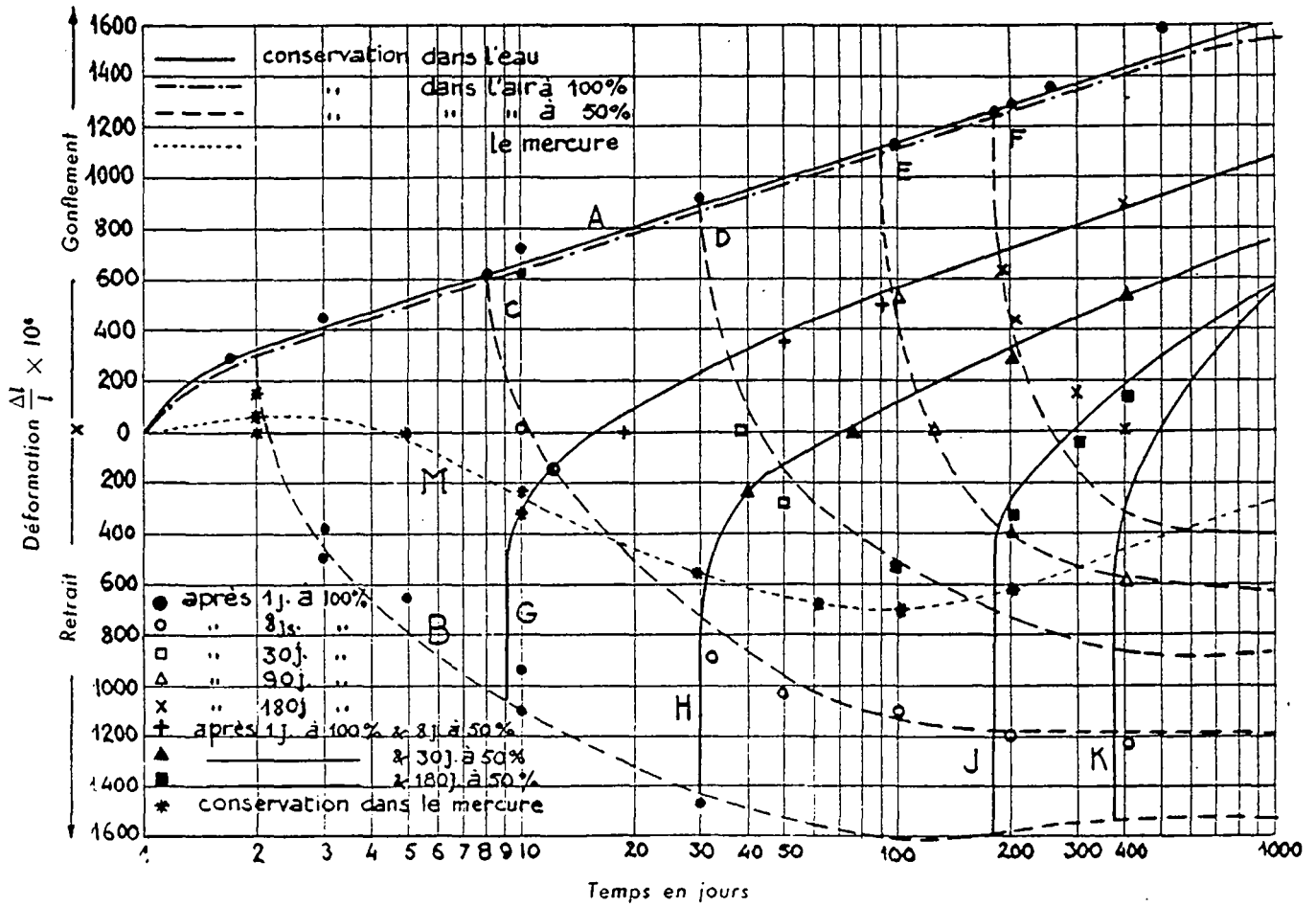


Fig. II.35 : Gonflement et retrait d'éprouvettes de pâte de ciment (E/C = 0.25) conservées dans différentes humidités (selon L'Hermite [51])

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \rho_p (\epsilon_L - \epsilon) \log \frac{\epsilon_L - \epsilon}{\epsilon_L}$$

ϵ = quantité d'eau manquante au temps considéré par rapport à la courbe A

$(\epsilon_L - \epsilon)$ = eau libre restante

$\frac{\epsilon_L - \epsilon}{\epsilon_L}$ = humidité relative moyenne

ϵ_L = quantité d'eau maximum évaporée pour une mise à l'air à 50% HR à l'âge L

λ = $0.030 + 0.015 (1 - \exp(0.037 \cdot t))$ avec t le temps
= coefficient de déformation

ρ_p = densité de la pâte

Grâce à cette formule, il trouva les courbes B, C, D, E, F de la figure II.35 qui correspondent aux points expérimentaux.

II.3.2.2. Analyse du retrait par Bentur et al. [52]

Bentur et al. essayent d'expliquer le retrait par une superposition de deux mécanismes :

CD : séchage capillaire. Il a lieu dans les pores ayant un diamètre supérieur à 25 Å. Les contraintes capillaires peuvent se développer seulement dans les pores de diamètre compris entre 25 et 300 Å, donc cette fraction de pores est responsable du mécanisme CD.

GD : séchage dans les pores de gel. La perte d'eau dans le composant CSH qui englobe les pores d'un diamètre inférieur à 25 Å. Dans ces pores, la pression capillaire ne peut pas s'exercer.

Les forces capillaires sont la cause d'une destruction irréversible de pores d'un diamètre entre 40 et 100 Å. Le mécanisme CD intervient surtout dans le cas de pâte peu hydratée et le mécanisme GD surtout dans le cas d'un degré d'hydratation élevé. La force directrice du CD dépend de la distribution et du volume des mésopores. Tandis que pour le GD, elle

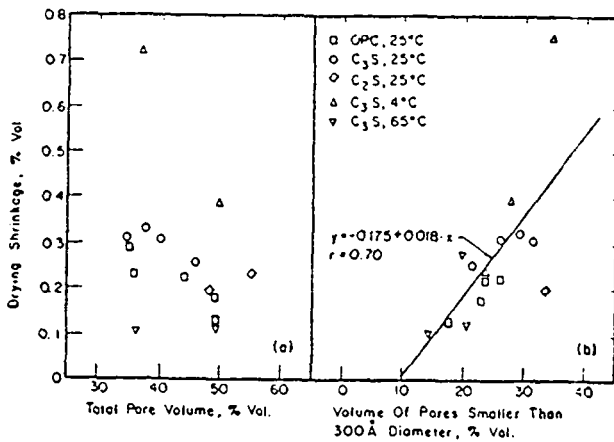
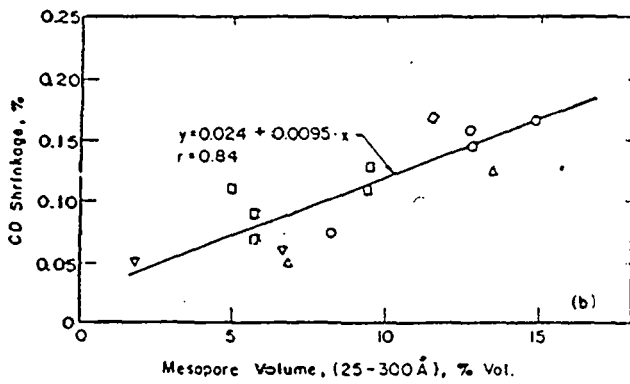
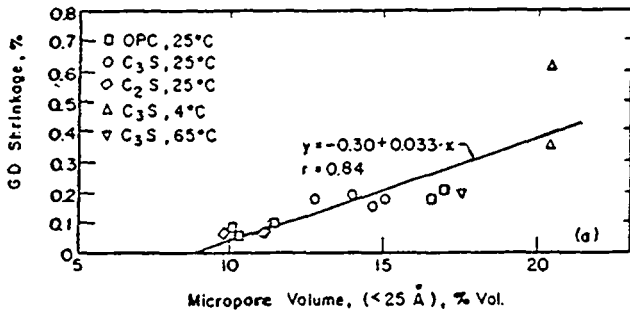


Fig. II.36 : Le retrait CD/GD en fonction de :
 a) Volume des micropores
 b) Volume des mésopores
 (selon Bentur et Al. [52])

Fig. II.37 : Retrait total en fonction du volume total de pores (a) et du volume total des mésopores (selon Bentur et Al. [52])

dépend des micropores. Les contraintes internes induites par la sortie et l'entrée de l'eau des pores provoquent le retrait. La grandeur du retrait ne dépend pas seulement de ses contraintes, mais aussi de la rigidité de la structure de la pâte.

Au vu des figures II.36-37 [52], ils ont déduit que le retrait dépend de la structure des pores de la pâte de ciment. Mais, au vu de la grande dispersion des points, ils ne peuvent déduire un modèle quantitatif tenant compte de tous les paramètres. D'où ils ont déduit une équation empirique qui tient compte de trois paramètres :

1) Volume des pores et distribution des mésopores. On a :

$$V_p = \sum V_i \cdot (D_i) \cdot F(D_i)$$

avec V_p = volume cumulé des pores
 V_i = volume des pores correspondant à un diamètre D_i
 $F(D_i)$ = fonction de pondération (dans ce cas $300/D_i$)
car 300 Å est la limite supérieure des mésopores.

2) La surface spécifique mesurée grâce à la vapeur d'eau $S(H_2O)$ est choisie comme paramètre caractérisant l'effet de la microporosité.

3) Le contenu non volatile N est utilisé pour estimer le degré de polymérisation du silicate de CSH, il représente la capacité de résistance au retrait.

Ils ont trouvé par une approche empirique qu'il existait une bonne corrélation (0.97) entre le retrait et le facteur de structure effective Z (fig. II.38):

$$Z = \frac{V_p \cdot S(H_2O)}{N}$$

avec $S(H_2O)$ = surface spécifique mesurée avec de la vapeur d'eau

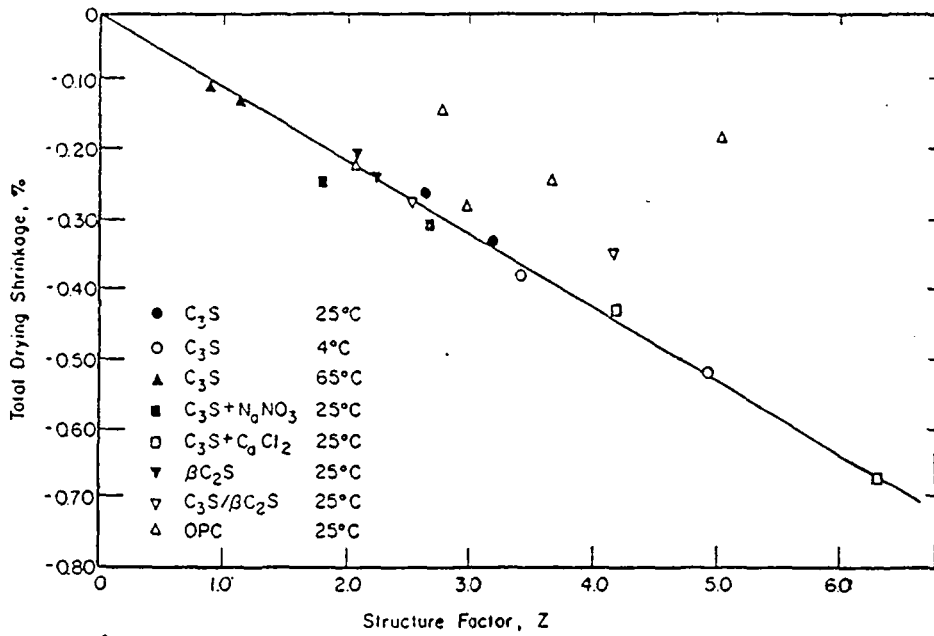


Fig. II.38 : Le retrait en fonction du facteur de structure Z (selon Bentur et Al. [52])

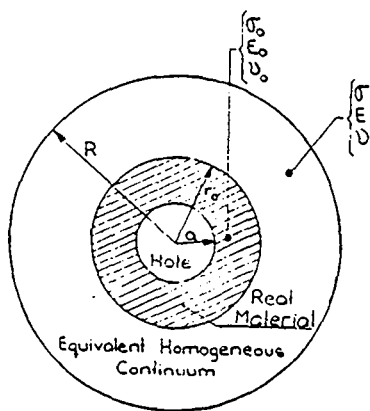


Fig. II.39 : Modèle de Mackenzie pour un matériau poreux (selon Mackenzie[55])

Cette équation empirique indique que si divers paramètres physiques et chimiques sont considérés en même temps, il est possible de prévoir le retrait pour une large gamme de microstructures.

Dans la figure II.38 [52] on illustre un exemple, mais trois points correspondent peu à la droite tracée. Il s'agit du ciment Portland, ceci est dû au fait que dans ce cas les valeurs de N sont plus petites au même degré d'hydratation. On peut en déduire que N n'indique pas une valeur correcte pour la mesure du degré de polymérisation du silicate dans ce cas.

Dans notre cas on ne peut donc appliquer ce résultat car on s'intéresse justement au retrait de la pâte de ciment durcie réalisée à partir du ciment Portland.

II.3.2.3. Analyse du retrait par Fagerlund [53]

Fagerlund a essayé de trouver un modèle afin de calculer la variation de volume due à la condensation capillaire pour une humidité supérieure à 45%. Il s'est appuyé sur les résultats de Hansen et de Mackensie. Nous présentons ici un résumé de son travail.

Son point de départ fut de trouver un modèle géométrique valable pour un matériau poreux. Hansen [54] présente un modèle consistant dans une sphère creuse, dont le volume du trou correspond au volume de tous les pores remplis d'eau. Donc, la dimension du trou varie avec la quantité d'eau. Pendant le séchage, le trou diminue et par conséquent la coque de la sphère augmente. Les propriétés élastiques de la coque varient aussi, car elle devient plus poreuse (la quantité de matière ne varie évidemment pas).

A partir de ces hypothèses, il exprime la variation du volume de la coque:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{9}{2} \frac{\alpha_w}{1-\alpha_w} \frac{P_C (1-\nu_s)}{E_s}$$

α_w = pores remplis d'eau (m^3/m^3 de matériau)

P_C = pression capillaire

ν_s = module de Poisson de la coque

E_s = module d'élasticité de la coque

L'expression du module d'élasticité fut trouvée grâce à Hashin :

$$E_s = E_0 \frac{(1-2\nu_s)(1-\alpha_s)}{(1-2\nu_0)(1+(\alpha_s \cdot (1+\nu_0)/2(1-2\nu_0)))}$$

où α_s = porosité du solide
l'indice 0 correspond à la phase solide réelle (fig. II.39)
l'indice s correspond à la coque

On peut remplacer α_s par son expression :

$$\alpha_s = \frac{\alpha - \alpha_w}{1 - \alpha_w}$$

avec α = porosité totale

Fagerlund pose aussi :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3(1-2\nu) \cdot \frac{\Delta l}{l}$$

avec $\Delta l/l$ = variation relative de la longueur

Donc, en utilisant l'équation de Kelvin pour exprimer la pression capillaire en fonction de l'humidité et en combinant les équations, on trouve :

$$\frac{\Delta l}{l} = A_1 \cdot \left(\frac{\alpha_w}{1-\alpha_s} \right) \frac{1+\alpha-2\alpha_w}{1-\alpha} \cdot \ln(H)$$

avec
$$A_1 = \frac{-3}{2} \cdot \frac{RT(1-\nu_s)}{E_0(1-2\nu)MV_f}$$

où M = masse moléculaire de l'eau
 V_f = volume spécifique de l'eau
 R = constante des gaz
 T = température absolue

Pour simplifier les calculs, on peut facilement supposer que les modules de Poisson sont identiques, on aurait donc :

$$\nu_s = \nu_0$$

Le modèle de Hansen est très simple. Un modèle un peu plus complexe est celui de Mackenzie [55]. La figure II.39 l'illustre parfaitement.

Le modèle a tout d'abord été créé pour calculer le module d'élasticité d'un matériau poreux. Fagerlund modifie ce modèle pour le calcul du retrait.

Il suppose que le volume du trou est déterminé par le volume des pores remplis d'eau. Tous les pores pleins sont supposés avoir le même rayon. La coque de rayon r_0 est composée de solide et de pores remplis d'air.

$$\frac{\Delta l}{l} = B_2 \frac{\alpha_w}{1-\alpha} \ln(h)$$

$$B_2 = -2 \frac{(1-2\nu_0)}{(1-2\nu)E_0} \frac{RT}{MV_f}$$

avec h = humidité relative.

Dans les deux expressions du retrait données, certains facteurs ont été négligés :

- le module d'élasticité varie avec le temps car le retrait étant un phénomène lent, les propriétés du matériau peuvent changer;
- le module de Poisson est supposé constant et souvent identique pour le solide et pour le matériau poreux;
- les pores sont supposés sphériques et fermés;
- on suppose l'équilibre atteint dans tout l'échantillon.

Si on tient compte d'une variation dans le module de Poisson et l'influence de la porosité dans le module d'élasticité, on a :

$$E = E_0 (1-\alpha)^n$$

n tient compte de la porosité ouverte.

Hansen trouve qu'une valeur de 3 pour n est acceptable pour la pâte de ciment. On obtient alors :

$$\frac{\Delta l}{l} = B_3 \left(\frac{1-2\nu}{(1-\alpha)^n} - \frac{1-2\nu_0}{(1-\alpha_s)^n} \right) \ln(H)$$

avec
$$B_3 = - \frac{1}{(1-2\nu)E} \cdot \frac{RT}{MV_f}$$

II.3.3. Modèles du retrait

II.3.3.1. Modèle de Powers

Le premier modèle présenté sur la structure de la pâte de ciment fut celui de Powers.

Il suppose que la pâte de ciment durcie est un système colloïdal ayant une porosité de 28 %. Le diamètre moyen des pores étant de 15 Å. Les particules sont liées par des forces d'interaction de surface. L'eau est présente tant qu'il n'y a pas eu un séchage, dans ce cas elle est irréversiblement perdue. De plus, il imagine des pores capillaires, formés par les espaces tout d'abord remplis d'eau et qui n'ont pas été remplis par les produits d'hydratation (fig. II.40) [58].

Pour expliquer les phénomènes tels que le retrait ou le fluage, Powers a imaginé que dans les endroits où les pores ont la forme d'angle aigu, une couche d'eau est adsorbée. L'épaisseur de cette couche dépend de l'humidité relative. Près du sommet de l'angle, cette couche ne peut librement se former, ceci crée la pression disjonctive (fig. II.41) [59].

Selon ce modèle, le retrait et le fluage sont donc expliqués par le phénomène du mouvement de l'eau dans les pores.

II.3.3.2. Modèle de Feldman et Sereda (modifié par Sierra) [60,61]

Ils ont développé un modèle différent de Powers. Ils supposent que la pâte de ciment durcie a une structure en couches irrégulières. Au contraire de Powers, les propriétés de la pâte de ciment ne sont pas affectées par les mouvements d'eau entre lamelles, mais bien dans les feuillets.

Schématiquement, la figure II.42 [60] décrit le modèle. La cohésion du solide est assurée par les liaisons entre les feuillets (A) et par les

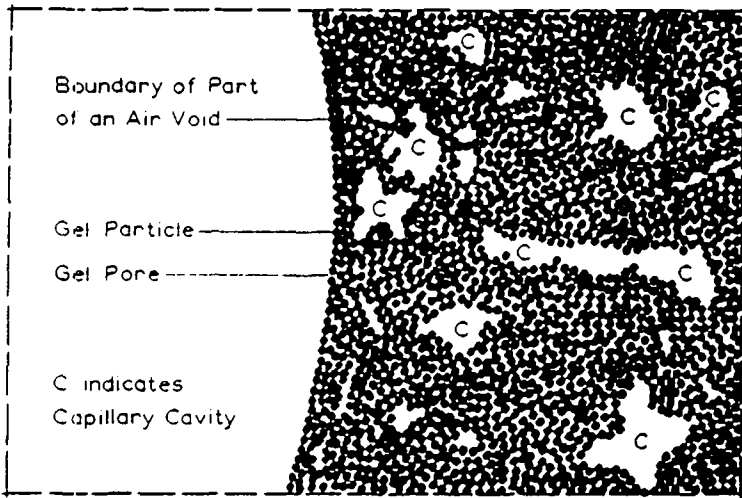
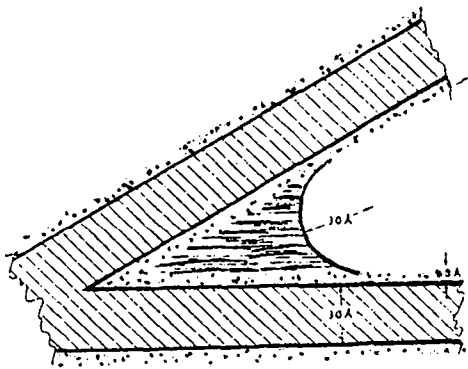


Fig. II.40 : Schéma simplifié de la structure de la pâte de ciment (selon Powers [58])






 area of solid lamina
 area of adsorbed film
 capillary water

Fig. II.41 : Représentation schématisée de l'adsorption dans les pores et de la condensation capillaire (selon Powers [59])

X EAU INTERFEUILLETS
 O EAU ADSORBEE
 A SOUDURES OU LIAISONS INTERPARTICULAIRES
 B FEUILLETS DE C-S-H

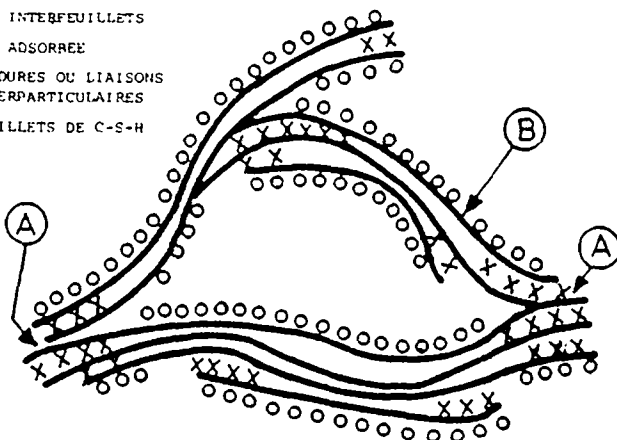


Fig. II.42 : Modèle de Feldman et Sereda modifié par Sierra [60]

liaisons dues à l'eau, divisées en trois types :

- l'eau hydroxyle : des hydroxyles OH liés à des atomes de Si ou Ca se trouvent sur les faces externes des feuillets
- l'eau interfeuille : fixée entre les feuillets
- l'eau externe : située entre les lamelles

La figure II.43 [60] montre cette distinction des types d'eau.

Feldman a schématisé les phénomènes d'adsorption-désorption d'eau responsables du retrait. La figure II.44 [61] illustre parfaitement les mouvements d'eau.

Grâce aux isothermes d'adsorption de la pâte de ciment, tracées par Feldman et al., on remarque que le phénomène est irréversible quelle que soit l'humidité relative considérée. Ceci est dû à la présence de l'eau interfeuille, qui une fois adsorbée, est difficilement désorbée. A la suite de nombreuses mesures, ils constatèrent que la différence de volume d'azote et de vapeur d'eau adsorbé correspond à l'eau interfeuille :

$$V_{H_2O} - V_{N_2} = V_{\text{eau interfeuille}}$$

Les propriétés mécaniques de la pâte de ciment dépendent surtout de l'eau adsorbée physiquement et non de l'eau interfeuille .

II.3.3.3. Modèle de Daimon et Kondo [62]

D'autres modèles sont dérivés des deux premiers. Celui de Daimon et Kondo est le plus connu. Il fait une différence entre les pores, les particules de gel, les pores intercrystallites et les pores intracrystallites. Sur la surface des pores intercrystallites se trouve de l'eau adsorbée qui influence les propriétés de la pâte comme prévu par le modèle de Powers. D'autre part intervient aussi l'eau intracrystallite.

La figure II.45 explicite ce modèle [62].

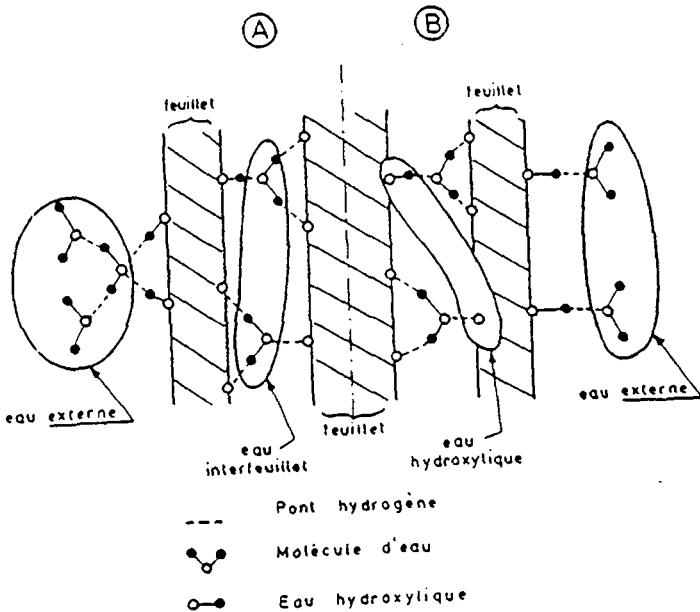


Fig. II.43 : Schéma illustrant la répartition de l'eau dans le CSH (d'après Sierra[60]). A et B sont deux exemples possibles

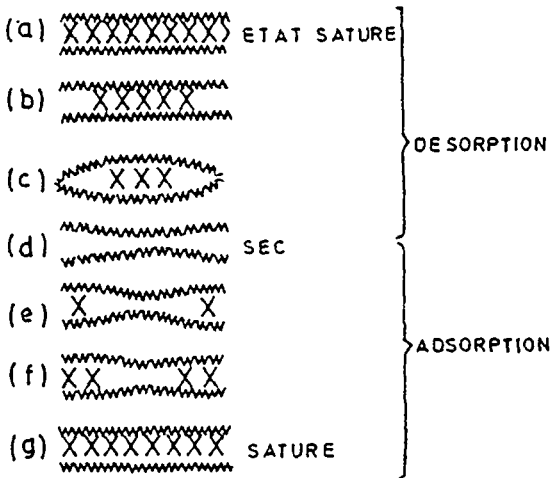


Fig. II.44 : Modèle simplifié de Feldman [61] pour les mouvements d'eau

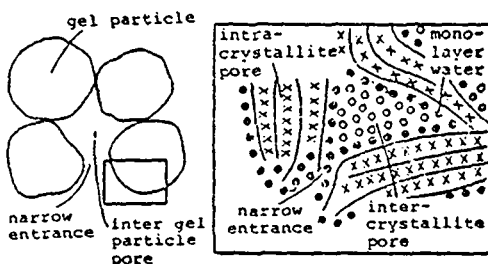


Fig. II.45 : Modèle simplifié de la structure poreuse du CSH (selon Kon-do et Daimon [62])

II.3.3.4. Modèle de München

Le modèle qui a servi de base à notre étude a été celui de München, explicité de nombreuses fois par Wittmann [20,57,63,64].

Ce modèle se base sur les résultats obtenus par différentes techniques : spectroscopie de Mössbauer, absorption de micro-ondes. Les auteurs ont aussi tenu compte des modèles et théories existants, comme les forces de Van der Waals et la pression disjonctive.

Voici de façon simple les principes de ce modèle. Quitte à nous répéter, nous tenons à le donner ici de façon assez élargie.

Nous savons que pour toute "goutte" de liquide ayant un rayon r , on a :

$$P = 2 \gamma / r$$

avec P = pression hydrostatique

γ = tension de surface

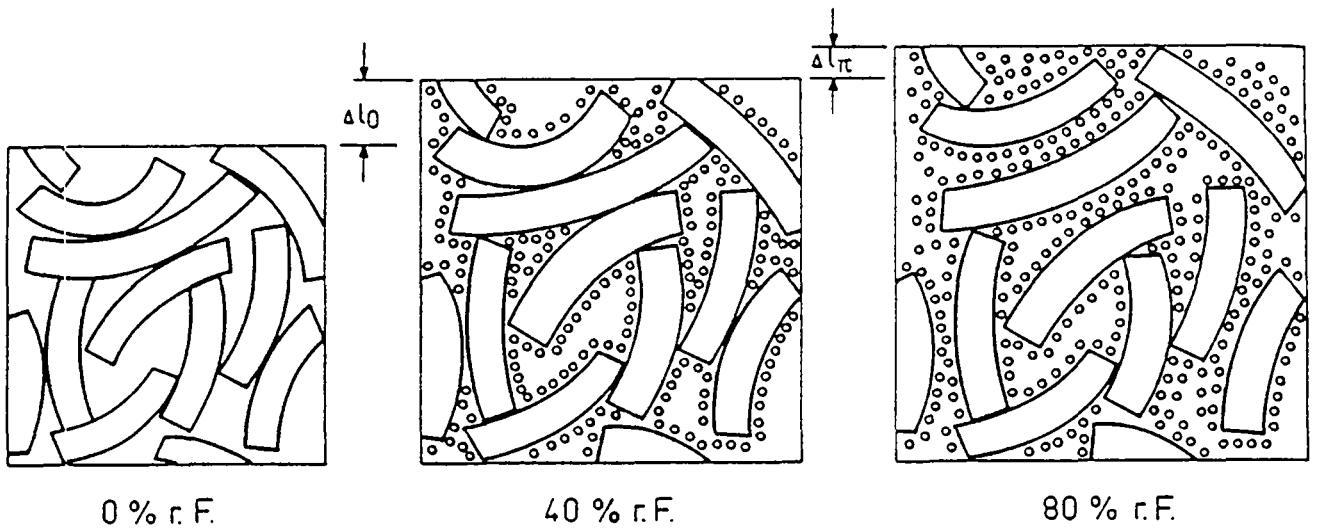
Flood démontre que pour un corps solide, nous avons :

$$P = 2 \gamma s / 3$$

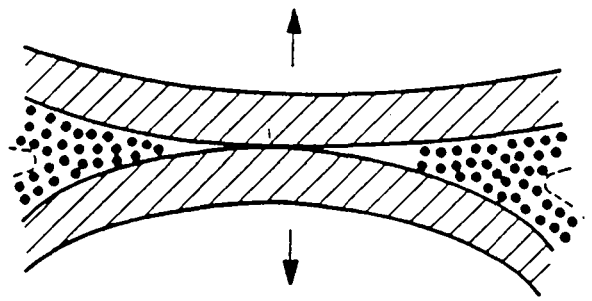
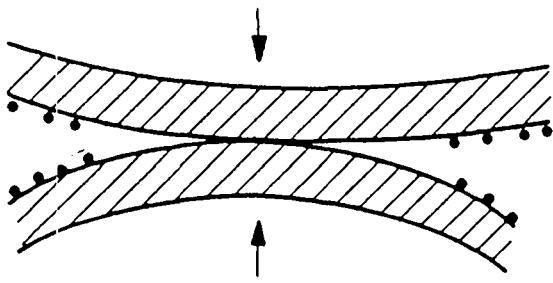
avec s = surface spécifique (cm^2/cm^3)

D'autre part, la variation globale du solide n'est pas proportionnelle à la variation due aux particules dans un solide hétérogène.

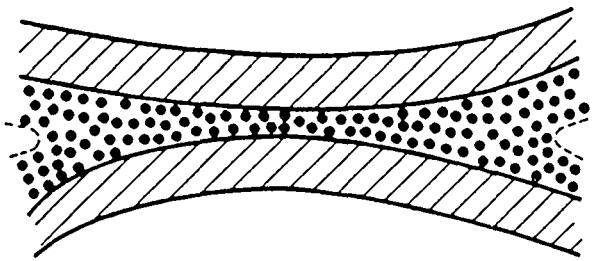
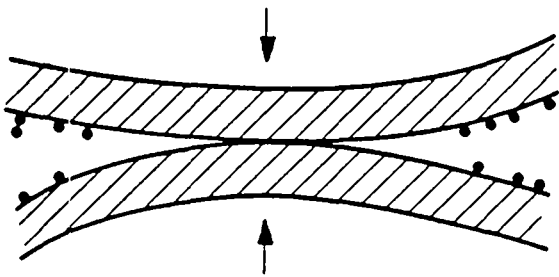
Maintenant, si nous supposons que dans la première équation, r représente le rayon moyen des particules du solide et P la pression interne moyenne, il est trivial de voir que si l'énergie de surface varie, alors la pression interne varie aussi. L'énergie de surface diminue si on a une couche adsorbée de vapeur d'eau par exemple (voir chap. II.1.2.6). On a selon Gibbs:



A. Kontaktstelle mit Primärbindung



B. Kontaktstelle mit Sekundärbindung



20% r.F.

90% r.F.

Fig. II.46 : Modèle de Münich : description schématique

a) Comportement global

b) Comportement de deux surfaces de CSH en présence
d'une humidité relative variable

(selon Wittmann [20])

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = RT \int_0^p \Gamma d \left(\ln \frac{P}{P_s} \right)$$

- avec
- R = constante des gaz
 - T = température absolue
 - Γ = quantité d'eau adsorbée [Kmol/g] (dépend de p)
 - P = pression de vapeur d'eau
 - P_s = pression saturante de la vapeur d'eau

Donc, une variation de l'énergie de surface cause une variation de la pression interne si on utilise cette dernière équation et la précédente.

Bangham montre que dans certaines limites on a une relation linéaire entre la variation de longueur et la variation de l'énergie de surface :

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta \gamma$$

- avec
- λ = paramètre dépendant du système colloïdal [m^2/g]
 - $\Delta\gamma$ = énergie de surface [J/m^2]

On peut utiliser cette dernière équation de façon quantitative. Or, pour des humidités supérieures à 50%, cette équation ne peut plus s'appliquer car les surfaces sont séparées par un autre phénomène, la pression disjonctive.

La figure II.46 [20] explicite de façon qualitative le modèle de Münich. On a :

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l_0}{l} + \frac{\Delta l_\pi}{l}$$

$$\frac{\Delta l_0}{l} \equiv \text{déformation due à l'énergie de surface}$$

$$\frac{\Delta l_\pi}{l} = \text{déformation due à la pression disjonctive}$$

II.3.4. Mécanismes du retrait

II.3.4.1. Les mécanismes réels et apparents

Pour une étude correcte du retrait, il faut distinguer les mécanismes apparents des mécanismes réels [66].

On appelle mécanismes réels ceux qui sont vraiment à la source du retrait. En fait, il s'agit des forces d'interaction entre les surfaces en présence d'eau. Ces forces sont la cause du retrait non gêné. Ce dernier peut être mesuré sur des échantillons minces et infinis. Mais il est difficile expérimentalement de lier correctement le retrait mesuré avec ces mécanismes réels.

Les mécanismes apparents sont les phénomènes relativement facilement observables qui influencent le retrait, mais qui n'en sont pas l'explication de base. Par exemple, dès qu'on sèche un échantillon d'une certaine épaisseur, un gradient d'humidité se forme. La figure II.47 illustre parfaitement cette évolution. Par conséquent, la déformation mesurée dans ces conditions est la conséquence de la distribution des tensions internes. Un autre mécanisme apparent qui change le retrait est la formation de fissures dues au gradient d'humidité, à la géométrie de l'échantillon. Les fissures modifient la dépendance du temps du retrait ainsi que le retrait final.

Il faut rappeler que le béton étant un matériau hétérogène, on ne doit pas confondre la déformation hygrique mesurée avec le phénomène du retrait dû aux mécanismes réels.

Pour cette raison nous nous sommes attachés à l'étude de la pâte de ciment durcie seulement.

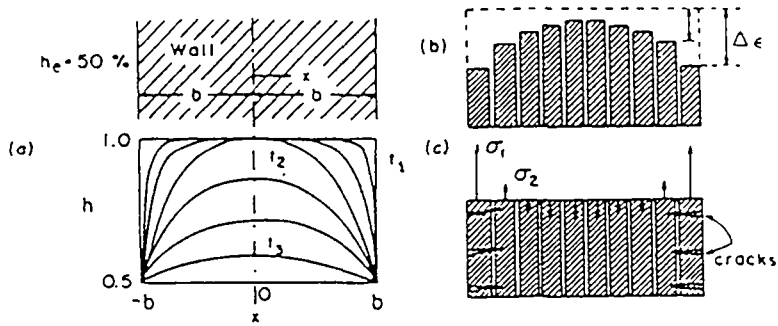


Fig. II.47 : a) Une distribution typique de l'humidité dans les pores pour des temps différents de séchage
b) Retrait non gêné et fluage à des points différents de la section
c) Contraintes internes (selon Bazant [64])

II.3.4.2. Les mécanismes réels

II.3.4.2.1. Pression capillaire

La pression de vapeur saturante (100 % d'humidité relative) est la pression pour laquelle on a équilibre entre le liquide et la vapeur. Quand l'humidité relative est inférieure à 100 %, l'équilibre est rompu et le nombre de molécules quittant le liquide est supérieur au nombre de molécules rejoignant le liquide. Nous sommes en présence de l'évaporation.

Dans le cas d'eau dans les pores, le mécanisme équivaut à une variation du rayon de courbure du ménisque. Nous avons la relation de Kelvin (cf. § II.2.3).

En fait, on a une diminution du rayon de courbure correspondant à une pression de vapeur P_1 croissante selon l'équation de Kelvin. Les pores se vident par ordre décroissant de leur rayon. Le rayon de courbure ne peut être inférieur à $d/2$ (d est le rayon du pore). En fait l'évaporation continue jusqu'à ce que le pore soit entièrement vide.

D'autre part, l'eau dans les capillaires est soumise à une tension de traction. On pourrait montrer que cette tension croît avec la diminution du rayon de courbure. On a $u = 2 \sigma/r$. Afin que le système global soit en équilibre, il faut que le solide subisse une contrainte en compression, d'où on aura une diminution élastique du volume, c'est-à-dire du retrait.

A tous les stades d'évaporation, on a équilibre entre la force de traction et celle de compression. Par conséquent, on peut supposer qu'à un certain stade quand l'eau s'est totalement évaporée, le solide retrouve sa dimension initiale. C'est-à-dire au moment où les forces capillaires n'agissent plus. Or, on n'observe nullement un tel gonflement, ce qui tend à prouver que d'autres mécanismes doivent être considérés.

II.3.4.2.2. Energie de surface

Une molécule dans un corps subit des forces dans toutes les directions de façon uniforme; si elle se trouve à la surface, une force résultante perpendiculaire à la surface agit sur elle. D'où la surface tend à se retrécir. La tension résultante s'appelle la tension superficielle. Le travail qu'on doit fournir pour agrandir la surface s'appelle énergie de surface.

La force perpendiculaire à la surface induit une contrainte de compression dans le solide.

D'où dans le cas de la pâte de ciment, qui est comme nous l'avons vu un système colloïdal, la tension superficielle peut aller jusqu'à 250 N/mm. D'où une variation de cette contrainte peut causer des variations de volume tout à fait détectables.

On peut aisément imaginer que l'adsorption de molécules de vapeur produit une diminution de cette tension superficielle, donc à l'inverse dans le cas d'un séchage, on augmente la tension superficielle par désorption. On obtient donc un retrait. Evidemment, pour une humidité relative supérieure à 40-50%, on ne peut plus expliquer le retrait par cette variation, car les molécules adsorbées ou désorbées sont en dehors du champ d'action des forces de surface.

Bangham a montré que on a une relation linéaire entre la déformation et la variation d'énergie de surface (§ II.3.3.4)

Wittmann [20] a effectivement observé cette relation linéaire. D'autre part Feldmann illustre cette propriété par la figure II.48 [65].

De ceci Bangham conclua que la variation de l'énergie de surface est la cause principale du retrait pour des humidités inférieures à 40%. Feldman trouva aussi une droite, mais si on considère seulement l'eau adsorbée physiquement. Il estima que seuls 20% du retrait sont attribuables à une

variation de l'énergie de surface. Mais ceci sur toute la plage d'humidité relative (0-100%). D'où il conclua que l'effet de l'énergie de surface sur le retrait et le gonflement est d'importance mineure.

La position de Powers est correctement explicitée dans l'article [60]. De considérations thermodynamiques, il déduisit une formule pour calculer la variation de l'énergie de surface. Elle est semblable à celle de Bangham. Mais il affirme qu'il est erroné d'utiliser cette équation seule, car elle est basée sur le fait que la variation de volume est exactement la même pour une particule que pour tout le corps solide. Ceci signifie que l'adsorption sur toute la surface spécifique du corps est la même chose que l'adsorption sur une seule particule. Powers affirme que ces implications ne peuvent être admises d'aucune façon. Il introduit donc l'influence d'un autre phénomène, la pression disjonctive, que nous verrons plus loin.

Feldman et Sereda [8] déduisent de l'équation de Gibbs et Bangham deux expressions pour calculer le retrait total dans les régions OA et CD (fig. II.48) [65]. Ils ne tiennent pas compte de la variation de l'énergie de surface, ni de la variation de pression dans l'eau adsorbée due à la pression capillaire.

1) Région OA : L'équation de Bangham est utilisée.

2) Région CD

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(A_1 \frac{RT}{S} \Gamma + A_2 \frac{RT}{V_m \rho} \right) \ln \frac{P_2}{P_1}$$

avec P_1, P_2 = pression de vapeur d'eau initiale et finale

A_1, A_2 = constante dépendant du matériau

ρ = densité de l'adsorbat

V_m = Volume molaire

R = constante des gaz

T = température absolue ($^{\circ}K$)

S = Surface spécifique [m^2/g]

Γ = quantité adsorbée [mol/g]

Afin d'obtenir les détails déductifs, il faut se référer directement à leur article [7]. Cette deuxième équation s'applique dans la région où le retrait est réversible. Il est difficile de trouver une équation valable pour la partie où on a l'hystérèse.

Sur la figure II.49 [61], Setzer a calculé la variation de l'énergie de surface en fonction de l'humidité relative et de la variation de la force d'attraction de Van der Waals.

Comme on le voit, on est loin d'avoir l'unanimité sur le rôle de l'énergie de surface dans le retrait.

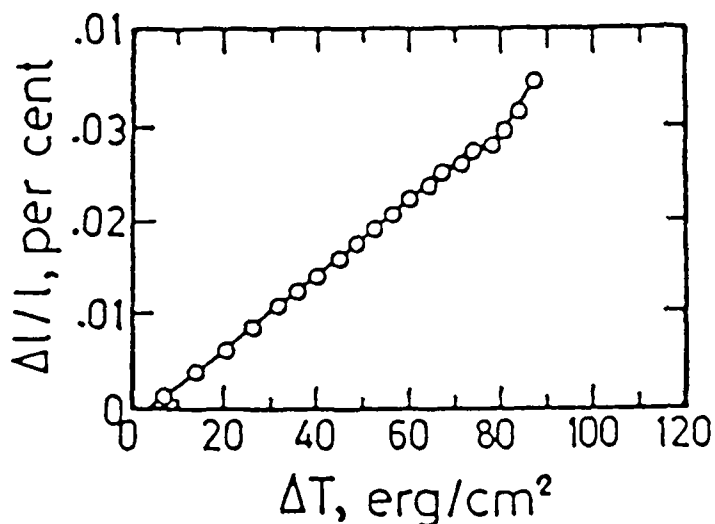


Fig. II.48 : Variation de longueur en fonction de l'énergie de surface pour la pâte de ciment durcie (selon Feldman [65])

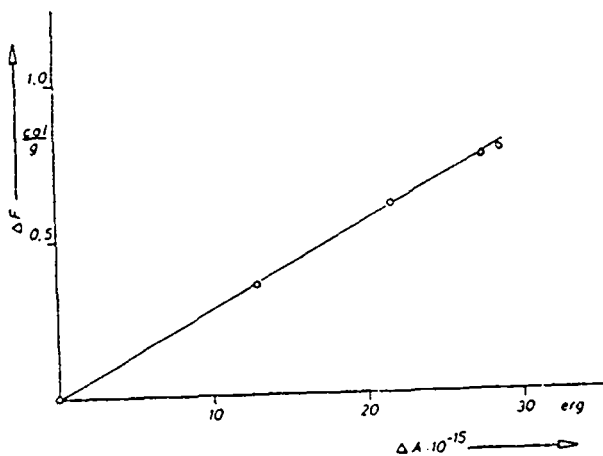


Fig. II.49 : Variation de l'énergie libre de surface en fonction de la variation de l'attraction de Van der Waals (selon Setzer et al. [68])

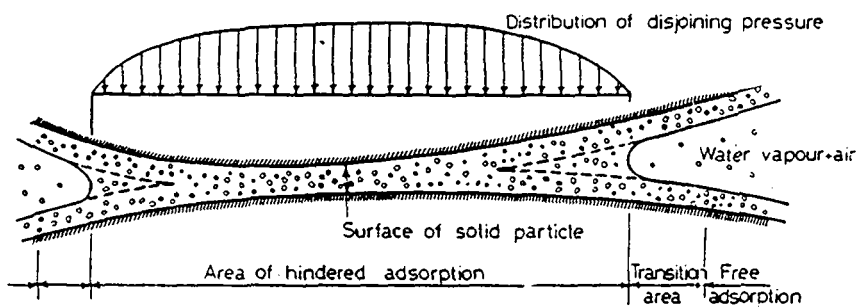


Fig. II.50 : Description de l'adsorption gênée (selon le modèle de Powers [4])

II.3.4.2.3. Pression disjonctive

A une température donnée, l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée dépend de l'humidité relative, comme nous l'avons vu au paragraphe II.1.2.5. Selon le modèle représenté à la figure II.50, si deux particules de gel sont assez proches, l'épaisseur de la couche adsorbée n'est pas déterminée par l'humidité relative, mais par la distance entre les deux particules. Cette situation peut se produire chaque fois que la distance entre les particules n'excède pas 26 Å. Dans ce cas, la couche adsorbée ne peut se développer librement, on appelle ces régions "zones d'adsorption gênée". Par conséquent, dans ces régions, une pression disjonctive se développe, ayant tendance à séparer les deux surfaces. Mais les forces d'attraction entre les deux particules freinent cet écartement. Donc, l'eau dans ces zones reste sous pression.

Vu que l'épaisseur de la couche croît avec l'humidité relative, on trouve une augmentation du gonflement par ce mécanisme. Inversement, si l'humidité relative diminue, l'épaisseur diminue et donc un retrait est observé. Dans ce cas, on suppose que la pâte de ciment durcie est un système de particules discrètes.

Cette dernière affirmation est en accord avec Powers qui supposait ce mécanisme applicable à tout le domaine de l'humidité relative. Il développa d'ailleurs grâce à la thermodynamique [67] la relation de la variation de volume due à la pression disjonctive.

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta' f(w) \frac{RT}{MV_f} \ln H$$

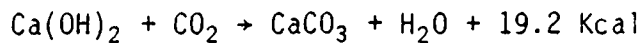
avec H = humidité relative
 R = constante des gaz
 M = masse molaire
 β' = coeff. de compressibilité du solide sous contrainte
 constante
 $f(w)$ = portion de la surface spécifique soumise à la pression
 disjonctive; c'est une fonction de la quantité d'eau
 V_f = volume spécifique de l'eau adsorbée

Feldman et Sereda rejettent totalement ce mécanisme, car ils assurent (cf II.3.3.2) que le lien entre les particules est un contact entre solides qui ne peut être rompu par l'adsorption d'eau.

II.3.4.2.4. Décomposition chimique

La carbonatation de la pâte de ciment est aussi la cause d'un retrait.

Dans une atmosphère contenant du dioxyde de carbone, la réaction chimique suivante peut avoir lieu [69] :



Cette réaction dépend fortement de l'humidité relative. En effet, on ne remarque aucun retrait dû à la carbonatation pour une humidité inférieure à 25 %. D'autre part, on peut aussi voir sur la figure II.51 [70] que le retrait maximum dû à la carbonatation a lieu avec 55 % d'humidité relative.

Le retrait dû à la carbonatation est causé par deux mécanismes [70] :

- la perte de l'eau fabriquée par la réaction chimique
- la dissolution du Ca(OH)_2 dans les zones où il est sous contrainte

Powers a également remarqué que le retrait de carbonatation est proportionnel à l'humidité, à l'augmentation temporaire de la compressibilité du matériau due à la disparition du Ca(OH)_2 des régions où il est sous contrainte et au dépôt du CaCO_3 (carbonate de calcium) dans les zones sans contrainte comme les pores capillaires.

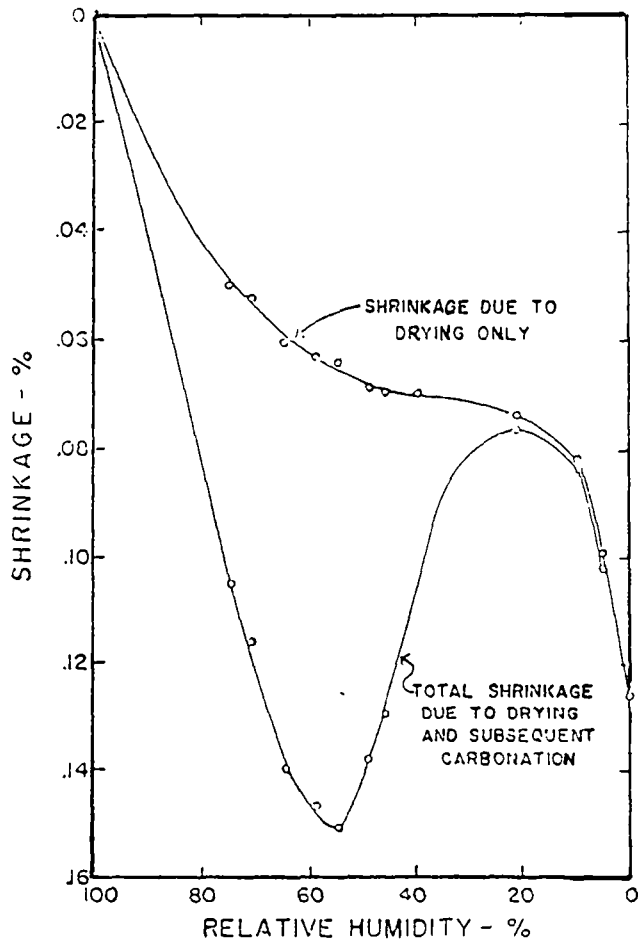


Fig. II.51 : Le retrait dû au séchage et à la carbonatation d'un mortier à différentes humidités (selon Powers [70])

II.3.5. Conclusions

Le retrait est un phénomène inhérent à ce matériau poreux et colloïdal qu'est la pâte de ciment durcie. Mais jusqu'à présent, seules des hypothèses basées sur des mécanismes apparents ont pu être produites. Il est donc important de l'étudier du point de vue des mécanismes réels.

Pour cette raison, nous avons envisagé une étude expérimentale où d'une part on mesure le retrait de petits échantillons de pâte de ciment durcie en fonction de l'humidité relative et où d'autre part on examine les mécanismes réels, à savoir les forces d'interaction entre deux surfaces.

Cette dernière approche est dictée par la grande surface spécifique de ce matériau.

III. PARTIE EXPERIMENTALE



III.1. INTRODUCTION

Pour mieux comprendre les mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie, nous avons envisagé d'effectuer deux types d'expériences :

- la mesure du retrait hygrique sur des petites éprouvettes
- la mesure des forces d'interaction entre deux surfaces.

Dans ce but, nous avons d'une part fabriqué des éprouvettes de pâte de ciment avec différentes caractéristiques (cf. § III.2) et d'autre part mis au point une installation pour mesurer les forces d'interaction (cf. § III.3).

III.2. RETRAIT HYGRIQUE

III.2.1. Survol de la littérature

Pour mesurer le retrait hygrique, il existe essentiellement trois méthodes se différenciant surtout par l'appareil utilisé :

- une jauge de contrainte
- un capteur inductif de déplacements ou un comparateur mécanique
- un extensomètre mécanique.

Parrott et Young [63] ont utilisé une jauge de contrainte. La Figure III.1 illustre leur système. En fait, le séchage s'effectue seulement sur une épaisseur de 3 mm. Les échantillons sont conservés dans de l'eau de chaux pendant 5 à 6 semaines avant le début des mesures. Ensuite, ils sont exposés à des humidités relatives différentes allant de 0.07 à 0.97. Tout le système se trouve dans des dessiccateurs contenant des solutions salines saturées. Les mesures sont effectuées à 25⁰C. L'erreur relative sur les mesures est de $\pm 5 \cdot 10^{-6}$, le contrôle s'effectuant grâce à des barres de référence en Invar.

Altmann et al. ont également [63] utilisé un tel système. Les échantillons sont beaucoup plus grands : 1 x 1.5 x 0.12 m. Ils sont placés à l'extérieur, ce qui permet d'effectuer les mesures dans des conditions réelles. La température et l'humidité sont aussi mesurées. La jauge est placée sur l'axe longitudinal de l'échantillon. A l'aide d'un tube en PVC, la jauge est enlisée au centre de l'échantillon.

Sabri et Illston [63] ont effectué des mesures sur des échantillons tubulaires de pâte de ciment durcie. Ceux-ci sont placés dans des dessiccateurs où l'humidité est contrôlée. Les mesures sont effectuées à 20°C. Les déformations sont enregistrées et mesurées à l'aide de capteurs inductifs.

De même Hobbs [63] utilisa un système identique mais ses mesures sont effectuées sur des échantillons en béton de 40 x 40 x 25 mm. Il prit des précautions afin de mesurer le retrait dans les premières minutes de la dessiccation.

Alou [63] mesure le retrait superficiel d'échantillons en béton. Les mesures ont débuté après 7 jours de conservation dans l'eau. Elles sont effectuées à 18°C et à 65% d'humidité relative. Des points de repère en acier sont collés à la surface de l'échantillon de forme cylindrique (\emptyset 16 cm, hauteur = 32 cm). L'erreur relative d'un tel système est de 0.004 o/oo.

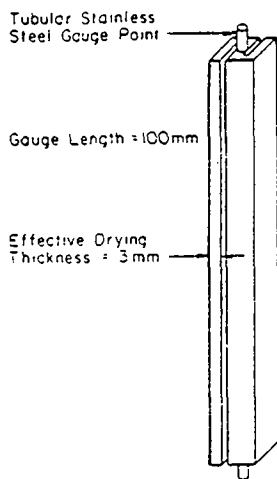


Fig. III.1 : Mesure du retrait à l'aide d'une jauge de contrainte (selon Parrott [63])

III.2.2. Mesures du retrait

III.2.2.1. Introduction

Nous avons mesuré le retrait sur des éprouvettes de géométries différentes. Les premiers échantillons fabriqués sont de forme cylindrique. Nous avons cependant constaté que malgré leur taille relativement petite (diamètre de 5 mm), le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est très long.

D'autre part, nous désirions voir l'influence de la température sur le retrait et par conséquent avoir la possibilité d'effectuer plusieurs séries de mesures du retrait en fonction de l'humidité relative. Nous avons alors adopté la forme des éprouvettes déjà testée par Bazant et al. [65], à savoir des tuyaux à paroi mince. Ceci nous a permis de réduire considérablement le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Dans les paragraphes III.2.2.2 et III.2.2.3 nous allons examiner les caractéristiques des éprouvettes et les dispositifs de mesure.

En outre, afin de mieux connaître les caractéristiques physiques et la structure de nos échantillons, nous avons aussi mesuré une isotherme d'adsorption à 20°C.

Pour tous les échantillons fabriqués nous avons utilisé du Ciment Portland Normal d'Eclépens, de composition suivante selon Bogue :

C ₄ AF	C ₃ A	C ₃ S	C ₂ S
8.4	10.4	55.2	12.3

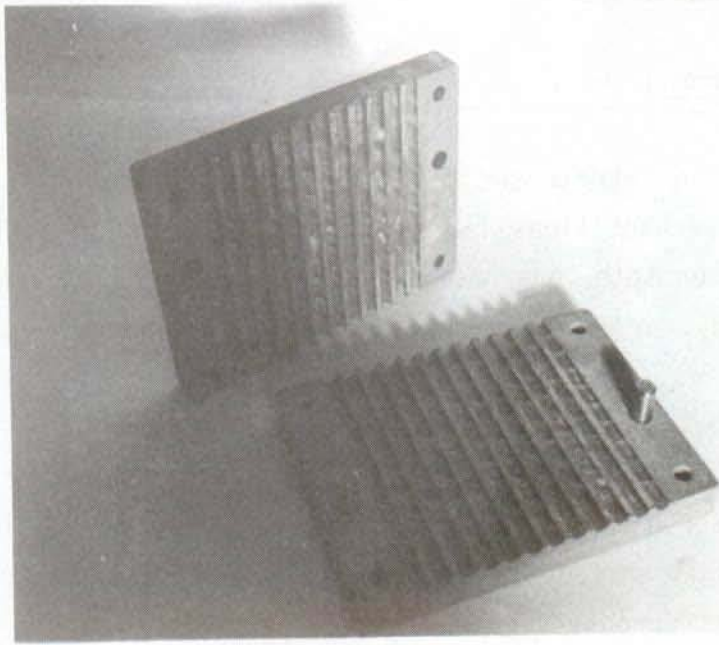


Fig. III.2 : Moule pour la fabrication des échantillons cylindriques en pâte de ciment durcie (selon Adamou [71])

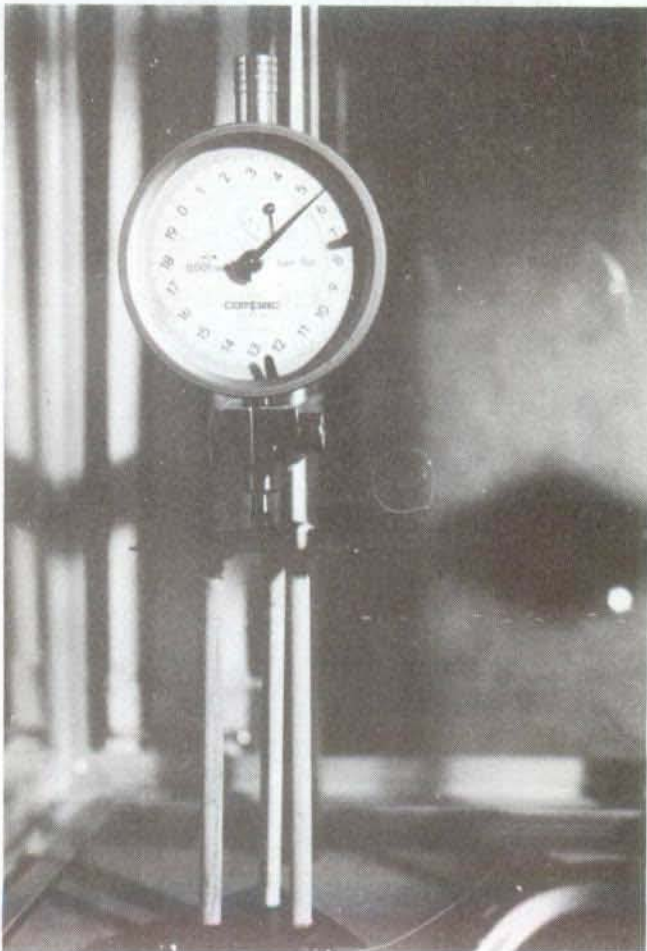


Fig. III.3 : Dispositif de mesure du retrait pour les échantillons cylindriques (selon Adamou [71])

III.2.2.2. Retrait sur des éprouvettes cylindriques

Lors de son travail de diplôme [64], I. Adamou mit au point la fabrication de petits échantillons de pâte de ciment durcie en forme de cylindre. Leurs dimensions sont les suivantes :

Diamètre : 5 mm

Longueur : 80 mm

Ils se distinguent par différents rapports eau/ciment : 0.25, 0.30, 0.40, 0.50.

La figure III.2 [71] montre le moule utilisé pour la fabrication des échantillons. Ils étaient conservés dans l'eau pendant 7 ou 28 jours à 20°C et ceci après démoulage, ce qui permet d'obtenir des échantillons avec des différents degrés d'hydratation.

Pour tous les détails concernant la fabrication des échantillons, il faut se référer au rapport de diplôme de I. Adamou [71].

Le système de mesure a également été mis en place par I. Adamou. Mais rappelons-le brièvement ici. Pour chaque rapport eau/ciment et chaque temps de cure, nous avons à disposition deux bâtis (Fig. III.3). Chaque bâtis comporte trois échantillons identiques. Ceux-ci sont placés verticalement au sommet d'un triangle équilatéral. Ils sont ensuite collés sur une plaquette en aluminium à l'aide d'une colle Araldit à deux composants. Une autre plaquette identique est collée sur les échantillons. Un appareil simple permet de les positionner correctement et de les tenir en place et parfaitement verticaux pendant le collage. Ce dispositif permet d'obtenir directement une moyenne du retrait des échantillons.

Tous les bâtis sont placés dans une chambre à 20°C. Le bâtis est isolé de l'humidité relative extérieure par une boîte en verre. L'humidité relative dans la boîte est garantie par une solution saline saturée ad

Solution saturée de sel	Température (°C)	
	15	20
KOH	10	9
Li Cl H ₂ O	13	12
CH ₃ COOK	21	22
MgCl ₂ 6H ₂ O	34	33
K ₂ CO ₃ 2H ₂ O	44	44
Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	56	55
NaCl	76	76
(NH ₄) ₂ SO ₄	81	81
KCl	87	86
KNO ₃	94	93

Tab. III.1 : Humidité relative de l'air au-dessus de solutions saturées de sel selon ISO R 483

hoc (voir tableau III.1). Un ventilateur placé dans chaque boîte permet d'obtenir une répartition uniforme de l'humidité relative. La mesure du retrait se fait à l'aide de comparateurs mécaniques dont la lecture comporte une erreur de $\pm 1\mu\text{m}$.

La température étant fixée à 20°C , nous faisons varier l'humidité relative avec un pas d'environ 10 %. Il est prévu d'effectuer un cycle de 100% à 0% et de nouveau 100%. Plusieurs mois sont nécessaires pour obtenir l'équilibre à chaque humidité relative envisagée. Pour cette raison nous n'avons pu encore achever le cycle. Un des problèmes majeurs est que les solutions salines ne sont parfois pas correctement saturées, ceci étant dû à la perte d'eau des échantillons et surtout à l'étanchéité imparfaite du système. Ces inconvénients prolongent d'autant la durée de mesure.

Les mesures sont effectuées toutes les semaines afin de vérifier la solution saline.

Remarque : Dans ce dispositif aucune précaution particulière n'est prise pour éviter la carbonatation.

III.2.2.3. Retrait sur des éprouvettes tubulaires

Les éprouvettes ont une forme de tuyau aux dimensions suivantes :

Diamètre : 10 mm
Longueur : 100 mm
Epaisseur de paroi : 1 mm.

Elles diffèrent par leurs rapports eau/ciment et par le temps de cure, donc par leur degré d'hydratation. Nous avons les rapports eau/ciment suivants : 0.35, 0.40, 0.45. Des essais ont été effectués afin de fabriquer des échantillons avec d'autres rapports eau/ciment. Mais, pour des rapports inférieurs à 0.35, le mélange sous-vide ne se faisait pas correctement dans l'appareil utilisé, et dans le cas d'un rapport

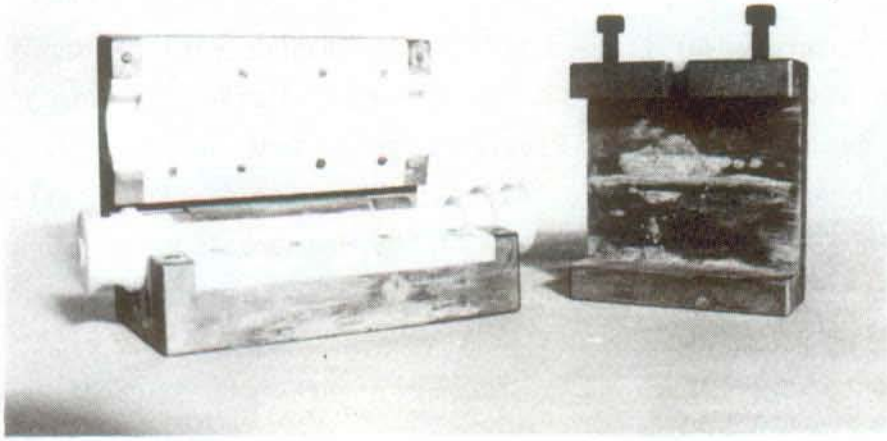


Fig. III.4 : Moule pour la fabrication des échantillons tubulaires en pâte de ciment

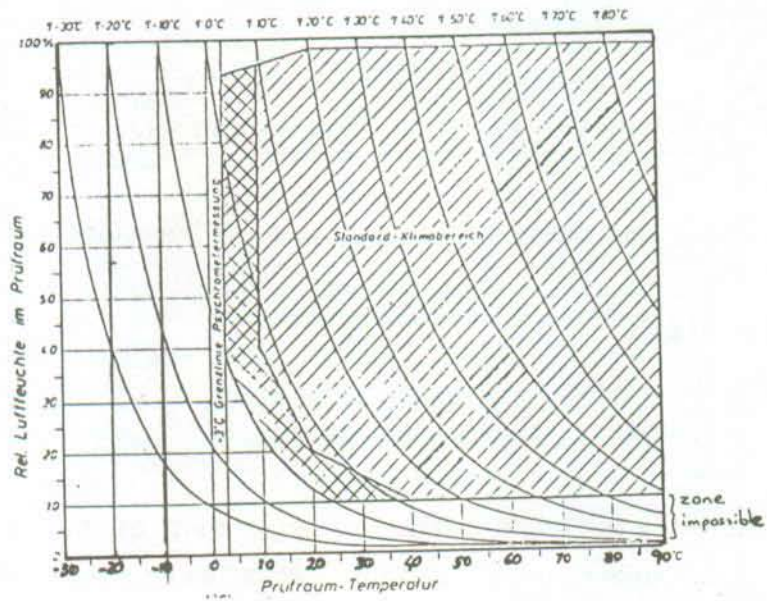


Fig. III.5 : Plage d'utilisation de l'enceinte Brabender

supérieur à 0.45 le remplissage du moule ne s'effectuait pas de façon uniforme, le mélange étant trop fluide.

Nous avons utilisé un moule dessiné par Bazant et coll. [72]. Il a été modifié par nos ateliers afin de rendre la fabrication des échantillons plus aisée. La figure III.4 montre notre moule. Les modifications ont surtout porté sur les matériaux utilisés. Le téflon a remplacé l'aluminium dans toutes les parties en contact avec le ciment, ou pouvant l'être par un débordement du mélange. De plus, la vis de serrage de Bazant a été remplacée par une sorte de serre-joint massif comportant deux vis (fig. III.4)

Malgré tous les essais, la fabrication est restée très ardue. Le taux de réussite est de 1 sur 3. Nous disposions de 3 moules identiques, ce qui nous permettait d'obtenir les échantillons aux dates voulues.

Le mélange eau et ciment est effectué sous vide (~20 mbar) afin d'éviter autant que possible la formation de bulles d'air.

Le processus suivant a été utilisé :

- Le mélange d'eau et de ciment est agité pendant 15 min sous vide à l'aide d'un mélangeur Turbula T2C à mouvement tridimensionnel.
- La pâte est mise en place dans le moule à la pression atmosphérique.
- Le moule est ensuite conservé pendant 24 h, enveloppé dans un linge humide, à 20°C.

Il est important de démouler avant 24 h car le retrait de dessiccation, passé ce laps de temps, cause des fissures qui sont à l'origine de la destruction de l'échantillon.

Le démoulage est très délicat et il nécessite beaucoup de doigté. Mais la marche à suivre est pratiquement identique à celle pratiquée par Bazant [73].

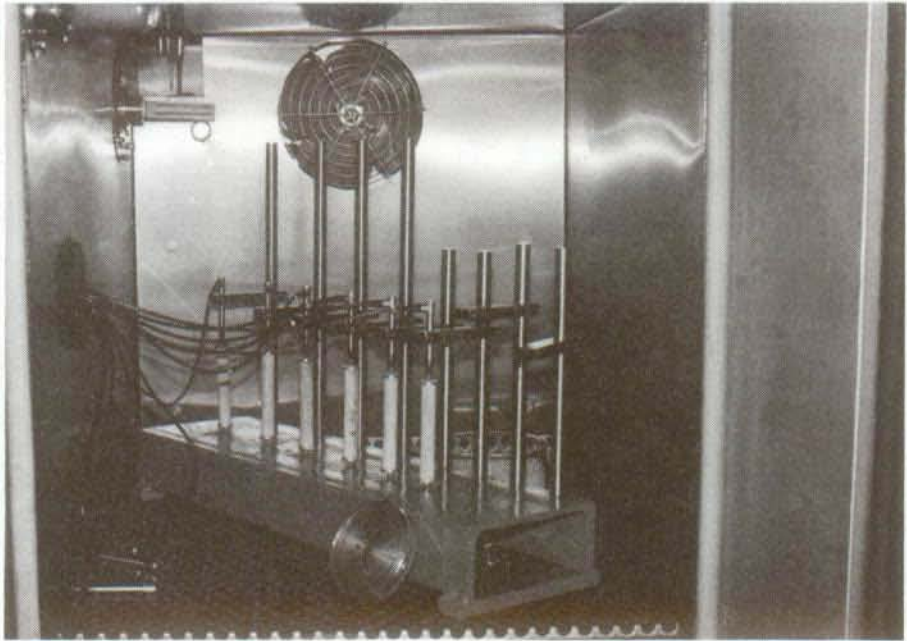


Fig. III.6 : Dispositif de mesure du retrait pour les échantillons tubulaires

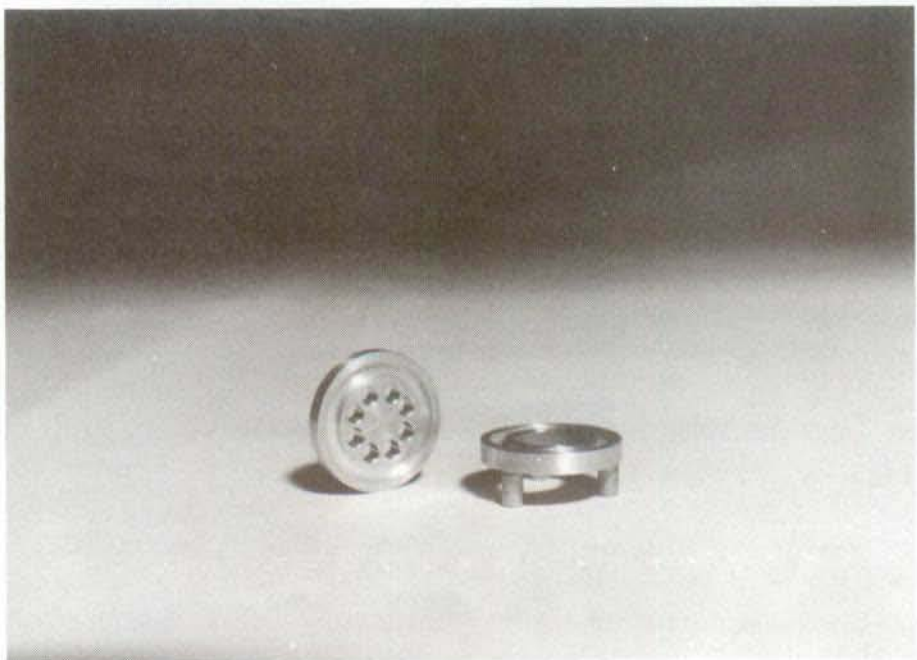


Fig. III.7 : Support des échantillons tubulaires

Les éprouvettes sont ensuite conservées dans de l'eau de chaux pendant 7 ou 28 jours pour éviter la carbonatation.

Une enceinte climatique (Brabender) permet une régulation de la température ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) et de l'humidité ($\pm 2\%$). La plage de son utilisation est indiquée sur la figure III.5

Les échantillons sont disposés sur un support lourd, placé à l'intérieur de l'enceinte (fig. III.6). Afin que l'air puisse circuler à l'intérieur des éprouvettes, celles-ci sont surélevées par un support percé en son centre (fig. III.7) et le capteur repose sur une rondelle percée d'une série de trous. Un bac de Natrum kalk permet d'adsorber le CO_2 afin d'éviter la carbonatation.

Les mesures de retrait sont effectuées grâce à des capteurs inductifs. Ils sont reliés à un acquiiseur de données (Hewlett Packard) ce qui permet d'enregistrer les déformations à des intervalles relativement courts de 5 à 10 minutes.

La température choisie est gardée constante pendant toutes les mesures. On fait varier l'humidité relative de 100 à 0% et de 0 à 100% avec des pas de 5%. Le choix de ce pas nous a été dicté par Bazant [72]. En effet, il a calculé que pour un pas plus grand que 3%, des fissures longitudinales apparaîtraient (fig. III.8). Ce phénomène a été observé lors des essais préliminaires effectués à 12°C . Le pas était de 10% et nous avons observé des fissures longitudinales sur la plupart des échantillons (fig. III.9) correspondant exactement aux observations de Bazant. L'équilibre avec une certaine humidité relative est atteint après environ 4 jours pour des températures supérieures à 0°C et environ 1 semaine pour des températures inférieures à 0°C . Ce laps de temps de 4 jours est confirmé également par les expériences de Sabri-Ilston [74].

Les mesures ont été effectuées à -5°C , 5°C . D'autres températures pourraient être envisagées.

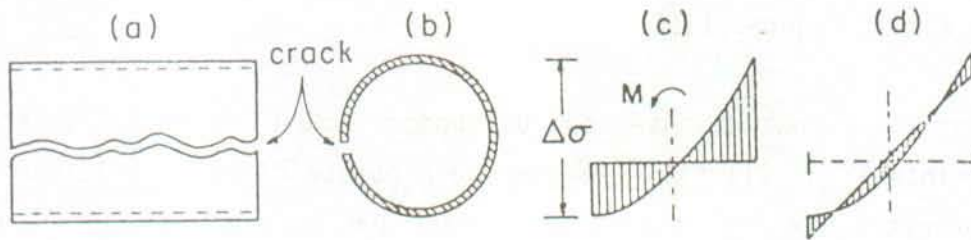


Fig. III.8 : Fissuration longitudinale sur des échantillons tubulaires due au séchage trop rapide (selon Bazant [72])

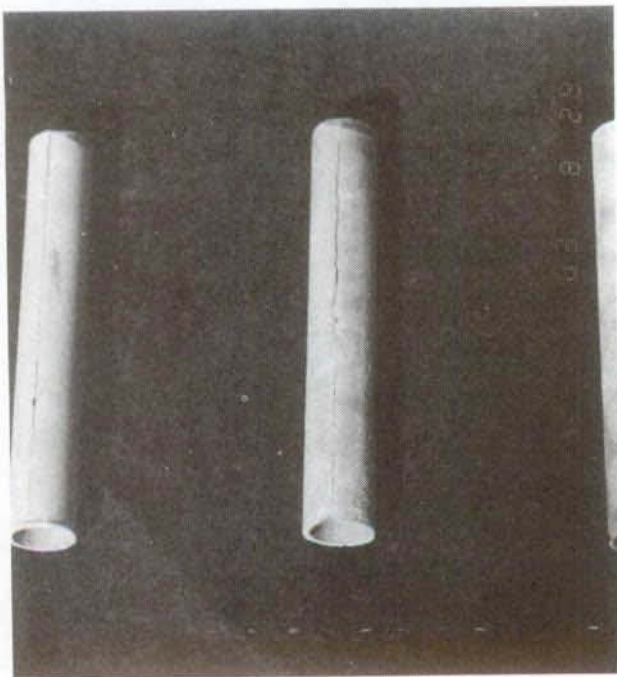


Fig. III.9 : Echantillons fissurés comme prévu par Bazant

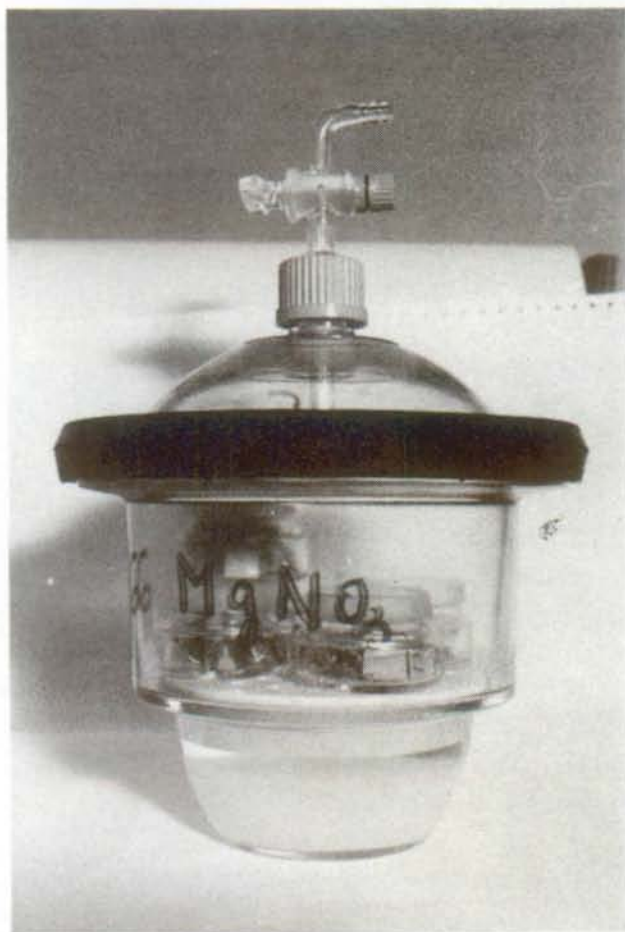


Fig. III.10.A : Système de mesure des isothermes d'adsorption
Dessicateur contenant la solution saline et les
échantillons

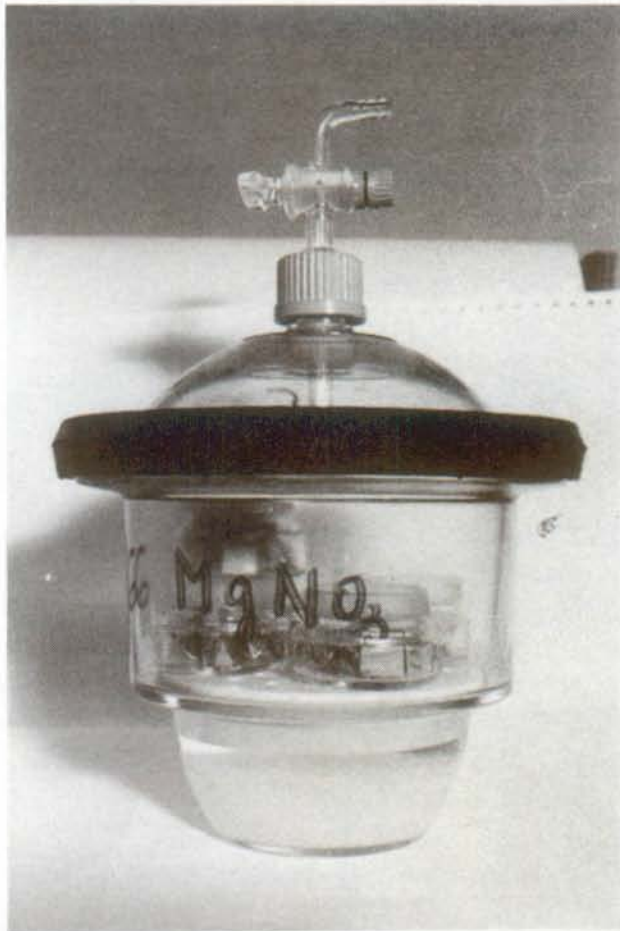


Fig. III.10.A : Système de mesure des isothermes d'adsorption
Dessicateur contenant la solution saline et les
échantillons

III.3. ISOTHERME D'ABSORPTION

On place les échantillons dans un dessiccateur. L'humidité relative est contrôlée par des solutions salines saturées ad hoc (tab. III.1). On baisse la pression jusqu'à la pression de bouillonnement de la solution. Ceci permet d'accélérer le processus et d'obtenir une humidité relative stable.

Régulièrement, les échantillons placés dans des petites boîtes fermées (fig. III.10) sont pesés sur une balance Mettler (précision ± 1 mg). L'équilibre est atteint quand la variation du poids de l'échantillon n'excède pas la précision de la balance. A ce moment on peut changer d'humidité. De cette façon, on obtient la courbe de désorption et d'adsorption.

Généralement, les échantillons sont séchés à 105°C pendant 24 h avant qu'ils soient placés dans les dessiccateurs avec du P_2O_5 pour les refroidir à 20°C . Ensuite les mesures commencent.

En ce qui concerne des échantillons du type des tuyaux (voir § III.2.2.3) en pâte de ciment durcie, l'équilibre pour une humidité relative est atteint après environ 7 à 10 jours. Les échantillons utilisés sont ceux avec lesquels nous avons tout d'abord mesuré le retrait à 5°C . Les échantillons n'avaient à ce moment plus une forme tubulaire afin que l'on puisse les placer dans les boîtes ad hoc.

Un cycle complet a été effectué de 100% à 0% et de 0% à 100% avec un pas dicté par les solutions salines à disposition (environ 10%).

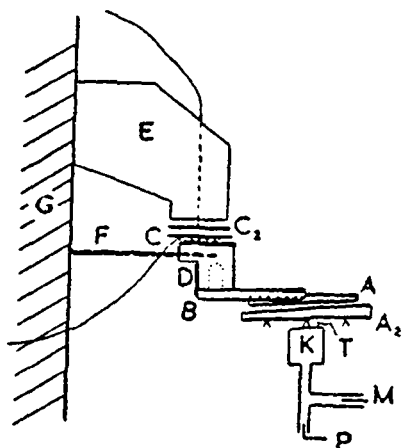


Fig. III.11 : Dispositif de mesure
de Overbeek et Sparnaay [75]

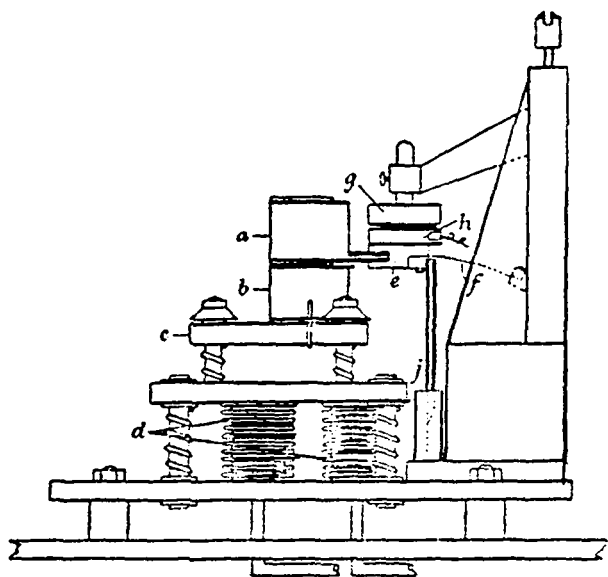


Fig. III.12 : Dispositif de mesure
de Kitchener et Prosser [76]

III.4. MESURE DES FORCES D'INTERACTION ENTRE DEUX SURFACES

III.4.1. Survol de la littérature

III.4.1.1. 1954 Overbeek, Sparnaay [75]

La figure III.11 schématise le montage. Les deux surfaces à étudier sont A et A₂. La surface A₂ est positionnée dans les trois directions par des vis micrométriques pour un premier ajustement grossier. Pour un réglage plus fin, on a recours à une membrane qui est déplacée par une variation de pression dans une boîte K. Une variation de 1 atmosphère ($\approx 10^3$ Torr) permet un déplacement de 4 μm .

La deuxième particule A est reliée de manière rigide à une capacité C. Par conséquent, tout mouvement de A peut être détecté par une variation de la capacité C. (Le plateau C₂ de la capacité est fixe car bloqué par la masse E).

Un système hétérodyne comprenant deux circuits oscillants permet de mesurer une variation de la capacité de $5 \cdot 10^{-4}$ pF ce qui équivaut à un déplacement de A de 10 Å.

Pour éviter que les impuretés de l'air faussent les résultats, tout le système se trouve à une pression de 10^{-5} mbar. La force attractive de Van der Waals peut être calculée alors en connaissant la flèche de la lame F ainsi que son module d'élasticité. Ce système ne permet pas, à cause de sa capacité, d'envisager des mesures avec une couche adsorbée sur les surfaces à étudier.

III.4.1.2. 1957 Kitchener, Prosser [76]

La figure III.12 illustre schématiquement le montage. On remarque alors qu'il ne diffère pas de façon essentielle du précédent (§ III.4.1.1.). Pour éviter d'avoir trop de vibrations parasites, on a attaché la partie mobile h à une barre J.

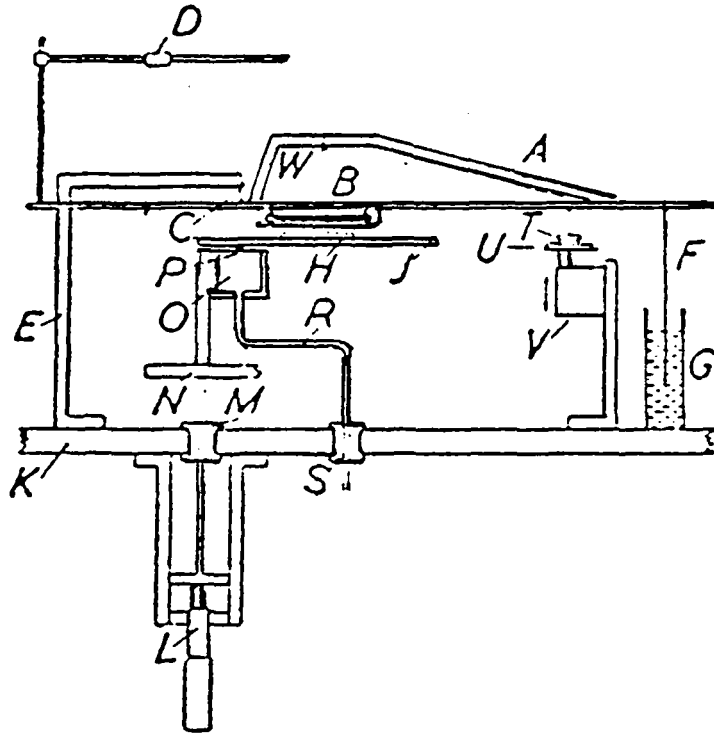


Fig. III.13 : Dispositif de mesure de Black, Jongh, Overbeek et Sparnaay [77]

La deuxième différence consiste en la méthode de mesure pour les variations de capacité.

III.4.1.3. 1960 Black, Jongh, Overbeek, Sparnaay [77]

Ils reprennent et améliorent le dispositif utilisé par Overbeck et Sparnaay. Notamment, ils accroissent la sensibilité et la stabilité du système.

La partie principale de l'appareil, décrite schématiquement dans la figure III.13, consiste en un levier de balance qui supporte la surface supérieure B et le cavalier W. Pour éviter au maximum les frottements, il est suspendu par deux feuillets de ressort C. Grâce au poids D pouvant se mouvoir verticalement et horizontalement, on peut équilibrer correctement la balance. F est une barre de 1 mm de diamètre plongeant dans un cylindre G rempli d'huile silicone très visqueuse pour amortir les vibrations parasites.

La deuxième surface H est collée sur un disque J, celui-ci pouvant se mouvoir dans les trois directions par trois systèmes dont l'un est dessiné sur la figure III.13

Ce système de réglage est décomposé en deux parties : un micromètre et un système à variation de pression sur une membrane. Le micromètre règle la position du disque J à $2 \cdot 10^{-4}$ cm. Par le deuxième système, on obtient le réglage fin : une variation de 0.1 mbar permet un mouvement de 80 Å.

Quand les surfaces B et H sont suffisamment proches, les forces de Van der Waals provoquent un mouvement de B, d'où l'on obtient une variation de la capacité T-U. (On peut positionner la plaque U de façon identique au disque J).

Le système de mesure de la capacité consiste en un pont capacitif, mis au point par Philips, qui permet de mesurer une variation de $6 \cdot 10^{-5}$ pF. On a alors ajusté la capacité pour qu'une variation de la force de 10^{-9} N corresponde à une variation de la capacité de 10^{-4} pF.

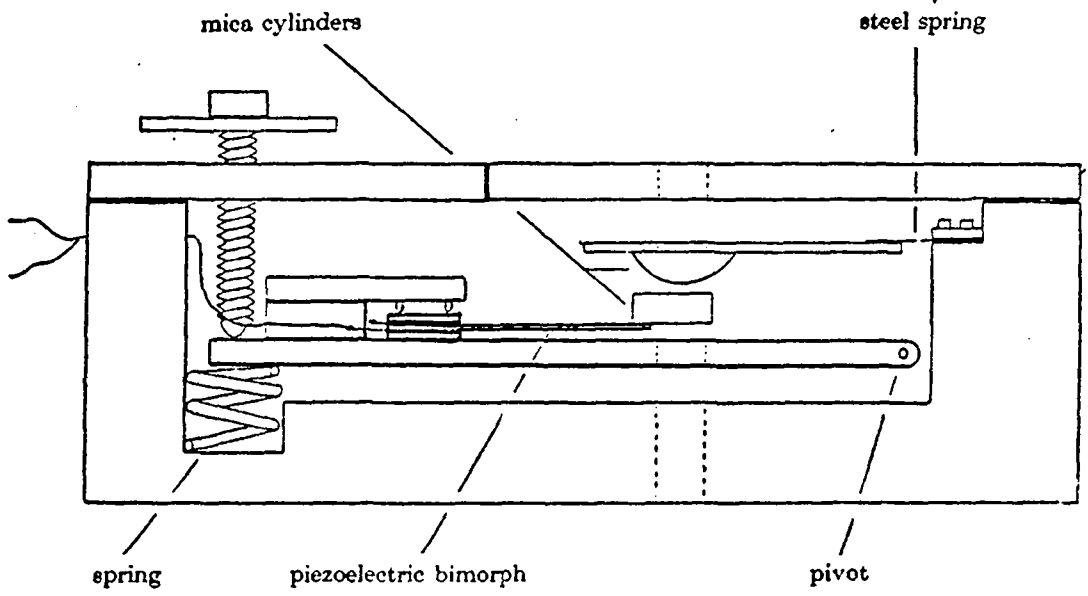


Fig. III.14 : Dispositif de mesure de Tabor et Winterton [78]

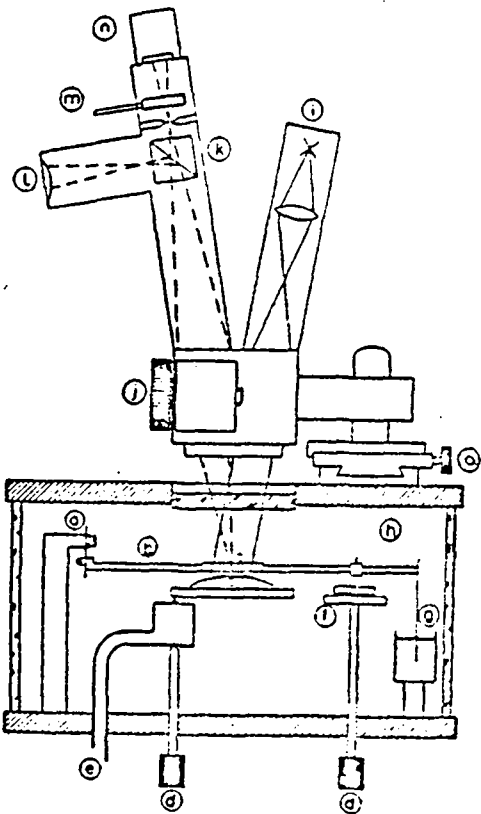


Fig. III.15 : Dispositif de mesure de Rouweler et Overbeek [79]

Pour éviter les vibrations parasites, ils ont d'une part isolé les appareils du sol par une dalle et des coussins en caoutchouc. Par ailleurs, vu la pression dans l'enceinte ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr (Mbar)), le levier de la balance était trop sensible aux vibrations, la barre F intervient donc à ce niveau.

III.4.1.4. 1968-1969 Tabor, Winterton [78]

Ils furent les premiers à utiliser la méthode dite du saut (Jump Method).

Deux surfaces de mica, obtenues par clivage, ont été collées sur deux demi-cylindres dont les surfaces arrières avaient été argentées. La distance entre les deux surfaces est donc mesurée par interférométrie (multiple beam interferometry) avec une précision de ± 0.3 nm.

Le positionnement de la surface inférieure (fig. III.14) est assuré par une vis micrométrique. Les réglages plus fins sont effectués grâce à un système piézo-électrique. La surface supérieure est fixée à une lame flexible.

Quand les surfaces sont suffisamment proches, on observe un saut de la surface supérieure qui met celles-ci en contact. Pour éviter les vibrations, tout le système fut suspendu à des cordes flexibles.

Les mesures ont été effectuées à la pression atmosphérique, ce qui réduisait les vibrations entre les surfaces. Mais, à cause de la pression, des taux d'humidité variant de 50 à 80 % furent observés d'où des couches adsorbées sur les surfaces. Il fallait donc en tenir compte dans le calcul des forces de Van der Waals.

III.4.1.5. 1970 Rouweler, Overbeek [79]

Ce système (fig. III.15) ne présente pas d'innovations considérables. Pour le positionnement des surfaces, ils ont appliqué le même système que

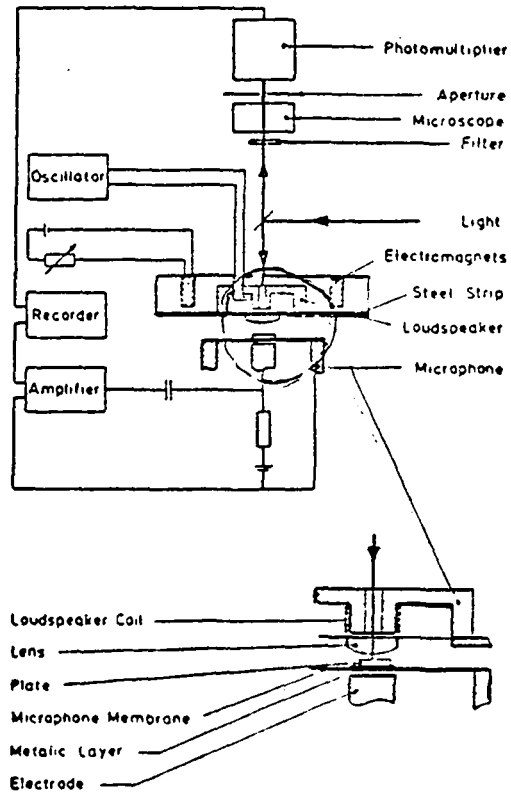


Fig. III.16 : Dispositif de mesure de Hunklinger, Geisselmann et Arnold [80]

Black et al. [70]. La seule amélioration réside dans le fait qu'ils ont utilisé un microscope pour mieux voir les franges d'interférence de Newton, ainsi qu'un photomultiplicateur qui leur a permis de mesurer des forces de l'ordre $0.5 \cdot 10^{-8}$ N.

Ce système fut utilisé également par Van Silfhout pour ses mesures.

III.4.1.6. 1971 Hunklinger, Geisselmann, Arnold [80]

Ils ont utilisé une méthode dynamique contrairement aux précédentes. La figure III.16 illustre le système.

Les deux surfaces à étudier sont un plan (surface = 2 mm^2 , épaisseur 0.1 mm) et une lentille plano-convexe (rayon = 250 mm).

Le plan est collé à une membrane de microphone tandis que la lentille l'est à un haut-parleur. Quand on fait osciller la lentille à une faible distance du plan, une force de Van der Waals est périodiquement appliquée au plan. Celle-ci cause donc des oscillations à la membrane du microphone. Ce signal, sous forme de voltage, est amplifié et enregistré. La distance entre les deux surfaces est mesurée par interférométrie.

Le microphone travaille à sa fréquence de résonance pour réduire le bruit et augmenter la sensibilité ($20 \text{ V} / 10^{-5} \text{ N}$). On peut mesurer $1.5 \mu\text{V}$ donc 10^{-12} N).

Toutes les mesures sont effectuées sous un vide 10^{-4} Torr pour éviter les bruits (sons extérieurs). Les deux surfaces sont positionnées d'abord grossièrement par un micromètre et ensuite plus finement par un système électromagnétique (vitesses de déplacement 50 Å/sec).

Le système de mesure de la distance par interférométrie est semblable à celui de Rouweler et Overbeck.

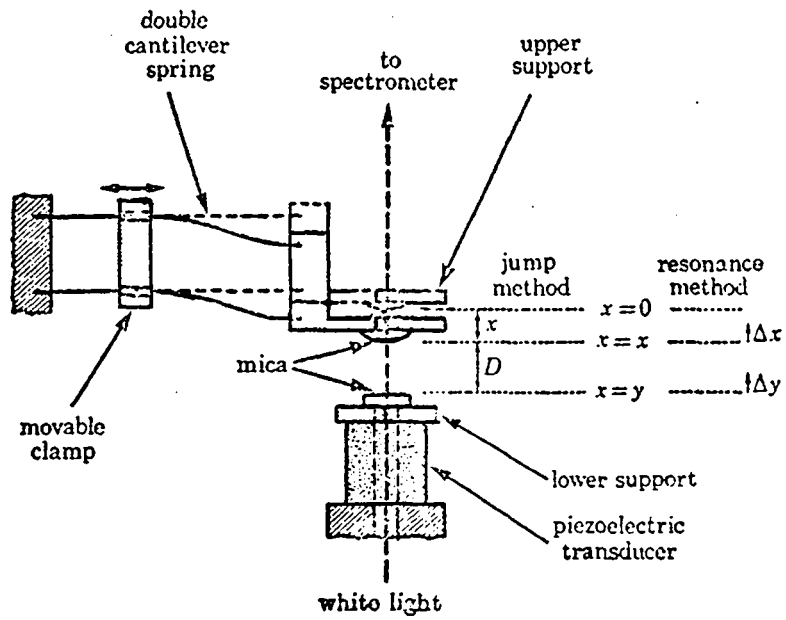


Fig. III.17 : Dispositif de mesure de Israelachvili et Tabor [81]

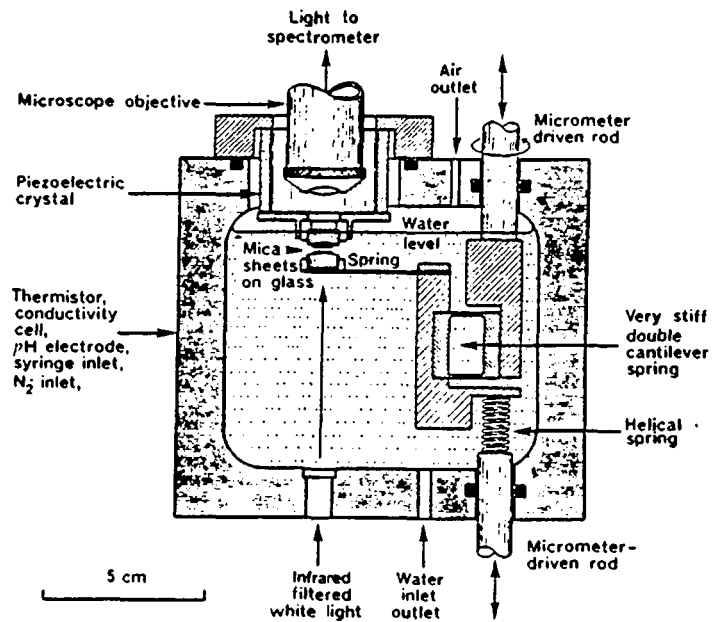


Fig. III.18 : Dispositif de mesure de Israelachvili et Adams [34]

III.4.1.7. 1972 Israelachvili, Tabor [81]

On revient à l'expérience de Winterton et Tabor (§ III.4.1.4). Mais elle a été améliorée. La figure III.17 le montre clairement.

Les mesures sont effectuées par deux méthodes, l'appareil étant modifié selon les exigences.

La première méthode est celle du saut déjà utilisée par Winterton et Tabor. L'amélioration consiste dans le système de fixation de la particule supérieure. Les mesures sont toujours faites à la pression atmosphérique.

La deuxième méthode est celle de résonance. Elle est appliquée surtout pour les petites distances. Dans ce cas, la surface supérieure était fixée par une lame piezo-électrique qui servait donc aussi de jauge de contrainte.

Sous l'effet de vibration, la surface supérieure vibrera à une fréquence f_{∞} dépendant de la lame et de son inertie. Si on approche la surface inférieure, sa fréquence de résonance dépendra des forces Van der Waals induites. Pour effectuer ces mesures, il est nécessaire, afin d'augmenter la sensibilité (on avait 1 mV/nm), d'avoir une pression de 10^{-5} Torr.

En 1978, avec la collaboration de Adams [34], ils modifièrent leur installation afin de mesurer les forces d'interaction en présence de différents électrolytes et même de l'eau distillée. Ils purent ainsi en déduire la force de répulsion double-couche en présence de différents électrolytes. La figure III.18 illustre schématiquement le dispositif de mesure.

III.4.1.8. 1973 Splittgerber, Wittmann [82,83]

Dans ce cas, on a essayé de voir quelle était l'influence de la couche adsorbée. Celle-ci variait grâce au contrôle de l'humidité relative de l'atmosphère environnante.

Les deux surfaces étaient formées d'un bloc de quartz et d'une fine lame de quartz également placée comme l'indique la figure III.19.

Par interférométrie, on mesurait la déflexion de la lame de quartz due aux forces Van der Waals ainsi que la pression disjonctive due à la présence d'une couche adsorbée.

III.4.1.9. Conclusion

Cette liste d'expériences, certainement non exhaustive, permet de se rendre compte des difficultés à résoudre. Dans notre optique, deux phénomènes capitaux sont source de complications. La première est que nous voulons mesurer des séparations de 10 Å et ceci avec un système automatique. La deuxième est que nous voulons tenir compte de l'influence d'une couche d'eau adsorbée. Par conséquent, la présence d'un taux d'humidité relative dans notre enceinte limite le système de mesure, par exemple une capacité serait inutilisable dans une telle atmosphère. De plus, on devrait pouvoir, de façon simple, changer d'échantillon, de matériau. Par ailleurs, on doit pouvoir contrôler l'humidité relative.

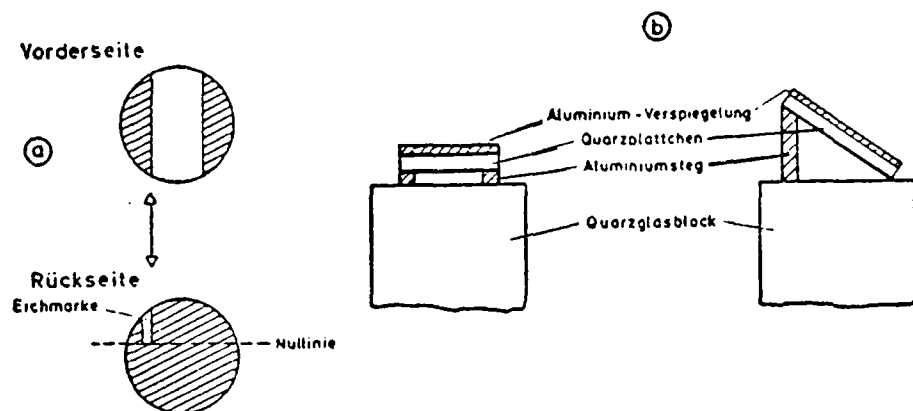


Fig. III.19 : Dispositif de mesure de Splittgerber et Wittmann [82]

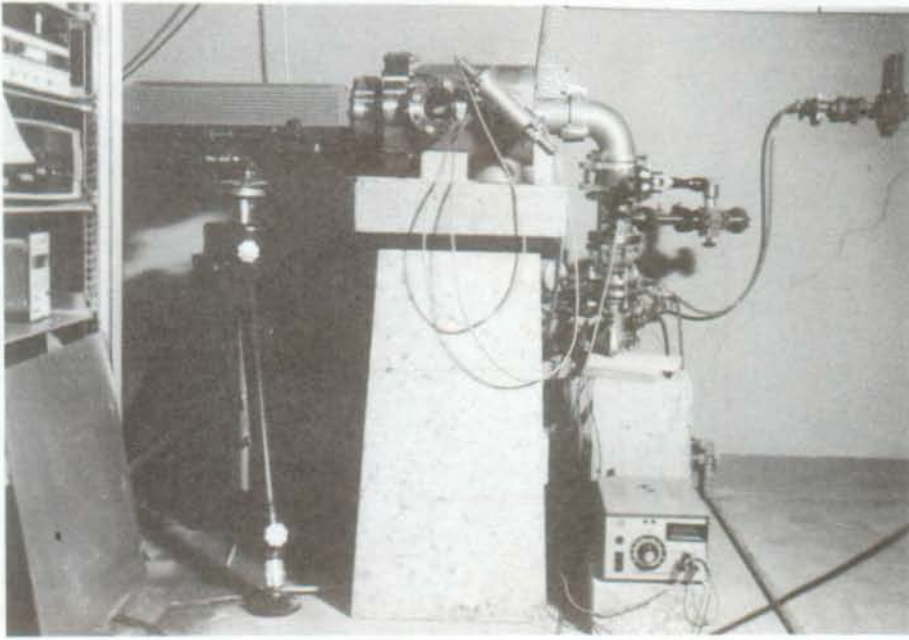


Fig III.20 : Système expérimental mis au point dans notre laboratoire
A) Enceinte à vide et laser
B) Appareillage électronique

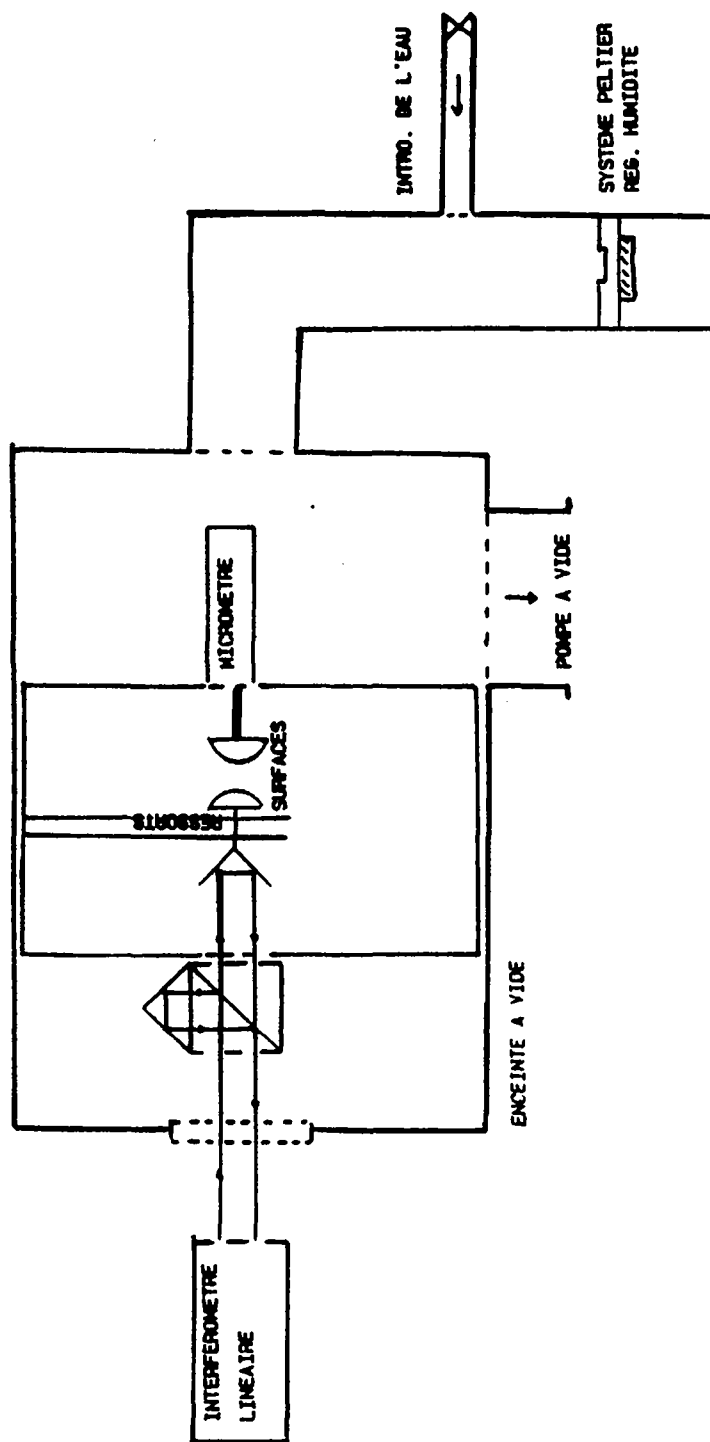


Fig. III.21 : Schéma du dispositif développé dans notre laboratoire

III.4.2. Système expérimental développé dans notre laboratoire

III.4.2.1. Introduction

Le but de l'installation que nous avons mise au point est de mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces en présence d'une humidité relative variable.

Les caractéristiques nécessaires sont également :

- la possibilité de changer le type et la forme des deux surfaces
- la distance entre les deux surfaces doit pouvoir être mesurée jusqu'à 10 Å, et la mesure ne doit pas entraver le déplacement des surfaces
- la présence de l'humidité relative ne doit pas perturber la mesure des forces d'interaction
- l'humidité relative doit être réglée de façon précise et réversible
- la "propreté" des surfaces doit pouvoir être améliorée à volonté

Afin de remplir au mieux toutes ces conditions, nous avons choisi la solution suivante :

- les échantillons se trouvent sous vide (environ 10^{-6} mbar)
(§ III.4.2.2)
- les mesures des distances entre les deux surfaces sont effectuées à l'aide d'un système optique (§ III.4.2.3)
- l'humidité relative est obtenue grâce à l'équilibre entre l'eau introduite dans le système et une surface refroidie convenablement (§ III.4.2.4).

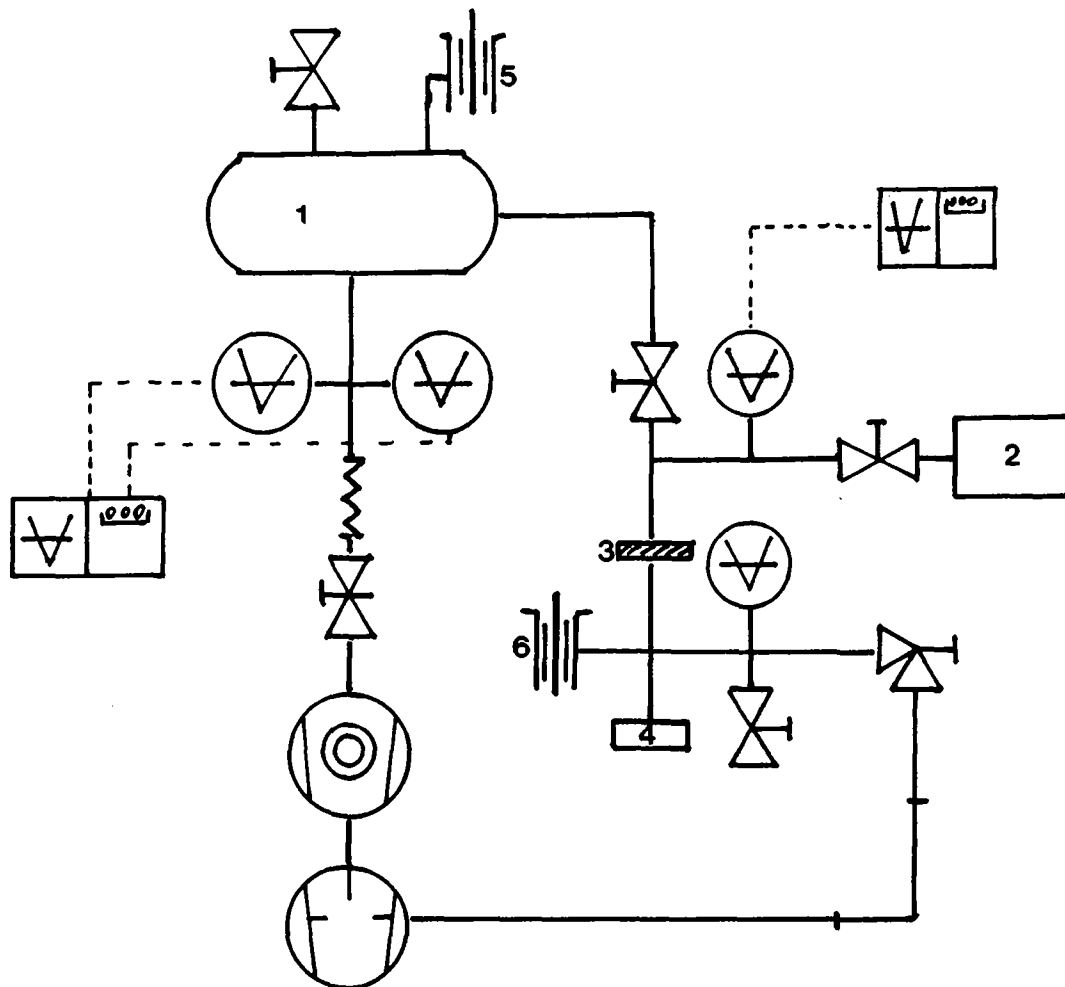


Fig. III.22 : Schéma de l'installation à vide

1. Enceinte à vide principale (contient les échantillons)
2. Enceinte à vide pour l'introduction de l'eau
3. Surface froide (par le Peltier)
4. Système Peltier
5. Raccordement électrique pour le micromètre piézo-électrique
6. Alimentation pour le système Peltier

Pour plus de clarté, les figures III.20 et 21 montrent la vue d'ensemble du montage.

III.4.2.2. Enceinte à vide

Le vide est effectué grâce à un système de pompage composé d'une pompe à palette et d'une pompe turbo-moléculaire. Le choix de cette dernière a été dicté par la nécessité de pouvoir évacuer de la vapeur d'eau et de garantir une atmosphère exempte de vapeur d'huile.

Après deux jours de pompage, nous pouvons obtenir une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le temps de pompage est dû au dégazage des soudures et au séchage du système.

Toutes les pièces et raccords nécessaires ont été acquis en priorité chez Balzers-Hochvakuum, seules les pièces hors série ont été dessinées et fabriquées dans notre Laboratoire. La figure III.22 illustre clairement le système de vide.

L'enceinte 1 (fig. III.22) contient les deux surfaces, les réflecteurs nécessaires à la mesure du déplacement (§ III.4.2.4.), ainsi que le micromètre piézo-électrique permettant le positionnement d'une des surfaces (§ III.4.2.4.). On mesure la pression dans cette enceinte par une jauge Pirani pour le vide primaire et une jauge à cathode pour le vide secondaire. Un affichage digital permet le contrôle.

La pression dans l'enceinte 4, où se trouve le système Peltier, est contrôlée aussi par une jauge Pirani. Par contre, la pression de vapeur d'eau introduite est contrôlée par une jauge à membrane piézo-électrique. En effet, cette jauge n'est pas sensible au type de gaz utilisé.

Diverses vannes permettent d'isoler l'enceinte de mesure 1 des pompes pendant l'expérience.

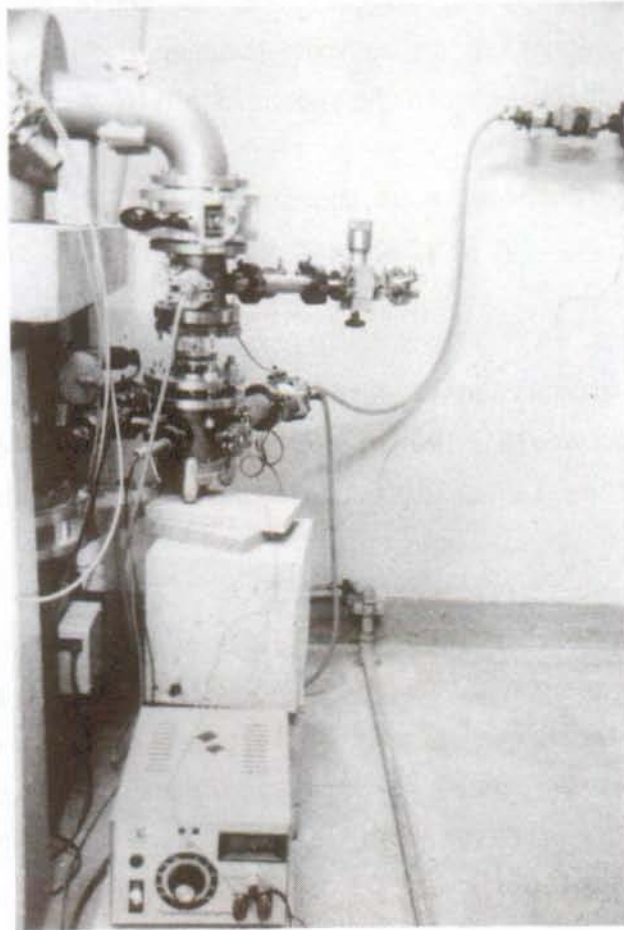


Fig. III.23 : Système Peltier

III.4.2.3. Contrôle de l'humidité relative

Par définition, l'humidité relative, HR, est :

$$HR = \frac{\text{pression vapeur d'eau}}{\text{pression saturante}}$$

Les deux pressions étant mesurées à la même température. Il faut donc faire varier la pression de la vapeur d'eau.

Par ailleurs, nous savons que la pression de la vapeur d'eau en équilibre avec une surface à une température T correspond à la pression saturante à cette température T. Par conséquent, en faisant varier la température d'une surface mise en contact avec de la vapeur d'eau, nous pourrions faire varier la pression de vapeur d'eau.

Etant donné que notre expérience se déroule entre 18⁰C et 25⁰C (température ambiante), nous avons besoin de contrôler la température de la surface de -40⁰C à 25⁰C.

Les premiers essais furent réalisés à l'aide d'un système cryogénique. Il permet une régulation entre -300⁰C et 20⁰C. Après plusieurs essais, il s'est avéré que :

- Son système de refroidissement par détente adiabatique de l'hélium était la cause de nombreuses vibrations non désirées.
- La régulation de la température entre -10⁰C et 25⁰C était très difficile, voire impossible. En raison des impératifs d'utilisation de la tête cryogénique, la régulation à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ était presque irréalisable. Nous avons donc remplacé tout ce système par un système Peltier à cascade, fourni par Deltron Electronic.

Le système Peltier se trouve dans une enceinte à vide différente de celle où se trouvent les échantillons. En effet, autour du Peltier l'atmosphère doit être exempte de vapeur d'eau sinon la charge du Peltier est trop importante. Le contact entre les deux enceintes est seulement thermique. Dans ce but, la surface à refroidir doit être parfaitement plane et en bon contact thermique avec le Peltier. L'enceinte 2 (fig. III.23) est reliée à la pompe à palettes ce qui permet d'obtenir un vide de 10^{-3} mbar.

Notre système a d'autre part les caractéristiques et exigences suivantes :

- Le Peltier doit être refroidi par circulation d'eau. La température de l'eau est de 10°C en hiver et 15°C en été.
- Nous obtenons donc une régulation de la surface utile entre -37°C et 30°C . L'erreur entre la température de consigne et la température obtenue est $\pm 2^{\circ}\text{C}$.
- La régulation de la température pour atteindre une valeur de consigne donnée se fait de façon automatique.
- L'erreur commise sur la température est de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

La figure III.23 illustre ce système de régulation.

L'eau à introduire est placée dans l'enceinte 2 (fig. III.22). Lorsque la température de la surface froide est au plus bas ($\approx -37^{\circ}\text{C}$), on ouvre la vanne mettant en communication l'enceinte 2 avec ladite surface. L'eau pénètre dans le système et se solidifie sur la surface froide. Ensuite, par le réglage du système Peltier, on établit l'humidité désirée.

III.4.2.4. Système optique de mesures

Rappelons que le but est de mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces en présence d'une certaine humidité relative.

On place les deux surfaces à étudier l'une en face de l'autre. Elles se touchent au début de l'expérience. L'une d'elles est fixée de manière

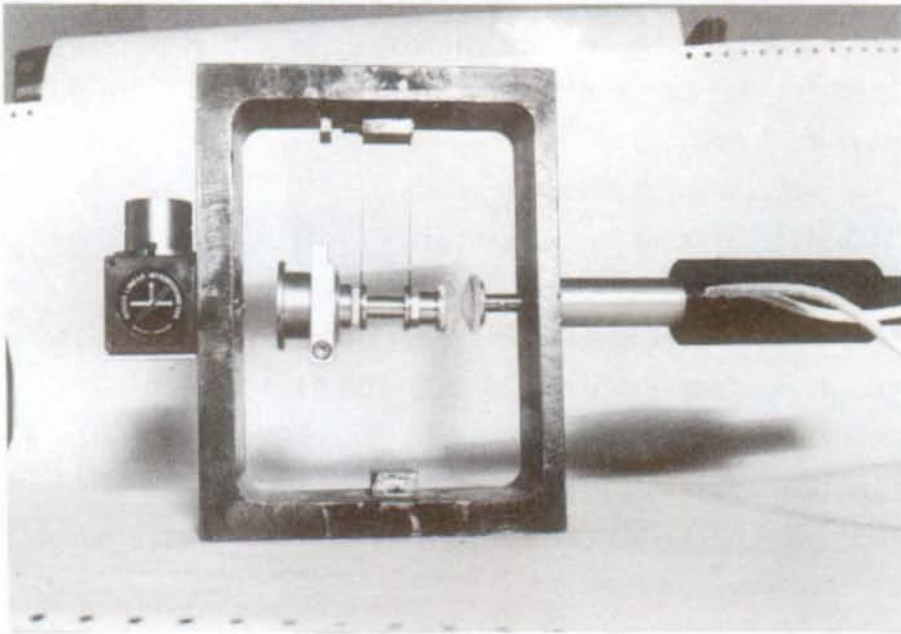


Fig. III.24 : Système de suspension

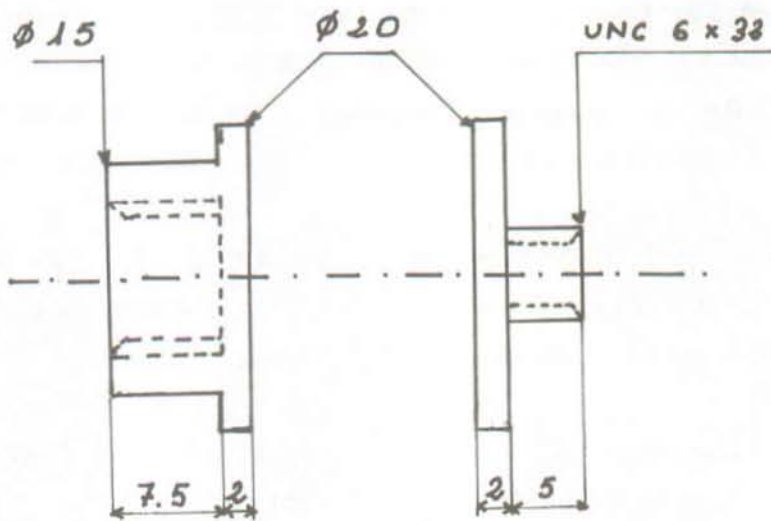


Fig. III.25 : Support pour échantillons

rigide, l'autre de manière à lui permettre des mouvements dans une seule direction. La surface mobile est solidaire avec une lame flexible dont on connaît les caractéristiques mécaniques et élastiques. Il est simple alors de déduire la force d'interaction si on mesure soigneusement la flèche de ladite lame.

Nous avons choisi la solution suivante:

- Le corps fixe est positionné grâce à un micromètre piézo-électrique. La résolution du système est de ± 20 nm (± 200 Å).
- La lame flexible qui supporte le corps mobile doit avoir les caractéristiques suivantes :
 - Elle doit être flexible, pour ne pas entraver les mouvements de la surface étudiée.
 - Les mouvements doivent être possible seulement dans une direction perpendiculaire à la surface étudiée.
 - Elle doit être assez rigide pour supporter le poids du trièdre optique (voir plus loin) et de l'échantillon.

Dans ce but, nous avons utilisé les solutions suivantes :

- Une lame en Cupra-Beryllium (type Berylco 25, fournie par Glucydur SA, Soleure). Ce matériau a en effet un assez grand module d'élasticité et il est stable par rapport à la vapeur d'eau. Il peut être laminé afin d'obtenir l'épaisseur désirée.
- Pour éviter tout mouvement dans les directions non voulues, nous utilisons un système double (fig. III.24). D'autre part, ce dispositif permet de suspendre convenablement le système optique.

Les deux surfaces sont collées à leur support à l'aide d'une colle à deux composants, Varian (produite spécialement pour la technique du vide). Cette solution permet une grande souplesse dans le choix du matériau et de la forme de l'échantillon. En effet, on peut aisément changer d'échantillon en fabriquant deux petites pièces en aluminium chromé (fig. III.25).

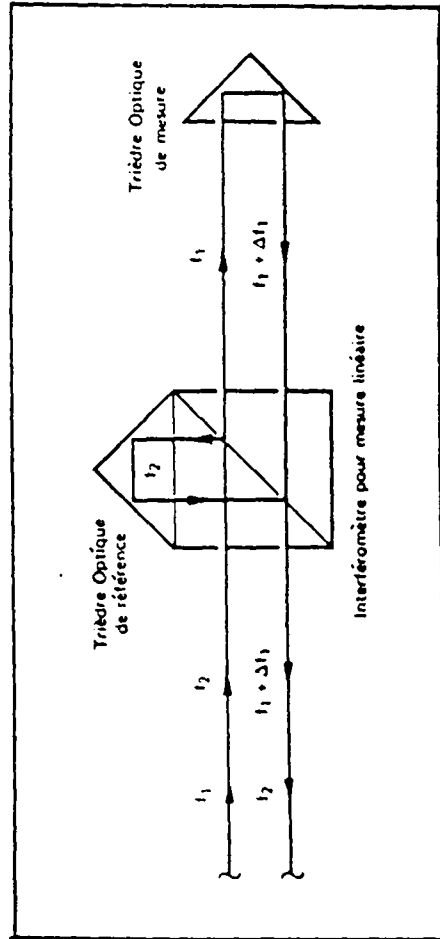
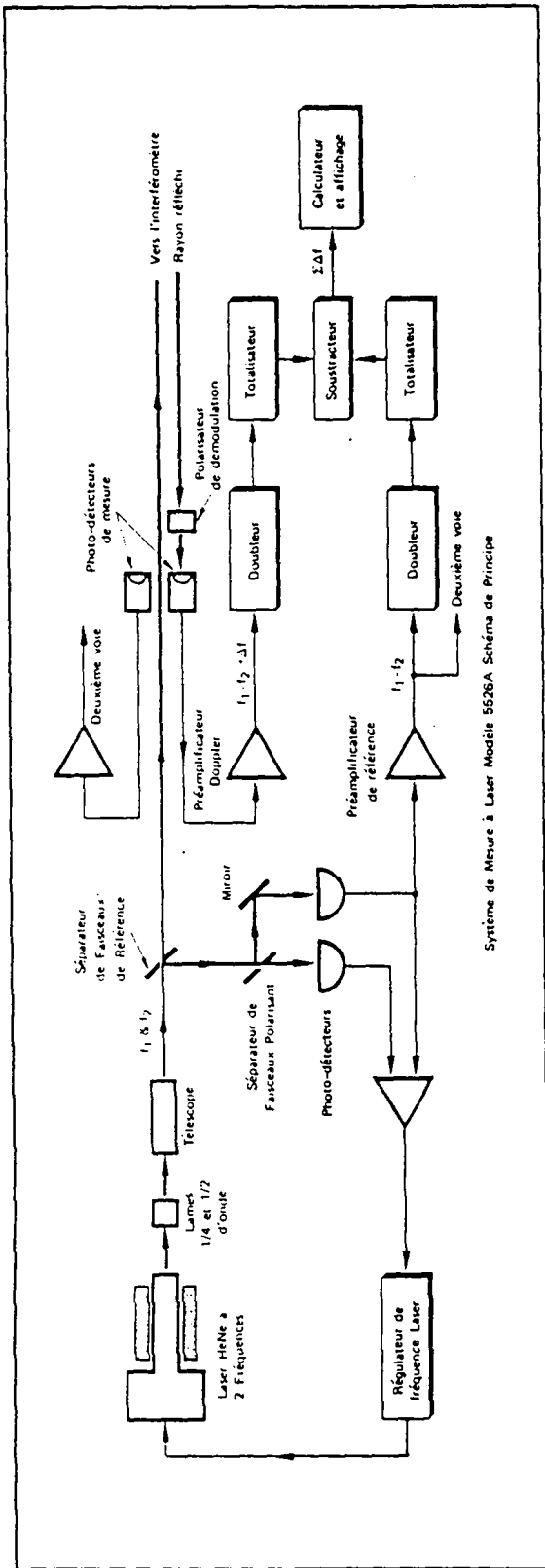


Fig. III.26 : Principe de fonctionnement de l'interféromètre linéaire
 A) Système optique
 B) Système électronique

Pour mesurer la flèche de notre lame flexible, nous avons choisi un système basé sur l'interférométrie linéaire (fig. III.26). Son principe très simple est le suivant :

La source lumineuse est un laser hélium-néon qui, par l'effet Zeeman, émet un faisceau composé de deux rayons de fréquence f_1 et f_2 polarisés à 90^0 . Un détecteur du rayon réfléchi sur le trièdre A (fig. III.26 A) mesure la différence de fréquence due à l'effet Doppler causé par déplacement dudit trièdre. L'intégration électronique permet d'afficher le déplacement ou la vitesse du déplacement, respectivement en mm et en mm/s.

L'alignement optique du système est le seul point délicat. Le système, tel que nous l'utilisons, muni d'un extenseur de résolution, a une résolution de 10 Å. Cette résolution pourrait être améliorée à 1 Å à l'aide d'un deuxième extenseur de résolution. Mais ceci est difficilement concevable pratiquement.

Le calcul de la force résulte d'un calcul simple.

Selon la figure III.27 et la théorie de la résistance des matériaux [84] on a :

$$F = \delta \frac{6 E I}{\lambda^3}$$

avec λ = longueur de la lame [m]

F = force résultante [N]

E = module d'élasticité du matériau [N/m²]

I = moment d'inertie. Dans notre cas $I = be^3/12$ [m⁴]

δ = déplacement [m]

b = largeur de la lame [m]

e = épaisseur de la lame [m]

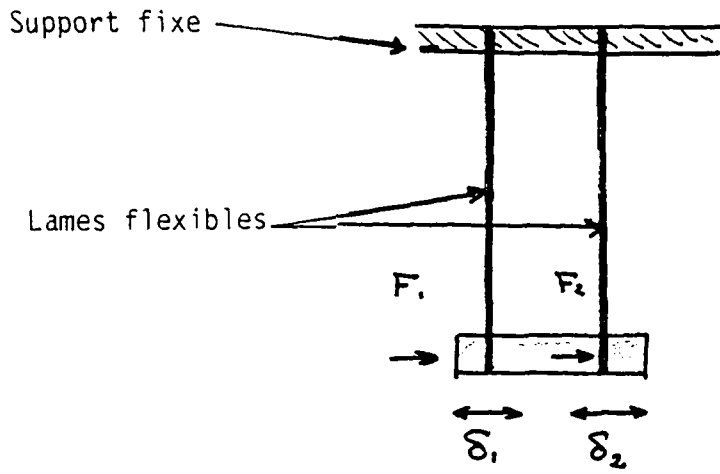


Fig. III.27 : Schéma pour le calcul de la force d'interaction

$$F_1 = F_2 \quad \text{et} \quad F = 2F_1$$

$$\delta_1 = \delta_2$$

Dans notre cas :

$$\begin{aligned} e &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \\ \lambda &= 7 \cdot 10^{-2} \text{ m} \\ b &= 3 \cdot 10^{-3} \text{ m} \\ E &= 127.5 \cdot 10^{+6} \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

Donc
$$F = \delta \frac{6Ebe^3}{12 \lambda^3} = 0.069 \delta$$

avec $\delta = \text{déplacement en [m]}$

III.5 CONCLUSIONS

Nous avons donc à disposition d'une part des échantillons macroscopiques pour mesurer le retrait hygrique et d'autre part un dispositif mis au point dans notre laboratoire pour mesurer les forces d'interactions entre deux surfaces.

De ces deux dispositifs nous devons tirer des conclusions pour mieux comprendre les mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

=====



IV.1. PRESENTATION DES RESULTATS

IV.1.1. Retrait de la pâte de ciment durcie

IV.1.1.1. Mesure sur les échantillons cylindriques

IV.1.1.1.1. En fonction du temps

La méthode de mesure est décrite dans le chapitre III.1.1. Les mesures du retrait en fonction du temps aux différentes humidités relatives sont traitées par ordinateur dans le but de contrôler que l'équilibre soit atteint. La fonction ci-dessous a été ajustée sur les points expérimentaux.

$$\varepsilon = \frac{a \cdot t}{b + t}$$

avec ε = retrait
 a = retrait final
 b = temps pour atteindre la moitié du retrait final

Sur la figure IV.1 est donné un exemple de ce traitement.

La dispersion des points est due essentiellement à de petites variations de l'humidité relative.

La mesure du retrait pour une humidité relative de 0 % (à l'aide du P_2O_5) est sujette à caution. En effet, ce sel est très sensible à toutes les variations d'humidité et se sature d'eau très rapidement. Le tableau IV.1 donne la valeur du paramètre "a", à savoir le retrait final, trouvé pour les différents échantillons aux diverses humidités relatives.

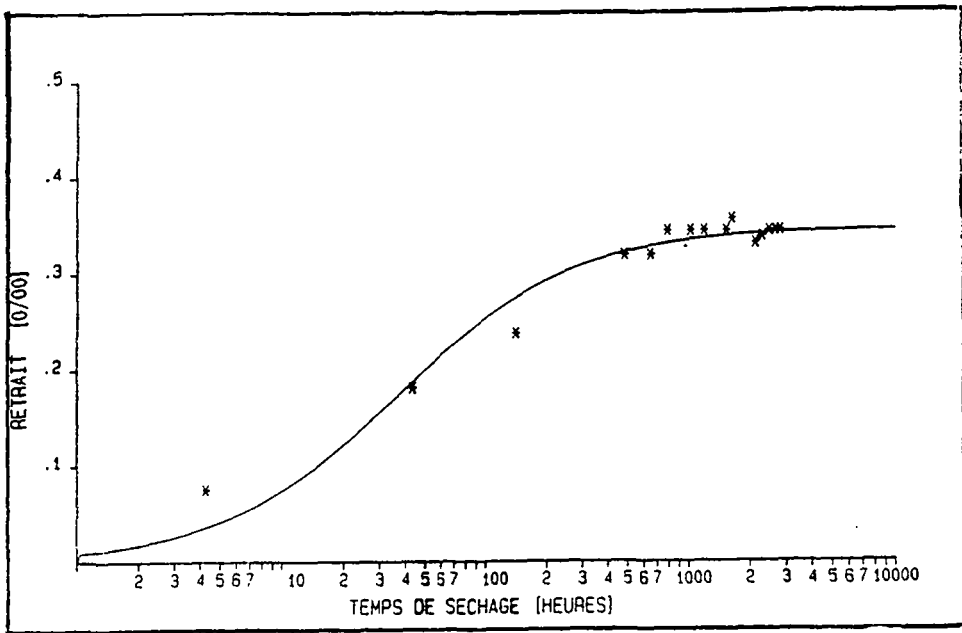


Fig. IV.1 : Exemple de traitement du retrait pour les échantillons cylindriques (Echantillon avec E/C=0.40, $\tau=28j$, HR=33 \rightarrow 22%)

HR initiale	HR finale	E/C = .25			E/C = .30		E/C = .40		E/C = .50	
		$\tau=$ 3J	$\tau=$ 7J	$\tau=$ 28J	$\tau=$ 7J	$\tau=$ 28J	$\tau=$ 28J	$\tau=$ 7J	$\tau=$ 7J	$\tau=$ 28J
100	93		.204	.235	.275	.279	.315	.458	.469	.233
93	86	.454	.369	.387	.390	.704	.789	.469	.524	.400
86	81	.225	.267	.609	.643	.889	.817	.772	.706	.582
81	76	.320	.278	.368	.577	.708	.857	.682	.822	.033
76	55	.322	.205							
55	44	.925	.641	.415	.361	.416	.440	.841	.349	.381
44	33	.192	.116	.266	.318	.346	.356	.285	.317	.488
33	22		.204	.700	.338	.069	.346	.313	.669	.235
22	10	.455	.645	.755	.600	.696	.607	.313		
10	0	1.185	1.370	.180	.740	.370	.978			
0	10	-.255	-.248			-.372	-.494			
10	22	-.399	-.409							
22	33	-.219								
33	44	-.150								

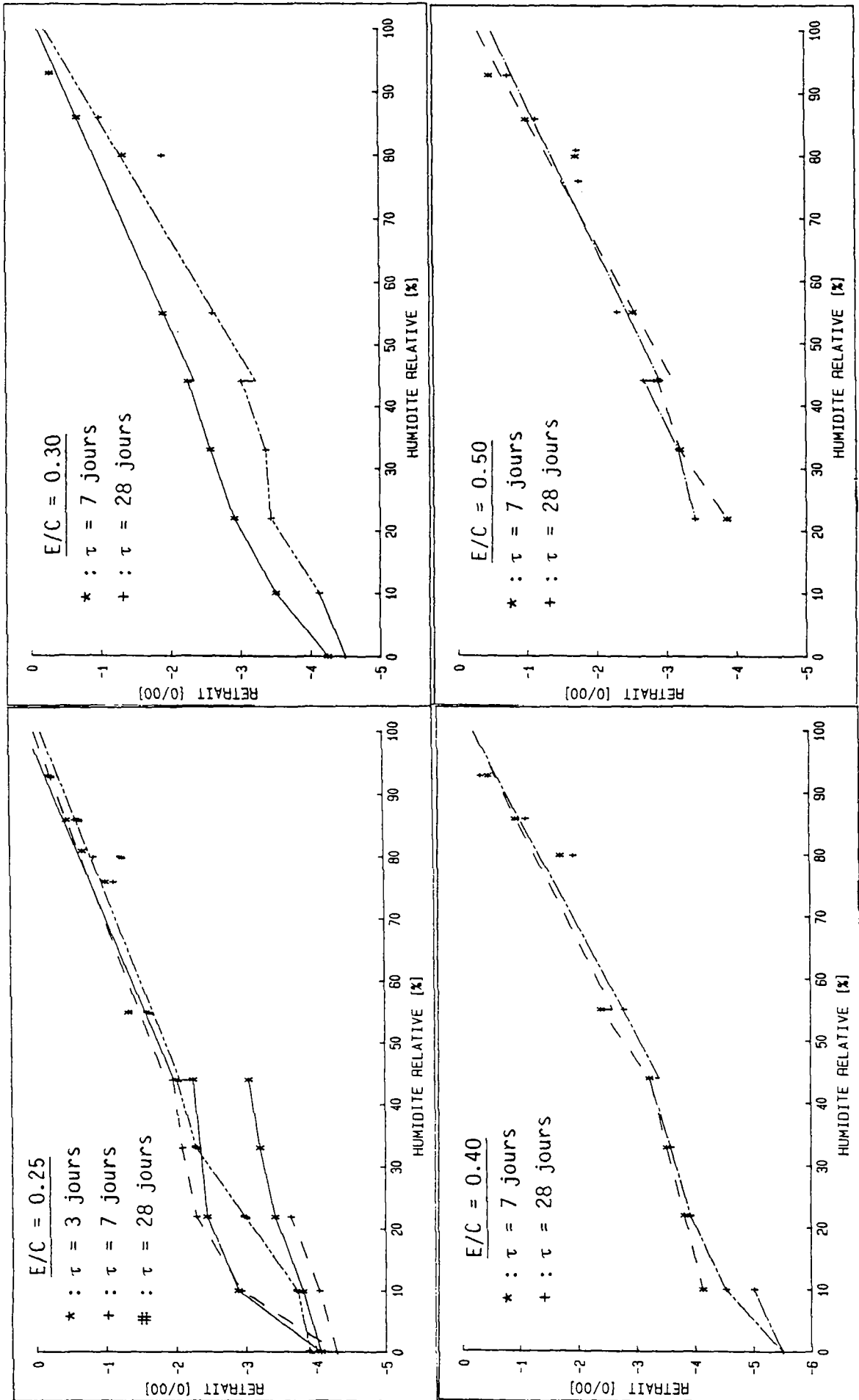
Tab. IV.1 : Retrait final en ‰ pour les éprouvettes cylindriques

Signe - : indique le gonflement

J : Jours

τ : Temps de cure

Fig.IV.2 : Retrait des échantillons cylindriques en fonction de l'humidité relative (τ = temps de cure)



IV.1.1.1.2. Retrait en fonction de l'humidité relative

Les valeurs du paramètre "a" trouvé par l'ajustement décrit au § IV.1.1.1 sont tracées en fonction de l'humidité relative à laquelle l'échantillon a été soumis. Par exemple, si la solution saline correspondait à une humidité relative de 50 %, la valeur du retrait était en rapport avec cette humidité. Evidemment, dans la figure IV.2, on a un retrait cumulé.

On remarque que l'on peut approximer le retrait en fonction de l'humidité relative par une fonction linéaire pour une humidité supérieure à 40 % et sur la branche de désorption. Cette relation serait donc du type:

$$\frac{\Delta l}{l} = A + B \text{ HR}$$

avec A, B = coefficients

HR = humidité relative

l = longueur

Wittmann l'a déjà montré dans la référence [78].

Le tableau IV.2 indique les valeurs trouvées pour les différents échantillons.

On constate que la corrélation est toujours d'environ 0.9, ce qui indique que la droite est une bonne approximation.

Le saut remarqué sur la figure IV.2 à une humidité de 40% est dû à la façon de tracer le graphe :

- une droite de régression pour une humidité relative supérieure à 40%
- pour les autres humidités les points expérimentaux sont simplement reliés entre eux par des segments de droites.

Echantillon		A	B	Corrél.
E/C	τ (J)	o/oo	10-2	
.25	3	-3.6	3.7	.95
.25	7	-3.3	3.3	.95
.25	28	-3.6	3.5	.93
.3	7	-4.1	4.0	.95
.3	28	-5.6	5.4	.93
.4	7	-5.5	5.3	.92
.4	28	-5.9	5.7	.94
.5	7	-5.3	5.0	.95
.5	28	-4.8	4.3	.89

Tab. IV.2 : Paramètres A et B de l'ajustement linéaire pour les échantillons cylindriques

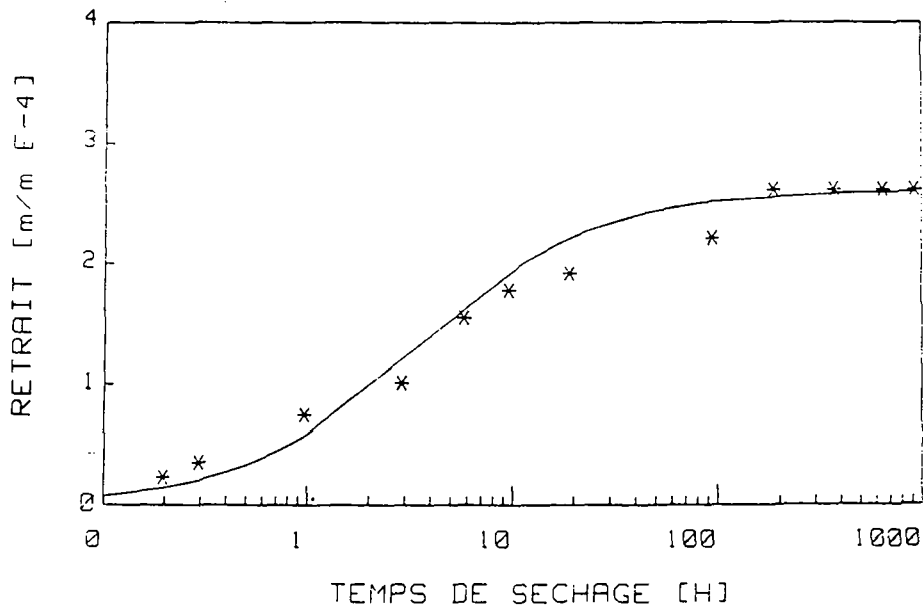


Fig. IV.3 : Exemple de mesure du retrait pour les échantillons tubulaires (Echantillon avec E/C=.40, τ =28j, HR=85 \rightarrow 80%)
La courbe est du type $a \cdot t/b+t$ (cf §IV.1.1.1.1)

IV.1.1.2. Mesures sur les échantillons tubulaires

IV.1.1.2.1. En fonction du temps

La méthode de mesure est décrite au chapitre III.2.3.

Les mesures du retrait en fonction du temps sont tracées par ordinateur afin de visualiser le retrait final, qui correspond au moment où l'on n'observe plus de déformation de l'échantillon au cours du temps. La figure IV.3 donne un exemple de ces mesures.

Notre système de contrôle de l'humidité s'est révélé assez fiable même pour des mesures de longue durée. Le retrait a été mesuré à deux températures différentes : 5°C et -5°C . Il serait intéressant d'effectuer les mesures à d'autres températures, supérieures à 20°C .

Nous avons remarqué que le temps nécessaire pour atteindre le retrait final varie avec la température. Un temps plus long est nécessaire si l'on abaisse la température.

IV.1.1.2.2. En fonction de l'humidité relative

Le retrait final décrit sous IV.1.1.2.1 est tracé en fonction de l'humidité relative.

La figure IV.4 montre ces courbes. On remarque que pour les deux températures envisagées on trouve avec une bonne approximation une droite pour des humidités relatives supérieures à 40% comme pour les échantillons cylindriques (cf. §IV.1.1.1.2).

Le saut remarqué sur la figure IV.4 à une humidité de 40% est dû à la façon de tracer le graphe :

- une droite de régression pour une humidité relative supérieure à 40%
- pour les autres humidités les points expérimentaux sont simplement reliés entre eux par des segments de droites.

Le tableau IV.4 nous indique les valeurs des paramètres pour un ajustement linéaire.

Les courbes du retrait en fonction de l'humidité relative (figure IV.4) montrent une diminution du gonflement (0 → 100 %) vers 80 % d'humidité relative. Ceci est dû au retrait de carbonatation qui a eu lieu malgré les précautions prises (cf III.2.2.3) à cause de la longue durée des essais. Le Natrum Kalk utilisé est certainement saturé vers la fin des essais.

Echantillon		Temperature [°C]					
E/C	τ [jours]	-5°C			5°C		
		A	B[10 ⁻²]	Corrél.	A	B[10 ⁻²]	Corrél.
0.35	7	-5.3	4.5	.99	-3.9	3.9	.99
0.35	28	-4.6	4.2	.98	-4.7	4.8	.98
0.40	7	-4.9	4.0	.97	-4.3	4.1	.99
0.40	28	-5.7	5.1	.99	-4.6	4.7	.98
0.45	7	--	--	--	-3.6	3.3	.98
0.45	28	-6.4	5.7	.98	-5.5	5.4	.99

Tab. IV.4 : Paramètres A et B de l'ajustement linéaire pour les échantillons tubulaires

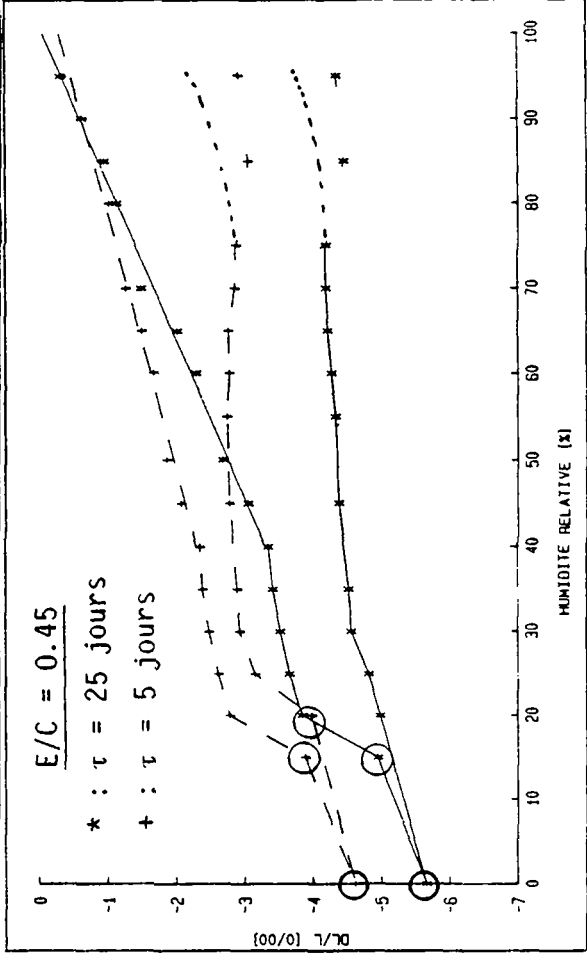
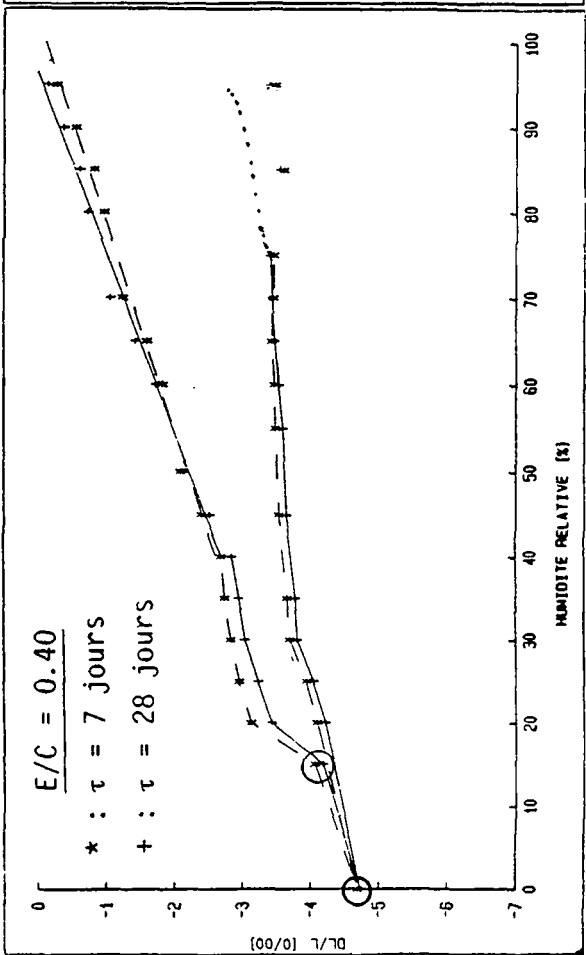
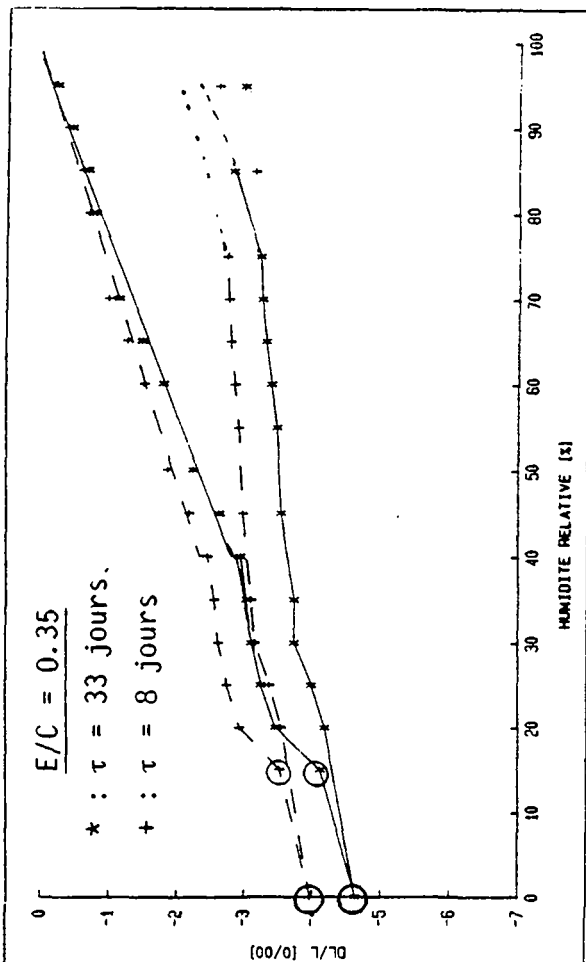


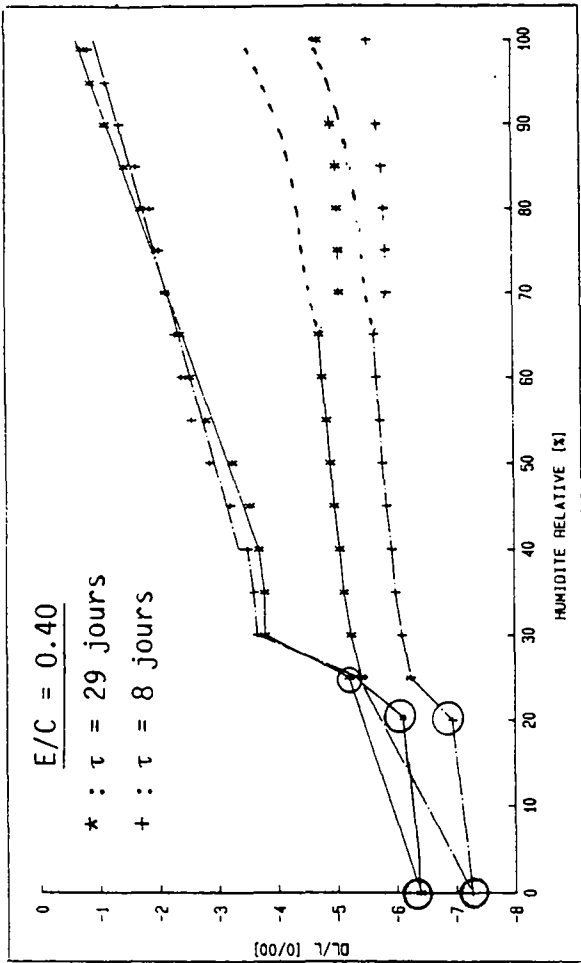
Fig. IV.4 : Retrait en fonction de l'humidité relative :

- A : à 5°C
- B : à -5°C

Remarques :

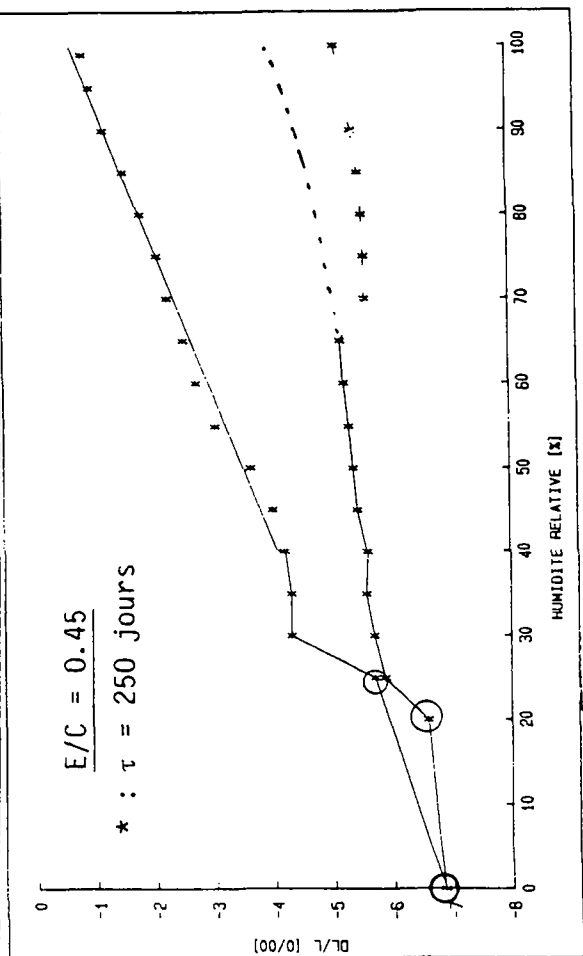
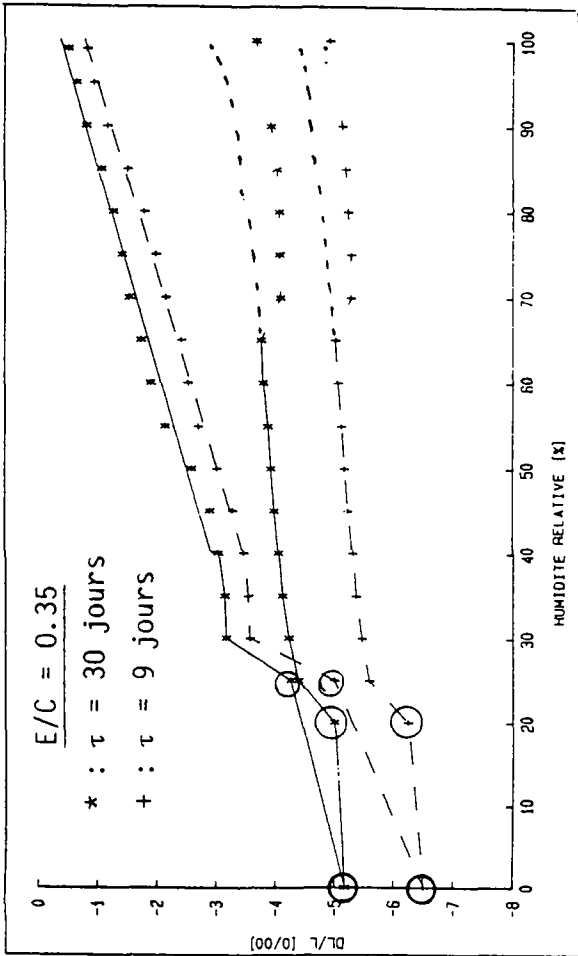
1. 0 : les points marqués ainsi ne sont pas corrects. En effet il est difficile de garantir certaines humidités relatives (cf §IV.2.1.3)
2. : ces pointillés indiquent la courbe correcte. La déviation des mesures est due à la carbonatation (cf §IV.2.1.4)

D



3. Courbe linéaires jusqu'à 40%.
(cf §IV.1.1.2.2)

B



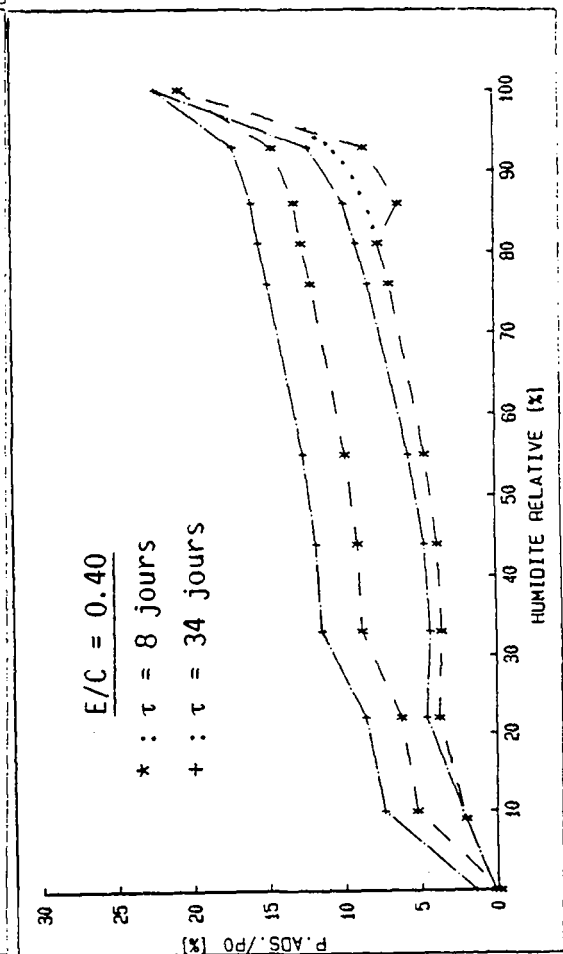
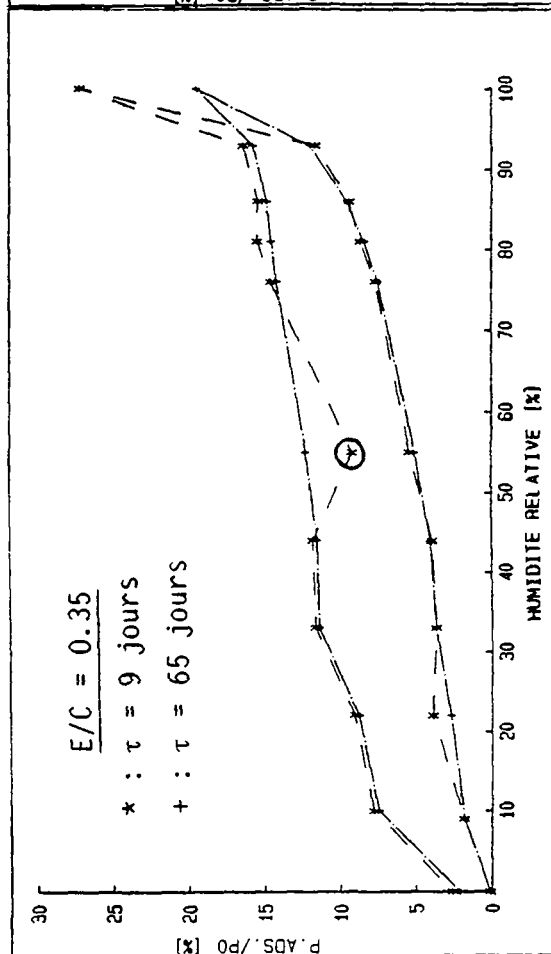
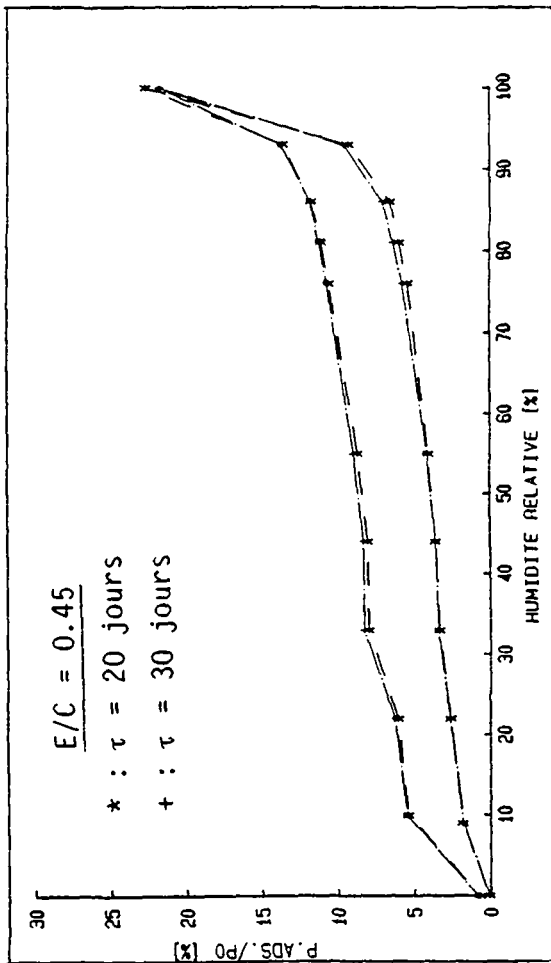


Fig. IV.5 : Isotherme d'adsorption mesurée sur la pâte de ciment durcie à 20°C.

0 : cette marque indique les points incorrects dus à l'instabilité des solutions salines

IV.1.2. Isotherme d'adsorption

En utilisant le dispositif de mesure décrit dans le paragraphe III.3, nous avons mesuré une isotherme d'adsorption sur des éprouvettes de pâte de ciment. Ces éprouvettes ont été fabriquées pour un essai préliminaire de retrait sur des tuyaux en pâte de ciment durcie. Ils sont donc tout à fait semblables aux éprouvettes sur lesquelles nous avons mesuré le retrait à 5°C et à -5°C . Mais elles ont déjà subi le retrait donc l'hydratation est certainement terminée.

La figure IV.5 illustre les résultats obtenus.

Densité (g/cm^3)	2.51
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	71.00
Coefficient de diffusion thermique (cm^2/sec)	0.0052
Module de Young à 20°C (10^6 psi)	11.80

Tab. IV.5 : Caractéristiques des lentilles de verre utilisées selon [88]

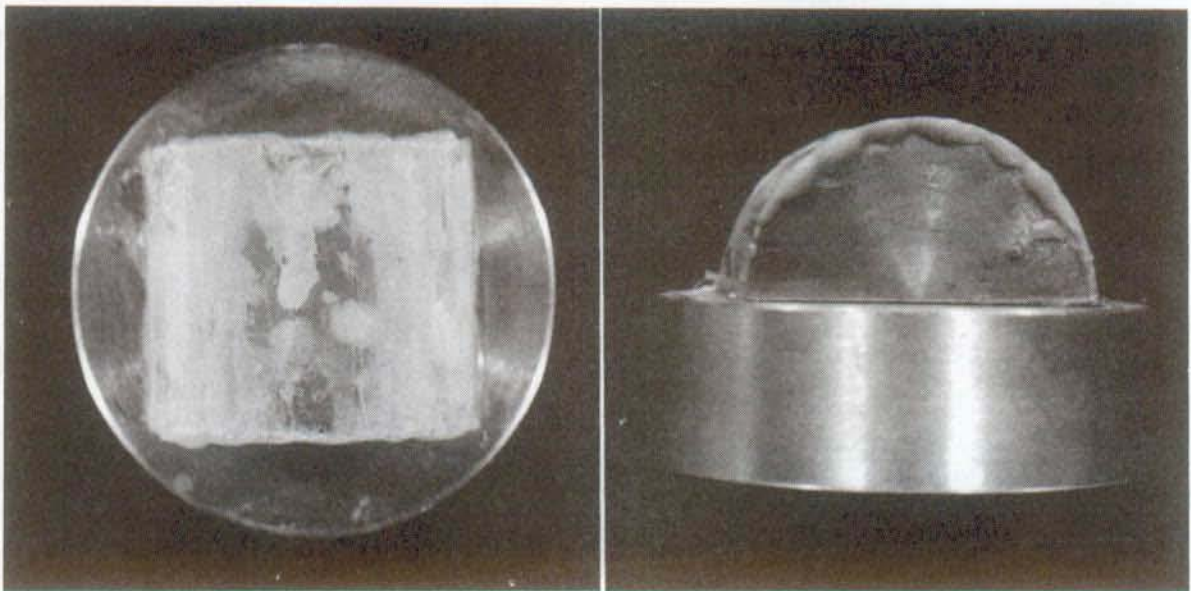


Fig. IV.6 : Photo du demi-cylindre de Mica utilisé

IV.1.3. Forces d'interaction entre deux surfaces

Nous avons utilisé l'installation que nous avons mise au point (§ III.4.2) pour mesurer le déplacement de la surface libre en fonction de l'humidité relative.

La marche à suivre de nos expériences est la suivante :

- Les surfaces sont positionnées correctement.
- En faisant le vide pendant 2 jours, nous obtenons une pression de 10^{-6} mbar.
- On règle la température de la surface froide (système Peltier) à -40°C environ.
- On introduit l'eau.
- On attend que la pression soit la plus basse possible, c'est-à-dire que toute l'eau soit gelée sur la surface froide.
- On met à zéro le système de mesure du déplacement (système optique).
- Les mesures peuvent alors commencer :
 - On fait varier par pas de 5°C la température de la surface froide (système Peltier).
 - Quand les surfaces sont en équilibre (on ne remarque plus de déplacement de la surface libre), on mesure la pression de vapeur d'eau et le déplacement.

Nous avons effectué ces mesures pour deux types de surfaces : le verre (quartz) et le mica.

Dans le cas du quartz, il s'agit de lentilles optiques plano-convexes d'un diamètre de 2.5 cm. La qualité du quartz est du type "Borosilicate Crown Glass (BSC)". Le tableau IV.5 donne ses caractéristiques.

Le mica est du type Muskovit blanc. Une feuille d'environ 0.2 mm d'épaisseur est collée sur un cylindre d'aluminium d'un diamètre de 2 cm (fig. IV.6). La colle est du type Varian, spécialement conçue pour la technique du vide. Juste avant de placer les surfaces dans l'enceinte à vide, on détache une lamelle afin d'obtenir une surface moléculairement lisse.

Fig. IV.7 : Mesures du déplacement en fonction de l'humidité à l'aide de l'échantillon en quartz. Les courbes se différencient par la force initiale appliquée.

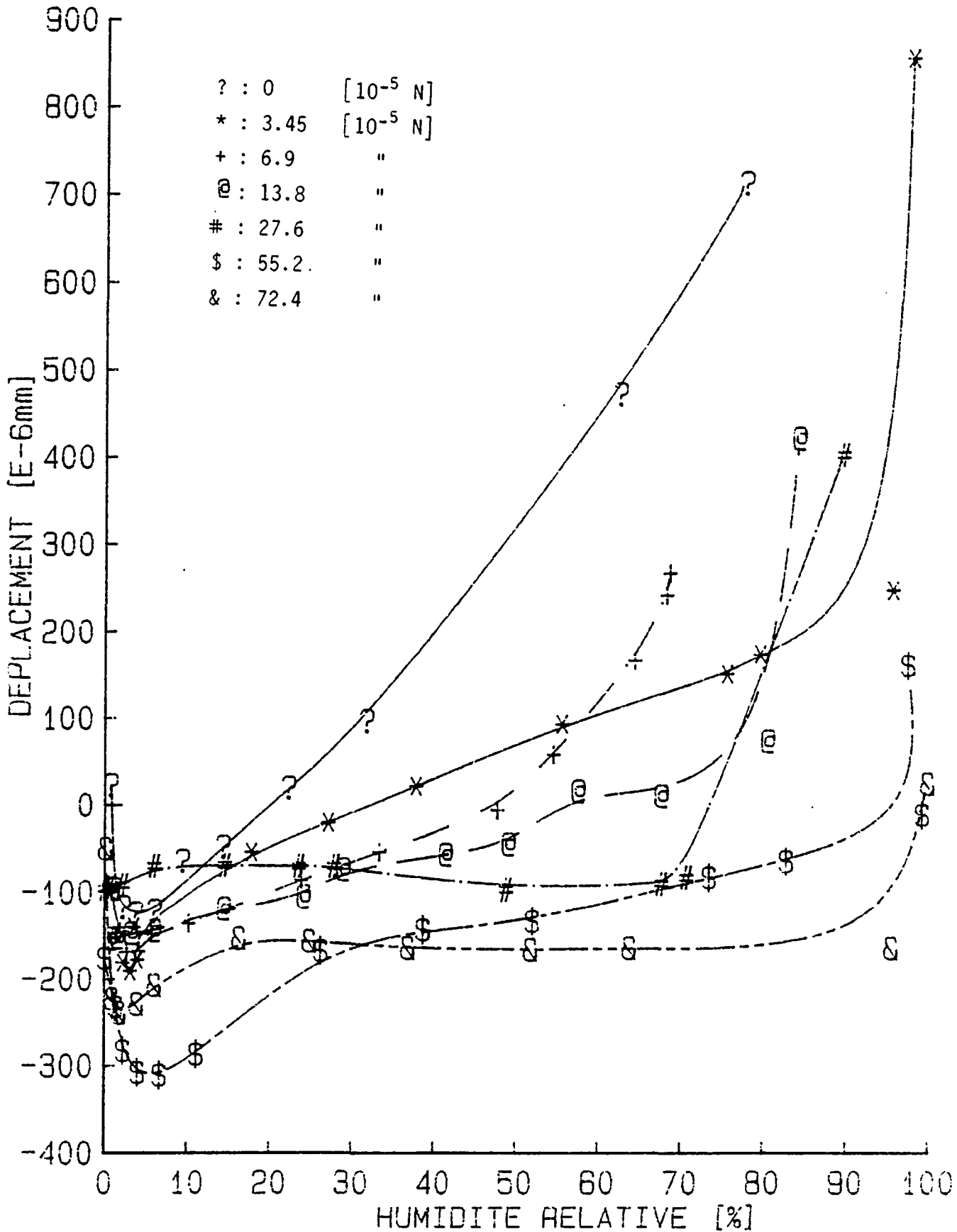
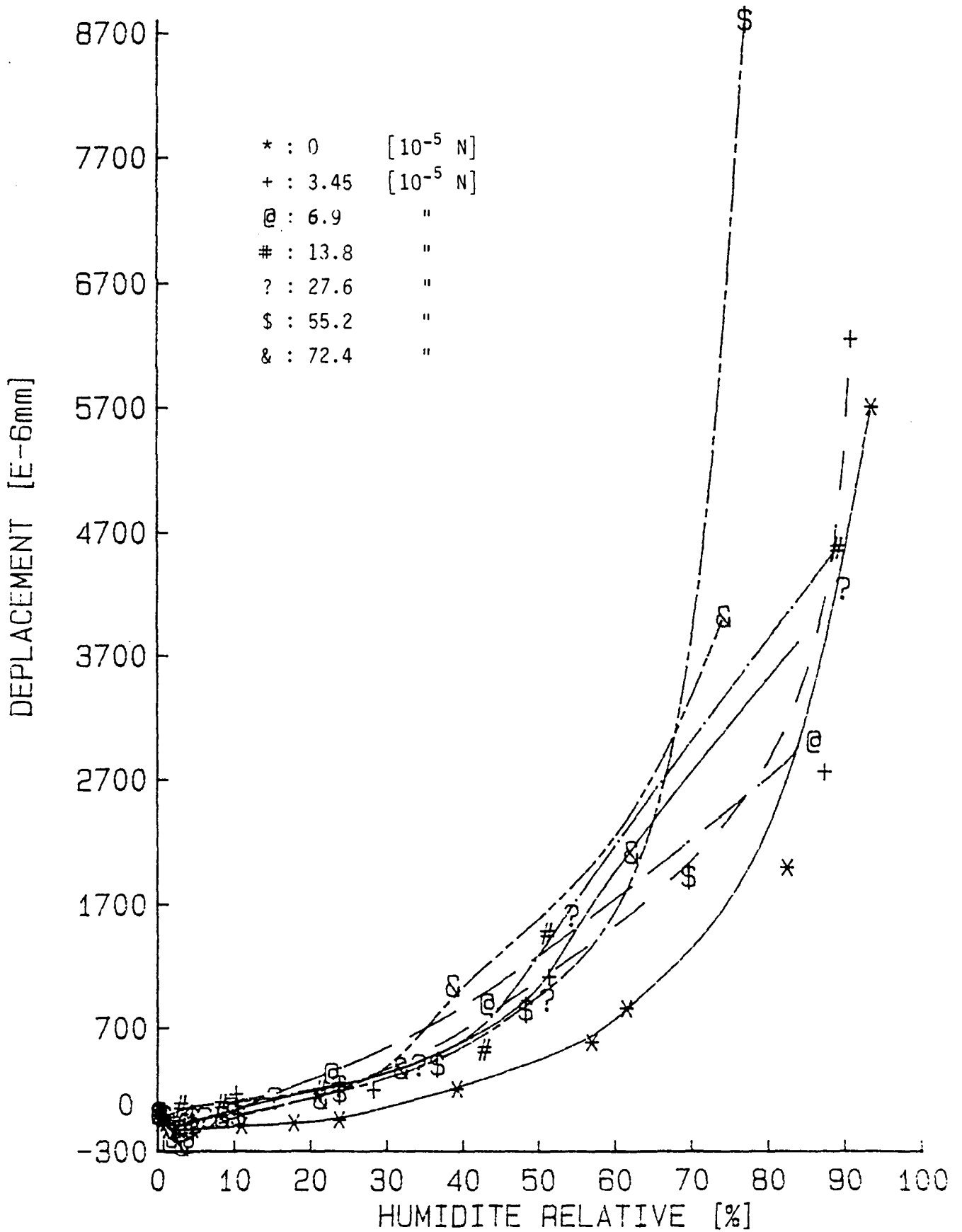


Fig. IV.8 : Mesures du déplacement en fonction de l'humidité à l'aide de l'échantillon en Mica. Les courbes se différencient par la force initiale appliquée.



Pour ces deux types de surface, nous avons mesuré plusieurs courbes du déplacement en fonction de l'humidité relative. Chaque courbe se caractérise par une force appliquée différente exercée sur les deux surfaces. Ceci est obtenu en imposant une flèche à la lame flexible à laquelle est suspendue la surface mobile. Les forces initiales imposées sont :

0, 3.45, 6.9, 13.8, 27.6, 55.2, 72.4 [10^{-5} N].

Les figures IV.7 et 8 présentent les résultats obtenus pour les deux types de surface. Les courbes qui relient les points ne sont pas le résultat de formules théoriques mais simplement une spline.

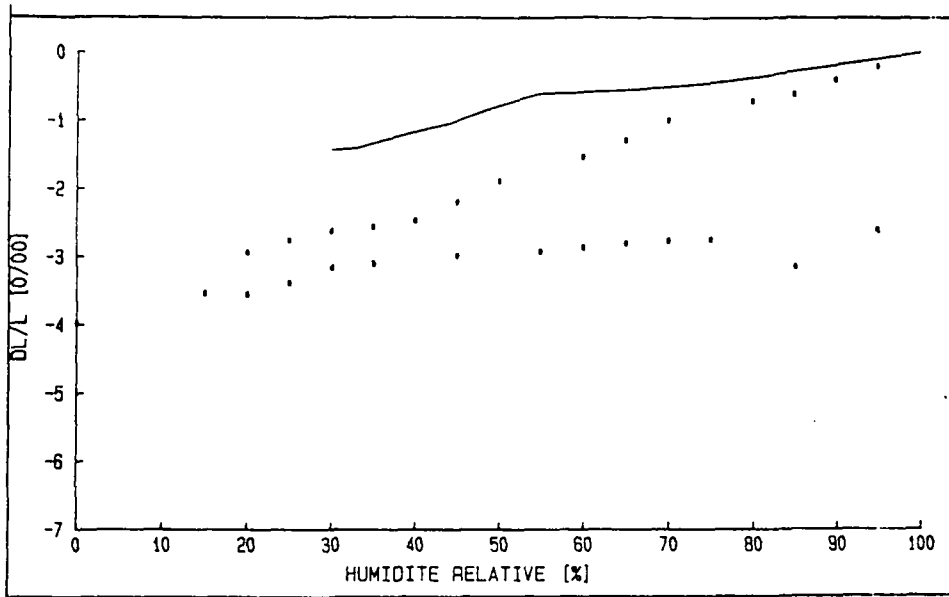


Fig. IV.9 : Comparaison du retrait mesuré (les points) avec le modèle de Hansen

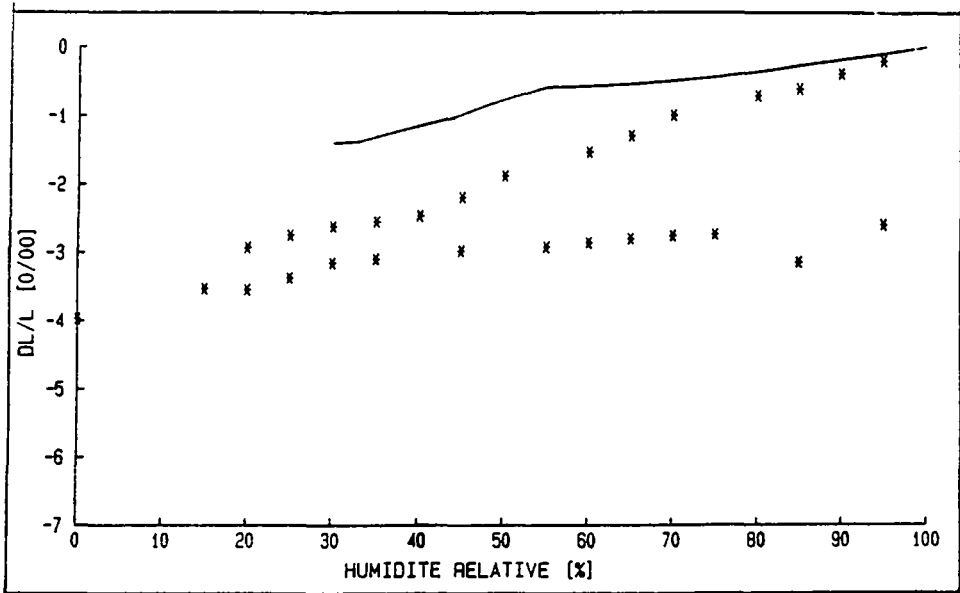


Fig. IV.10 : Comparaison du retrait mesuré (les points) avec le modèle de Mackensie

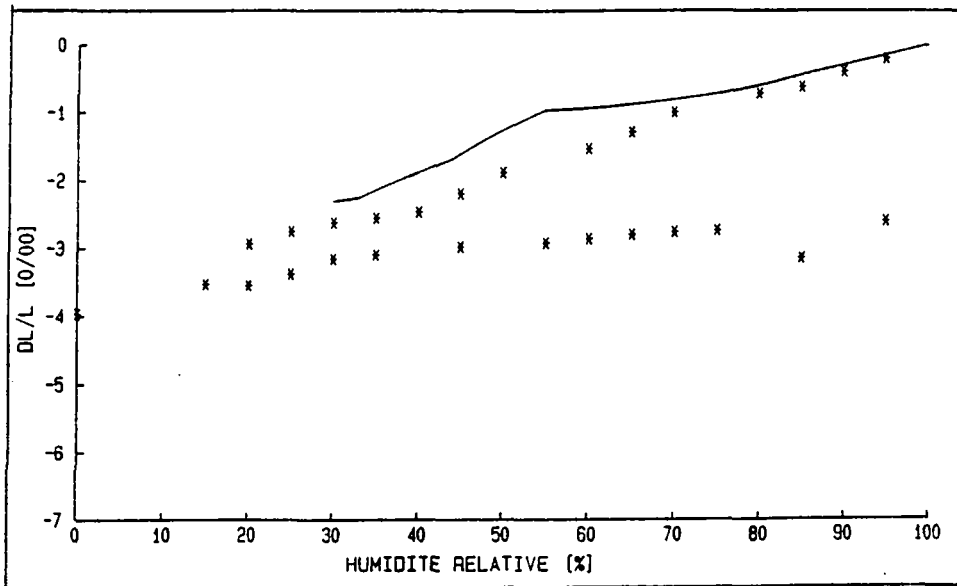


Fig. IV.11 : Comparaison du retrait mesuré (les points) avec le modèle modifié de Hansen

IV.2. TRAITEMENT ET DISCUSSION DES RESULTATS

IV.2.1. Retrait

IV.2.1.1 Comparaison avec des modèles

Le paragraphe II.3.2.3 explicitait un modèle ainsi que des expressions du retrait en fonction de l'humidité relative. Nous avons appliqué ces expressions et nous les avons comparées à nos résultats. L'expression qui se base sur le modèle de Hansen est donnée dans le § II.3.2.3.

Pour calculer la porosité totale α ainsi que le rapport des pores remplis d'eau α_w , nous avons utilisé l'isotherme d'adsorption mesurée sur des échantillons en forme de tuyaux. La figure IV.9 montre la comparaison entre le retrait selon le modèle de Hansen et les mesures de retrait effectuées à 5°C également sur des échantillons tubulaires. On remarque une erreur non négligeable entre la théorie et la mesure. Nous avons un facteur 2 environ entre les valeurs. On ne peut donc appliquer les résultats de Fagerlund à nos mesures.

Au vu de ces résultats, nous avons appliqué le même procédé à l'expression du retrait déduite du modèle de Mackensie (§ II.3.2.3). Les valeurs numériques des constantes sont évidemment prises égales à celles utilisées pour le modèle de Hansen. La figure IV.10 illustre les résultats obtenus. La conclusion est la même que plus haut. L'erreur est aussi du même ordre de grandeur. D'ailleurs, les deux courbes sont pratiquement confondues. Les deux modèles seraient donc en réalité identiques ?

Par contre, lorsque l'on applique l'expression modifiée de Hansen (elle tient compte de la variation du module d'élasticité en fonction de la porosité (cf. § II.3.2.3)), on remarque une plus grande similitude entre les valeurs mesurées et le calcul théorique ce qui n'est pas surprenant. La figure IV.11 illustre bien cette conclusion. La non-concordance trouvée peut être cette fois-ci attribuée à la dispersion des mesures du retrait sur la pâte de ciment durcie. D'autre part, l'isotherme d'adsorption n'ayant pas été mesurée sur les échantillons sur lesquels on aurait aussi mesuré le retrait, une certaine erreur difficilement estimable peut également avoir été introduite.

E/C	τ [jours]	5 ⁰ C		-5 ⁰ C	
		retrait	gonflement	retrait	gonflement
		λ (corre.) [g/J]	λ (corre.) [g/J]	λ (corre.) [g/J]	λ (corre.) [g/J]
.35	7	.546 (.99)	.594 (.95)	.641 (.83)	.538 (.99)
.35	28	.603 (.99)	.648 (.93)	.643 (.90)	.631 (.99)
.40	7	.526 (.99)	.586 (.92)	1.024 (.84)	.594 (.99)
.40	28	.690 (.99)	.569 (.92)	.590 (.82)	.668 (.99)
.45	7	.527 (.99)	.543 (.92)	--	--
.45	28	.586 (.99)	.630 (.93)	.678 (.80)	.575 (.88)

E/C	τ [jours]	20 ⁰ C
		retrait λ (corre.) [g/J]
.25	3	.336 (.98)
.25	7	.511 (.99)
.25	28	.906 (.97)
.30	7	.635 (.98)
.30	28	.546 (.97)
.40	7	.466 (.93)
.40	28	.657 (.98)
.50	7	1.254 (.99)
.50	28	.886 (.92)

Tab. IV.6 : Valeur du coefficient de Bangham λ pour tous les échantillons, et dans les deux branches des courbes. On ne tient pas compte des points inférieurs à 20% d'humidité relative dans ce calcul. Entre parenthèses on a la corrélation trouvée.

IV.2.1.2 Discussion du retrait dans la région I : Humidité < 40 %

Les mécanismes réels du retrait partagent le phénomène en deux régions:

I humidité inférieure à 40 %

II humidité supérieure à 40 %

Dans la **région I**, au vu des mesures effectuées il faut tout d'abord tenir compte du fait qu'il est difficile d'assurer une humidité relative de 0%. Donc le retrait mesuré dans ce cas est sujet à erreur. Nous avons peu tenu compte de ce point dans nos calculs.

Dans cette région, l'énergie de surface joue un grand rôle. La dépendance entre le retrait et la variation de l'énergie de surface en fonction de l'humidité est donnée par Bangham (§ II.3.3.4):

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta \gamma$$

avec $\Delta \gamma$ = variation de l'énergie de surface [J/m²].

λ = coefficient [m²/J].

Pour obtenir la relation entre l'énergie de surface et l'humidité relative, nous avons utilisé la courbe donnée par la figure II.12 [20]. Il nous était impossible de l'évaluer nous-mêmes, car nous ne disposions pas d'échantillons de même type mais non poreux (cf. § II.1.2.6). La déformation en fonction de la variation de l'énergie de surface a ensuite été dessinée (fig. IV.12 et 13). Le tableau IV.6 donne les valeurs de λ déduites des graphes IV.12 et IV.13.

On a calculé les coefficients λ pour les deux branches de la courbe, évidemment seulement pour les échantillons tubulaires. Pour tous les calculs de λ nous n'avons pas tenu compte ni du point à 0% ni de celui à 15% d'humidité relative au vu de leur non fiabilité.

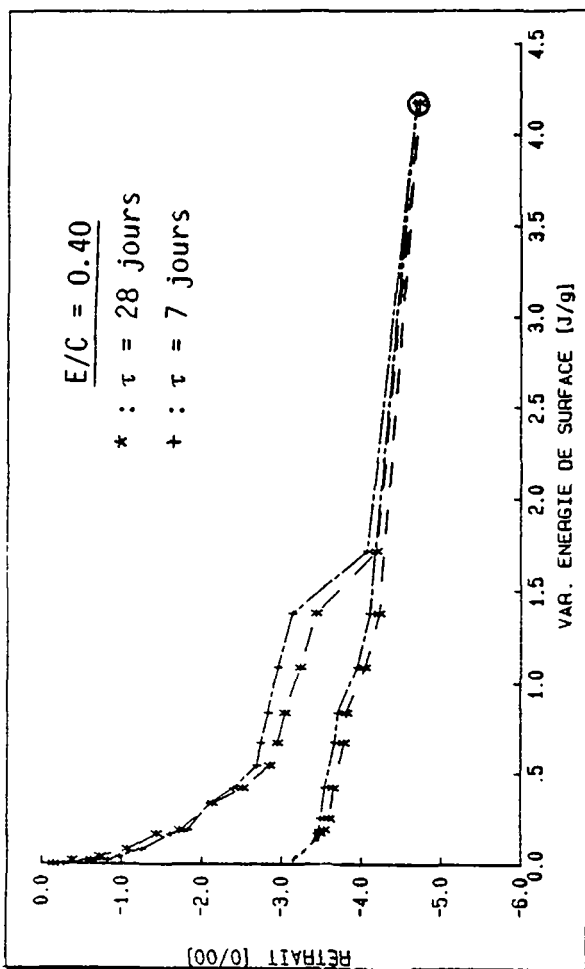


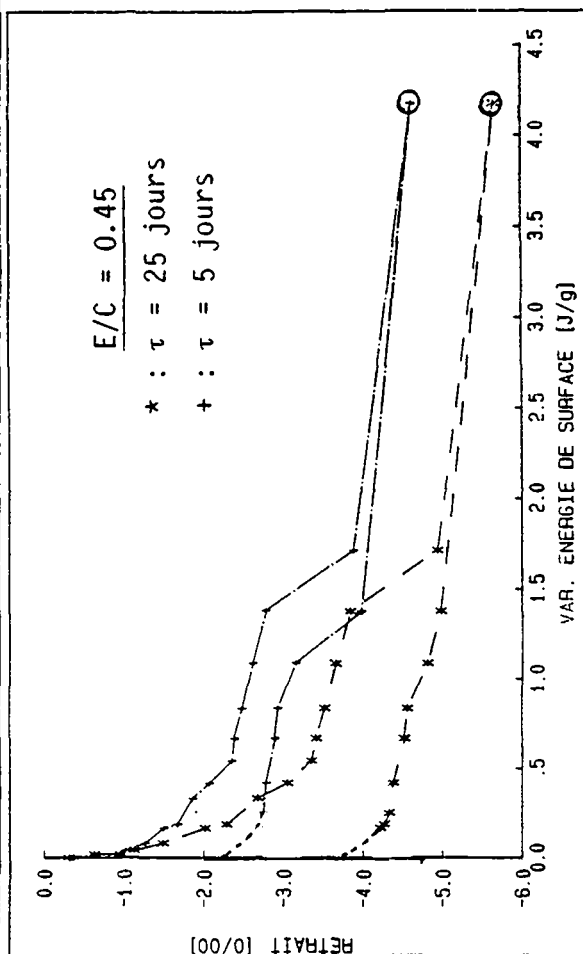
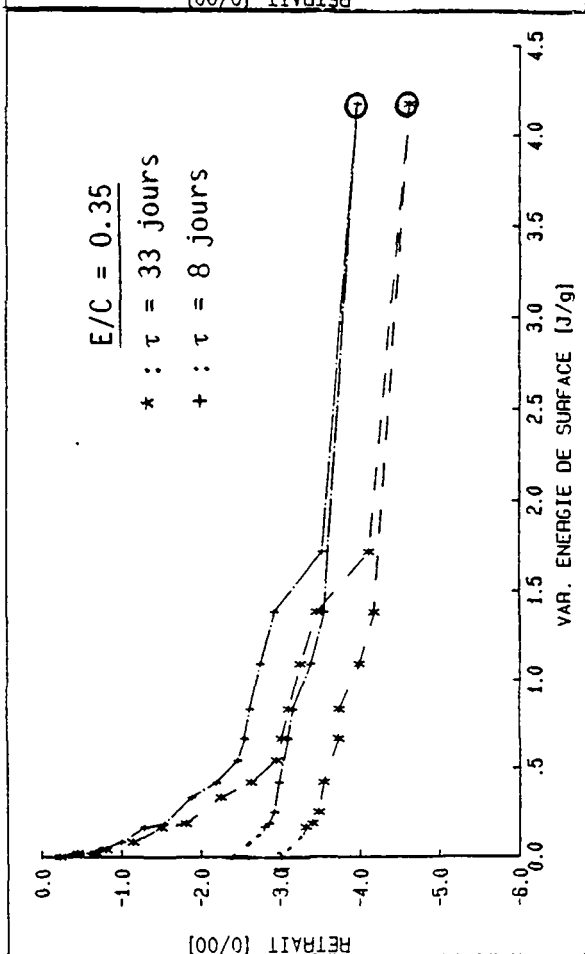
Fig. IV.12 : Retrait en fonction de la variation de l'énergie de surface :

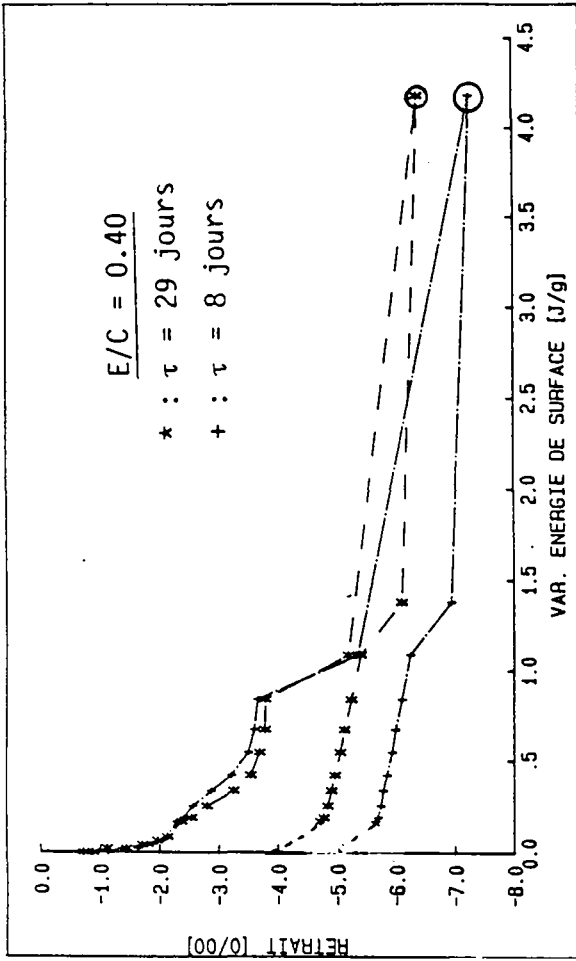
A : à $5^{\circ}C$
B : à $-5^{\circ}C$

0 : les points ainsi marqués sont incorrects (cf §IV.2.1.1)

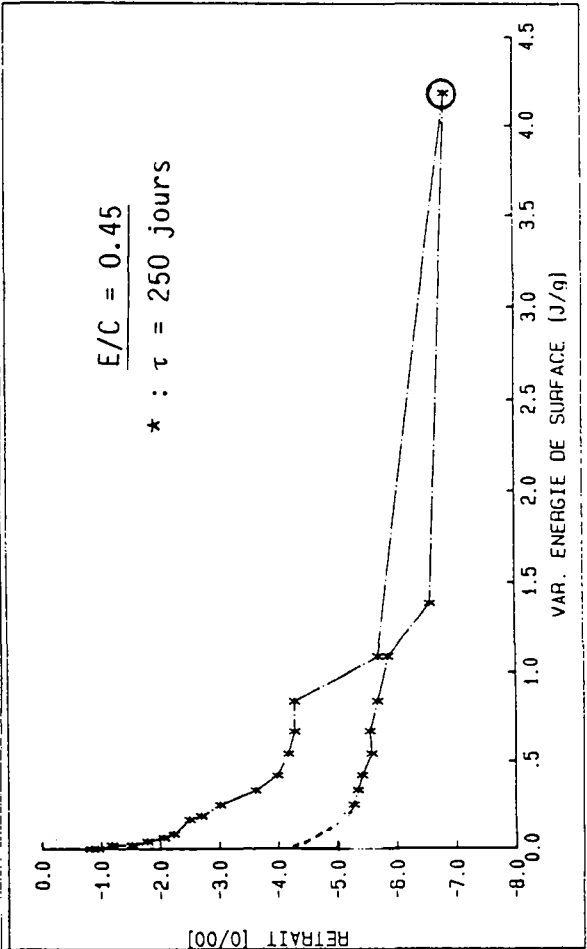
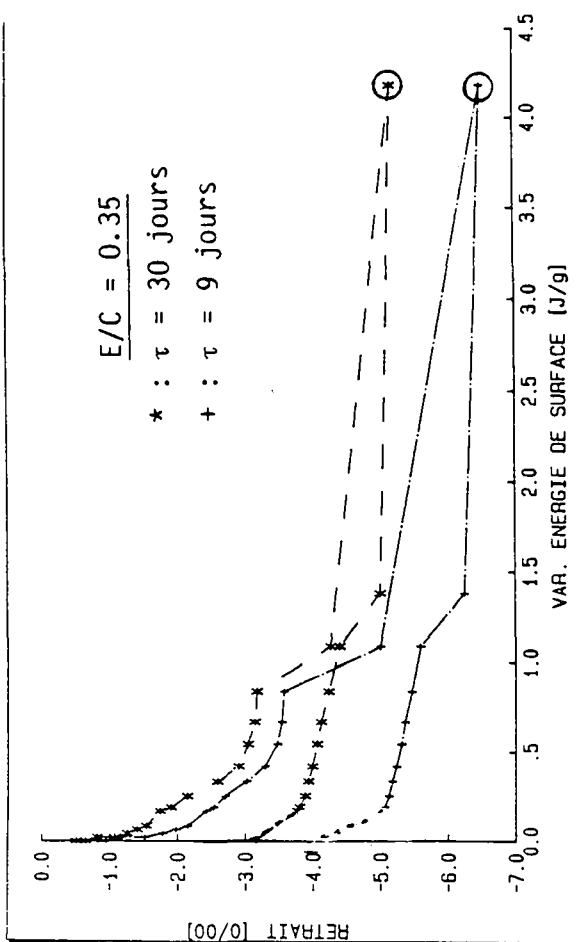
..... : ces pointillés indiquent la courbe correcte. La déviation des mesures est due à la carbonatation (cf §IV.2.1.4)

D





W



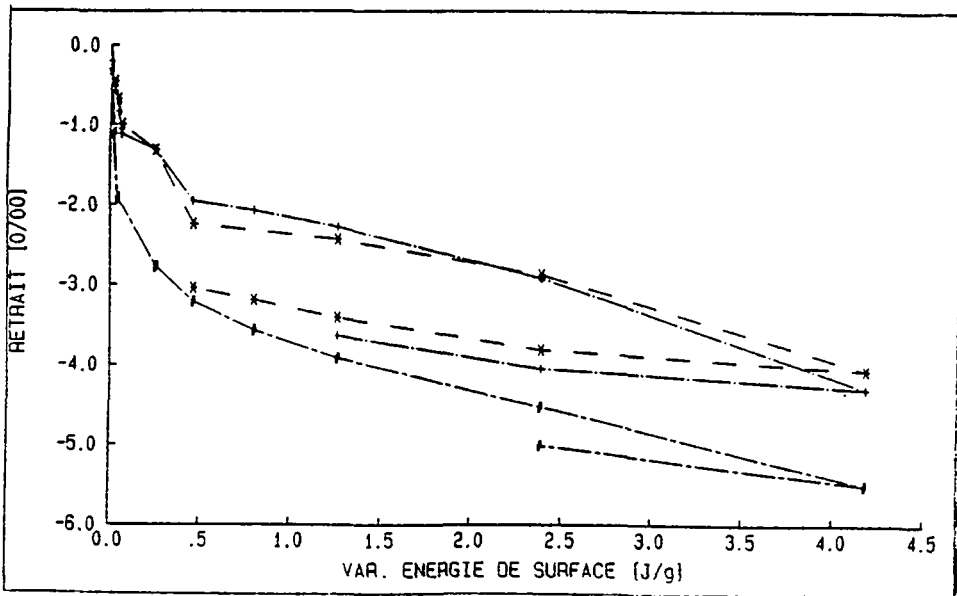


Fig IV.13 : Retrait final pour des échantillons cylindriques en fonction de la variation de l'énergie de surface.

- * : E/C = 0.25 , τ = 3 jours
- + : E/C = 0.25 , τ = 7 jours
- # : E/C = 0.40 , τ = 28 jours

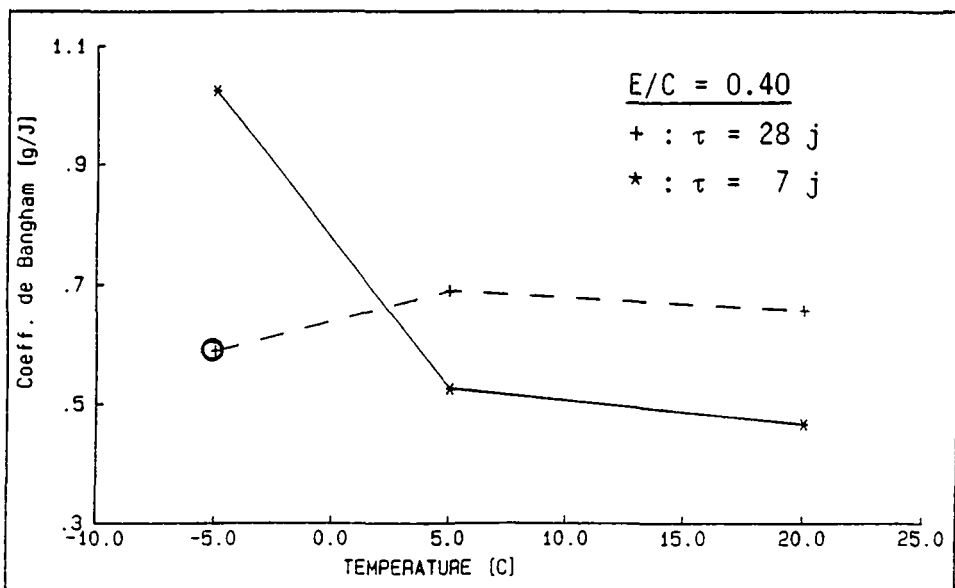


Fig. IV.14 : Coefficient de Bangham λ en fonction de la température
⊗ : point incorrect (voir l'explication dans le texte)

On remarque que nous obtenons sensiblement les mêmes coefficients λ dans les deux branches, ce qui montre la réversibilité de la déformation due à la variation de l'énergie de surface.

Pour le calcul de λ à 20°C nous avons utilisé la courbe de retrait jusqu'à 30%. Nous ne pouvons y contrôler la réversibilité du phénomène. De plus, au vu de la grande approximation, nous n'avons pas jugé utile de représenter toutes les courbes.

Le coefficient λ dépend de la surface spécifique de BET, mais nous ne possédons qu'une approximation de cette surface spécifique pour les échantillons tubulaires et pas du tout pour ceux cylindriques. L'erreur commise dans ce cas n'est pas très importante car le même rapport E/C et le même temps de cure donnent exactement la même surface spécifique. Nous nous comparons le coefficient λ tel que nous l'avons au tableau IV.6.

Sur la figure IV.14 nous avons représenté ledit coefficient en fonction de la température pour différents échantillons. On remarque que λ diminue quand la température augmente. Le tableau IV.6 est aussi assez explicite.

Un point ne semble pas suivre cette tendance, à savoir l'échantillon défini par un E/C de 0.40 et un temps de cure de 28 jours et mesuré à -5°C. Mais nous savons que le retrait augmente avec le degré d'hydratation (ou le temps de cure) et avec le rapport E/C. Sachant que le coefficient λ est proportionnel au retrait, on devrait avoir une augmentation du coefficient avec le degré d'hydratation et le rapport E/C. Ledit point est donc incorrect, ce qui peut aussi expliquer sa mauvaise corrélation (0.82). Nous pouvons donc le négliger dans notre discussion.

Vu que le coefficient λ dépend, selon le modèle, du matériau, on peut aisément imaginer que la température change la structure dudit matériau ou plus probablement c'est en fait la variation de l'énergie de surface avec la température que nous remarquons ici. Pour une discussion plus détaillée il faut tenir compte de la variation de cette dernière avec la température avant de tirer de vraies conclusions.

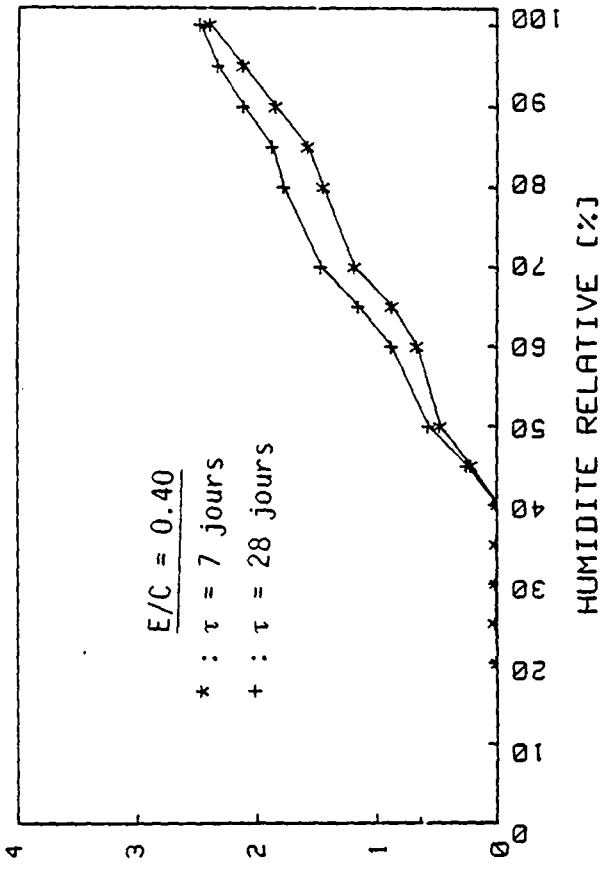
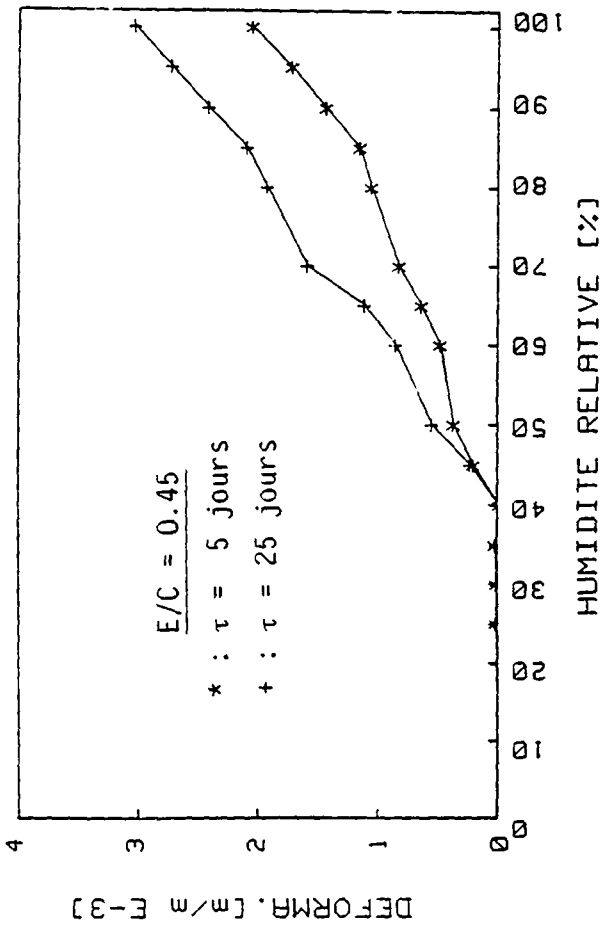
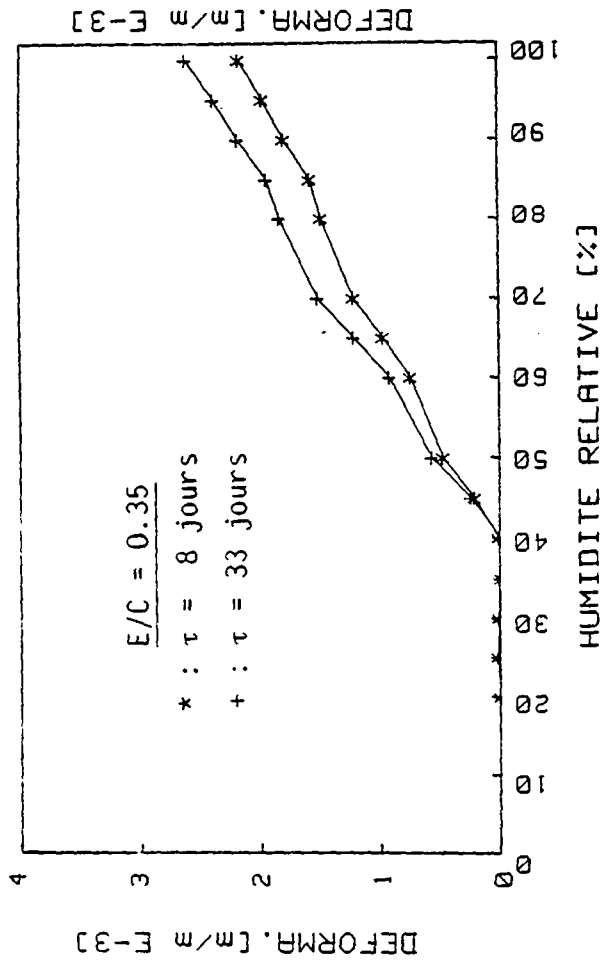


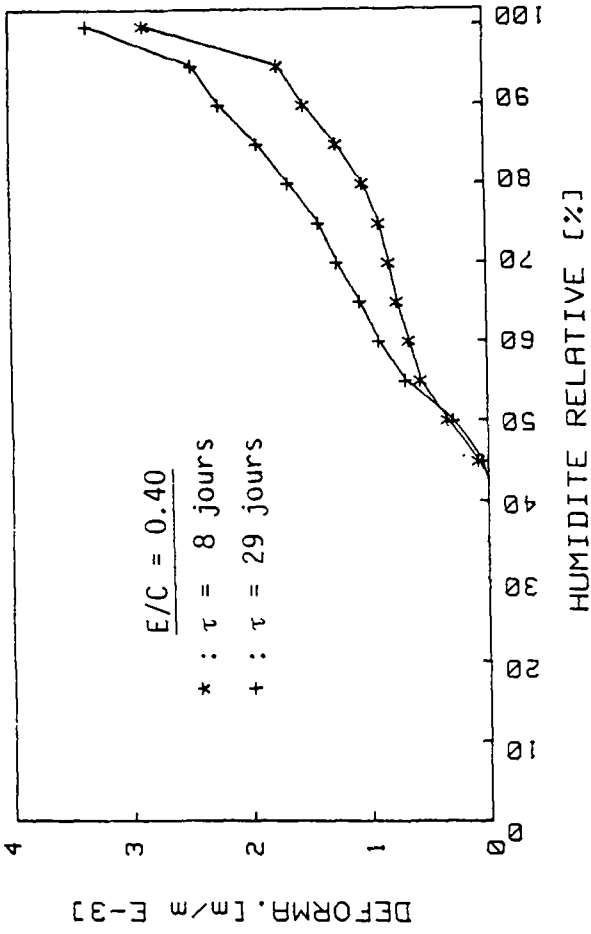
Fig. IV.15 : Déformation due à la pression disjonctive

A : à 5°C

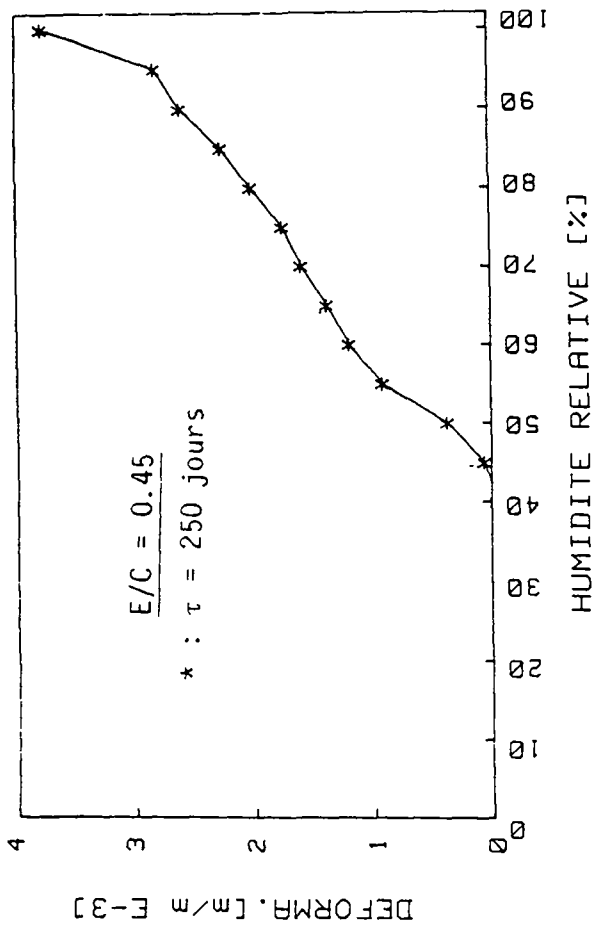
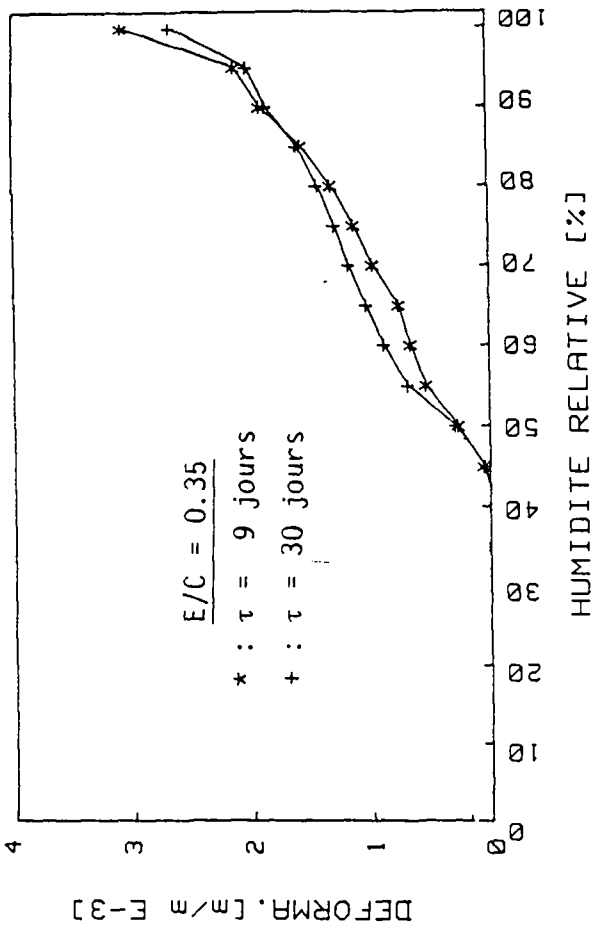
B : à -5°C

D





B



E/C	τ [jours]	- 5°C		5°C	
		0/00	%	0/00	%
0.35	7	3.07	47	2.17	55
0.35	28	2.67	51	2.61	56
0.40	7	2.86	40	2.39	51
0.40	28	3.34	52	2.48	52
0.45	7	--	--	2.04	41
0.45	28	3.76	55	3.02	53

Tab. IV.7 : Importance du retrait dû à la pression disjonctive
On exprime la contribution totale en 0/00 de la pression disjonctive et le pourcentage du retrait total

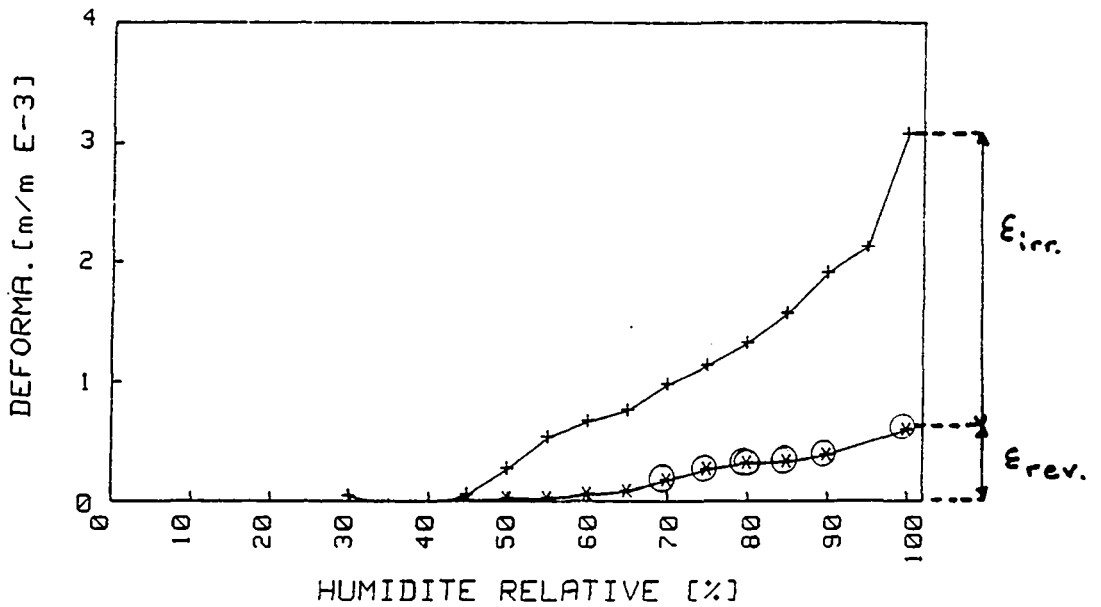


Fig. IV.16 : Comparaison du premier retrait et du gonflement dus à la pression disjonctive.

La déformation hygrique se divise en une partie irréversible ϵ_{irr} et une partie réversible ϵ_{rev} .

IV.2.1.3 Discussion du retrait dans la Région II : Humidité > 40 %

Sur les figures IV.12 et 13 on remarque que, pour des humidités relatives supérieures à 40%, nous obtenons une déviation nette de la droite représentant la déformation due à l'énergie de surface. Ce phénomène est dû à la pression disjonctive. Nous avons donc pu évaluer, grâce à ces mesures, la déformation due à la pression disjonctive.

En effet, on a :

$$\varepsilon_{\pi} = \varepsilon_t - \lambda\Delta\gamma$$

avec ε_t = déformation totale due à la variation d'humidité
 ε_m = retrait mesuré
 ε_{π} = retrait dû à la pression disjonctive
 $\lambda\Delta\gamma$ = retrait dû à la variation de l'énergie de surface

La figure IV.15 illustre les résultats de ces calculs pour tous les échantillons tubulaires. Au vu des mesures incomplètes à 20°C nous n'avons pas représenté ces résultats. On remarque l'augmentation de cette déformation quand la température diminue (tab. IV.7). Il est possible que l'agitation thermique entrave la séparation des surfaces par la pression disjonctive. Dans tous les cas on a, vers 50% d'humidité relative une brusque chute de la pression disjonctive.

Sur le tableau IV.7, on indique l'importance du retrait dû à la pression disjonctive par rapport au retrait total. Environ 50 % du retrait sont dus à la pression disjonctive. On voit bien que ce phénomène ne peut être négligé.

Un autre phénomène intéressant à examiner serait le **déformation irréversible**. C'est-à-dire la déformation permanente obtenue après le premier séchage. Ce retrait irréversible s'explique aisément. Lors du premier séchage, certaines liaisons se forment entre les particules et ne peuvent être rompues par la pénétration ultérieure de l'eau. La figure IV.16 illustre l'irréversibilité du phénomène. Or les valeurs peu fiables obtenues pour le gonflement des échantillons tubulaires nous empêchent de tirer des conclusions dans ce cas.

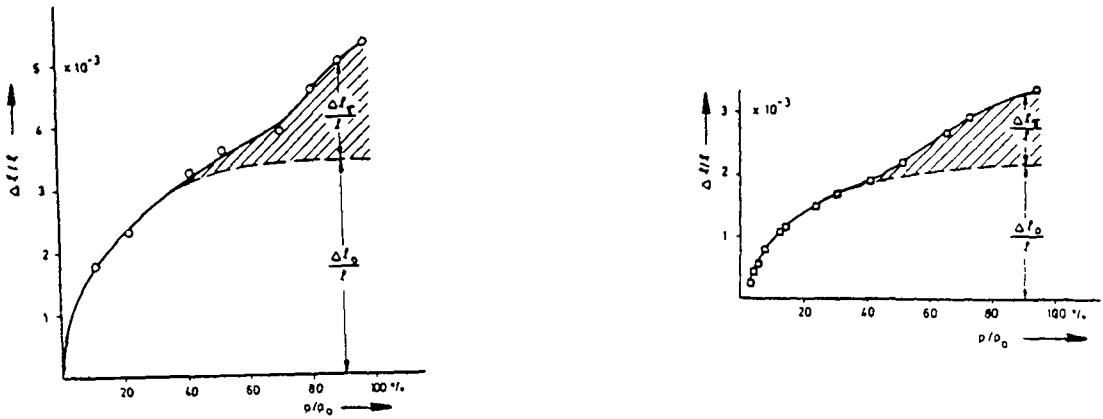


Fig. IV.17 : Gonflement mesuré en fonction de l'humidité relative à 20⁰C

A : par Klug [85]

B : par Feldman [86].

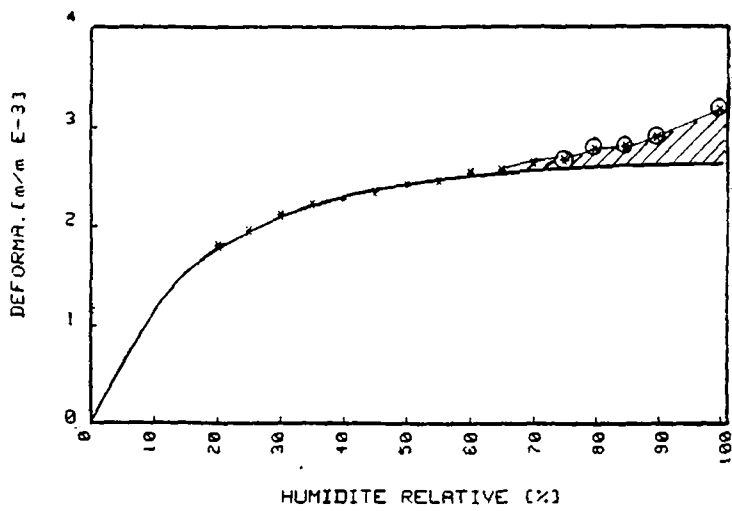


Fig IV.18 : Gonflement corrigé d'un échantillon tubulaire à -5⁰C

avec $E/C = 0.35$ et $\tau = 30j$.

La courbe représente la déformation due à la variation de l'énergie de surface.

O : points corrigés

Afin de comparer nos résultats avec ceux de Klug[85] et de Feldman[86] qui ont mesuré le gonflement sur des échantillons en pâte de ciment durcie (fig. IV.17) nous avons tracé (fig. IV.18) un exemple de courbes. Dans les deux cas nous avons une partie due à l'énergie de surface et une partie à la pression disjonctive comme indiqué sur lesdites figures. Nous obtenons bien la même allure et une déformation du même ordre de grandeur que Feldman. Il ne faut pas comparer plus précisément les deux courbes car nos points représentant la contribution à la déformation due à la pression disjonctive sont non fiables (cf. § IV.1.1.2.2).

On remarque que la déformation mesurée à 0% doit correspondre à celle de 10% d'humidité relative (fig. IV.18).

Examinons la branche de **gonflement** de la figure IV.4. Tout d'abord, le tableau IV.8 donne le gonflement total obtenu entre 0 et 100 % d'humidité relative. Cette déformation n'est pas modifiée sensiblement par la température, ce qui prouverait que l'on est bien en présence du retrait dû aux forces d'interaction entre les surfaces des colloïdes. N'oublions pas que la pâte de ciment durcie est un système colloïdal.

E/C	τ [jours]	5°C 0/00	-5°C 0/00
0.35	7	2.35	2.09
0.35	28	3.63	2.00
0.40	7	1.98	2.21
0.40	28	1.97	2.17
0.45	7	2.48	--
0.45	28	2.16	2.25

Tab. IV.8 : Gonflement total corrigé pour les échantillons tubulaires

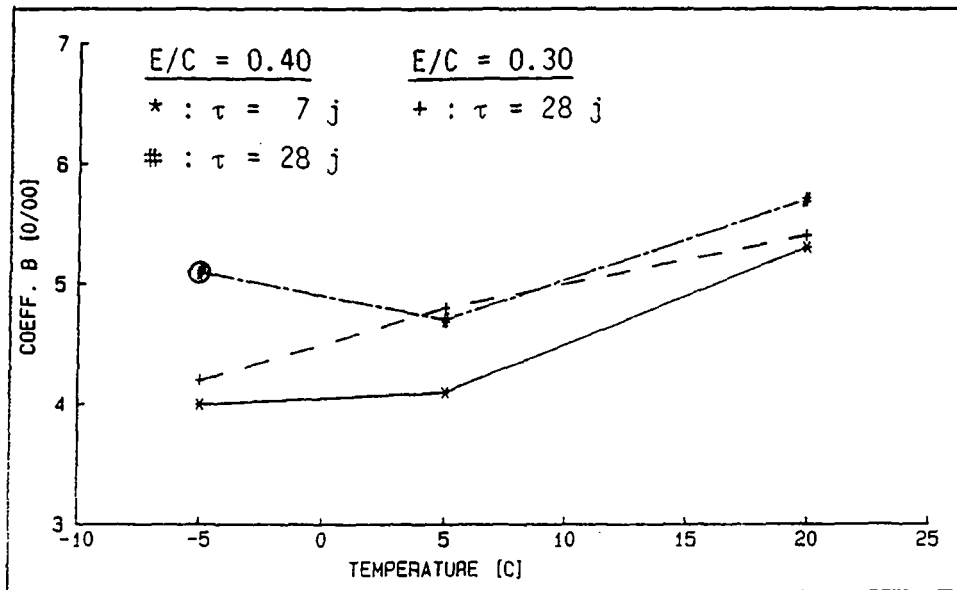


Fig. IV.19 : Pente B de la courbe de retrait, dû au premier séchage, en fonction de la température
0 : point incorrect (voir l'explication dans le texte)

IV.2.1.4 Discussion du premier retrait total

Dans cette région II, d'autres phénomènes sont à considérer. Nous avons vu que nous obtenons approximativement une relation linéaire entre le premier retrait et l'humidité relative (cf § IV.1.1.1.2.). Le coefficient intéressant à examiner est B, à savoir la **pente de la courbe**. En effet, il détermine la valeur du retrait à une humidité donnée et sa vitesse de variation.

Plusieurs constatations se présentent :

- B augmente avec le rapport E/C à température constante
- B augmente avec le degré d'hydratation à température constante
- si B augmente on obtient un plus grand retrait
- B augmente avec la température

Les trois premières affirmations sont presque évidentes car B est proportionnel au retrait et nous savons que celui-ci augmente avec le rapport E/C et avec le degré d'hydratation (cf § II.3.1.2 et II.3.1.3).

La dernière est plus originale et nous l'illustrons dans la figure IV.19. Elle ne semble pas être valable dans tous les cas, mais ceci s'explique par les éventuelles erreurs de mesures :

- B doit augmenter avec le rapport E/C à température constante, or le point correspondant à l'échantillon de E/C = 0.40, $\tau = 28$ jours et mesuré à 5°C ne suit visiblement pas cette loi.
- B doit augmenter avec le degré d'hydratation à température constante, or le point correspondant à l'échantillon de E/C = 0.35, $\tau = 30$ jours et mesuré à -5°C ne suit visiblement pas cette loi. Ou alors l'erreur se trouve dans l'échantillon se caractérisant par le même E/C mais avec un temps de cure de 9 jours.

IV.2.1.5 Conclusions

En résumé, nous pouvons dire que :

- On peut partager la courbe du retrait en fonction de l'humidité relative en deux régions:
 - I humidité relative inférieure à 40%
 - II humidité relative supérieure à 40%

- Dans la **région I** la déformation est due essentiellement à la variation de l'énergie de surface.
- Le coefficient de Bangham λ semble diminuer quand la température augmente.
- Le retrait dans cette région est essentiellement réversible.

- Dans la **région II** la déformation est due essentiellement à la pression disjonctive.
- On peut attribuer environ 50% du retrait total à la pression disjonctive (d'où l'importance de l'étudier plus profondément).
- Le retrait dû à la pression disjonctive diminue quand la température augmente.
- Ce retrait est partiellement irréversible car après le premier séchage des liaisons entre solides se forment.

- Le **premier retrait total** est approximativement linéaire dans la région II.
- La pente de cette courbe dans la région II augmente avec la température.

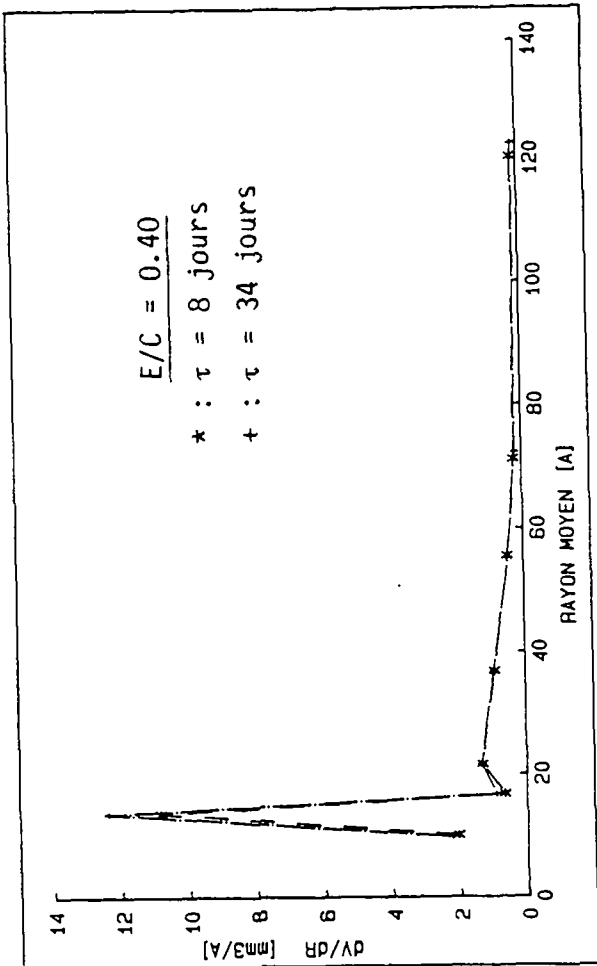
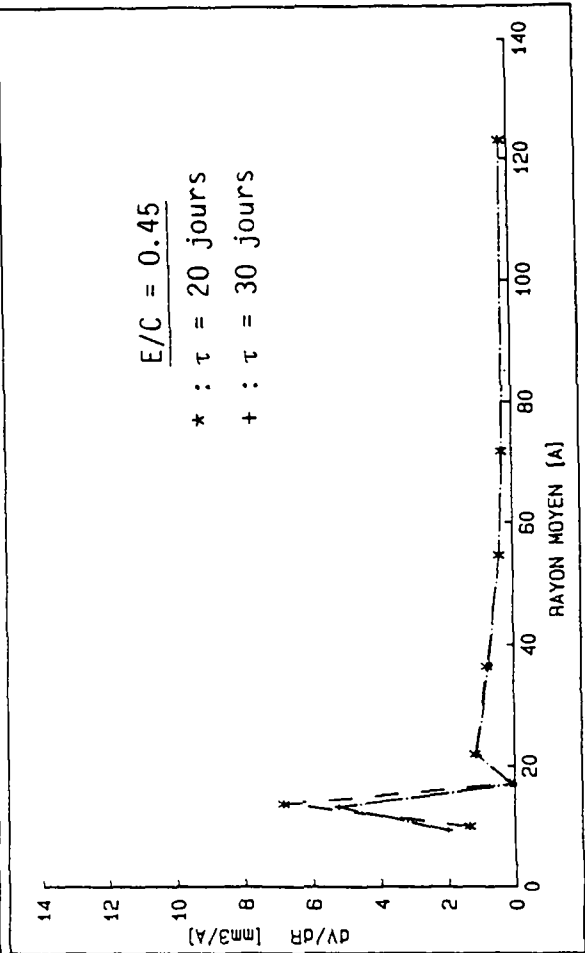
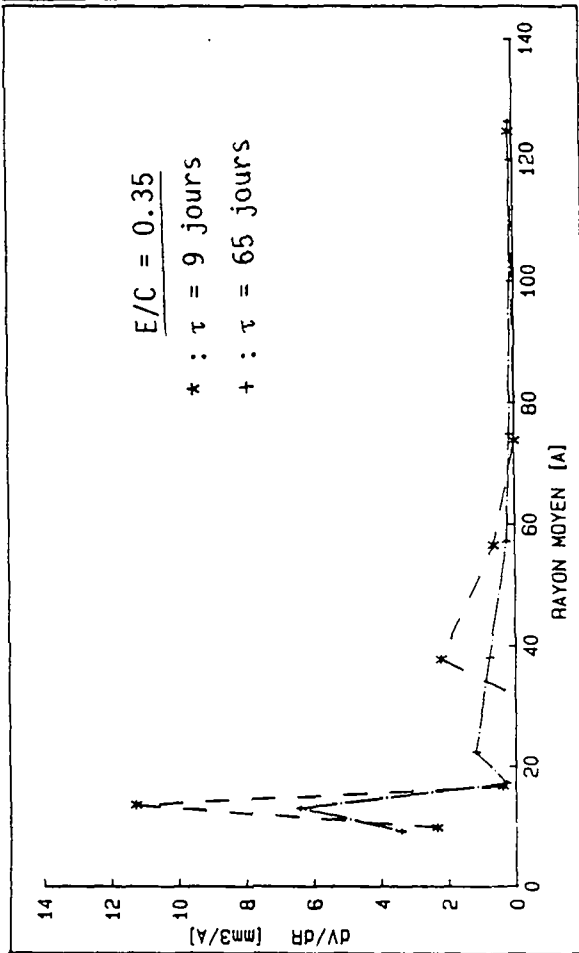


Fig. IV.20 : Distribution des pores de la pâte de ciment durcie calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de la figure IV.5



IV.2.2. Isotherme d'adsorption

En nous basant sur les isothermes mesurées, nous avons pu effectuer divers calculs afin de mieux caractériser nos échantillons. Tout d'abord, nous avons estimé la surface de BET (tab. IV.11).

Ensuite, en nous basant sur la méthode décrite dans le § II.1.2.4.3., nous avons dessiné la distribution des pores (fig. IV.20).

On remarque que les résultats obtenus pour cette distribution des pores sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature. Par exemple, on peut comparer nos courbes avec celles de Hagymassy et al., comme illustré sur la figure IV.22 [89], et de Wittmann (Fig. IV.23) [90].

Tout d'abord, rappelons que ces isothermes d'adsorption ont été mesurées sur des échantillons qui avaient déjà subi le retrait, donc on ne peut correctement caractériser leur degré d'hydratation. Les temps de cure ne caractérisent donc pas ces échantillons.

Nous obtenons une hystérèse sur toute la plage d'humidité relative. Cette constatation est en accord avec les mesures de Feldman et Sereda [91]. De ceci, on peut déduire que nous avons un corps microporeux dont le diamètre des pores est tel que l'eau adsorbée a des liens très forts avec la surface, ce qui empêche la désorption. D'autre part, le V-t plot montre une déviation vers le haut, ce qui est synonyme de mésopores.

La surface de BET peut parfaitement être calculée à partir de la branche d'adsorption. Nous avons bien une adsorption monocouche pour une humidité relative inférieure à 30 %. Dans le tableau IV.11 on remarque que la surface spécifique de BET diminue avec le rapport E/C pour un τ de 7 jours environ. Par contre, elle semble augmenter avec un τ de 28 jours environ. Mais il est mal aisé de tirer des conclusions de ces résultats

au vu des différents degrés d'hydratation non mesurables des échantillons. Le peu de variation de la surface de BET peut aussi être liée à la méthode de mesure. Selon Mikhail et Selim (Fig. IV.21) on n'a pas, si on utilise la vapeur d'eau, une variation de la surface spécifique avec le rapport E/C.

De ce qui précède, il n'est donc pas étonnant de trouver une distribution de pores avec un maximum à 15 Å de rayon environ. Les anomalies observées sont dues aux erreurs de mesures, car il est difficile de garantir une humidité relative stable avec des solutions salines.

En résumé, on peut dire qu'il est difficile de tirer des conclusions de ces mesures.

E/C	τ [jours]	S _{BET} [m ² /g]
0.35	8	64.0
0.35	34	59.0
0.40	9	62.0
0.40	65	77.0
0.45	20	54.0
0.45	30	55.0

Tab. IV.9 : Surface de BET

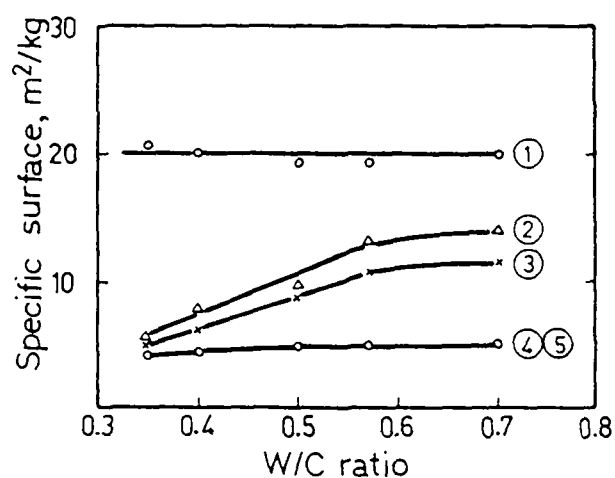


Fig. IV.21 : Surface spécifique en fonction de E/C selon Mikhail et Selim [92]
 1. Vapeur d'eau
 2. Azote
 3. Isopropanol
 4. Cyclohexane

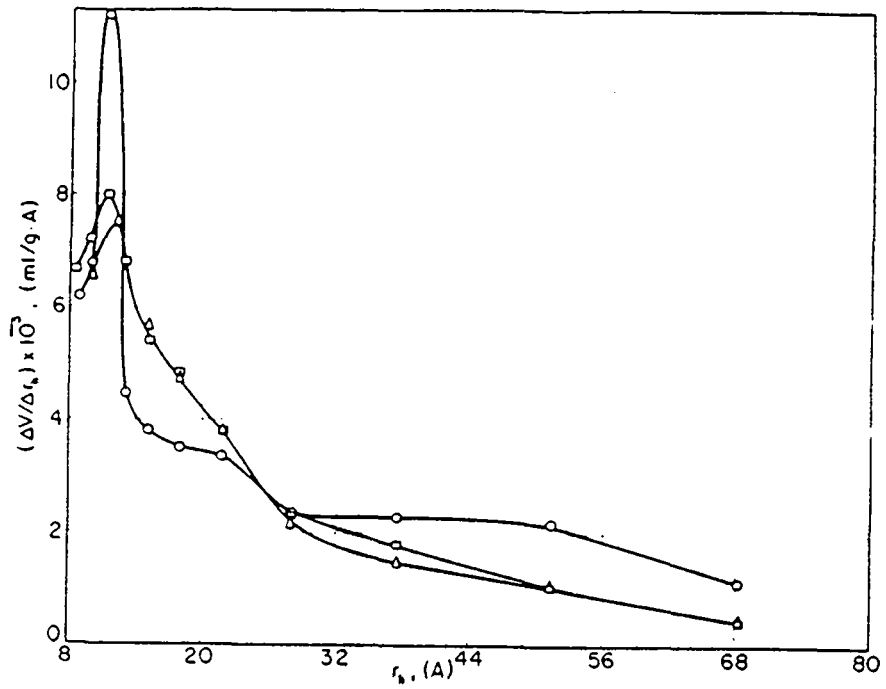


Fig. IV.22 : Distribution des pores dans la pâte de ciment durcie selon Hagymassy [89]
 : E/C = 0.40
 Δ : E/C = 0.45
 O : E/C = 0.70

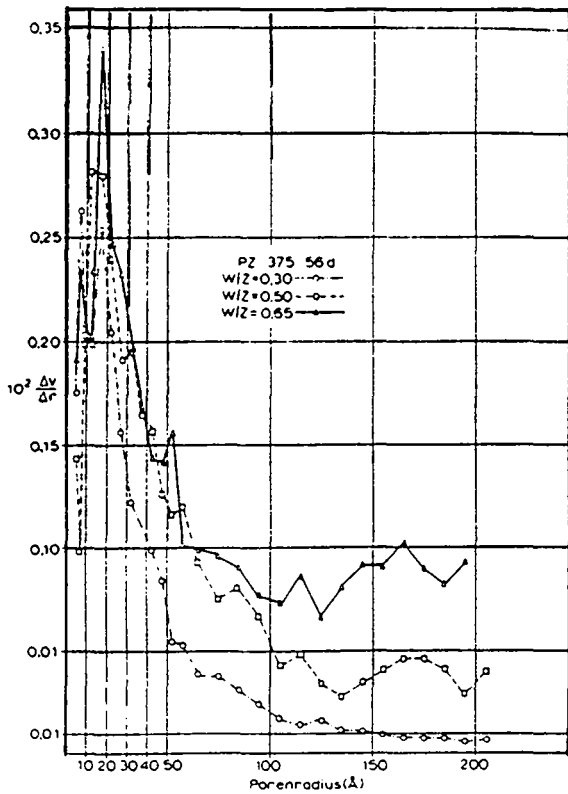


Fig. IV.23 : Distribution des pores dans la pâte de ciment durcie selon Wittmann [90]

IV.2.3. Forces d'interaction entre deux surfaces

IV.2.3.1. Introduction

Comme déjà indiqué dans le § IV.1.3, les mesures de force d'interaction ont été effectuées sur deux matériaux : le mica et le quartz.

Par les figures IV.7 et 8 on remarque que, quel que soit le matériau, nous avons deux régions distinctes :

- région I : surtout des forces attractives
- région II : surtout des forces répulsives

Il est évident donc que les forces qui interviennent dans ces deux régions ne peuvent être les mêmes. Il est donc nécessaire d'examiner les deux régions séparément.

IV.2.3.2 Discussion des forces d'interaction : Région I

On remarque que la limite en humidité relative de cette région varie peu avec la force extérieure appliquée. Le minimum se trouve toujours à une humidité relative égale à environ 5% et dans tous les cas inférieure à 10%. Ce phénomène est dû, à mon avis, à la combinaison de trois mécanismes différents :

1) Lors du pompage pour faire le vide on induit à la surface de nos échantillons une charge électrostatique. Donc au début des mesures une certaine distance existe entre les deux surfaces due à la répulsion électrostatique de Coulomb. Les surfaces sont probablement chargées négativement. Lorsque l'on augmente l'humidité relative, l'eau adsorbée décharge la surface, d'où l'observation d'un rapprochement des surfaces.

2) Si la surface présente des aspérités, et dans notre cas il n'est pas à exclure que des impuretés s'y trouvent aussi, l'eau adsorbée dans les faibles humidités relatives peut former des "gels" avec celles-ci.

Force initiale appliquée [10^{-5} N]	Minimum du déplacement [Å]	
	Quartz	Mica
0	-1240	-1260
3.45	-1910	- 990
6.90	-1690	-2300
13.80	-1520	- 530
27.60	- 900	-1030
55.20	-3110	-1240
72.40	-2390	-2510

Tab IV.10 : Tableau des minimums des courbes des figures IV.7 et IV.8

Donc au début des mesures nous avons des contacts entre les pics des aspérités et lors de l'augmentation de l'humidité relative si un gel se forme réellement alors les surfaces se rapprochent.

3) La condensation capillaire peut avoir lieu à des humidités très basses (§II.2.3). Rappelons que :

$$F = 2 \pi R \gamma$$

avec F = Force capillaire [N]
 R = Rayon des sphères [m]
 γ = Tension superficielle de l'eau = 72.75 N/m

A titre d'exemple prenons un déplacement de $200 \cdot 10^{-9}$ m. On obtient :

$$F = 0.069 \cdot 200 \cdot 10^{-9} = 13.8 \cdot 10^{-9} \text{ N}$$

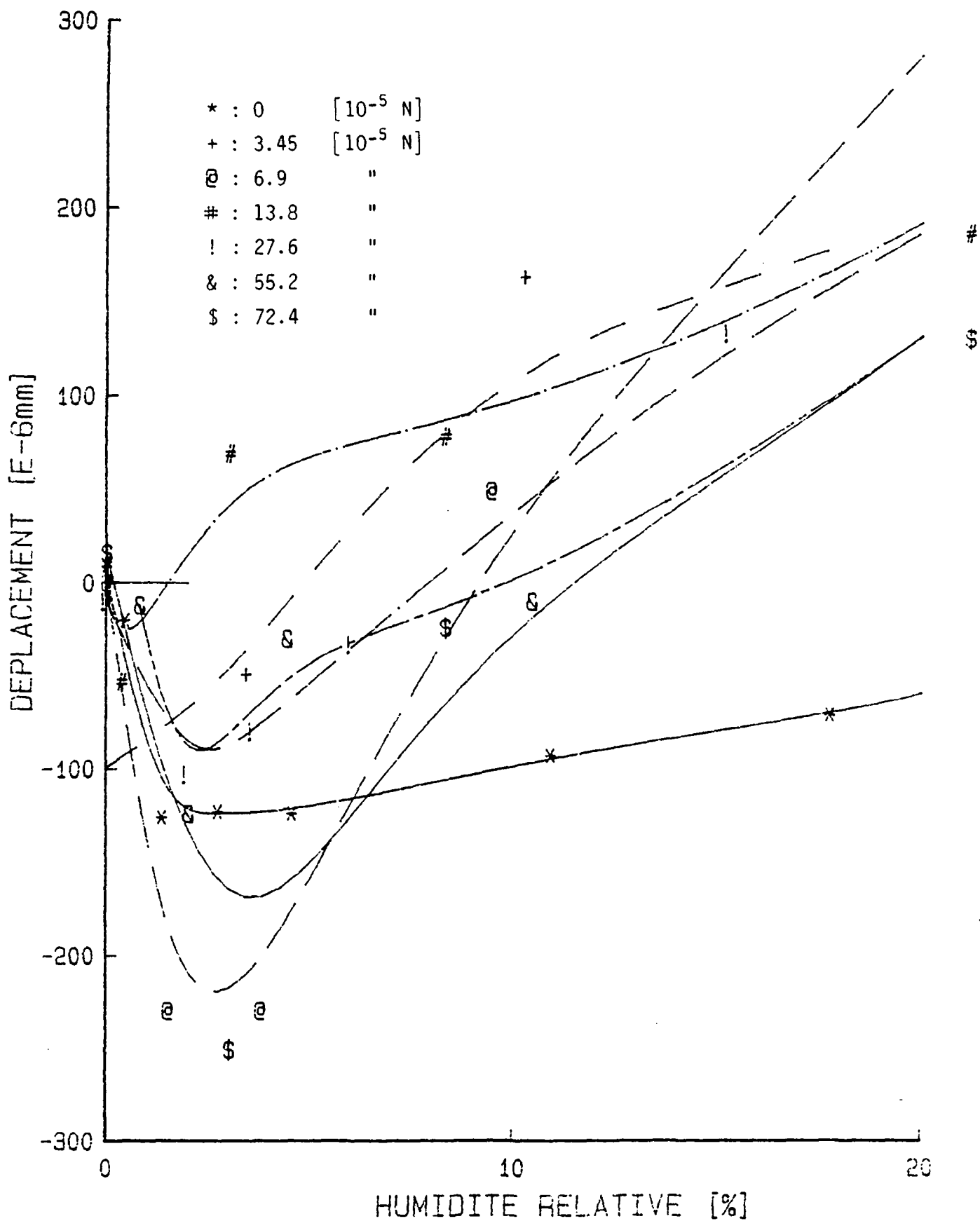
et $R \approx 300 \text{ \AA}$

Cette valeur est tout à fait plausible pour une aspérité ou une impureté.

Il est difficile de séparer ces trois phénomènes et de connaître la part de chacun. Il est donc évident que les minimums des courbes des figures IV.7 et .8 ne suivent pas une loi (Tab. IV.10).

Les phénomènes sont visiblement indépendants du type de surface employée. En effet, le tableau IV.10 indique bien que l'on obtient le même ordre de grandeur pour le quartz et le mica. La figure IV.24 illustre plus clairement cette partie de la courbe pour le mica.

Fig. IV.24 : Déplacement mesuré avec du Mica dans la région I



IV.2.3.3 Discussion des forces d'interaction : Région II

Pour mieux se concentrer sur la partie de la courbe correspondant à cette région nous avons dessiné sur les figures IV.25 et 26 les courbes des figures IV.7 et 8 en éliminant la région I. Nous supposons qu'au minimum de cette dernière les deux surfaces sont en contact. Nous avons également translaté toutes les courbes afin de considérer le 0 au minimum des courbes des figures IV.7 et 8.

En observant la figure IV.25 plusieurs constatations s'imposent :

- les valeurs obtenues pour le mica ont un facteur 10 avec le quartz
- le comportement du système est aberrant : si on applique une force plus grande, on obtient une séparation des surfaces plus "facile".
- toutes les courbes se trouvent dans un faisceau délimité par les courbes marquées 1 et 2 sur la figure IV.25

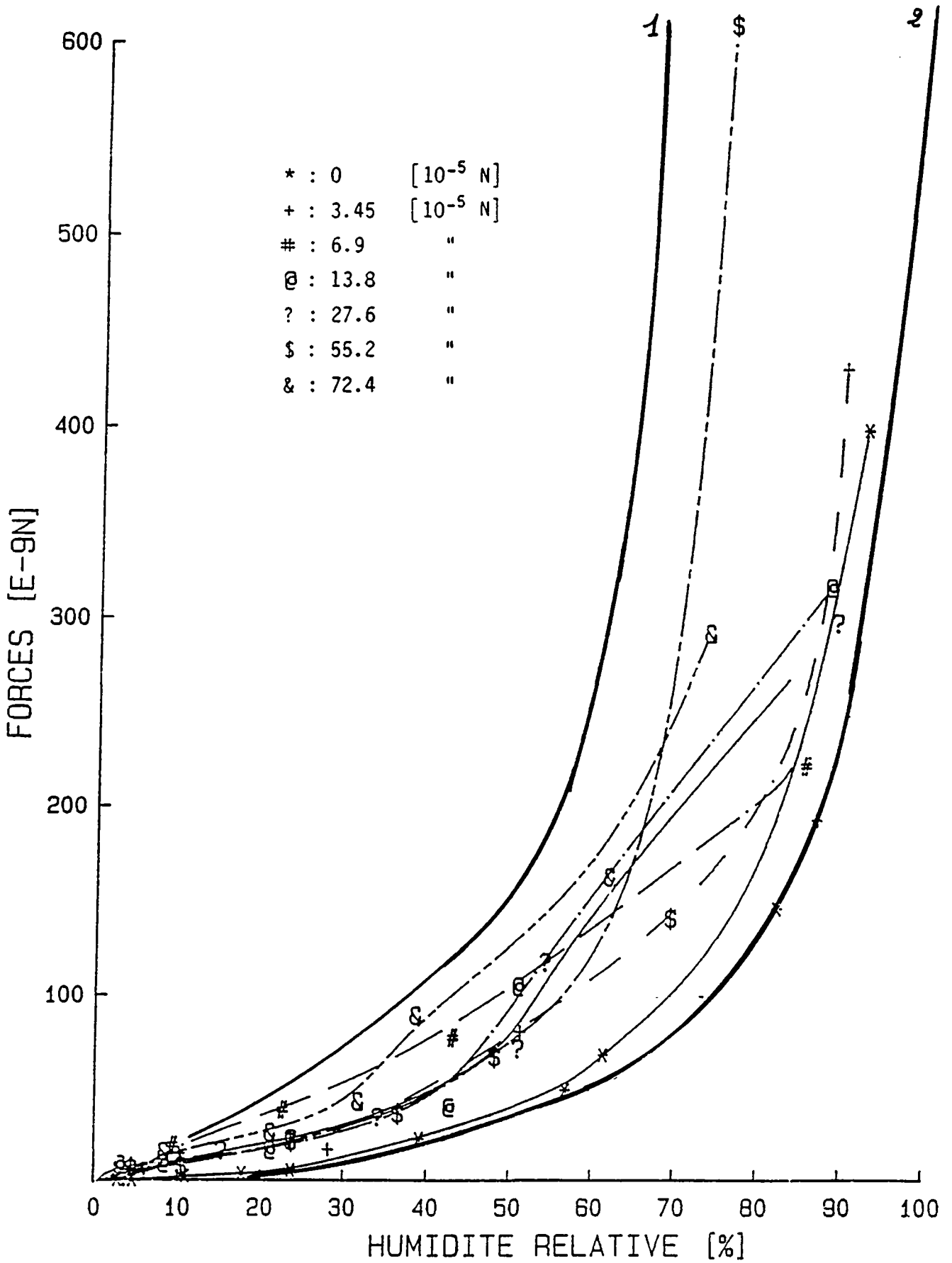
L'explication de ces résultats est à rechercher dans la structure dudit matériau et la préparation des échantillons. A savoir :

- 1) L'épaisseur de la feuille de mica collée est d'environ 0.2 mm, or une couche monomoléculaire de mica est égale à environ 14Å, on a donc environ 140'000 couches dans notre cas.
- 2) La méthode avec laquelle l'échantillon en mica a été fabriqué ne permet pas de garantir que nous avons enlevé uniformément une feuille de mica. Ceci laisserait donc supposer une surface non uniforme et qui, de plus, semble squameuse.

Au vu de ces deux constatations, on peut aisément déduire que si de la vapeur d'eau a pénétré entre les couches de mica, on observera un gonflement important du système.

Par conséquent, vu qu'il est impossible de certifier que l'eau n'a pas pénétré entre les couches de mica, ces mesures sont en fait la superposition de deux phénomènes qu'on ne peut aisément séparer.

Fig. IV.25 : Forces mesurées pour le Mica dans la région II.



Par conséquent, les résultats présentés sur la figure IV.24 ne sont pas utilisables pour une discussion sérieuse sur les forces d'interaction entre deux surfaces. Nous nous limiterons donc pour la suite à l'étude des surfaces en quartz.

La figure IV.26 illustre les résultats obtenus avec le quartz. Même si le dessin semble touffus nous n'avons pas séparé ces courbes car il nous semble intéressant de pouvoir les comparer. Dans l'encadré on a représenté l'allure générale des courbes représentant le phénomène mesuré.

Les mécanismes qui doivent être considérés dans cette région sont :

- la force due à la pression disjonctive
- la force capillaire
- la force appliquée

Par convention, nous admettons que une force répulsive est positive et une force attractive est négative.

La **force capillaire** ne dépend pas de l'humidité relative (§ II.2.3). Donc il s'agit d'une constante qui dans notre cas est égale en valeur absolue à : $571.087 \cdot 10^{-5}$ N

La force due à la **pression disjonctive** est la combinaison de trois forces (voir § II.2.5) :

$$F_{disj} = F_{str} - F_{vdw} + F_{rep}$$

avec

- F_{disj} = force disjonctive
- F_{str} = Force structurelle
- F_{vdw} = Force de Van der Waals
- F_{rep} = Force due à l'interaction double-couche

Fig. IV.26 : Forces mesurées pour le quartz dans la région II.
En médaillon l'allure générale des courbes

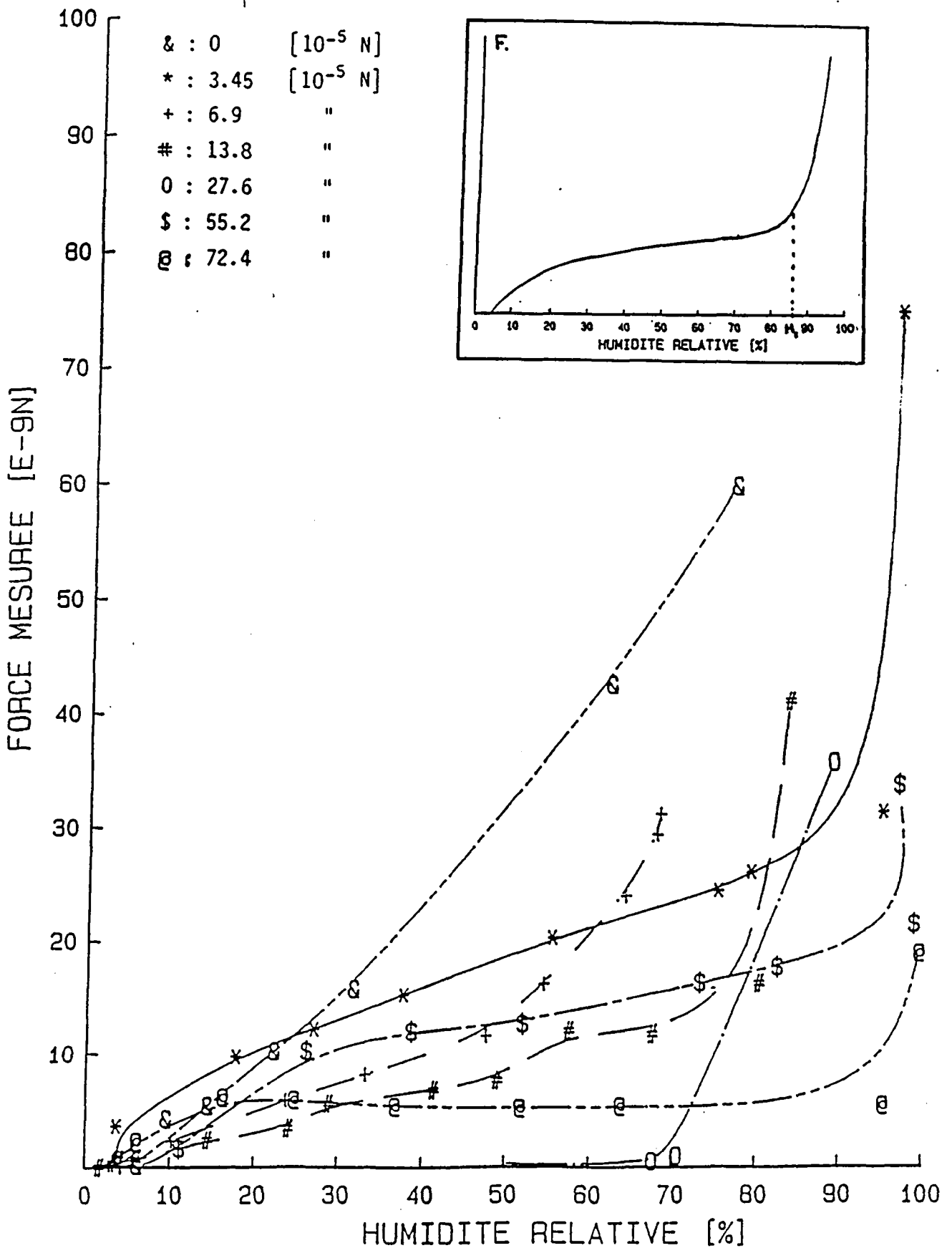
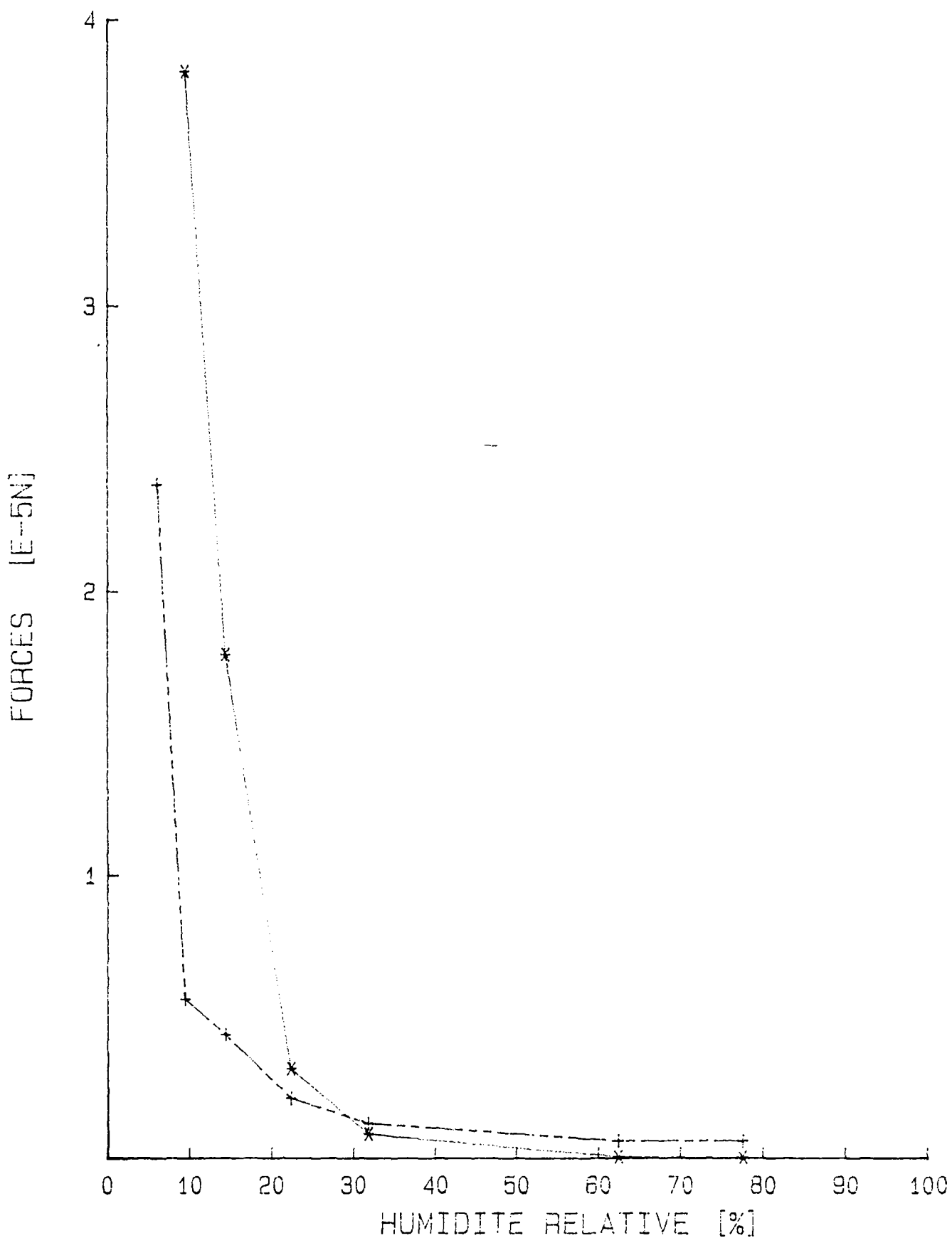


Fig. IV.27 : Forces calculées pour le quartz dans la région II.

* : Forces de Van der Waals

+ : Forces de répulsion double-couche

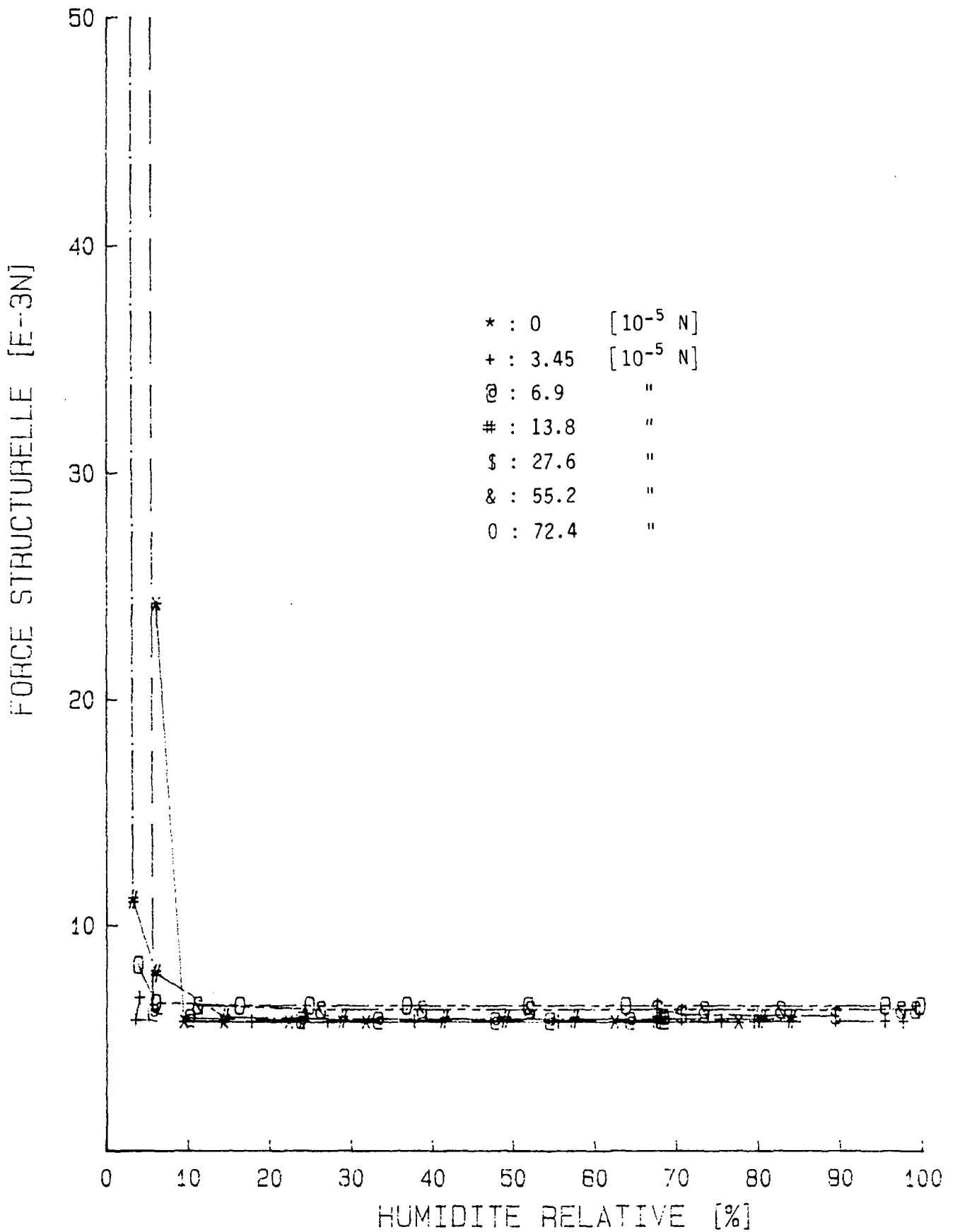


Les **forces de Van der Waals** sont calculées en tenant compte que nous avons des sphères dont le rayon est beaucoup plus grand que la distance qui les sépare. Pour le calcul de ces forces nous avons adopté le coefficient de Hamaker mesuré par Splittgerber (§ II.2.2). Vu les distances que nous avons entre nos surfaces, il est évident que nous devons choisir la constante B et donc calculer les forces de Van der Waals retardées. Elles varient très fortement avec la distance (fig. IV.27). Ce calcul est tout à fait approximatif car on ne peut savoir avec exactitude l'étendue de la surface réellement soumise à ces forces.

La **répulsion double-couche** existe même si l'on a de l'eau distillée car le quartz est formé de SiO_2 , or celui-ci contient des OH, donc à la surface de la lentille de quartz on obtient Si-O^- et des ions H^+ dans l'eau ce qui permet la formation d'une couche diffuse. De plus, même si l'on a de l'eau distillée il n'est pas à exclure que des ions se soient dissous dans celle-ci lors de son adsorption à la surface de nos échantillons. Nous avons utilisé la courbe mesurée par Adams (§ II.2.4) pour le calcul de la répulsion double-couche dans l'eau distillée. La figure IV.27 illustre ce calcul pour le cas où l'on n'a pas de force extérieure.

La **force structurelle** est la force résiduelle quand l'on a soustrait les forces de Van der Waals et les forces de répulsion double-couche de la force disjonctive. Nous trouvons (fig. IV.28) une force du même ordre de grandeur que les forces capillaires dès que l'humidité relative dépasse 10 % et de plus constante dès cette humidité. Cette force tient compte aussi des approximations de calcul des autres forces qui déterminent la force de disjonction. On remarque qu'elle ne varie pas avec la force appliquée, ce qui pourrait signifier que pour des distances assez grandes elle ne dépend plus que du matériau et du liquide adsorbé. Elle pourrait avoir une certaine croissance car la force capillaire n'est pas constante mais elle est en tout cas constante pour des humidités relative supérieure à 80%.

Fig. IV.28 : Forces structurelles en fonction de l'humidité relative pour le quartz et les différentes forces appliquées.



La force mesurée augmente brutalement à une certaine humidité relative (notée H_1 dans le médaillon de la figure IV.26). Cette humidité H_1 dépend de la force extérieure appliquée. On remarque aussi que après une première séparation les surfaces restent, pratiquement, à la même distance et ensuite elles se séparent de nouveau. Ce phénomène pourrait être lié à une brusque variation de l'équilibre des phases vapeur-eau en présence. Cet équilibre est lié au potentiel chimique, or on a :

$$\mu = - RT \ln \frac{P}{P_0}$$

avec μ : potentiel chimique
 R : constante des gaz
 T : température
 P/P_0 : humidité relative

Le tableau IV.11 donne les valeurs des humidités relative pour lesquelles on obtient cette séparation, ainsi que le potentiel chimique correspondant. Si on trace le potentiel chimique en fonction de la force appliquée on obtient la relation linéaire suivante (fig.IV.29) :

$$\mu = \alpha F_{ap} + \beta$$

avec F_{ap} = force appliquée
 α = $3.11 \cdot 10^{-6}$ km/mol
 β = -1.415 kJ/mol

Or on sait que μ détermine l'équilibre entre les phases en présence, donc la droite trouvée décrit la perte de l'équilibre entre la force extérieure et les forces dues à l'adsorption d'eau ou à la structure des surfaces. Dès ce point nous avons une séparation brutale des surfaces. La pente α de cette courbe doit dépendre du matériau, il serait donc intéressant de mesurer α pour différents matériaux.

Force appliquée [10^{-5} N]	Humidité relative [%]
6.9	53
13.8	68
27.6	70
55.2	83
72.4	95

Tab. IV.11 : Humidité relative à laquelle on obtient une séparation brutale des surfaces de quartz

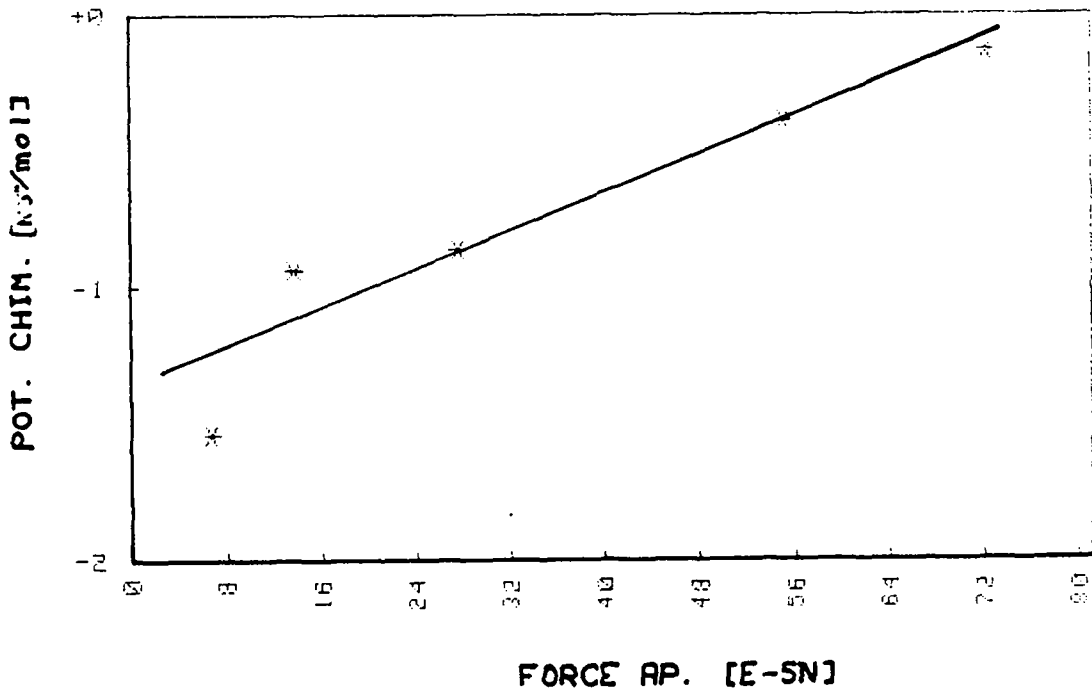


Fig. IV.29 : Potentiel chimique en fonction de la force appliquée lors de la séparation brutale des surfaces

IV.2.3.4 Conclusions

De cette discussion il ressort que nous pouvons séparer la relation entre les forces mesurées et l'humidité relative en deux parties :

- On observe une séparation des surfaces et ensuite cette séparation tend vers une asymptote. Cette séparation d'équilibre doit être liée à la force appliquée.
- A une certaine humidité relative H_1 les surfaces se séparent à nouveau. Cette humidité relative dépend de la force appliquée. Elle est calculable si on connaît, pour le matériau donné, les paramètres de la relation linéaire liant le potentiel chimique à la force appliquée.

En conclusion, nous pouvons dire que :

- L'installation mise au point dans notre laboratoire permet bien de mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces en présence d'humidité relative.
- En fait, nous mesurons surtout la faible différence entre la force capillaire et la pression de disjonction. Si l'on ne tient pas compte de la force capillaire on obtient une force structurelle attractive.
- Les forces d'interaction entre deux surfaces sont très dépendantes du type de matériau au vu de l'importance de la force structurelle, ainsi que de l'état de la surface.
- Les forces d'attraction dans les basses humidités relatives ne dépendent pas du matériau mais des impuretés à sa surface et de la topologie de ladite surface.
- Il est donc important de mesurer ces forces pour différents matériaux, mais en prenant certaines précautions. Il faut utiliser soit des demi-sphères, soit des demi-cylindres dont on a protégé la section, afin d'éviter de mesurer (cf. le Mica) plusieurs phénomènes superposés.

IV.2.4 Liens entre le retrait et les forces d'interaction entre deux surfaces

La pâte de ciment durcie étant un système colloïdal, ses propriétés macroscopiques, comme le retrait, dépendent des interactions entre les surfaces des particules la composant.

De nos mesures nous pouvons tirer trois conclusions préliminaires:

- Les courbes de pression disjonctive en fonction de l'humidité relative et celles des forces d'interaction entre deux surfaces toujours en fonction de l'humidité relative ont la même allure. Ce qui semble dire qu'il s'agit du même phénomène. Ceci est évidemment une approche très grossière.
- Si nous supposons que la déformation, illustrée sur la figure IV.11, est surtout due à la séparation des surfaces se trouvant placées perpendiculairement à la direction de mesure, c'est-à-dire qu'elles sont horizontales, on peut estimer le nombre de surfaces nécessaires pour obtenir la séparation à l'origine du retrait. Notre estimation donne environ 8 surfaces/mm pour obtenir le gonflement total à 100% d'humidité relative. Cette estimation est basée sur l'hypothèse que les surfaces peuvent se séparer librement, ce qui n'est pas le cas dans un réseau cohérent tridimensionnel. En réalité, il y a environ 10.000 couches/mm qui pourraient se séparer. Il est donc probable que, dans la pâte de ciment, la plupart des couches ne peuvent se séparer que partiellement. Dans un gel avec un gonflement limité, la pression disjonctive est contrecarrée par des forces d'interaction primaires.
- Si on compare les courbes de la déformation due à la pression disjonctive (fig. IV.15) avec les courbes du déplacement de la figure IV.26, on pourrait dire que dans la pâte de ciment durcie on a une force appliquée moyenne entre 10 et 30 10^{-5} [N]. Ceci si on compare le point où les surfaces se séparent à nouveau.

Evidemment, le lien le plus réaliste serait de simuler une structure de pâte de ciment durcie, par exemple à l'aide du béton numérique, et d'appliquer à toutes les surfaces en présence les mesures des séparations en fonction de l'humidité relative locale et de la force appliquée localement. Il faut tenir compte que la force appliquée sur chaque surface n'est probablement pas la même selon sa position dans la structure.

V. CONCLUSIONS

=====

L'étude des mécanismes du retrait de la pâte de ciment durcie nous a poussés à examiner par des méthodes expérimentales deux points de vue :

- Macroscopique
- Microscopique

Du point de vue **macroscopique** le retrait d'échantillons de différentes géométries en pâte de ciment durcie a été mesuré.

Ces mesures et leur discussion nous ont permis de conclure que ce phénomène, par rapport aux modèles macroscopiques, doit être partagé en deux régions :

- Région I : Humidité relative < 40%
- Région II : Humidité relative > 40%

Ce partage en deux régions est dicté par les mécanismes réels qui sont à la base du retrait. A savoir, la loi de Bangham pour la région I et la pression disjonctive pour la région II. De plus le premier retrait dans cette région II est linéaire.

Les coefficients caractéristiques de ces deux régions sont dépendants de la température. Le coefficient λ de Bangham diminue avec la température, ce qui signifie que la structure du matériau est modifiée par la température ou, mieux, on doit considérer la variation de l'énergie de surface avec la température. La pression disjonctive augmente quand la température diminue. La pente B de la courbe du premier retrait en fonction de l'humidité relative dans la région II augmente avec la température. Ce qui montre bien que le retrait est modifié par la température.

D'autre part, la part de la pression disjonctive sur le retrait dans la région II est énorme, environ 50%.

Du point de vue **microscopique**, les forces d'interaction entre deux surfaces ont été mesurées. Nous avons constaté que nous pouvons aussi

partager le processus en deux régions :

- Région I : surtout des forces attractives ($HR < 5\%$)
- Région II : surtout des forces répulsives ($HR > 5\%$)

L'humidité relative qui assure la transition entre ces deux régions se situe entre environ 5% et 10% et ne semble pas dépendre de façon significative du matériau mais seulement de son état de surface dicté par les conditions de l'expérience.

Par contre dans la région II les forces en jeu sont surtout la force capillaire et la pression disjonctive. Cette dernière s'est avérée être composée surtout par la force structurelle. Elle est évidemment contrebalancée dans les basses humidités relatives par les forces de Van der Waals retardées. Par conséquent, notre force résultante mesurée est en fait l'excédent répulsif entre la force capillaire attractive et la force structurelle répulsive. Nous n'avons pu juger si celle-ci dépendait du matériau, mais il serait étonnant que cela ne soit pas le cas. Il serait donc intéressant de poursuivre ces mesures pour d'autres matériaux en prenant des précautions afin d'éviter les problèmes rencontrés pour le mica. Un autre coefficient est lié au matériau dans cette région : il semble que le potentiel chimique, correspondant à une humidité relative à laquelle on obtient une séparation brutale des surfaces, soit linéairement dépendant de la force appliquée.

Pour lier le retrait macroscopique aux forces d'interaction entre deux surfaces, on devrait établir un modèle numérique qui tienne compte de la répartition (orientation et étendue) des surfaces interagissant dans la pâte de ciment durcie, ainsi que de l'humidité relative locale et de la force appliquée localement.

Ce travail prouve malgré tout que les hypothèses des mécanismes réels à la base du retrait prévues par le modèle de Munich sont tout à fait valables.

VI. REFERENCES

=====

1. G. Englert, F.H. Wittmann, "Water in hardened cement paste", *Mat. et Constr.* 1, 535-546 (1968)
2. S. Diamond, "Cement paste microstructure - an overview at several levels" in: Proc. Conf. "Hydraulic cement pastes : their structures and properties", Sheffield, 1976.
3. S. Mindess, "Mechanical Performance of Cementious Systems" in: "Structure and Performance of Cements", P. Barnes ed., Applied Science Publishers, 1983.
4. I. Soroka, "Portland Cement Paste and Concrete", Macmillan Press Ltd., 1979.
5. F.W. Locher, W. Richartz, personal communication to Soroka [4], 1975
6. V. Pnec, Z. Knor, S. Czerny, "Adsorption on solids", Butterworths, 1974 (chap. 10, 14.1).
7. M.I. Pope, "Interpretation of Sorption Isotherms", *Educ. Chem.* 6, 83-87 (1966).
8. R.F. Feldman, P.J. Sereda, "A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties", *Matériaux de construction* 1, 509-520 (1968).
9. G.G. Litvan, R.E. Myers, "Surface area of cement paste, conditioned at various relative humidities", *Cement and Concrete Res.* 13, 49-60 (1983).
10. T.A. Bier, H.K. Hilsdorf, "Anwendung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung zur Bestimmung der Porenstruktur von Baustoffen", *Inst. für Massivbau und Baustoffentechnologie, Abteilung Baustoffentechnologie, Uni. Karlsruhe* 1985.
11. S. Diamond, "A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distribution of Portland cement pastes", *Cement and Concrete Res.* 1, 531-545 (1971)
12. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380 (1951)
13. S. Brunauer, "Pore structure of solids", *Pure & Appl. Chem.* 48, 401-405 (1976).
14. R. Badman, N. Stockhausen, M.J. Setzer, "The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films", *J. of Colloid and Inter. Sci.* 22, 534-542 (1981)
15. B.C. Lippens, J.H. De Boer, "Studies on Pores Systems in Catalysts; V. The t Method", *J. Catalysis* 4, 319-323 (1965).

16. S.J. Gregg, "Adsorption of gases - Tool for the study of the texture of solids", Proceedings of the Intern. Symp., Aix-en-Provence, 1981, "Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface", J. Rouquerol, K.S.W. Sing Editors, Elsevier, 1982.
17. S. Brunauer, R.S.H. Mikhail, E.E. Bodor, "Pore structure analysis without a pore shape model ", J. of Colloid and Interf. Sci., 24 451-463 (1967)
18. N. Stockhausen "Die dilatation hochporöser festkörper bei Wasseraufnahme und eisbildung", PhD. Thesis, Technische Uni. München, 1981
19. M.J. Setzer "Oberflächenenergie und mechanische eigenschaften des Zemensteins", Thesis Technische Uni. München 1972
20. F.H. Wittmann, "Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons", Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 290, (1977)
21. R.J. Hunter, "Foundations of colloid science", to be published Oxford 1986
22. D. Tabor, "Attractive Surface Force", Colloidal Dispersions, Review Symp. on Colloid. Sci., University of Bristol, 1981, J.W. Goodwin ed., The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London.
23. J.N. Israelachvili, D. Tabor, "Van der Waals Forces : Theory and Experiment", Recent progress in Surface Sci. J.F. Danielli, K.g:A. Pankhurst, AC. Riddiford Ed., Academic Press, New York (1964)
24. I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, "The General Theory of Van der Waals Forces", Adv. Phys. 10, 165-209 (1961).
25. H. Splittgerber, "Studium der Van der Waals Kräfte zwischen Makroskopischen Körpern bei Abständen von 100 Å bis 1600 Å", Dissertation, Fakultät für Bauwesen der Technischen Uni. München, 1971.
26. L.R. Fisher, "Forces due to capillary-condensed liquids : limits of calculation from thermodynamics", Adv. in Coll. & Interf. Sci. 16, 117-125 (1982).
27. L.R. Fisher, R.A. Gamble, J. Middlehurst, "Kelvin equation and the capillary condensation of water", Nature 290, 575-576 (1981).
28. N.L. Cross, R.G. Picknett, "The Liquid Layer between a Sphere and a Plane Surface", Trans. Farad. Soc. 59, 846-855 (1963).
29. J.N. Israelachvili, "The forces between surfaces", Phil. Mag. A. 43, 753-770 (1981).
30. W. Schütz, "Influence of pressing forces and of atmospheric humidity on particule adhesion", "Deposition and Filtration of particles from bases and liquids ", Symp. Loughborough University, England, 6-8 September 1978.

31. A. Kitahara, A. Watanabe, eds., "Electrical phenomena at interfaces : Fundamentals, measurements and applications", Surfactant Sci. Ser. 15, Marcel Dekker, 1984.
32. E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", Elsevier, 1948.
33. J. Visser, "Colloid and other forces in particle adhesion and particle removal", Symp. on "Deposition and filtration of particles from gases and liquids", Loughborough University, England, 1978.
34. J.N. Israelachvili, G.E. Adams, "Measurements of forces between two Mica surfaces in aqueous Electrolyte Solutions", J. Chem. Soc. Farad. Trans.1, 74, 975 -1001 (1978)
35. I. Langmuir, "Repulsive forces between charged surfaces in water and the cause of Jones-Ray effect", Science, 88, 430-432, (1938)
36. M. Buil, "Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante", Rapport de recherche LCP N^o92, Paris (1979)
37. B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, "Structural component of disjoining pressure", J. Coll. Interf. Sci. 49, 249-255 (1974).
38. B.V. Derjaguin, "Main factors affecting the stability of colloids", Pure & Appl. Chem. 48, 387-392 (1976).
39. B.V. Derjaguin, "Definition of the concept of and the magnitude of the disjoining pressure and its role in the statics and kinetics of thin layers of liquid", Coll. J. USSR 17, 191-197 (1981)
40. D.H. Everett, ed., "Colloid Science", Vol. 2, Burlington House, London, 1975.
41. J. Ralston, "Thin films and froth flotation", Adv. Coll. & Interf. Sci. 19, 1-26 (1983).
42. R.M. Pashley, J.A. Kitchener, "Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz", J. Coll. & Interf. Sci. 71, 491-500 (1979).
43. S. Tada, "Moisture and microstructure characterization of porous building materials, (to be published)
44. Z.P. Bazant, "Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete", Cement & Concrete Res. 2, 1-16 (1972).
45. Z.P. Bazant, "Constitutive equation for concrete creep and shrinkage based on thermodynamics of multiphase systems", Mat. de Constr. 3, 336 (1970).
46. S.G. Ash, D.H. Everett, C. Radke, "Thermodynamics of the effects of adsorption on interparticle forces", J. Chem. Soc. Farad, II 69, 1256-1277 (1973).

47. D.H. Everett, "The effect of adsorption on the interaction between solid particles", Pure & Appl. Chem. 48, 419-425 (1976).
48. P.Haller, "Shrinkage and creep of mortar and concrete", Diskussionbericht N°124 EMPA, Zürich (1940)
49. G.J. Verbeck, R.A. Helmuth, "Structure and physical properties of cement paste", Proc. Symp. Chem. Cement Tokyo, 48, 1-37 (1968)
50. R.A. Helmuth, D.H. Turk, " The reversible and irreversible drying shrinkage of hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Paste", J. Res. Dev. Labs. Portland Cement Ass., 9, 8-21 (1967)
51. R. L'Hermite, J. Chefdeville, J.J. Grieu, "Nouvelle contribution à l'étude du retrait des ciments", Publication Technique 19, Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie de Liants Hydrauliques, (1949)
52. A. Bentur, J.H. Kung, R.J. Berger, J.F. Young, N.B. Milestone, S. Mindess, F.V. Lawrence, "Influence of Microstructure on the creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes", 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. III, VI 26 - VI 31 (1980)
53. G. Fagerlund, "Influence of pore structure on shrinkage, strength and elastic moduli", Report 44, Lund Institute of Technology, 1973.
54. T.C. Hansen, "Drying shrinkage due to capillary action", Technical Report 1, Dept. Civ. Eng. Technical University of Denmark, 1967.
55. J.K. Mackenzie, "The elastic constants of a solid containing spherical holes", Proc. Phys. Soc. 683, 2-11 (1950).
56. S.E. Pihlajavaara, "On the main features and methods of investigation of drying and related phenomena in concrete", Phd-Thesis, Helsinki, 1965.
57. F.H. Wittmann, "Modelling of concrete behaviour", Contemporary European Concrete Research, Stockholm, 1981.
58. T.C. Powers, "Resistance of concrete to frost at early ages", Proc. RILEM Symposium : "Winter Concreting", Copenhagen (1956)
59. T.C. Powers, "Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste. The structure of concrete and its behaviour under load", Proc. Inter. Conf. London (1965), London Cement and concrete Ass. s.319 (1968)
60. R. Sierra, "Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures des C_3S et de ciment Portland", 7th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. III, (1980)
61. R.F. Feldman, P.J. Sereda, "A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical Implications", Eng. Journ. 53, 53-59 (1970).

62. R. Kondo, M. Diamon, "Phase composition of hardened cement paste", The VI Inter. Cong. on Chemeistry of cement, Moscou, (1974)
63. F.H. Wittmann Ed., "Fundamental Research on creep and shrinkage of concrete ", Martinus Nijhoff Pub., The Hague 1982
64. Z.P. Bazant, F.H. Wittmann, ed., "Creep and Shrinkage in Concrete", John Wiley, 1982.
65. R.F. Feldman, "Sorption and length change scanning isotherms of methanol and water on hydrated Portland cement", Proc. Symp. Chem. Cement Tokyo 3, 53-66, (1968)
66. F.H. Wittmann, "Creep and Shrinkage Mechanisms", in: "Creep and shrinkage in concrete structures", ed. by Z.P. Bazant and F.H. Wittmann, John Wiley (1982)
67. T.C. Powers, "The thermodynamics of volume change and creep", Materials and Structure 1, 487-507 (1968)
68. M.J. Setzer, F.H. Wittmann, "Surface Energy and Mechanical Behaviour of Hardened Cement Paste", Appl. Phys. 3, 403-409 (1974).
69. G.J. Verbeck, R. Helmuth, "Drying and Carbonation Shrinkage", in: "Structures and Physical properties of Cement Pastes" 12-13
70. T.C. Powers "A hypothesis on carbonation shrinkage", J. of the PCA research, 40-50 (1962)
71. I. Adamou, "Retrait et fissuration de la pâte de ciment durcie", Travail pratique de diplôme, EPF-Lausanne, 1981.
72. Z.P. Bazant, W.J. Raftshof, "Effect of cracking in drying and shrinkage specimens", Cement & Concr. Res. 12, 209-226 (1982).
73. Z.P. Bazant, J.H. Hemann, H. Koller, L.J. Najjar, "A thin wall cementpaste cylinder for creep tests at variable humidity or temperature", Matériaux et Constructions 34, 277-281 (1973)
74. S. Sabri, J.M. Illston, "Isothermal drying shrinkage and wetting swelling of hardened cement paste", in "Fundamental Research on Creep and Shrinkage of Concrete" F.H. Wittmann, ed., Martinus Nijhoff Publishers, 1982.
75. J.Th.G. Overbeek, M.J. Sparnaay, "London Van der Waals attraction between macroscopic object", Disc. Faraday Soc. 18, 12 (1954).
76. J.A. Kitchener, A.P. Prosser, "Direct measurements of the long range Van der Waals forces", Proc. Roy. Soc. A242, 403 (1957).
77. W. Black, J.G.V. Jongh, J.Th.G. Overbeek, M.J. Sparnaay, "Measurements of retarded Van der Waals forces", Trans. Faraday Soc. 56, 1597 (1960).

78. D. Tabor, R.H.S. Winterton, "The direct measurement of normal and retarded Van der Waals forces", Proc. Royal. Soc. A312, 455 (1969).
79. G.C.J. Rouweler, J.Th.G. Overbeek, "Dispersion forces between fused silice objects at distances between 25 and 350 nm", Trans. Faraday Soc. 67, 2117 (1971).
80. S. Hunklinger, H. Geisselmann, W. Arnold, "A dynamic method for measuring the Van der Waals forces between macroscopic bodies", The Rev. of Scientific Instr. 43, 2117 (1971).
81. J.N. Israelachvili, D. Tabor, "The measurement of Van der Waals dispersion forces in the range 1,5 to 130 nm", Proc. Royal Soc. A331,19 (1972)
82. H. Splittgerber, F.H. Wittmann, "Einfluss adsorbierter Wasserfilme auf die Van der Waals Kraft zwischen Quarzglasoberflächen", Surface Sci. 41, 504 (1974).
83. F.H. Wittmann, "Etude de la force d'adhésion en fonction du mouillage", Proc. Coll. Int. RILEM et INSA. "Liaisons de contact dans les matériaux composites utilisés en Genie Civil. Part I : Liants Minéraux. Toulouse (F) 174-184, (1972)
84. S.P. Timoshenko "Resistance des matériaux", Dunod, Paris (1941)
85. P. Klug, "Kriechen, relaxation und schwinden von zementstein", Dissertation TU München, (1973)
87. F.H. Wittmann "Deformation of concrete at variable moisture content" in "Mechanics of Geomaterials :Rock, concrete, soils" ed. by Z.P. Bazant, Wiley (1985)
88. Oriel Corporation catalogue. 15 Market St., Stamford Conn. 06902, USA
89. J. Hagymassy Jr., I. Older, M. Yudenfreund, J. Skalny, S. Brunauer, "Pore structure analysis by water vapor adsoption ,III. Analysis of hydrated Calcium Silicates and Portland Cement", J. Colloid and Interf. Sci. 38 ,20-34 (1972)
90. F.H. Wittmann, G. Englert, "Bestimmung der Mikroporenverteilung im Zementstein" Mat. Sci. Eng. 2, 14-20 (1967)
91. P.J. Sereda, R.F. Feldman, E.G. Swenson, "Effect of sorbed water on some mechanical properties of hydrated Portland cement paste and compacts", Symp. on "Structure of Portland Cement Paste and Concrete", Washington, 58-73 (1966)
92. R.Sh. Mikhail, S.A. Selim, "Adsorption of organic vapors in relation to the pore structure of hardened cement pastes", Highw. Res. Bd. Spec. Rep. № 90, 123-134, (1966)

RESUMES

=====

RESUME

I. Introduction

Le béton est universellement utilisé, mais on connaît souvent mal son comportement sous des conditions données. Il s'agit de plus d'un matériau composite : granulats, eau et ciment. Afin de mieux comprendre son comportement à des humidités relatives variables, nous avons étudié le phénomène du retrait sur la pâte de ciment durcie.

Notre étude se partage en deux parties :

- mesures du retrait sur des échantillons de pâte de ciment durcie
- étude des mécanismes à la base du retrait par des mesures des forces d'interaction entre deux surfaces

II. Retrait de pâte de ciment durcie

Le retrait a été mesuré sur des échantillons de deux géométries :

- cylindres de 5mm de diamètre et de 80mm de longueur
- tuyaux de 1mm de paroi, de 20mm de diamètre et de 100mm de longueur

Des mesures à différentes températures (-5°C , 5°C et 20°C) ont permis de tirer des conclusions sur l'influence de la température sur le retrait.

Au vu des résultats obtenus, nous avons partagé le phénomène en deux parties en fonction de l'humidité relative :

- Région I : humidité relative $< 40\%$
on applique l'équation de Bangham
- Région II : humidité relative $> 40\%$
on a une relation linéaire

Le coefficient λ de l'équation de Bangham semble varier avec la température mais des vérifications supplémentaires sont nécessaires pour

pouvoir réellement l'affirmer.

La pente de la courbe du premier retrait dans la région II augmente avec la température. De plus, on constate que 50% du retrait sont dus à la pression disjonctive. Celle-ci est à l'origine de la déformation observée dans la région II.

Ces résultats et le modèle de Munich nous ont poussé à mesurer directement les forces d'interaction entre deux surfaces, celles-ci étant supposées être à la base du retrait.

III. Forces d'interaction entre deux surfaces

Deux surfaces en contact et en présence d'une humidité variable subissent des forces d'interaction à savoir :

- Forces de van der Waals
 - Répulsion double-couche
 - Force structurelle
- } pression disjonctive
- Force capillaire

La force capillaire peut être considérée comme non dépendante de l'humidité relative si on admet l'équation de Laplace.

Les forces de Van der Waals et de répulsion double-couches peuvent être calculées. La force structurelle doit être déduite des mesures et des forces ci-dessus.

Ceci nous a permis en mesurant ces forces entre deux surfaces de quartz (des lentilles optiques) de constater que la force structurelle est de l'ordre de grandeur de la force capillaire et semble de plus constante dès que l'humidité relative dépasse 15% environ.

Ce résultat semble dire que les forces dépendant du type de matériau et des couches adsorbées à la surface sont les plus importantes.

D'autre part, les courbes représentant la distance mesurée entre les surfaces en fonction de l'humidité relative présentent, à une humidité H , une déviation vers le haut (séparation des surfaces). La relation, entre le potentiel chimique, déduit de ladite humidité H , et la force extérieure appliquée, est linéaire. La pente de cette courbe doit dépendre du matériau.

III. Conclusion

Ce travail a montré la possibilité de mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces en présence d'humidité relative variable.

De plus, il semble possible de lier les forces d'interaction entre deux surfaces avec le retrait d'un échantillon de pâte de ciment durcie. On a bien les mécanismes de base du retrait.

Il serait intéressant de lier ces deux mesures par un judicieux modèle de la structure de la pâte de ciment durcie (orientation des surfaces).

RIASSUNTO

I. Introduzione

Il calcestruzzo è universalmente usato ma si conosce spesso male il suo comportamento in determinate condizioni; si tratta per di più di un materiale composito : inerti, acqua e cemento. Per meglio comprendere il suo comportamento sotto l'influenza di un umidità relativa variabile, abbiamo studiato il fenomeno del ritiro su pasta di cemento.

Il nostro studio si divide in due parti :

- Misure del ritiro su provini di cemento indurito
- Studio dei meccanismi alla base del ritiro con misure sulle forze d'interazione tra due superfici.

II. Ritiro della pasta di cemento indurita

Il ritiro è stato misurato su provini di due forme geometriche diverse :

- cilindri di 5mm di diametro e di 80mm di lunghezza
- tubi di 1mm di parete, di 20mm di diametro e di 100mm di lunghezza

Misure a temperature diverse (-5°C , 5°C e 20°C) hanno permesso di trarre conclusioni sull'influenza della temperatura sul ritiro.

Alla luce dei risultati ottenuti, il fenomeno è stato diviso in due parti in relazione all'umidità relativa :

- Zona I : umidità relativa $< 40\%$
si applica l'equazione di Bangham
- Zona II : umidità relativa $> 40\%$
si ha una relazione lineare

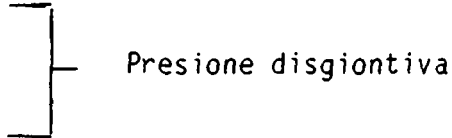
Il coefficiente λ dell'equazione di Bangham sembra variare con la temperatura ma delle verificazioni supplementari sono necessarie per poterlo affermare in modo certo.

La pendenza della curva del primo ritiro nella Zona II aumenta con la temperatura. Per di più si constata che circa il 50% del ritiro è dovuto alla pressione disgiuntiva. Quest'ultima è all'origine del ritiro nella Zona II.

Questi risultati ed il modello di Monaco (di Baviera) ci hanno spinto a misurare direttamente le forze d'interazione tra due superfici. Queste forze sono supposte essere alla base del ritiro.

III. Forze d'interazione tra due superfici

Due superfici in contatto ed in presenza d'un umidità relativa variabile subiscono l'azione di forze d'interazione, cioè :

- Forze di van der Waals
 - Repulsione doppio strato
 - Forza strutturale
- 
- Pressione disgiuntiva
- Forza capillare

La forza capillare può essere supposta non dipendere dall'umidità relativa se si ammette l'equazione di Laplace.

Le forze di Van der Waals e di repulsione doppio-strato possono essere calcolate. La forza strutturale deve essere dedotta dalle misure e dalle forze di cui sopra.

Un dispositivo sperimentale originale è stato ideato nel nostro laboratorio. Questo ci ha permesso di misurare le forze tra due superfici di quarzo (lenti ottiche) e di constatare che la forza strutturale è dello stesso ordine di grandezza della forza capillare. Essa sembra costante fin da quando l'umidità relativa diventa superiore al 15% circa.

Questo risultato sembra dire che le forze, le quali dipendono dal tipo di materiale e dagli strati adsorbiti alla superficie, sono le più importanti.

D'altra parte, le curve della distanza misurata tra le superfici in relazione all'umidità relativa presentano ad una data umidità H una deviazione verso l'alto (separazione delle superfici). La relazione tra il potenziale chimico dedotto dalla suddetta umidità H e la forza esterna applicata è lineare. la pendenza dovrebbe dipendere dal materiale.

IV. Conclusione

Questo lavoro ha mostrato la possibilità di misurare le forze d'interazione tra due superfici in presenza di umidità relativa variabile.

Per di più, sembra possibile di collegare le forze d'interazione tra due superfici con il ritiro di un provino di pasta di cemento indurita. Si ottengono, allora, veramente i meccanismi alla base del ritiro.

Sarebbe interessante collegare queste due misure con l'aiuto di un modello della struttura del cemento (orientazione delle superfici) a tal fine approntato.



EXTENDED SUMMARY

I. Introduction

Concrete is a material used all over the world and yet its behaviour in given conditions is not well known. Moreover it is a composite material, made of aggregates, cement and water. To be able to understand the problem better we limit ourselves to the study of hardened cement paste (namely cement and water) in the presence of variable relative humidity.

Hardened cement paste is characterised by its composition given indirectly by the water/cement ratio and its degree of hydration. These factors determine the porosity of the whole as well as its structure. We know [4] that its specific surface is about $200\text{m}^2/\text{g}$. This factor enables us to compare the cement paste to a colloidal system. For this reason the interaction forces between the surfaces must play a leading role in determining the properties of the system.

We chose to study the behaviour of hardened cement paste with a variable humidity, so we measured, on the one hand, the variation in the global system and on the other hand, the interaction forces between two surfaces, in both cases in the presence of relative humidity.

From this study we can arrive at some interesting conclusions.

II. Shrinkage of hardened cement paste

Shrinkage is by definition a change of length due to the changes of the surrounding relative humidity.

Different models have been developed with a view to knowing the mechanisms that are at the bottom of shrinkage. That used by us is the

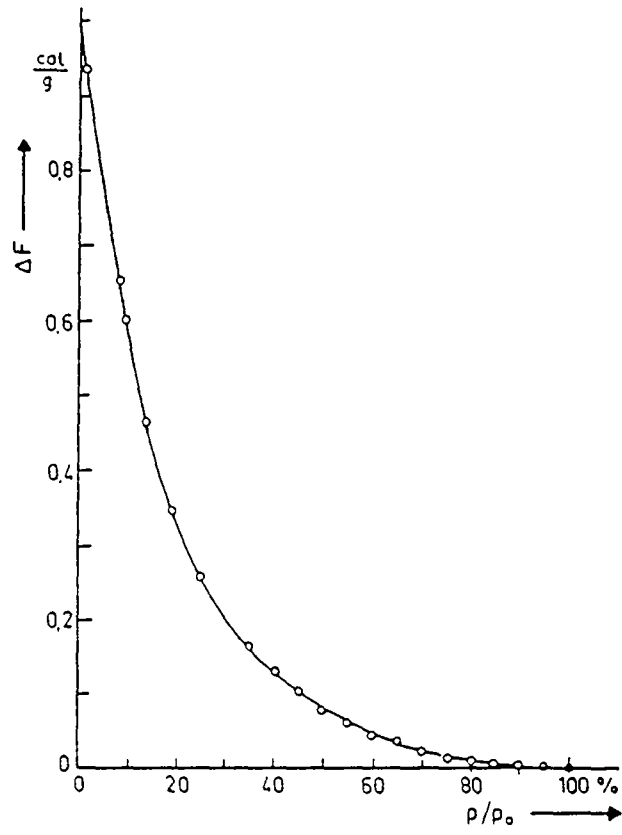


Fig 1 : Surface energy changes versus relative humidity (from Setzer [20])

Münich Model [20,57]. This model, based on the results obtained by different techniques, stipulates that shrinkage is mainly due to the interaction forces between surfaces (§III). At macroscopic level it uses, for low relative humidity (less than 40%), the Bangham's equation :

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta \gamma$$

with λ : Bangham coefficient
 $\Delta \gamma$: Variation of the surface energy

The surface energy changes are measured on a free surface (Fig. 1)

For a relative humidity more than 40% the deformation is due to the disjoining pressure.

To know shrinkage better we have measured it on little samples at different temperatures : -5°C , 5°C and 20°C .

The samples were of two types :

- cylinders of 5mm diameter and 80mm in length
- tubes of 1mm wall, 10mm diameter and 100mm in length.

For both, we varied the cement paste structure using different water/cement ratios and different curing times. In each case the temperature is constant and the relative humidity varies :

- at 20°C with steps of about 10%
- at -5°C and 5°C with steps of about 5%.

In each case, we waited for equilibrium with a given relative humidity. The time needed to reach this equilibrium, varies with the temperature and with the samples size :

- 2 or 3 months for the cylinders at 20°C
- 1 week for the tubes at -5°C , 5°C .

Figure 2 shows some of the results obtained. Taking into account theory and observations it seems to us judicious to divide the discussion into two parts :

- Region I : relative humidity < 40% : surface energy
- Region II : relative humidity > 40% : disjoining pressure

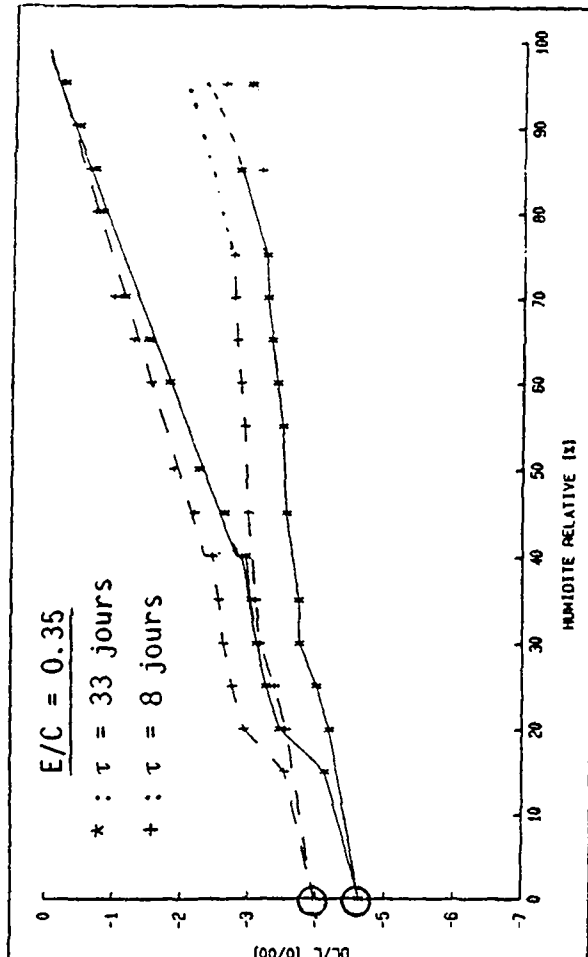


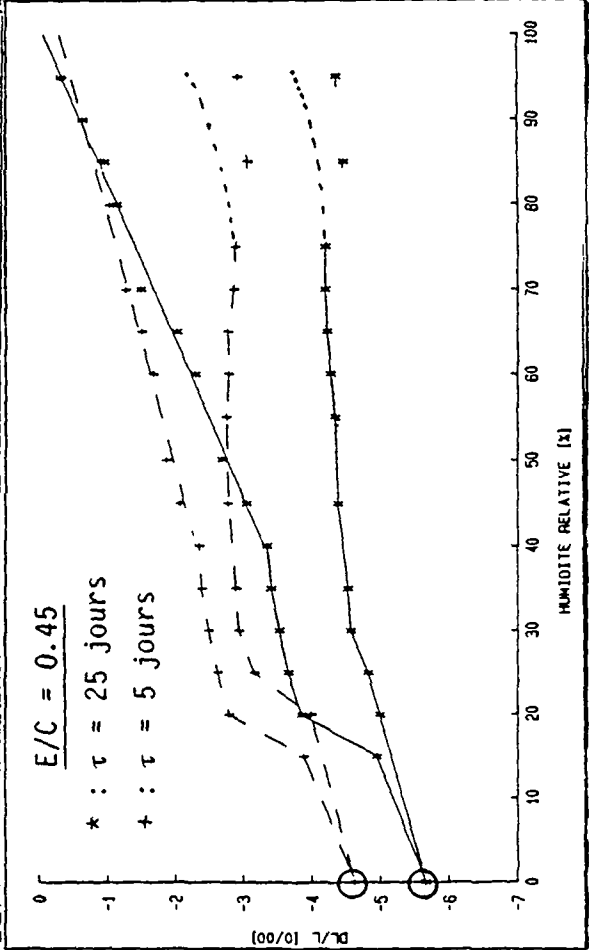
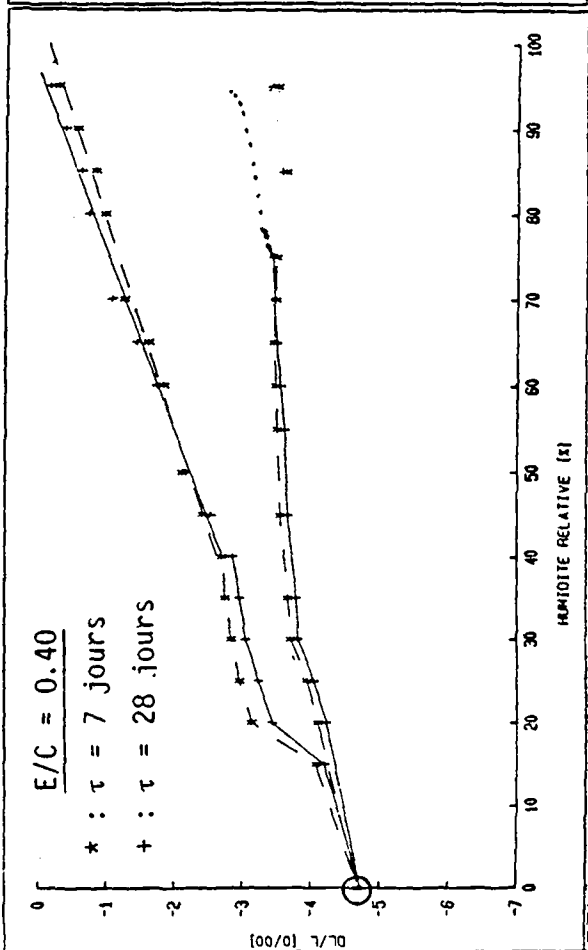
Fig. 2 : Shrinkage versus relative humidity (τ is curing time):

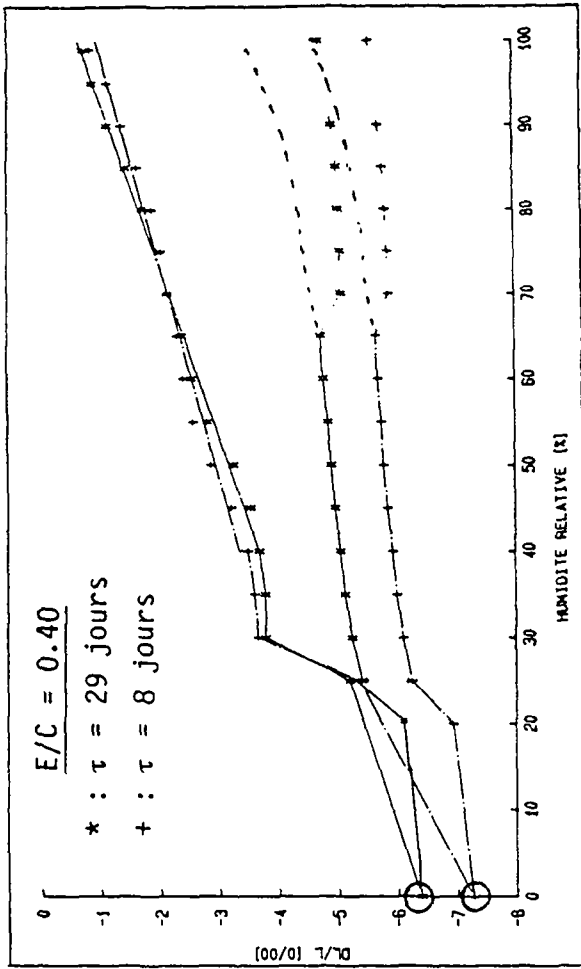
- A : at $5^{\circ}C$
- B : at $-5^{\circ}C$
- C : at $20^{\circ}C$

O : indicates the erroneous points

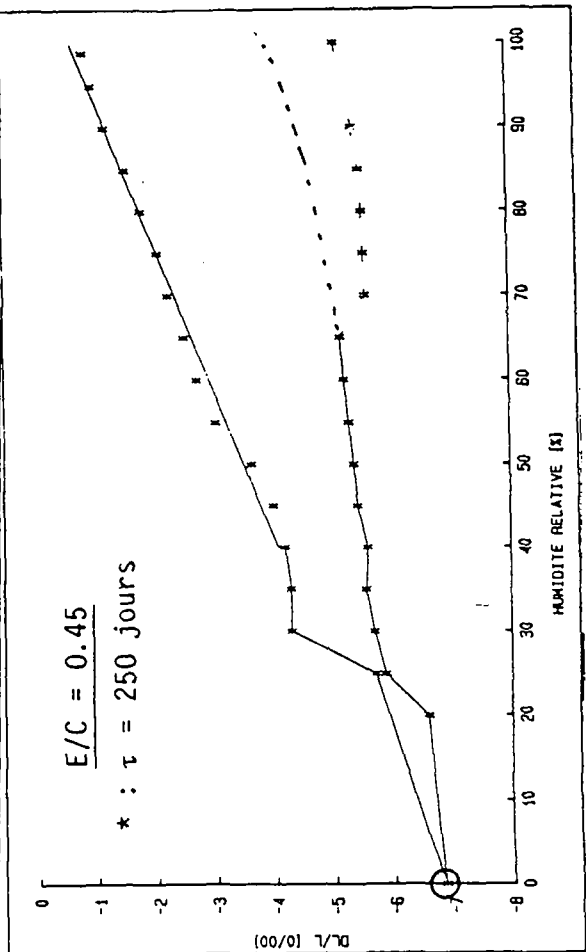
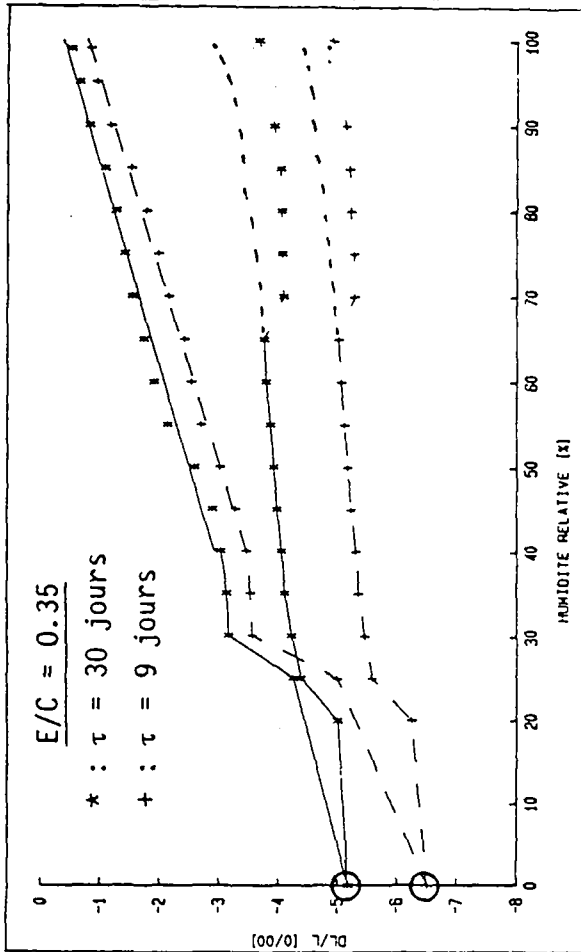
.... : indicates the correct curve. During the measure carbination shrinkage has taken place.

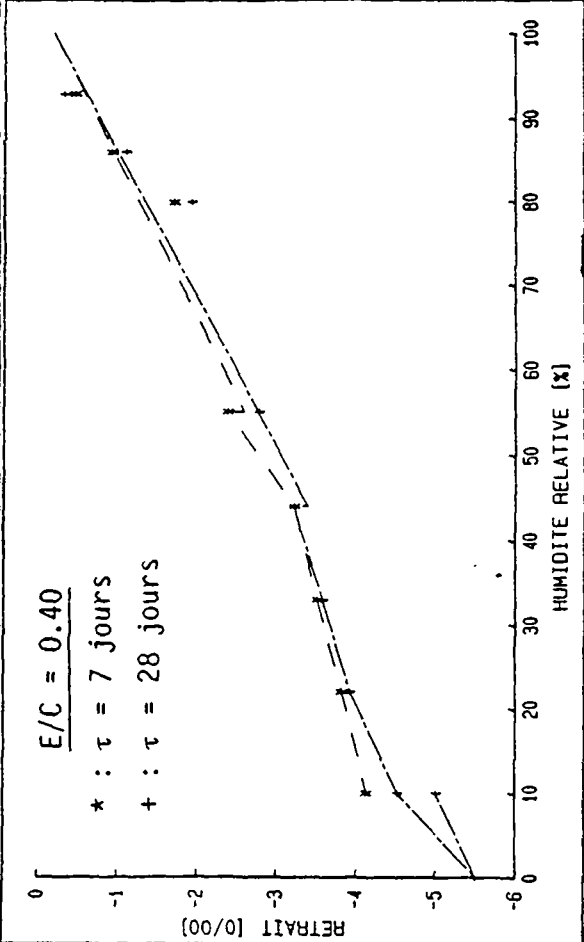
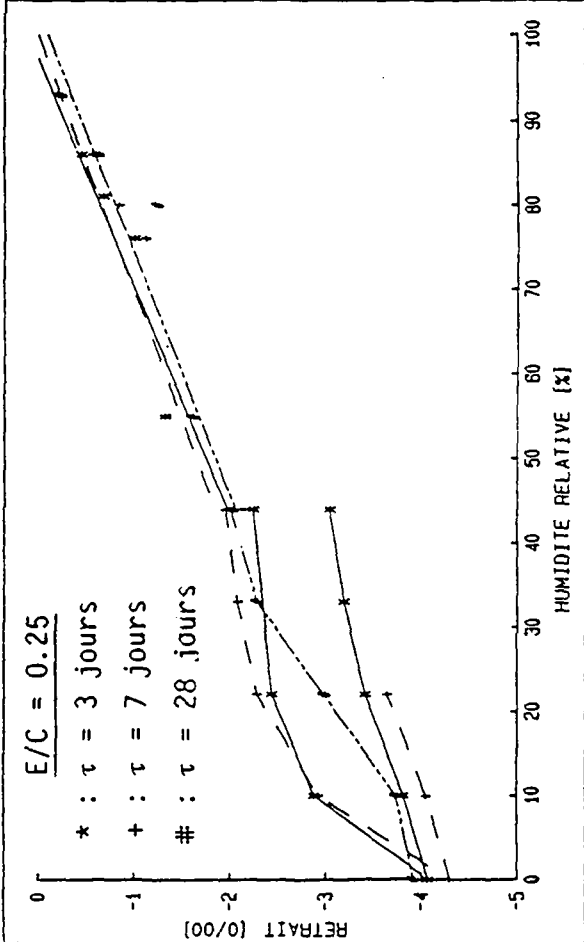
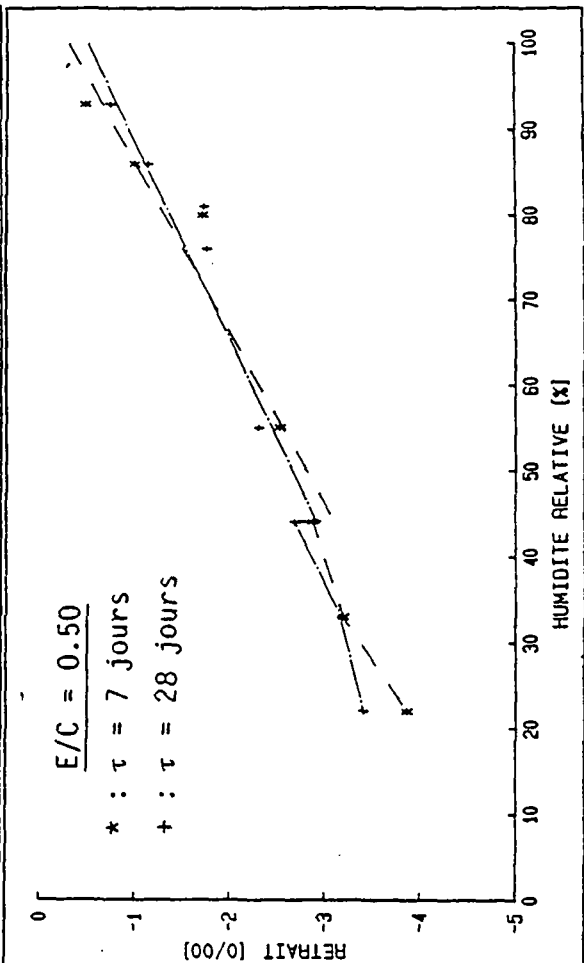
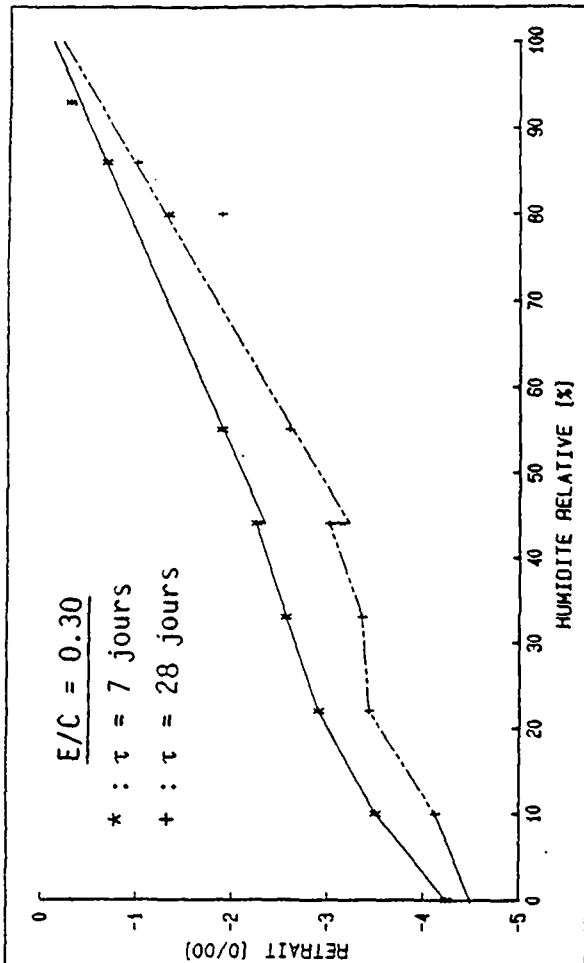
D





0





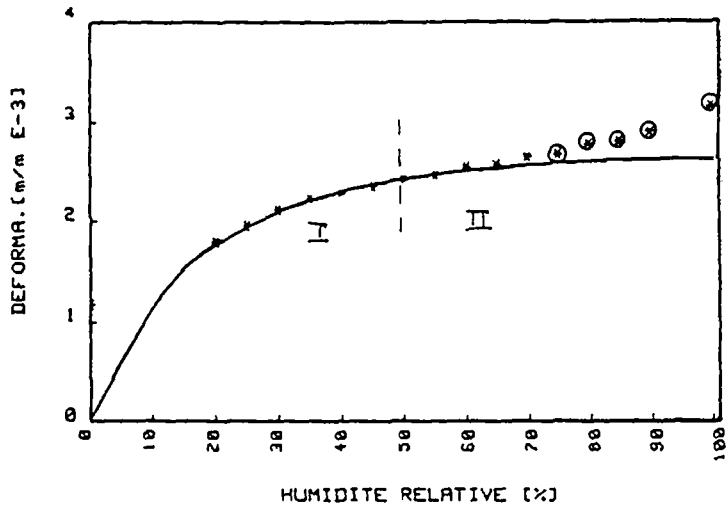


Fig. 3 : The two regions for a swelling sample

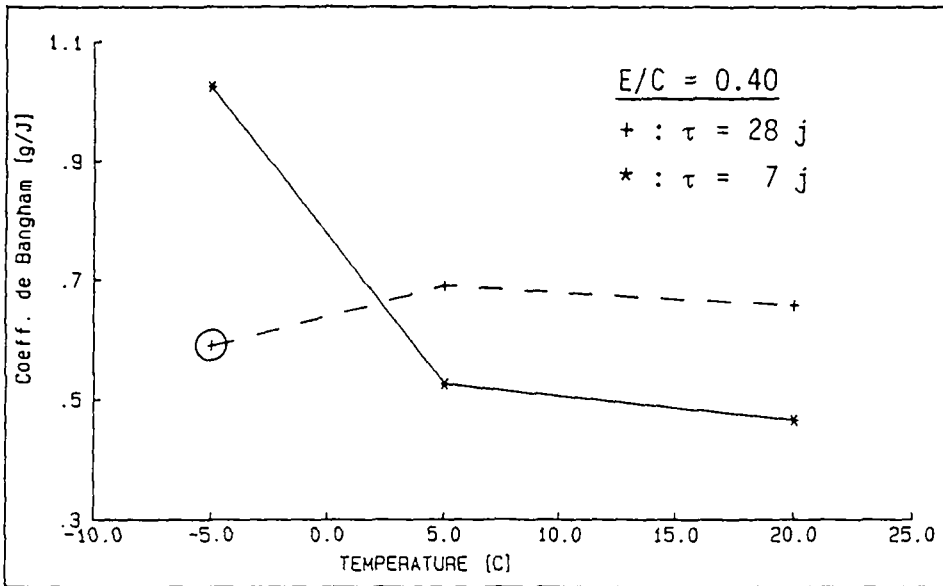


Fig. 4 : Bangham coefficient versus temperature

0 : indicates the erroneous points

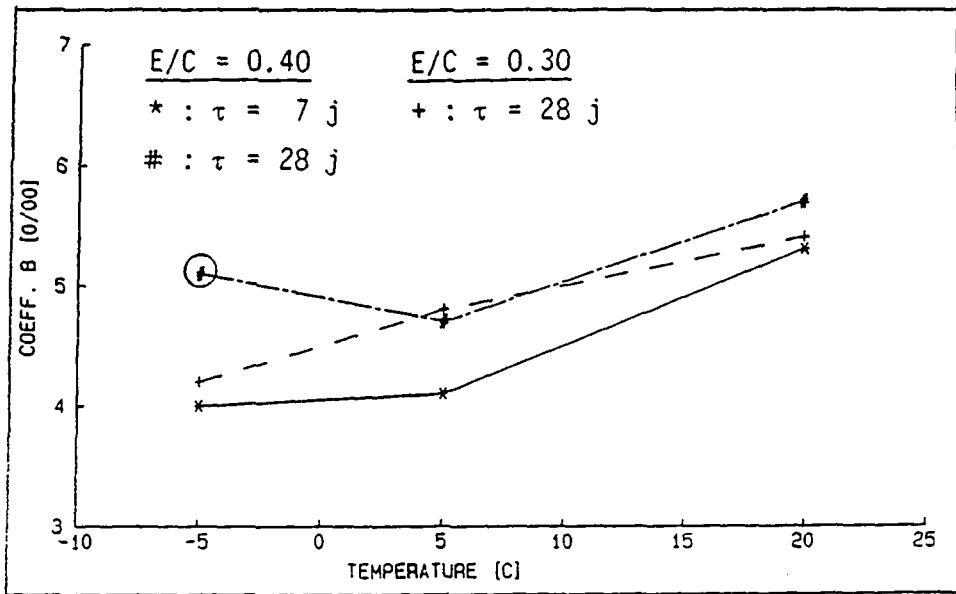


Fig. 5 : Slope B of the shrinkage curves versus temperature
 0 : indicates the erroneous points

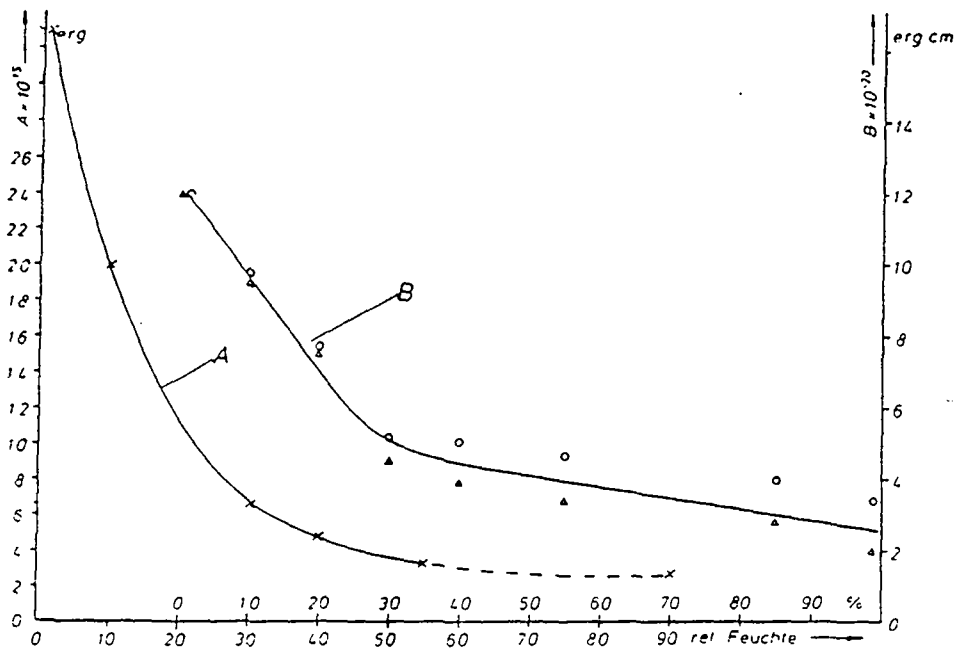


Fig. 6 : Hamaker coefficient measured by Splittgerber [25]

Figure 3 shows for a swelling sample the two regions.

In **Region I**, we apply Bangham's equation and we deduce the λ coefficient depending on the material. Figure 4 shows the variation of this coefficient in relation to temperature. It decreases as the temperature increases. (the abnormal point is due to known measurement errors). Probably this is due to change of the material structure or more likely to change of $\Delta\gamma$, surface energy, with temperature.

In **Region II** on shrinkage branch, we note that there is linear shrinkage in relation to relative humidity. The slope of the curve increases as the temperature increases as shown on Figure 5.

Figure 6 shows an example of the deformation due to the disjoining pressure. It seems to increase as the temperature decreases, this is due probably to the fact that thermal perturbation disturbs the interaction forces. From figure 6 we can deduce the irreversible shrinkage. We must consider that bonds are formed during the first drying and that they are not destroyed during rewetting.

We can calculate that the deformation due to disjoining pressure is about 50% and that is not negligible. From that we can deduce the importance of studying it.

The Münich model and these results have encouraged us to measure only the real mechanisms and these are the interaction forces between two surfaces.

III. Interaction forces between two surfaces.

It is known in basic physics that when two surfaces facing each other are near enough and in the presence of relative humidity they exert forces on each other.

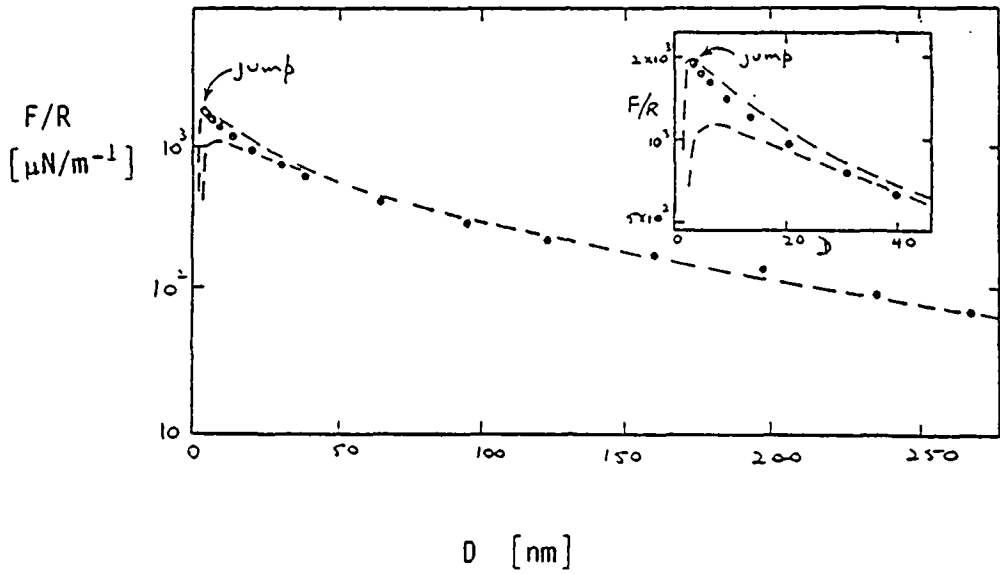


Fig. 7 : Double-layer repulsion force measured for quartz in water (from Hunter [21])

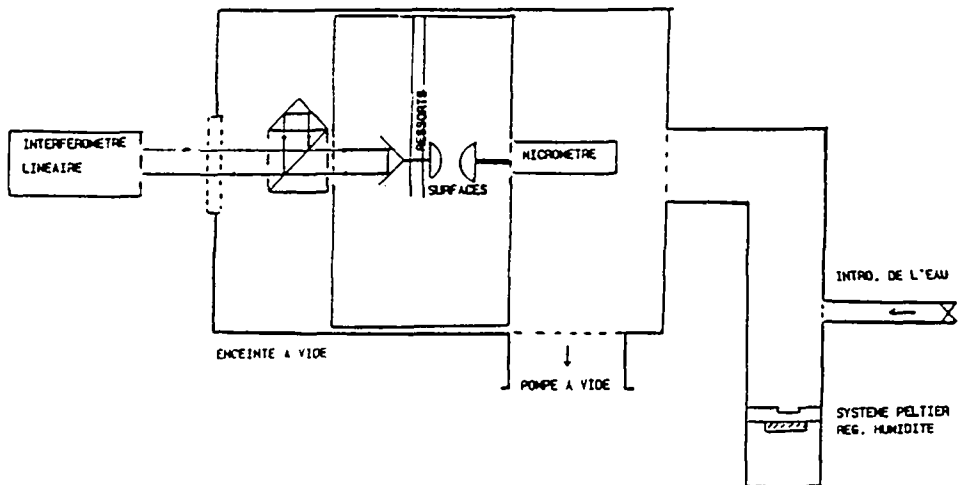


Fig. 8 : Test set up schema for measuring interaction forces between surfaces

These forces are :

- Van der Waals
 - Double-layer repulsion
 - Structural
- } Disjoining force
- Capillary

Capillary forces do not depend on vapour pressure as long as we admit that the Laplace equation is valid, we have :

$$F_{cap} = 2 R \gamma \pi$$

- with
- R : radius of surfaces
 - γ : Liquide surface tension

Van der Waals forces are known and they can be calculated for different sample shapes if one knows the Hamaker constant for the components involved. Splittgerber [25] measured the Hamaker constants for water on quartz (Fig. 6). For two spheres we get :

$$F_{vdw} = \frac{A R}{12 D^2}$$

- with
- R : radius of the spheres
 - D : distance between the spheres
 - A, B : Hamaker constants

Double-layer repulsion are due to the overlapping of the double-layer of the two surfaces in presence of an electrolyte. Figure 7 shows the measure of this force in relation to the distance of separation . It was measured with quartz surface in the presence of pure water by Adams [21].

Fig. 9 : Displacement measured with quartz surfaces. The curves differentiate with the force applied

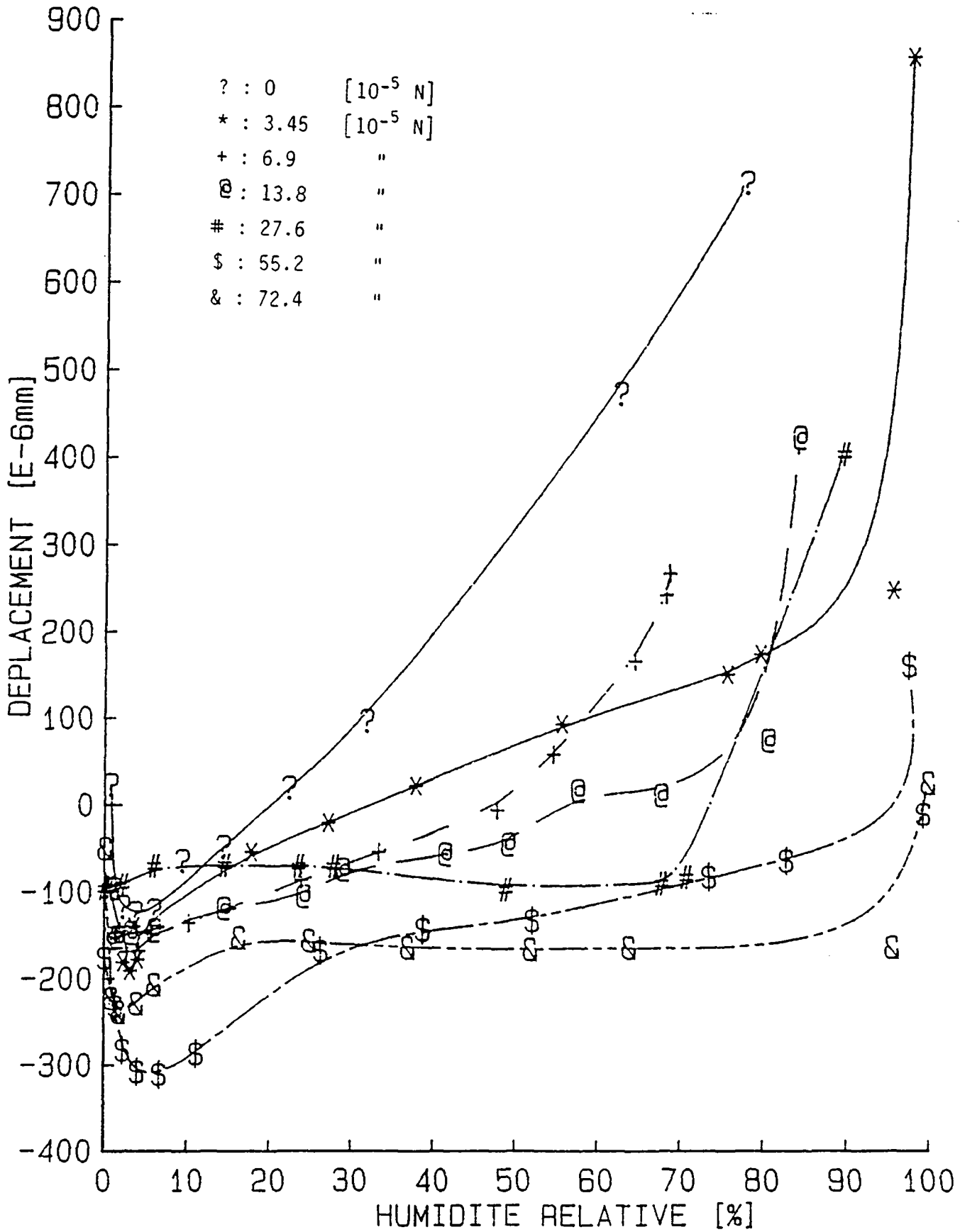
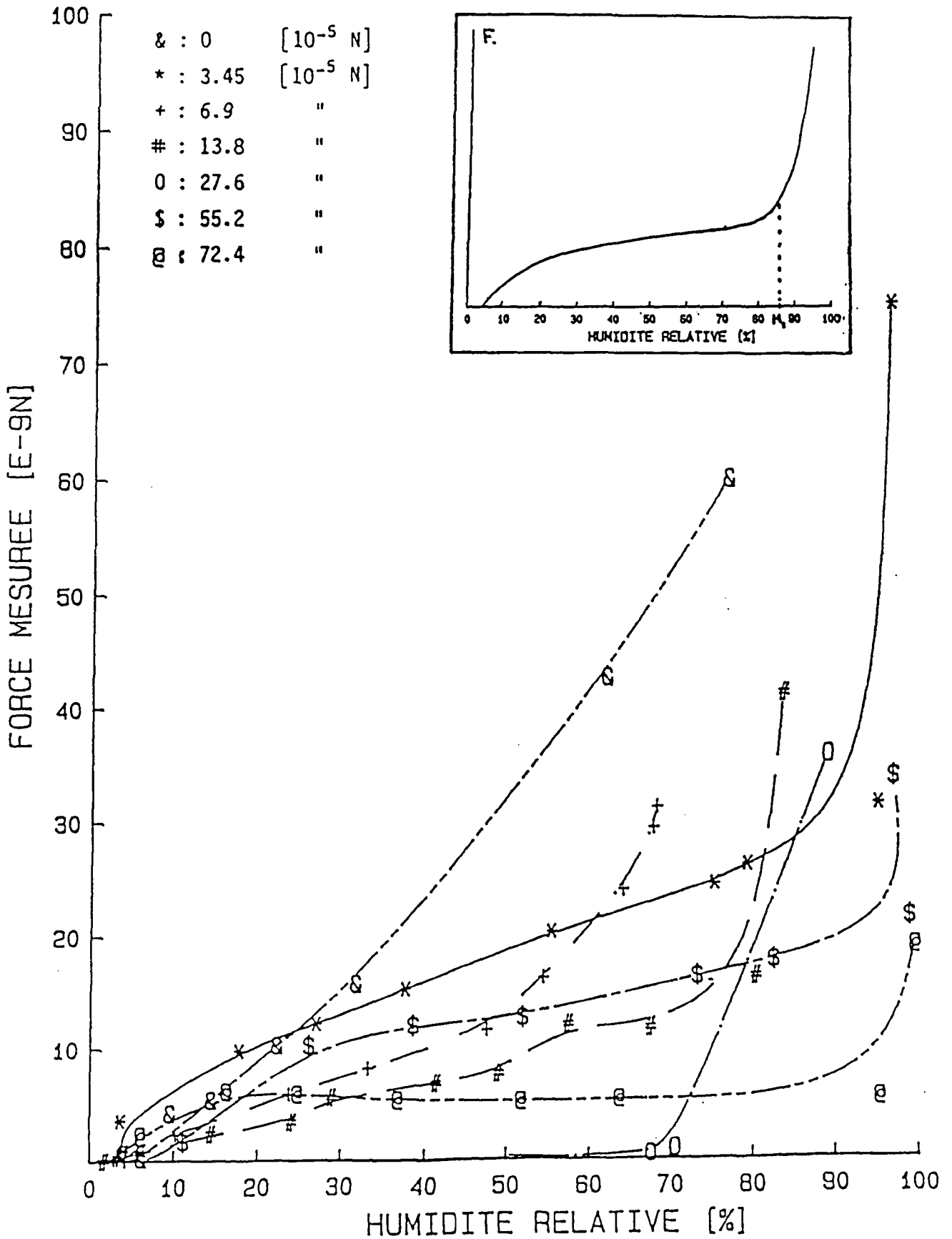


Fig. 10 : Forces measured with quartz surfaces in Region II
 The inset shows the general shape of the curves



Structural force is the least known. It takes into account the error of the other forces and it is supposed to consider the structure of the surfaces and of the water near the surfaces.

The combination of the last three forces gives what is called the disjoining pressure.

To see the influence of relative humidity and to check that this theory holds good, we have designed a **machine** for experimental purposes. Figure 8 describes it schematically. Briefly the principle is :

- the two surfaces are in vacuum
- one of them is held steady during the experiment
- the second is hung by a double strip of Cupra-Beryllium. It is free to move in one direction only
- this movement is measured by linear interferometry
- the relative humidity is regulated by a cold surface. The temperature is regulated by a Peltier system
- it is very easy to change the type of surface

The most interesting results obtained are those with quartz surfaces. Figure 9 shows the results. We can separate these curves into two parts :

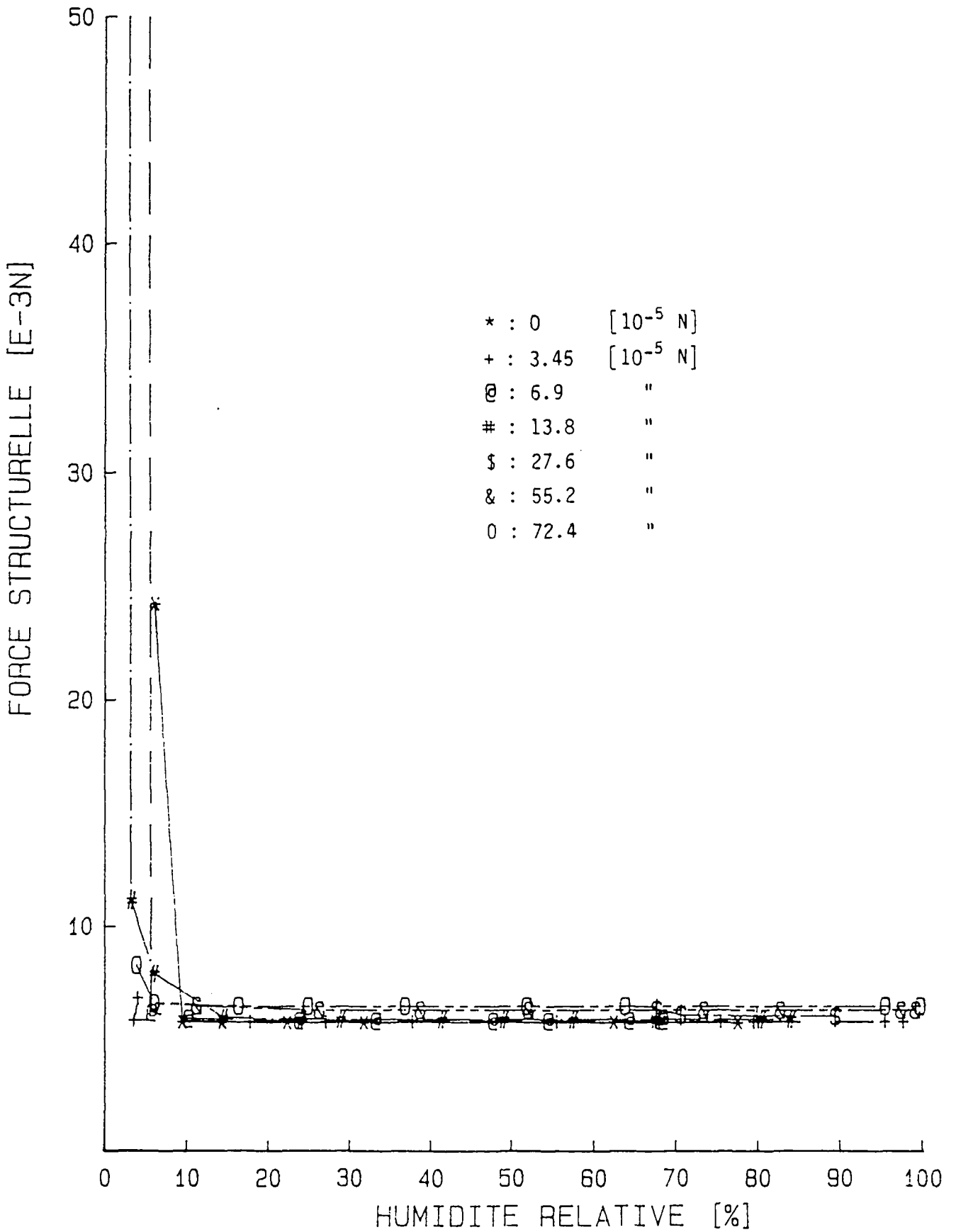
- Region I : mainly attractive forces
- Region II : mainly repulsive forces

In **Region I**, three phenomena take place :

- repulsive electrostatic forces are reduced by discharging of the surface due to water adsorption
- some asperities or dust could be dissolved when the water is adsorbed
- capillary forces can also contribute to the approaching of the surfaces, especially when the water condensed between tiny asperities.

It is impossible to separate these three phenomena that are not dependent on the material but only on the distribution of dust and irregularities.

Fig. 11 : Structural force calculated from figure 10



For these reasons we shall focus our discussion on **Region II**. Figure 10 shows the curves of figure 9 translated in such a way that we get a zero displacement at the minimum of the curves (the surfaces are supposed to be in contact at this point). The inset of Figure 9 shows the general shape of the curves.

To each curve we apply the following equation:

$$F_{str} = - F_m + F_{cap} + F_{vdw} - F_{rep} + F_{ap}$$

with F : force
indices : str : structural
 m : measured
 cap : capillary
 vdw : Van der Waals
 rep : repulsive double-layer
 ap : applied

Figure 11 shows the F_{str} found, bearing in mind that the capillary forces were supposed constant ($F_{cap} = 571 \cdot 10^{-5}$ N), and the Van der Waals force, as well as the repulsive double-layer were calculated as stated previously. We notice that we get a constant structural force depending probably only on the material and on the smoothness of the surface.

We note, moreover, in Figure 10 that for specific relative humidity we obtain upward curves. This means that for a specific relative humidity the surfaces separate. We can admit that :

$$\mu = -RT \ln \frac{p}{p_0}$$

with R : gaz constant
 μ : chimical potential
 T : absolute temperature
 p/p_0 : relative humidity

Then if we relate μ and the external force applied we get a straight line. Figure 12 shows this result. The slope of the curve obtained for a quartz surface is $3.11 \cdot 10^{-6}$ Km/mol. We suppose that this slope is dependent on the material.

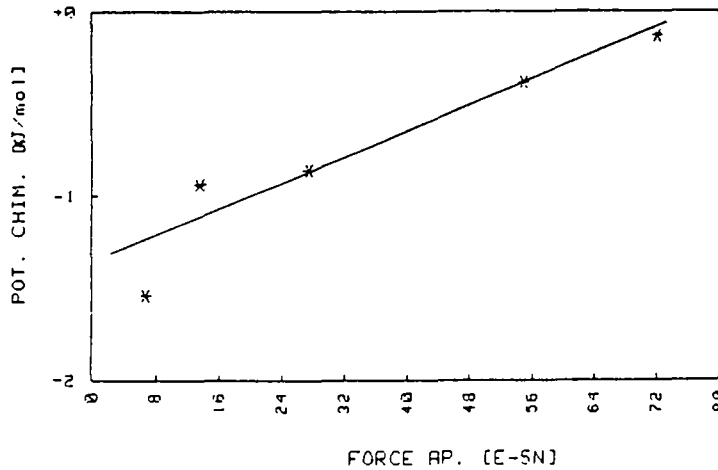


Fig. 12 : Relation between the chemical potential and the force applied to quartz surfaces.

IV. Conclusion

From this work we obtain two different results:

- shrinkage measurements on cement paste samples at different temperatures
- it is possible, and now we have a test set up, to measure the interaction forces between two surfaces of different materials. The results obtained enable us to prove that our test set up delivers coherent results.

The work can now be pursued by linking "bulk" shrinkage with the forces between two surfaces. This can be done by modelling a three dimensional structure and applying to each facing surfaces the results obtained in part III. Then we must look at the total displacement obtained in one direction.

CURRICULUM VITAE

=====

Chiara Francesca FERRARIS

GENERALITES

Née : 24 Mars 1956 à Newark N.J.(Etats-Unis)
Etat civil : célibataire
Adresse : 2, Pass. de Montriond, 1006 Lausanne (Suisse)
Nationalité : Etats Unis d'Amérique

EDUCATION

Université
1980 Janvier : Diplôme d'Ingénieur Physicien à
Ecole Polytechnique Federale de Lausanne(CH)

Cours Postgrades
1984 Dec. : Certificat de Cours postgrade en Informatique
Technique à l'Ecole Polytechnique Fédérale de
Lausanne(CH)
Projet : "Génération d'une courbe de Bernstein-Bézier
contenant des points d'inflexion et de rebroussement"
Responsable : Prof. H.W. McLaughlin de Renselaer
Polytechnic Institute (Troy, N.Y.)

1982 - 1986 : à L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH)
- "Methodes numériques pour physiciens" par
Dr. R. Grüber, Dr. F. James et Dr. M. Dacorogna
- "Programmation Structurée" par Dr. H. Röthlisberger
- "Introduction aux microprocesseurs" par
Dr. H. Röthlisberger
- "Interface" par Dr. H. Röthlisberger

LANGUES

Français, Italien : langues maternelles
Anglais : lu, parlé, écrit (TOEFL (543/660) en Octobre 1979)
Espagnol : lu

EXPERIENCE

depuis 1980 : Assistante-Doctorante dans le Laboratoire des
Matériaux de Construction à L'EPFL
Direction : Prof. F.H. Wittmann

PUBLICATION

F.H. Wittmann, S. Madra, C. Ferraris, "Essais sur l'assèchement des
murs à l'aide de l'électro-osmose", Chantiers 13, (21-26), 1982

