



HAL
open science

Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires – Caractérisation et modélisation chimio-hydro-mécanique du retrait

Adnan Haouas

► **To cite this version:**

Adnan Haouas. Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires – Caractérisation et modélisation chimio-hydro-mécanique du retrait. Matériaux. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. Français. NNT: . tel-00189059

HAL Id: tel-00189059

<https://theses.hal.science/tel-00189059>

Submitted on 20 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ENSC-2007n°37

*THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE
NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN*

Présentée par

ADNAN HAOUAS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE
CACHAN**

domaine

MÉCANIQUE- GENIE MÉCANIQUE - GENIE CIVIL

Sujet de thèse :

**COMPORTEMENT AU JEUNE ÂGE DES MATÉRIAUX
CIMENTAIRES - CARACTÉRISATION ET
MODÉLISATION CHIMIO-HYDRO-MECANIQUE DU
RETRAIT**

Thèse soutenue à Cachan le 23 janvier 2007 devant le jury composé de :

R. FRANÇOIS	Cf. Dep./Professeur	Président du jury
A. KHELIDJ	Professeur	Rapporteur
G. De SCHUTTER	Professeur	Rapporteur
V. BAROGHEL-BOUNY	Adj. Cf. Div./C.R.	Examinatrice
M. MORANVILLE	Professeure	Directrice de thèse
V. LAMOUR	Prag	Co-encadrant

La clef de toutes les sciences est sans contredit le point d'interrogation ;
nous devons la plupart des grandes découvertes au comment ?
Et la sagesse dans la vie consiste peut-être à se demander,
à tout propos, pourquoi ?

[Honoré de Balzac]

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse qui a été menée au sein du laboratoire de mécanique et technologie à l'école normale supérieure de Cachan.

Tout d'abord, je tiens à remercier les personnes qui étaient au premier rang pour l'encadrement et le suivi de la thèse à savoir ma directrice de thèse Mme Micheline Moranville et mon co-encadrant M. Vincent Lamour, qui ont toujours su se rendre disponible et rendre le travail possible dans les meilleures conditions. Je les remercie par ailleurs pour leur rigueur scientifique, leur confiance, leur attention et pour le haut degré d'indépendance qu'ils m'ont accordé. Je tiens également à remercier M. Farid Benboudjema qui m'a apporté une aide et une disponibilité précieuses et avisées tout au long de la thèse.

Je souhaite aussi remercier M. Roland Schell ancien directeur technique de « RMC - Béton de France » et actuel dirigeant de « R.S. Conseils » et M. Bruno Huvelin, actuel directeur technique de « RMC - béton de France », avec qui j'ai été amené à collaborer dans le cas d'un contrat de recherche LMT - RMC, contrat qui a en partie financé mes travaux de thèse.

Mes remerciements vont également à mes collègues, aux membres et aux personnels de l'unité thématique de recherche « Microstructure et durabilité des matériaux cimentaires dans leur environnement », à ceux du secteur « génie civil et environnement » et à ceux du « laboratoire de mécanique et technologie » pour leurs conseils, leurs aides, leurs discussions scientifiques, leurs amitiés et l'excellente ambiance de travail. J'en profite aussi pour remercier tous les gens du département de génie civil de l'ENS de Cachan et en particulier M. Gérard Bernier pour leur précieuse aide dans la réalisation de la partie expérimentale.

J'adresse aussi mes remerciements à chacun des membres du jury.

Tout d'abord au professeur Raoul François, de l'INSA de Toulouse, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de thèse. Ensuite au professeurs Abdelhafid Khelidj, de l'IUT de Saint-Nazaire, et Geert de Schutter, de l'Université Ghent de Belgique, pour avoir accepté la lourde tâche de rapporter ce travail et pour leurs judicieuses et pertinentes remarques sur ce dernier. Finalement à Mme Véronique Baroghel-Bouny, du LCPC Paris, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'être examinatrice.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à mes parents, mes grands-parents, ma famille et mes amis pour leur soutien assidu, leur aide et leur patience pendant toutes ces années de thèse.

Résumé

Le comportement au jeune âge des matériaux cimentaires est complexe, car nous sommes en présence de matériaux dont les caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques évoluent au cours du temps. Cette évolution est due, outre aux réactions d'hydratation des silicates et aluminates de calcium du ciment, à l'action d'ajouts minéraux et/ou organiques employés dans l'élaboration des nouveaux bétons à hautes performances. Nous observons ainsi le passage du matériau d'un état fluide après malaxage à un état solide poreux évolutif. La porosité est multi-échelle. Les pores sont remplis d'air et/ou d'eau sous plusieurs états. L'interaction de ces fluides avec l'environnement comme dans le cas de la dessiccation, conduit à un retrait additionnel qui, associé au retrait endogène créé par les réactions d'hydratation, peut générer des contraintes importantes de traction si les déformations du matériau sont empêchées. L'opposition de ces contraintes à la résistance mécanique de traction, encore faible au jeune âge, peut alors induire une fissuration du matériau vieillissant par retrait empêché et/ou différentiel.

Une approche expérimentale basée sur des essais innovants à l'anneau a été développée afin de reproduire, en laboratoire et sous conditions contrôlées, la macro-fissuration par retrait empêché. L'étude qui a mis l'accent sur les principaux paramètres de formulations influençant le risque de fissuration du matériau cimentaire restait cependant limitée à cause du nombre important des paramètres et de leurs combinaisons possibles, d'une part. La réponse en déformations mesurée était compliquée par la coexistence des déformations élastiques, de retrait endogène et de dessiccation, des déformations permanentes de fluage et éventuellement de la microfissuration, d'autre part.

Nous avons alors développé un modèle numérique phénoménologique qui prenne en compte les effets des couplages chimio-hydro-mécaniques sur l'évolution des propriétés physiques du matériau. La construction d'un nouveau modèle de distribution des tailles de pores évoluant avec les réactions d'hydratation du ciment a permis de déterminer les déformations et contraintes mésoscopiques générées par les différentes composantes du retrait au fur et à mesure du durcissement du matériau. L'implantation de ce modèle dans un code éléments finis a permis ainsi de tenir compte des gradients différentiels de retrait générés comme dans le cas de la dessiccation. Par la suite, nous avons identifié les principaux paramètres du modèle et validé l'approche ainsi construite sur la base d'essais expérimentaux existants. Finalement, nous avons effectué une étude paramétrique dans laquelle les effets des principaux paramètres révélés dans la partie expérimentale ont été simulés avec succès.

En perspective, ce travail peut être complété par l'incorporation d'un modèle de fluage vieillissant qui sera en interaction directe avec les processus d'hydratation et de dessiccation. Nous pourrions aussi envisager d'utiliser ce modèle dans l'étude d'autres problèmes liés à la structuration et à la porosité du matériau, tels que la carbonatation ou le gel/dégel.

Mots clés

Matériaux cimentaires, comportement, jeune âge, retrait, retrait empêché, essai à l'anneau, distribution des tailles de pores, couplage chimio-hydro-mécanique.

Abstract

The early-age behavior of cementitious materials is a complex phenomenon because it deals with chemical, physical and mechanical characteristics that evolve in time. This evolution is due, in addition to the reactions of hydration of cement calcium silicates and aluminates, to the action of the mineral and/or organic additions employed in the development of new high performances concretes. Thus, we observe the material change from a fluid state after mixing into a progressive porous solid state. The porosity is multi-scale. Pores are filled with air and/or water under several states. The interaction of these fluids with the environment, as in the case of desiccation, leads to an additional shrinkage which associated to the autogenous shrinkage created by the reactions of hydration, may generate important tensile stresses. The opposition of these stresses to the tensile mechanical strength, still weak at early-age, can then induce cracking of the aging material by restrained and/or differential shrinkage.

A first experimental work based on innovating ring tests was developed in order to reproduce, in laboratory and under controlled conditions, macro-cracking by restrained shrinkage. A comparative experimental study stressed the principal parameters of mix design influencing the risk of cracking of cementitious materials. The data obtained have been interpreted through qualitative statements. However, such a process remains limited because of the significant number of the parameters that control the phenomena and their possible combinations. The interpretation of measured deformations is also a difficult task by the coexistence of elastic strains, endogenous and desiccation shrinkages, permanent deformations of creep and micro-cracking.

In order to assess quantitatively the different mechanisms, we developed a phenomenological numerical model which takes into account the effects of the couplings chemo-hydro-mechanics on the evolution of the physical properties of the material. The construction of a new model based on a pore-size distribution evolving with the hydration reactions of cement enabled us to determine the mesoscopic strains and stresses generated by the various components of the shrinkage at early age. The implementation of this model in a finite element code thus made it possible to take into account the spatial gradients of shrinkage generated in the case of desiccation. Thereafter, we identified the key parameters of the model and validated the approach on the basis of existing experimental test. Finally, we carried out a parametric study in which the effects of the key parameters revealed in the experimental part were simulated.

In prospect, this work can be supplemented by the incorporation of an aging creep model which will be in direct interaction with the processes of hydration and desiccation. We could also extend the use of this model in order to study the effect of early age cracking on long term transfer and durability properties. Finally, durability problems affecting the porosity of material, such as the carbonation or the freezing-thawing cycles can be addressed with a similar approach.

Key words

Cementitious materials, behavior, early-age, shrinkage, restrained-shrinkage, ring test, pore-size distribution, chemo-hydro-mechanical couplings.

Table des matières

INTRODUCTION	1
1 DURCISSEMENT DU BÉTON : MÉCANISMES ET CONSÉ- QUENCES	3
1.1 Introduction	4
1.2 Processus d'hydratation	4
1.2.1 Système C_3S-H_2O	5
1.2.2 Modélisation de l'hydratation	8
1.2.2.1 Modèles Macroscopiques	8
1.2.2.2 Prise en compte de l'évolution thermique	11
1.2.3 Structuration progressive de la pâte de ciment	11
1.2.3.1 Structure et morphologie des $C-S-H$	12
1.2.3.2 Porosité : Nature et Taille	13
1.2.3.2.1 Classification des pores	14
1.3 Variations volumiques accompagnant l'hydratation	16
1.3.1 Expansions	16
1.3.2 Retraits	17
1.3.2.1 Retrait endogène	17
1.3.2.2 Retrait plastique	19
1.3.2.3 Retrait thermique	20
1.3.2.4 Retrait de carbonatation	20
1.3.2.5 Retrait de dessiccation	21
1.3.3 Forces responsables du retrait	22
1.4 Influence de l'hydratation sur les propriétés mécaniques du matériau	23
1.4.1 Fluage	23
1.4.2 Fissuration	24
1.5 Conclusion générale	25
2 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES CARACTÉRISANT LA FIS- SURATION	27
2.1 Introduction	29
2.2 Essais existants	29
2.2.1 Retrait Libre	29
2.2.1.1 Retrait endogène	29
2.2.1.1.1 La mesure par dilatométrie	29

2.2.1.1.2	La mesure linéique	32
2.2.1.2	Retrait de séchage	35
2.2.2	Retrait Empêché	36
2.2.2.1	Essais linéiques	36
2.2.2.2	Essais en plaques	37
2.2.2.3	Essais à l'anneau	37
2.3	Nouveaux essais à l'anneau	39
2.3.1	Conception des essais	40
2.3.1.1	Anneau Actif de Retrait	40
2.3.1.2	Anneau Passif de Retrait	42
2.3.2	Validation de la méthode	43
2.3.2.1	Anneau Actif de Retrait	43
2.3.2.2	Anneau Passif de Retrait	44
2.3.3	Résultats expérimentaux	46
2.3.3.1	Protocole et Matériaux	46
2.3.3.2	Résultats et discussions	50
2.3.3.2.1	Résistances mécaniques en compression et à la flexion et Température	50
2.3.3.2.2	Retrait libre total et perte de masse	53
2.3.3.2.3	Retrait semi-empêché sur anneau passif	57
2.3.3.2.4	Retrait totalement empêché sur anneau actif	63
2.3.4	Modélisation uni-dimensionnelle du séchage	64
2.3.5	Conclusion	68
2.4	Conclusion générale	71
3	MODÉLISATION NUMÉRIQUE DE L'HYDRATATION ET DE LA DESSICCATION	72
3.1	Introduction	73
3.2	Modèle d'hydratation et de dessiccation mis au point	73
3.2.1	Prise en compte de l'hydratation	73
3.2.2	Prise en compte de la température	75
3.2.3	Détermination des phases	76
3.2.3.1	Bilan massique de l'hydratation	76
3.2.3.2	Bilan volumique de l'hydratation	78
3.2.4	Prise en compte du séchage	81
3.2.4.1	Porosité dans le matériau	81
3.2.4.2	Problème diffusif	82
3.2.4.2.1	Modèle de transfert	82
3.2.4.3	Interactions avec l'hydratation	86
3.3	Conclusion générale	90
4	MODÉLISATION DU RETRAIT ENDOGÈNE ET DE SÉCHAGE	91
4.1	Introduction	92
4.2	Modélisation des déformations et contraintes de retrait	92
4.2.1	Détermination des déformations et contraintes de retrait	92

4.2.2	Conclusion	98
4.3	Modélisation de la distribution de la taille des pores	98
4.3.1	Évolution de la porosité au cours de l'hydratation : Modèle phé- noménologique	99
4.3.1.1	Modèle constitutif	99
4.3.1.2	Isothermes de désorption	104
4.4	Conclusion générale	105
5	IDENTIFICATION ET VALIDATION DU MODÈLE SUR QUELQUES EXEMPLES DE FORMULATIONS	106
5.1	Introduction	108
5.2	Identification des paramètres du modèle	108
5.2.1	Matériaux étudiés	109
5.2.2	Déformations de retrait libre endogène et de séchage	109
5.2.3	Propriétés mécaniques	112
5.2.4	Récapitulatif	112
5.3	Résultats de simulation numérique sur des formulations 'tests'	114
5.3.1	Simulation du comportement chimio-hydro-mécanique d'un bé- ton au jeune âge	114
5.3.1.1	Composantes endogènes	115
5.3.1.2	Composantes de dessiccation	123
5.3.2	Simulation du comportement chimio-hydro-mécanique d'une pâte de ciment au jeune âge	127
5.3.2.1	Composantes endogènes	128
5.3.2.2	Composantes de dessiccation	130
5.3.3	Étude paramétrique des principaux facteurs agissant sur les dé- formations de retrait	131
5.3.3.1	Effet du rapport Eau/Ciment	131
5.3.3.2	Effet de la texture des $C-S-H$	135
5.3.3.3	Effet des agents réducteurs de la tension superficielle	139
5.3.3.4	Effet d'une cure interne	139
5.3.3.5	Effet de l'air entraîné	141
5.3.3.6	Effet des granulats	143
5.3.3.7	Effet structure	145
5.3.4	Exemples de phénomènes physiques pouvant être pris en compte par le modèle	151
5.3.4.1	Dégazage de l'eau de gâchage	151
5.3.4.2	Isothermes de désorption	154
5.4	Conclusion générale	155
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	157
	BIBLIOGRAPHIE	160
A	MODÈLES MICROSCOPIQUES	175

B DISTRIBUTION DE L'EAU DANS LA PÂTE DE CIMENT HYDRATÉE	178
C MÉTHODES D'INVESTIGATION DE LA TAILLE DES PORES	181
C.1 La porosimétrie par intrusion mercure	181
C.2 Porosimétrie par adsorption-désorption/intrusion à l'eau	183
C.3 L'analyse d'image	184
C.4 La Résonance Magnétique Nucléaire du proton	185
C.5 Autres méthodes	185
D MÉCANISMES GÉNÉRAUX DES FORCES MACROSCOPIQUES DE RETRAIT	186
D.1 Pression capillaire	186
D.2 Tension superficielle	187
D.3 Pression de disjonction	188
E PARAMÈTRES DU MODÈLE DE DIFFUSION	191
F CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX D'IDENTIFICATION ET DE VALIDATION	193
F.1 Ciment	193
F.2 Caractéristiques physiques des matériaux	193
G RÉSULTATS DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES DU COMPORTEMENT CHIMIO-HYDRO-MÉCANIQUE DE LA PÂTE DE CIMENT CO ET DU BÉTON BO	195
G.1 Composantes endogènes	195
G.2 Composantes de dessiccation	200
G.3 Quelques courbes de comparaison entre le comportement du béton et de la pâte de ciment	203

Table des figures

1.1	Courbe du taux d'hydratation idéalisé pour le C_3S [1]	5
1.2	Taux d'hydratation en fonction du degré d'avancement α , pour un échantillon de C_3S (PCA B414, 99% pure), hydraté à $23^\circ C$ et de rapport $\frac{E}{C} = 0.5$ [1]	7
1.3	Représentation schématique de l'ensemble $\{C-S-H + \text{Eau}\}$ [2]	12
1.4	Techniques d'investigation de la distribution de la taille des pores dans les matériaux cimentaires et leurs domaines d'application, échelle logarithmique pour le diamètre des pores	13
1.5	Courbe de distribution de la porosité de pâtes de ciment à différents âges et rapports $\frac{E}{C}$ d'après Diamond[3]	15
1.6	Bilan volumétrique à 0%, 50% et 100% d'hydratation avec échange avec l'extérieur, selon Neville [4]	18
1.7	Le paradoxe de Pickett sur la vitesse de fluage de bétons sous différentes conditions hygrométriques [5]	23
2.1	Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les mesures du retrait chimique [6]	30
2.2	Appareil de mesure des déformations endogènes par dilatométrie (Paulini [7])	31
2.3	Relation entre retrait chimique et retrait endogène (Tazawa et al. [8])	32
2.4	Appareil de mesure des déformations linéaires du retrait endogène [9]	33
2.5	Système de mesures des déformations endogènes libres avec inserts ancrés [10]	34
2.6	Système de mesures du retrait endogène libre avec des barres horizontales encastrées, Lokhorst 1998 [9]	34
2.7	Retrait chimique et d'auto-dessiccation obtenus par la méthode de Gagné et al. [11]	35
2.8	Système de mesures du retrait endogène libre avec tubes flexibles, Hansen et al. 1995 [12]	35
2.9	Banc d'essai d'un système de mesures de retrait empêché linéaire [13]	37
2.10	Dispositif d'essai de retrait empêché sur échantillons en plaques, par Weiss et al. [14]	38
2.11	Schéma de principe de l'anneau actif de retrait [15, 16]	41
2.12	Résultats de l'optimisation numérique de la géométrie de l'anneau actif de retrait, pression appliquée $P_{max}=5$ bars	42
2.13	Schéma de principe de l'anneau passif de retrait	42
2.14	Étalonnage au vide de l'anneau actif de retrait	43
2.15	Evolution des pressions de compensation du retrait total en fonction du temps pour le mortier M0	45
2.16	Evolution des déformations moyennes dans l'anneau actif en fonction du temps pour le mortier M0	45

2.17	Vues d'un essai d'anneau passif de retrait après fissuration du au retrait	46
2.18	Evolution des déformations du retrait sur anneau passif en fonction du temps pour le mortier M0	46
2.19	Vue d'ensemble du banc d'essai	47
2.20	Géométrie et conditions aux limites utilisées pour l'essai de retrait libre sur éprouvette linéique	47
2.21	Géométrie et conditions aux limites utilisées pour l'essai à l'anneau (passif et actif)	48
2.22	Résistance en compression des différentes formulations sur 40x40x160mm (CAL : 20 °C et 50% HR dès 24h)	51
2.23	Résistance à la flexion des différentes formulations sur 40x40x160mm (CAL : 20 °C et 50% HR dès 24h)	51
2.24	Evolution de la température ambiante, de celle dans l'étuve et de celle dans le mortier de référence au cours du temps, sur anneau passif)	52
2.25	Effet des additions minérales sur le retrait libre total d'une éprouvette 40x40x160 mm	54
2.26	Effet des additions minérales sur la perte en masse d'une éprouvette 40x40x160 mm	54
2.27	Effet des additions minérales sur la relation 'retrait libre total - perte en masse' d'une éprouvette 40x40x160 mm	55
2.28	Effet de l'emploi des fibres sur le retrait libre total d'une éprouvette 40x40x160 mm	55
2.29	Effet de l'emploi des fibres sur la perte en masse d'une éprouvette 40x40x160 mm .	56
2.30	Effet de l'emploi des fibres sur la relation 'retrait libre total - perte en masse' d'une éprouvette 40x40x160 mm	56
2.31	Effet des adjuvants sur le retrait libre total d'une éprouvette 40x40x160 mm	57
2.32	Effet des adjuvants sur la perte en masse d'une éprouvette 40x40x160 mm	57
2.33	Effet des adjuvants sur la relation 'retrait libre total - perte en masse' d'une éprouvette 40x40x160 mm	58
2.34	Effet des additions minérales sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif . .	59
2.35	Effet des additions minérales sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif au jeune âge	59
2.36	Effet des additions minérales sur les contraintes du retrait semi-empêché total sur anneau passif	60
2.37	Effet de l'emploi des fibres sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif. Incertitude des mesures représentée par les courbes enveloppes noires	61
2.38	Effet de l'emploi des fibres sur les contraintes du retrait semi-empêché total sur anneau passif	61
2.39	Effet des adjuvants sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif	62
2.40	Effet des adjuvants sur les contraintes du retrait semi-empêché total sur anneau passif	62
2.41	Courbes cumulées des pressions de compensation du retrait total sur anneau actif .	63
2.42	Courbes cumulées des contraintes de compensation du retrait total sur anneau actif	64
2.43	Contraintes de retrait total obtenues avec l'anneau actif (continue) et l'anneau passif (discontinue)	65
2.44	Contraintes de retrait total obtenues avec l'anneau actif (continue) et l'anneau passif (discontinue) pour différentes formulations	65
2.45	Chaîne rhéologique unidimensionnelle du mortier au jeune âge	66
2.46	Effet des additions minérales sur les déformations cumulées élastiques et non linéaires au cours de l'essai à l'anneau	67

2.47	Effet de l'emploi des fibres sur les déformations cumulées élastiques et non linéaires au cours de l'essai à l'anneau	68
2.48	Effet des adjuvants sur les déformations cumulées élastiques et non linéaires au cours de l'essai à l'anneau	69
3.1	Schéma d'évolution des constituants d'un mortier au cours du temps, représentation massique	76
3.2	Schéma d'évolution des constituants d'un mortier au cours du temps, représentation volumique	78
3.3	Représentation schématique des phases du matériau à un instant donné d'hydratation	81
3.4	Influence de l'H.R. sur la diffusion moléculaire, d'après Xi et al. [17]	84
3.5	Organigramme récapitulatif du sous-modèle chimio-hydrique	90
4.1	Forces capillaires et tensions superficielles dans une représentation microstructurale de la pâte de ciment	93
4.2	Représentation schématique du VER avec la pression capillaire et celle appliquée au solide en fonction du degré d'avancement de l'hydratation	96
4.3	Représentation schématique des pressions agissantes sur l'eau et sur le solide dans un pore donné	96
4.4	Effet de l'hydratation sur la D.T.P. (en % du volume cumulé) obtenue par P.I.M. sur une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,42$, [18]	101
4.5	Schéma d'évolution de la D.T.P., des fonctions mathématiques et des paramètres de forme associés	101
4.6	Organigramme récapitulatif du sous-modèle du retrait	105
5.1	Approximation de l'évolution au cours du temps de la D.T.P. d'une pâte de ciment de rapport $E/C=0,47$ avec le modèle constitutif de la D.T.P., données expérimentales obtenues par PIM, Feldman [19]	111
5.2	Approximation de l'évolution au cours du temps de la D.T.P. d'une pâte de ciment de rapport $E/C=0,42$ avec le modèle constitutif de la D.T.P., données expérimentales obtenues par PIM, Baroghel-Bouny [18]	111
5.3	Tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle de structuration et de déformations au jeune âge	113
5.4	Géométrie et conditions aux limites utilisées pour les simulations numériques sur éprouvette prismatique	114
5.5	Evolution du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du BO au cours du temps, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]	116
5.6	Evolution des fractions volumiques des produits et réactifs des réactions d'hydratation du BO au cours du temps	116
5.7	Courbes expérimentale et numérique de distribution des tailles des pores du BO à maturation	117
5.8	Courbe numérique de l'évolution du rayon des pores remplis d'eau au cours de la maturation du BO	118
5.9	Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective au cours de la maturation et du séchage du BO	118

5.10	Courbes expérimentale et numérique de l'évolution de l'humidité relative interne du matériau BO au cours de la maturation et sous condition endogène, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]	119
5.11	Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total au cours de maturation du BO	120
5.12	Points expérimentaux et numériques de l'évolution du module d'élasticité du BO au cours du temps, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]	121
5.13	Courbes expérimentale et numériques de l'évolution des déformations de retrait endogène au cours de la maturation du BO	121
5.14	Courbes expérimentale et numérique de l'évolution des déformations endogènes en fonction de l'humidité relative interne du matériau BO, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]	122
5.15	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour différents coefficients de diffusion	123
5.16	Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total en conditions endogène et en dessiccation pour le béton	124
5.17	Courbe d'évolution de l'humidité relative interne du béton de l'état protégé jusqu'à dessiccation	125
5.18	Courbe d'évolution du degré de saturation total, en conditions endogène et en dessiccation pour le béton, en fonction de l'humidité relative interne	125
5.19	Courbes numériques de l'évolution des déformations totales du BO : endogènes + de dessiccation	126
5.20	Confrontation résultats numériques/expérimentaux de l'évolution des déformations de dessiccation en fonction de l'humidité relative interne du BO	127
5.21	Courbes expérimentale et numérique de distribution des tailles des pores du CO à maturation	128
5.22	Courbes expérimentale et numérique de l'évolution des déformations de retrait endogène au cours de la maturation du CO	129
5.23	Courbes expérimentale et numérique de l'évolution des déformations endogènes en fonction de l'humidité relative interne du matériau CO, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]	129
5.24	Courbes numériques de l'évolution des déformations totales du CO : endogènes + de dessiccation	130
5.25	Courbe d'évolution du degré de saturation total, en conditions endogène et en dessiccation pour le CO, en fonction de l'humidité relative interne	130
5.26	Géométrie et conditions aux limites utilisées pour les simulations numériques de l'essai à l'anneau	132
5.27	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait endogène pour différents rapports E/C	132
5.28	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour différents rapports E/C, début de séchage à 150j	133
5.29	Courbe numérique de l'évolution des déformations finales du retrait endogène et totales (endog.+dess.) en fonction du rapport E/C	134
5.30	Courbes numériques des évolutions de la pression capillaire finale et du degré de saturation final en fonction du rapport E/C en condition endogène	134

5.31	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait endogène pour différentes densités des $C-S-H$	135
5.32	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour différentes densités des $C-S-H$, début de séchage à $150j$	136
5.33	Courbes numériques de l'évolution des déformations endogènes pour des porosités différentes des $C-S-H$	137
5.34	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour des porosités différentes des $C-S-H$, début de séchage à $150j$	137
5.35	Courbes numériques de l'évolution des D.T.P finales pour des porosités différentes des $C-S-H$	138
5.36	Courbes numériques de l'évolution des déformations endogènes pour différentes tensions superficielles	139
5.37	Courbes numériques de l'évolution des déformations de dessiccation pour différentes tensions superficielles, début de séchage à $150j$	140
5.38	Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait endogène sous l'effet d'une cure interne	140
5.39	Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait de séchage sous l'effet d'une cure interne, début de dessiccation à $150j$	141
5.40	Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait endogène sous l'effet de l'air entraîné	142
5.41	Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait de dessiccation sous l'effet de l'air entraîné, début de séchage à $150j$	142
5.42	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait endogène sous l'effet des granulats	143
5.43	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation sous l'effet des granulats, début de séchage à $150j$	144
5.44	Courbes de déformations totales de retrait au cœur de l'éprouvette en anneau et de l'éprouvette linéique, formulation de référence	145
5.45	Cartographie des déformations totales (mécaniques+retrait) orthoradiales de retrait endogène dans une section de la configuration à l'anneau	146
5.46	Cartographie des déformations totales (mécaniques+retrait) orthoradiales de retrait global (endogène+dessiccation) dans une section de la configuration à l'anneau	146
5.47	Maillage initial de l'ensemble {anneau laiton+anneau en matériau cimentaire}	147
5.48	Courbes d'évolution des déformations totales orthoradiales au cœur et à un point proche de la surface extérieure de l'éprouvette en anneau, formulation de référence	147
5.49	Courbes d'évolution de l'humidité relative au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence	148
5.50	Courbes d'évolution du coefficient de diffusion en fonction du degré d'avancement d'hydratation au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence	149
5.51	Courbes d'évolution du coefficient de diffusion dans le temps au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence	149
5.52	Courbes d'évolution du coefficient de diffusion avec l'H.R. au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence	150

5.53	Prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage au niveau de la porosité totale du béton	152
5.54	Prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage au niveau du rayon des pores remplis du béton	153
5.55	Prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage au niveau des pressions capillaires totale et effective de la pâte de ciment	153
5.56	Courbe numérique d'isotherme de désorption du béton à 250j après le début de l'hydratation (hydratation quasiment complète), teneur en eau en $[l/m^3]$ –Courbe expérimentale d'isotherme de désorption du béton à 547j, teneur en eau massique en [%] par unité de masse de pcd 'sèche' (ie à H.R. \approx 3%) contenue dans le matériau	154
5.57	Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait total en fonction des paramètres de formulation	155
A.1	Simulation de la microstructure d'une pâte de ciment avec le modèle HYMOSTRUC (rapport E/C=0,3; âge : 14 jours; degré d'hydratation $\alpha = 0,63$). Haut : Processus de croissance et grains de ciment incorporés. Bas : microstructure simulée. D'après Ye, Breugel et Fraaij [20]	176
A.2	Les étapes successives de l'hydratation du C_3S du ciment en 2D. Les degrés d'hydratation sont : H-G 0, H-D 20%, B-G 50%, B-D 87%. Rouge=ciment unhydre, Bleu=CH, Jaune=C-S-H et Noir=porosité. D'après Garboczi et al. [21]	177
B.1	Schéma de la répartition de l'eau dans l'unité structurale des C-S-H, d'après Sierra[22]	179
B.2	Représentation schématique des feuillettes de C-S-H, modèle de Feldman et Sereda[23], revu par Sierra[22]	180
C.1	Effet de bouteille d'encre, distribution réelle et mesurée (Daian et al. [24])	183
C.2	Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à divers $\frac{E}{C}$, d'après Verbeck et Helmuth[25]	184
D.1	Surface d'interface dans un pore	187
D.2	Tensions superficielles de contact s'appliquant à une goutte	188
E.1	Evolution du paramètre de diffusion α en fonction du rapport E/C	191
E.2	Evolution du paramètre de diffusion β en fonction du rapport E/C	192
E.3	Evolution du paramètre de diffusion γ en fonction du rapport E/C	192
G.1	Evolution du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du CO au cours du temps	196
G.2	Evolution des fractions volumiques des produits et réactifs des réactions d'hydratation du CO au cours du temps	196
G.3	Courbe numérique de l'évolution du rayon des pores remplis d'eau au cours de la maturation du CO	197
G.4	Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective de CO en endogène	197
G.5	Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total au cours de la maturation du CO	198

G.6	Courbes expérimentale et numérique de l'évolution de l'humidité relative interne du matériau CO au cours de maturation et sous condition endogène	198
G.7	Points expérimentaux et numériques de l'évolution du module d'élasticité du CO au cours du temps	199
G.8	Courbe d'évolution de l'humidité relative interne de la pâte de ciment de l'état protégé jusqu'à dessiccation	200
G.9	Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective au cours de la maturation et du séchage du CO	201
G.10	Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total en condition endogène et en dessiccation pour la pâte de ciment	201
G.11	Confrontation résultats numériques/expérimentaux de l'évolution des déformations de dessiccation en fonction de l'humidité relative interne du CO	202
G.12	Évolution de la perte en masse relative de l'éprouvette de P.C. au cours du séchage du matériau	202
G.13	Comparaison entre les évolutions du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du BO et du CO au cours du temps	203
G.14	Comparaison entre les évolutions des humidités relatives du BO et du CO au cours du temps	204
G.15	Comparaison entre les évolutions des teneurs en eau libre du BO et du CO au cours du temps	204

Liste des tableaux

2.1	Signalitique des formulations testées	48
2.2	Compositions et caractéristiques des formulations testées	49
2.3	Influence des paramètres de formulation sur les retraits, adapté de Tazawa [10]	70
5.1	Composition massique par mètre cube de béton/pâte de ciment, Baroghel-Bouny [18]	109
5.2	Paramètres de simulation numérique du comportement chimio-hydro-mécanique du béton B.O.	115
5.3	Paramètres de simulation numérique du comportement chimio-hydro-mécanique de la pâte de ciment C.O.	128
5.4	Données de simulation numérique de la formulation de référence 'Ref' pour l'étude paramétrique	131
F.1	Composition chimique du ciment obtenue par fusion alcaline [%], Baroghel-Bouny [18]	194
F.2	Composition potentielle d'après la formule de BOGUE [%], Baroghel-Bouny [18]	194
F.3	Masses volumiques des constituants du béton, de la pâte de ciment et du béton frais obtenu [$Kg.m^{-3}$], Baroghel-Bouny [18] (les valeurs marquées par * correspondent à des masses volumiques apparentes)	194

INTRODUCTION

L'amélioration des méthodes de conception et de mise en oeuvre, l'utilisation de matériaux innovants en termes de fonctionnalité et de propriétés ainsi que le recours à des systèmes optimisés de vérification et de contrôle, ne sont là que quelques outils qui ont largement contribué à l'avancement et au perfectionnement des structures du génie civil en béton.

Ces structures se retrouvent toutefois, de plus en plus prématurément, soumises à de fortes sollicitations avant même la fin de leur mise en oeuvre. La vitesse de rotation sur les chantiers, les conditions particulières de mise en place (cure, protection, reprise de bétonnage, conditions climatiques...) font qu'elles n'arrivent plus ou pas à assurer leur rôle et aboutissent fatalement à la ruine des ouvrages.

Les quelques études statistiques effectuées sur la perte de fonctionnalité des ouvrages en béton du génie civil ont montré que ce phénomène pouvait se produire à deux échéances différentes de temps, séparées par le moment de mise en service de l'ouvrage.

Ainsi, les dégâts observés à long terme sont plutôt liés à une perte de durabilité qui peut provenir, soit d'un changement dans l'historique des sollicitations sur l'ouvrage - défaillance structurale dans ce cas -, soit d'un changement dans les conditions environnementales - défaillance microstructurale mettant alors en cause l'environnement extérieur et le matériau -. Notons toutefois que ces deux sources de dégât ont été largement étudiées et que les prévisions sur la tenue à long terme des ouvrages sont de plus en plus réalistes et justifiées.

Reste qu'un second type de dommage peut avoir lieu, avant même la mise en service de l'ouvrage, et qui peut avoir des conséquences aussi catastrophiques que le précédent. Il agit en effet dans un stade où la construction de l'ouvrage est pratiquement terminée et où aucune correction ne peut être apportée (pour des raisons économiques, techniques...). L'apparition de macro et micro fissures au jeune âge est la manifestation la plus directe de ce type de défaillance et ses causes restent à nos jours non seulement peu étudiées mais aussi immaîtrisables.

Subséquentement, c'est à ce second type d'endommagement que nous nous intéresserons lors de la présente étude. D'une part, parce qu'il touche non seulement à la structure dans sa globalité mais aussi et surtout au matériau constituant et d'autre part, à cause de son caractère a fortiori aléatoire.

Ceci nous amènera, en un premier temps, à nous intéresser à l'évolution du matériau cimentaire depuis sa fabrication jusqu'à son durcissement final. Nous suivrons ainsi pas à pas les réactions d'hydratation qui ont lieu et leurs conséquences chimiques, phy-

siques et mécaniques sur le matériau. Les nouveaux produits issus de ces réactions sont analysés aussi bien à l'échelle microscopique que macroscopique. Dans la perspective de trouver les mécanismes responsables du retrait dans le matériau, les différentes phases et leurs évolutions au cours de la maturation sont examinées. Nous sommes parvenus à la fin à identifier clairement les forces de retrait ainsi que leurs champs d'application en fonction des conditions externes appliquées.

Dans le second chapitre, nous présentons en première partie, les différents essais expérimentaux existants de caractérisation du retrait et de ces composantes. L'analyse de ces méthodes nous a permis de faire un état des lieux des possibilités et des limites de chacune d'entre elles vis-à-vis de l'étude du retrait. En seconde partie, nous dévoilons l'approche expérimentale que nous avons adoptée pour la caractérisation du retrait, et ce, en condition endogène et en dessiccation. Le banc expérimental utilisé repose sur l'essai à l'anneau classique et sur un nouvel essai à l'anneau dont le principe et la conception sont donnés en détail. En nous basant sur ce banc expérimental, nous effectuons une série d'essais visant à étudier l'influence de quelques paramètres de formulation sur le développement du retrait et le risque de fissuration du matériau. Finalement, nous nous basons une analyse mécanique afin d'analyser la réponse totale mesurée.

Par la suite, nous passons dans les chapitres trois et quatre à la construction d'un modèle numérique phénoménologique simple qui tient compte des différents couplages chimio-hydro-mécaniques opérants lors de la formation du matériau cimentaire. L'idée est de pouvoir simuler numériquement les effets des divers paramètres de formulation sur le développement du retrait à l'instar de la campagne expérimentale menée. Le modèle met en relation l'évolution de l'hydratation avec le développement de la microstructure et notamment la distribution des tailles de pores. L'exploitation de cette dernière permet de remonter aux déformations et contraintes mésoscopiques de retrait. Finalement, l'action de la dessiccation est prise en compte de manière directe afin de pouvoir simuler différentes conditions aux limites.

Le cinquième et dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats de validation du modèle sur des formulations 'tests' ainsi que ceux d'une analyse paramétrique des principaux facteurs intervenant dans la formulation des bétons. La validation est faite à la fois sur une pâte de ciment et sur un béton correspondant dont les caractéristiques et le comportement au retrait ont été déterminés expérimentalement. L'analyse paramétrique a pour but de valider le modèle par rapport à la campagne expérimentale menée et de montrer les facteurs clés agissant sur les déformations de retrait endogène et de dessiccation.

Enfin, nous terminerons ce rapport par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus du côté expérimental et numérique, les apports de cette étude, et les perspectives à exploiter.

Chapitre 1

DURCISSEMENT DU BÉTON : MÉCANISMES ET CONSÉQUENCES

Sommaire

1.1	Introduction	4
1.2	Processus d'hydratation	4
1.2.1	Système C_3S-H_2O	5
1.2.2	Modélisation de l'hydratation	8
1.2.2.1	Modèles Macroscopiques	8
1.2.2.2	Prise en compte de l'évolution thermique	11
1.2.3	Structuration progressive de la pâte de ciment	11
1.2.3.1	Structure et morphologie des $C-S-H$	12
1.2.3.2	Porosité : Nature et Taille	13
1.2.3.2.1	Classification des pores	14
1.3	Variations volumiques accompagnant l'hydratation	16
1.3.1	Expansions	16
1.3.2	Retraits	17
1.3.2.1	Retrait endogène	17
1.3.2.2	Retrait plastique	19
1.3.2.3	Retrait thermique	20
1.3.2.4	Retrait de carbonatation	20
1.3.2.5	Retrait de dessiccation	21
1.3.3	Forces responsables du retrait	22
1.4	Influence de l'hydratation sur les propriétés mécaniques du matériau	23
1.4.1	Fluage	23
1.4.2	Fissuration	24
1.5	Conclusion générale	25

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, l'évolution du béton, depuis un simple mélange de constituants inertes et réactifs jusqu'à un matériau développant un squelette solide et ayant des propriétés mécaniques, hydriques et thermiques bien spécifiques est retracée.

Nous suivrons ainsi, pas à pas, les transformations des constituants élémentaires et le développement des nouveaux produits à travers différentes échelles d'observation, allant du nanomètre pour les réactions chimiques jusqu'au centimètre pour le comportement global homogénéisé. Au fur et à mesure que les réactions d'hydratation ont lieu, les changements volumiques du matériau sont identifiés et analysés.

L'examen des recherches scientifiques sur le sujet nous permettra de définir l'état actuel de la connaissance et les points de départ de notre travail. La terminologie adoptée dans ce travail est décrite et les définitions des principaux phénomènes sont données.

1.2 Processus d'hydratation

L'hydratation du béton est un processus très complexe qui met en jeu un nombre important de phénomènes physiques et chimiques à l'échelle microscopique. À la base, un béton est composé d'un mélange d'eau, d'agrégats et de ciment anhydre. Ce dernier joue le rôle le plus important dans le processus d'hydratation, car il est la "colle" qui assemblera tous les constituants.

En nous intéressant de près à un ciment de composition classique, le *CEMI* en l'occurrence - ou Ciment Portland Artificiel (*CPA*) en ancienne dénomination -, nous constatons que ce dernier est lui même composé d'un mélange de gypse et de clinker. Le clinker, composant majeur du ciment est constitué de quatre principaux minéraux : le silicate tricalcique $3CaO.SiO_2$ (ou C_3S ¹) et appelé Alite, le silicate dicalcique $2CaO.SiO_2$ (ou C_2S ¹) appelé Bélite, l'aluminate tricalcique $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A ¹) et l'alumino-ferrite tétracalcique $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (C_4AF ¹).

Ces constituants vont réagir avec l'eau pour donner différents hydrates dont principalement : les silicates de calcium hydratés $C-S-H$ ¹, l'hydroxyde de calcium $Ca.(OH)_2$ (ou CH ¹) appelé portlandite et les aluminates hydratés sous forme de trisulfoaluminate ou ettringite AF_t et monosulfoaluminates AF_m . Dans le béton, le ciment n'est en général pas hydraté à 100%. Ces hydrates, nouveaux constituants, coexistent avec les minéraux du clinker et un réseau poreux rempli d'air, de vide et/ou d'eau. Ce réseau, comme nous le verrons plus tard, a une influence majeure sur le développement des caractéristiques mécaniques et hydriques du béton.

Toutefois, nous ne nous intéresserons dans la suite de l'étude qu'à la seule réaction entre l'eau et les silicates de calcium, car ils constituent la majeure partie du ciment Portland (généralement de 40 à 70% en masse).

¹ En notation cimentière $C=CaO$; $S=SiO_2$; $A=Al_2O_3$; $F=Fe_2O_3$ et $H=H_2O$

1.2.1 Système C_3S-H_2O

L'évolution de la microstructure de la pâte de ciment est proposée par Skalny et Young au 7^{ème} congrès international de la chimie du ciment (Paris 1980) [26] dans laquelle le processus d'hydratation est calqué sur la courbe de dégagement de chaleur et décomposé en cinq étapes (Fig. 1.1).

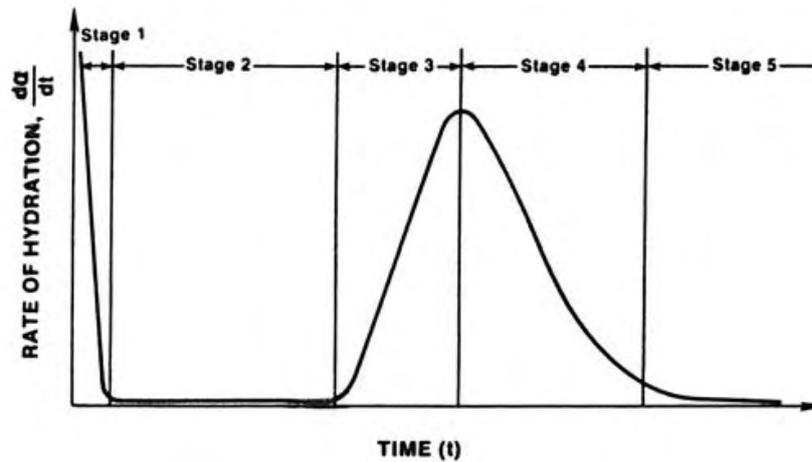
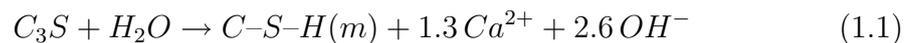


Figure 1.1 – Courbe du taux d'hydratation idéalisé pour le C_3S [1]

– *Étape 1 : Réaction initiale ou 'primaire'*

Elle implique une réaction exothermique quasi-instantanée qui s'arrête rapidement, et qui consomme généralement moins de 1% de C_3S . Cette réaction rapide semble être le résultat de la dissolution des sites actifs de C_3S et la formation d'une nouvelle phase d'hydrates autour des grains de C_3S . Brown et al. [27] indiquent qu'un équilibre est établi entre la phase aqueuse et la nouvelle phase de $C-S-H$ dans moins de 15 secondes après contact avec l'eau.

Jennings [28] a montré que cette phase initiale d'hydratation qu'il a nommée $C-S-H(B)$ (appelée aussi $C-S-H(m)$ pour métastable par Gartner et al. [1]) est plus soluble que le $C-S-H$ précipité dans la solution $C-S-H(A)$ (ou $C-S-H(s)$ pour stable [1]). La cinétique d'hydratation semble ainsi être contrôlée par la formation de la couche de $C-S-H(m)$ autour de la surface de C_3S , qui une fois épaisse, va jouer le rôle de *barrière* entre le grain en dissolution et la phase aqueuse. Par conséquent, la dissolution du C_3S devient très lente juste après quelques minutes et la 1^{ère} étape se termine rapidement. Cette étape sera ainsi gouvernée par la réaction :



Ces données sont consistantes avec les observations faites par microscopie à électron et la spectro-photométrie X (analyse de surface par ESCA) qui ont clairement montré le passage immédiat en solution d'ions Ca^{2+} puis la formation

d'un hydrate dans les secondes qui suivent (Regourd et al. [29] [30], Skalny et al. [31] et Brown et al. [32]).

– *Étape 2 : Période d'induction ou 'période dormante'*

À la fin du 1^{er} stage, le degré d'hydratation atteint un minimum et apparaît une phase dormante dans laquelle le degré d'hydratation α est faible et pratiquement constant. Toutefois, $(\frac{d\alpha}{dt})$ n'est jamais nul, et dans ce cas, l'étape 2 est probablement plus apparentée à une induction qu'à une période dormante.

Plusieurs auteurs dont notamment Young et al. [33] et Fierens et al. [34] ont observé que la solution était sous-saturée en portlandite pendant les deux premières étapes et que la concentration n'augmentait que faiblement pendant toute la seconde période. Ceci constituait alors l'évidence que la nucléation du $Ca(OH)_2$ est la phase déterminante de la seconde étape.

Jennings [35] suggère que le changement des $C-S-H(m)$ en une phase solide peut être responsable de la fin de la période d'induction et que l'incorporation de forts retardateurs empêche ce changement de phase.

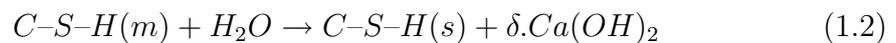
– *Étape 3 : Période d'accélération*

C'est une phase durant laquelle le taux de réaction $(\frac{d\alpha}{dt})$ augmente rapidement. Gartner et al. [1] ont proposé l'hypothèse d'un processus de croissance cristalline dans lequel une accélération auto-catalytique² se produit pour expliquer cette augmentation brusque. Toutefois, une incompatibilité semble se produire avec ce type de processus quand le produit principal (le $C-S-H$) est proche d'un matériau amorphe.

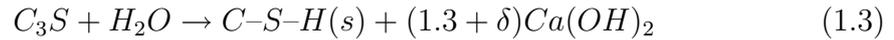
L'autre produit, la portlandite, est normalement bien cristallisée. Ce pourquoi les théories de retard basées sur l'empoisonnement des cristaux tendent à favoriser la nucléation ou la croissance des $Ca(OH)_2$ comme *taux contrôlant* la réaction à cette étape (Young et al. [33]).

D'un autre côté, Stein et Stevels [36], supportés par Odler et al. [37], ont observé que l'addition de noyaux de portlandite *retarde*, au lieu d'augmenter, l'hydratation de C_3S pur, alors que l'addition d'*Aerosil*, une silice amorphe très réactive, produit l'effet inverse. Ils ont en conclu que la croissance d'une forme de $C-S-H$ est probablement le *taux contrôlant* la 3^{ème} l'étape.

En ce qui concerne la forme de $C-S-H$ qui est responsable de cette accélération, les $C-S-H(m)$ sont à exclure puisqu'ils se forment rapidement pendant les premières secondes d'hydratation, mais ne semblent pas catalyser leur propre précipitation future. Le produit responsable donc de la 3^{ème} étape ne peut être que les $C-S-H(s)$. Ceci semble consistant avec l'observation que la phase aqueuse passe d'un état d'équilibre avec les $C-S-H(m)$ pendant les stages 2 et 3 vers un nouvel équilibre avec les $C-S-H(s)$ dans la suite du processus (Gartner et al. [38], Longuet et al. [39] [40]). Le mécanisme régissant l'étape 3 sera alors :



²Formation d'un produit qui catalyse la solution



Pour tenir compte de l'accélération pendant l'étape 3, il est nécessaire de s'assurer que la croissance des $C-S-H(s)$ est auto-catalytique. Dans ce cas, et pendant les premières étapes, la surface des $C-S-H(s)$ va être proportionnelle à sa masse à la puissance $(2/3)$ et puisque le degré d'hydratation est lui même proportionnel à sa surface, nous obtenons une expression de α ^[3] de la forme [1] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.\alpha^{2/3} \quad (1.4)$$

Le graphique 1.2 a été obtenu à partir de données calorimétriques et montre une forte dépendance du même ordre de grandeur que la formule pour l'hydratation du C_3S dans cette étape.

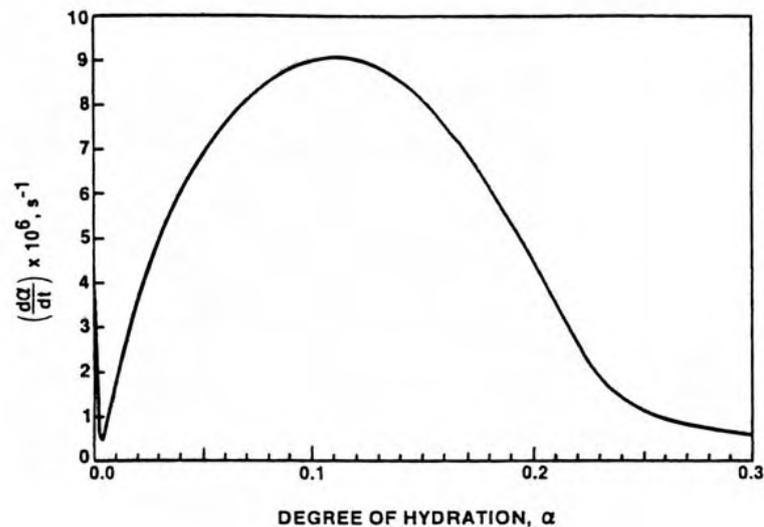


Figure 1.2 – Taux d'hydratation en fonction du degré d'avancement α , pour un échantillon de C_3S (PCA B414, 99% pure), hydraté à $23^\circ C$ et de rapport $\frac{E}{C} = 0.5$ [1]

En ce qui concerne la fin de la période d'accélération, l'hypothèse d'un mécanisme par *diffusion contrôlée* des SiO_2 a été admise (Regourd et al. [29] [41]) et elle est rappelée dans l'ouvrage de Gartner et al. [1]. Selon cette hypothèse, la diffusion de la silice ne doit pas être initialement le *taux limitant* la réaction. Toutefois, au fur et à mesure que les hydrates se déposent, la diffusion des SiO_2 devient de plus en plus le taux de limitation, ce qui met fin à l'étape 3.

– *Étape 4 : Période de décélération*

³Représente la fraction de C_3S qui s'est hydratée, en négligeant la faible quantité de $C-S-H(m)$ présente sur la surface de ce grain

Le taux d'hydratation atteint un maximum à la fin de la 3^{ème} étape, puis il commence à décliner de nouveau. Principalement, trois hypothèses ont été proposées pour tenir compte de cette décélération :

- La dissolution des C_3S devient le taux limitant
 - La diffusion des réactants à travers la couche de plus en plus épaisse des produits devient le taux limitant.
 - La déposition d'hydrates devient empêchée par manque d'espace.
- *Étape 5 : Réaction finale lente*

C'est une période de réaction quasi-stable avec un taux qui diminue lentement. L'approche asymptotique de α vers l'unité est très faible pour le C_3S , et une hydratation complète peut durer une dizaine d'années avec un ciment d'une finesse normale ou même ne pas se réaliser.

D'un autre côté, le redressement de $\frac{d\alpha}{dt}$ après la chute rapide enregistrée pendant l'étape 4 (Fig. 1.2), suggère qu'un subtil changement s'est produit dans le système. Skalny et al. [26] ont proposé le processus de *diffusion contrôlée* pour expliquer le comportement du béton dans sa phase finale. Une diffusion qui peut faire intervenir plusieurs espèces peut être le résultat d'une seule espèce, mais à travers un chemin différent une fois que les hydrates deviennent assez denses.

Notons au final que cette étape est la plus importante de point de vue de la résistance mécanique puisqu'elle démarre généralement après un jour d'hydratation et persiste longtemps après.

1.2.2 Modélisation de l'hydratation

La revue des modèles existants sur l'évolution de l'hydratation avec les deux composantes chimique et thermique fait apparaître deux sortes d'approche. La première traite le problème d'un point de vue microscopique en s'intéressant à la modélisation réelle de la formation de la microstructure au cours du temps. Certains des modèles représentatifs de cette approche sont présentés dans l'annexe A. La seconde méthode, beaucoup moins explicite, décrit l'évolution des cinétiques d'hydratation comme une fonction du temps d'une manière macroscopique globale. Les mécanismes et les interactions physiques au niveau granulaire ne sont pas pris en compte dans ce cas. Le paragraphe suivant expose certains de ces modèles macroscopiques en insistant sur leurs particularités et les points communs qui peuvent en ressortir et qui nous aideront par la suite à la construction de notre modèle numérique.

1.2.2.1 Modèles Macroscopiques

Le plus célèbre des modèles traitant de l'hydratation à l'échelle macroscopique est sans doute celui développé à partir de la théorie d'Avrami il y a plus de soixante ans [42]. À la base, ce modèle décrivait les cinétiques de changement de phases pour un matériau homogène donné, sans spécifier explicitement la nature de ce matériau. Il reposait cependant sur certaines hypothèses initiales parmi lesquelles le système assujéti au changement de phase est originairement composé de '*germes*' de la nouvelle

phase. Ces germes sont des arrangements de molécules transitoires distribués aléatoirement et similaires à ceux existant dans la nouvelle phase. Certains de ces arrangements se forment et disparaissent, mais d'autres restent à un état latent sans croître. Ainsi, lorsque le changement de phase se produit, certains de ces germes primaires commencent à croître, atteignant une taille critique et deviennent stables. À partir de cet instant, ils sont appelés *grains* de la nouvelle phase. Ils subissent par la suite un processus d'expansion durant lequel le nombre des germes de départ décroît avec le temps. Cette diminution se produit sous l'effet de deux mécanismes : la transformation des germes en grains, et/ou l'inclusion de certains germes par les grains en développement. Avrami a développé ainsi sa théorie en se basant sur ces considérations physiques et en traitant le problème d'un point de vue mathématique. Il a alors établi une relation donnant le nombre de grains formés et le volume de la nouvelle phase croissante à un instant t (voir équation 1.5, d'après Faleiros et al. [43]).

$$N'(t) = \int_0^t n \cdot N(t) \cdot dt \quad \Rightarrow \quad N'(t) = N_0 \cdot (1 - \exp(-nt))$$

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-\tau) \cdot [1 - V(\tau)] \quad (1.5)$$

où N : Nombre de germes de la nouvelle phase à l'instant t , par unité de volume.

$$N(0) = N_0$$

N' : Nombre de grains dans la nouvelle phase à l'instant t , par unité de volume.

n : La probabilité de la transformation d'un germe en un grain, par unité de temps.

V : La fraction volumique de la nouvelle phase formée, par unité de volume.

τ : Temps caractéristique, définit par $\tau = \int_0^t n(t) \cdot dt$

En nous référant au paragraphe 1.2.1, nous pouvons ainsi établir un parallèle entre les étapes décrites par Avrami et les étapes du déroulement de l'hydratation du C_3S telles qu'elles ont été discutées précédemment. Les 'germes' correspondront dans ce cas aux $C-S-H$ métastables sur la surface des grains de ciments et/ou aux noyaux de nucléation présents dans la solution. Les 'grains' représentent alors les $C-S-H$ stables formés soit autour des grains anhydres soit dans l'espace poreux. Finalement, l'instant de transition entre les deux ne sera autre que le passage de la période d'induction à la période d'accélération. La diminution du nombre des germes traduira l'incorporation ou l'engloutissement des hydrates de faibles tailles dans les plus grands comme cela a été schématisé dans la figure A.1. L'application de la théorie d'Avrami en prenant en compte ces considérations conduit à exprimer le degré d'hydratation macroscopique du matériau en fonction du temps de la manière suivante (Brown et al. [44]) :

$$-\ln(1 - \alpha(t)) = k \cdot t^m \quad (1.6)$$

où α : Degré d'hydratation globale du matériau à l'instant t .

k : Constante liée au taux de conversion de la phase.

m : Coefficient dépendant des mécanismes et de la morphologie de la phase croissante.

À court terme, cette relation se transforme en :

$$\alpha(t) = k \cdot t^m \quad \alpha \ll 1 \quad (1.7)$$

Ce modèle généralisé a été adopté par la suite afin de pouvoir l'appliquer aux différentes réactions d'hydratation du ciment et en tenant compte des éventuels ajouts minéraux. Ainsi, Tennis et al. [45] proposent par exemple de calculer le degré d'hydratation global d'un ciment à partir de la moyenne des degrés relatifs de chacun de ses composants. Cette approche reste cependant limitée aux premiers 20 – 30% de la réaction et ne permet pas de prendre en compte les interactions entre les différents composants.

Un moyen d'identifier les paramètres du modèle d'Avrami est de se baser sur la mesure du degré d'hydratation par calorimétrie. En supposant que la quantité de chaleur dégagée au cours du processus d'hydratation est toujours proportionnelle à la fraction du ciment anhydre qui a réagi, nous pouvons alors dériver le degré de réaction à partir de la courbe calorimétrique obtenue. L'évolution du taux d'hydratation en fonction de ce degré suit alors l'allure présentée dans la figure 1.2 du paragraphe 1.2.1. Cette courbe peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \quad (1.8)$$

soit par corrélation avec l'équation 1.7 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot m \cdot \left(\frac{\alpha}{k}\right)^{\left(\frac{m-1}{m}\right)} \quad (1.9)$$

Le fait de choisir le paramètre m égal à 3 (d'après Gartner et al. [1]) permet de retrouver le caractère auto-catalytique de la croissance des $C-S-H$ comme il a été détaillé dans 1.2.1.

D'autres auteurs ont adapté cette équation généralisée pour décrire les autres phases du processus d'hydratation. Ainsi, Brown [46], dans son étude sur l'influence de la distribution de la taille des pores sur les cinétiques d'hydratation des C_3S , a conclu que les effets de cette distribution étaient plus marqués au jeune âge qu'à long terme. Par conséquent, nous ne pouvons pas utiliser une seule expression pour décrire les cinétiques tout au long de l'hydratation. Cet auteur a montré cependant qu'au-delà de la phase d'accélération, il n'y avait plus de dépendance et qu'une expression de type Ginstling-Bronshtein prenant en compte la taille moyenne des particules formées pouvait être appliquée. En ce qui concerne la fin du processus, plusieurs modèles ont été développés sur la base du processus de la diffusion contrôlée (Bezjak et al. [47], Ginstling et al. [48]). Ces modèles s'accordent sur la prise en compte de l'influence de la vitesse de diffusion et de l'épaisseur de la couche d'hydrates formée sur la cinétique de cette étape, mais différent sur le calcul de l'épaisseur-barrière (d'après Barnes et al. [49]).

1.2.2.2 Prise en compte de l'évolution thermique

La réaction d'hydratation est une réaction exothermique durant laquelle le dégagement de chaleur peut être suivi par différentes méthodes notamment par mesures calorimétriques. Néanmoins, ce dégagement s'avère être à la fois un produit et un catalyseur de cette réaction comme il a été montré expérimentalement (Regourd et al. [41]). Ainsi, l'augmentation de la température de l'éprouvette a pour conséquence directe d'accélérer les cinétiques d'hydratation alors qu'une diminution produit l'effet inverse. Afin de tenir compte du caractère *thermo-activé* du processus d'hydratation, plusieurs modèles ont été établis, mais ils ont pour la plupart une base commune : la loi d'Arrhenius (voir Waller [50]). Ce modèle est basé sur le concept *d'énergie d'activation* qui a été proposé par Arrhenius dès 1888 afin d'expliquer le retard observé entre le moment où les réactifs sont mis en contact et le début des réactions chimiques correspondantes, et ce, bien que les produits de la réaction soient à un état énergétique plus faible (Brown et al. [51]). L'auteur explique qu'avant d'atteindre cet état énergétique, les réactifs doivent avoir une énergie suffisante pour pouvoir dépasser une *énergie barrière* qui sépare les états réagi et non-réagi. Lorsque le système est chauffé, l'énergie cinétique des réactifs augmente favorisant de la sorte le passage de la barrière énergétique. Ainsi, le taux de la réaction augmente avec l'élévation de la température. Arrhenius a alors observé que la constante de vitesse k de plusieurs réactifs augmente avec la température selon ce qui est appelé depuis l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1.10)$$

où A : Facteur de fréquence, lié à la fréquence de collisions et la probabilité que les molécules des réactifs soient favorablement orientées pour la réaction (Brown et al. [51]).

E_a : Energie d'activation de la réaction.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température de cure.

Il est à noter que cette équation a été obtenue empiriquement à partir d'observations de systèmes chimiques homogènes basés sur une seule réaction. Delà, certaines critiques ont été faites quant à la légitimité d'appliquer cette équation au ciment qui est un matériau non seulement multiphasique mais aussi multi-réactif (Regourd et al. [41], Roy et al. [52]). Cette restriction a été contournée, dans le cadre des matériaux cimentaires, en considérant l'énergie d'activation *totale* de la réaction d'hydratation du matériau (d'après Carino et al. [53], Waller [50]).

1.2.3 Structuration progressive de la pâte de ciment

Après avoir pris connaissance des différents processus chimiques intervenant dans l'hydratation du ciment Portland en général et des C_3S en particulier, nous allons maintenant examiner la pâte de ciment d'un point de vue physique en regardant de plus près la structure et la morphologie des produits résultants de ces réactions d'hydratation.

1.2.3.1 Structure et morphologie des $C-S-H$

Étant donné que le C_3S est le composant majoritaire du ciment, les hydrates formés à partir de ce dernier, en l'occurrence les $C-S-H$ et la portlandite, seront les principaux constituants de la pâte hydratée. La RMN du Si et de l' Al a permis de caractériser la structure de ces hydrates et de montrer notamment l'agencement des chaînes de tétraèdres SiO_4 et les plans de calcium qui les séparent (Klur [54], Nonat et al. [55], Porteneuve [56]).

L'hydroxyde de calcium représente 20 à 30% des hydrates en masse et possède une forme généralement cristalline, mais qui peut être amorphe dans les pores et au niveau des parois (Sierra [22]) et sa surface spécifique est négligeable devant celle de la pâte de ciment hydratée. La portlandite cristallisée est généralement *hexagonale à forme prismatique* et forme des amas de cristaux empilés, mais cette forme reste fonction de la composition du béton. Notons aussi qu'à cause de leur rapide formation par rapport à celle des $C-S-H$, les $Ca(OH)_2$ ne participent que peu dans le développement de la résistance finale du béton. Par contre, les cristaux hexagonaux empilés jouent le rôle de pont entre les grains du clinker en voie d'hydratation et contribuent de la sorte aux résistances mécaniques précoces.

Ainsi, ce seront les $C-S-H$ qui conféreront la résistance et la durabilité finale à la pâte durcie. Le silicate de calcium hydraté a l'apparence d'un gel micro-cristallisé avec des propriétés d'un corps solide. La structure de ces hydrates reste encore indéfinie, mais plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la particule élémentaire constituant ce gel est un micro-cristal lamellaire dont la lamelle est composée de 2 à 3 feuillets [Kantro, Feldman, . . .][57],[23]. La surface spécifique des hydrates est très élevée (100 à 700 m^2/g) et leur cohésion est due, en grande partie, aux forces de Van der Waals entre les particules colloïdales des $C-S-H$ (Fig. 1.3).

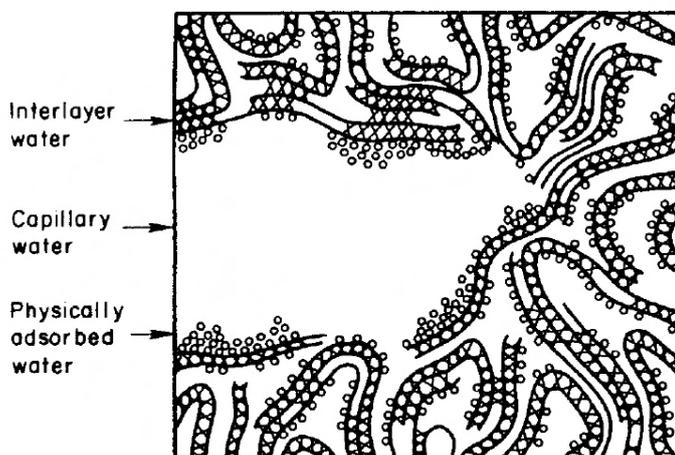


Figure 1.3 – Représentation schématique de l'ensemble $\{C-S-H + Eau\}$ [2]

Le pH de la solution interstitielle contenant les $C-S-H$ est très alcalin (voisin de 13). Si ce pH vient à diminuer, une lixiviation des ions Ca^{2+} peut se produire. Ceci aura

pour cause l'augmentation de la porosité et par conséquent la diminution des propriétés mécaniques (voir les travaux de thèse de Kamali [58] et de Guillon [59])

1.2.3.2 Porosité : Nature et Taille

La pâte de ciment hydratée est un corps poreux. Sa porosité représente en moyenne 28% du volume total du matériau pour un rapport E/C égal à 0,5 par exemple et elle est constituée d'eau et/ou d'air. L'eau est présente dans le matériau sous forme liquide et/ou vapeur. D'un côté, elle est liée chimiquement dans les produits d'hydratation et physiquement par adsorption et d'un autre côté elle est libre dans les capillaires (voir l'annexe B pour plus de détails). Ceci traduit l'existence de plusieurs types de forces qui maintiennent cette eau dans l'un ou l'autre de ces états et qui par la même occasion engendrent des forces d'équilibre dans le squelette solide. Ces forces sont alors à l'origine des déformations de retrait du matériau. Nous en déduisons par conséquent l'existence de plusieurs tailles de pores qui permettent l'installation de l'une ou l'autre de ces forces, implicitement d'un état ou l'autre.

Plusieurs techniques expérimentales, que nous passons en revue dans l'annexe C, permettent de caractériser la distribution porale d'un matériau cimentaire donné. Cette distribution est généralement obtenue sous forme de courbe de distribution de taille des pores qui associe un volume poreux à chaque diamètre de pore ($V_i = f(d_i)$, i étant la classe de pore). Le passage à une forme différentielle ou incrémentale ($\Delta V_i = f(d_i)$) permet de détecter d'éventuels 'pics' qui correspondent à des modalités particulières de la structure poreuse (voir figure C.2). Le schéma suivant (1.4) regroupe les principales méthodes rencontrées et leurs plages de fonctionnement.

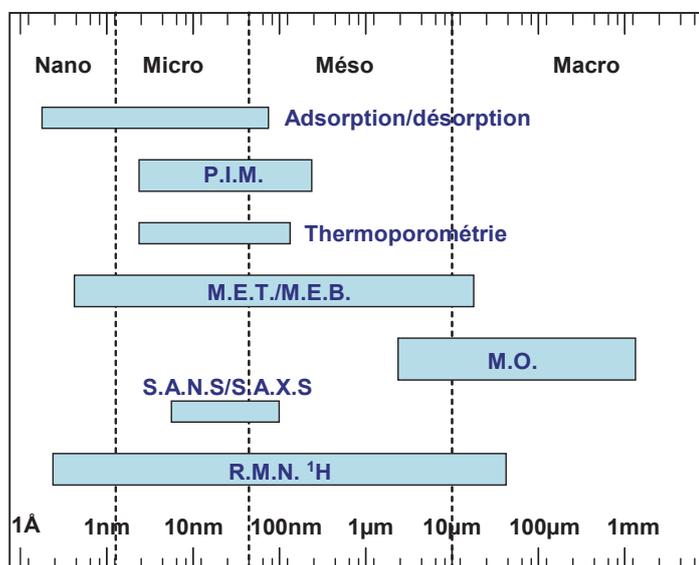


Figure 1.4 – Techniques d'investigation de la distribution de la taille des pores dans les matériaux cimentaires et leurs domaines d'application, échelle logarithmique pour le diamètre des pores

1.2.3.2.1 Classification des pores

En se basant sur les domaines d'application des principales techniques de caractérisation de la distribution porale des matériaux cimentaires (voir paragraphe précédent et annexe C), et en se référant aux récents travaux de Porteneuve [56] sur la détermination de cette distribution par R.M.N. ainsi que les travaux de Baroghel-Bouny par P.I.M. [18] et ceux de Mindess et Young [60], nous sommes en mesure de classer les pores rencontrés dans la matrice cimentaire en quatre classes selon les rayons mis en jeu :

– *la nanoporosité ou la porosité intra-hydrates*

C'est la porosité intrinsèque aux produits d'hydratation et plus particulièrement aux $C-S-H$. le diamètre moyen de cette porosité est inférieur à $2,5\text{ nm}$. Elle correspond, selon le modèle de $C-S-H$ présenté dans le paragraphe 1.2.3, aux espaces intra-cristallites ou inter-feuillets de l'unité structurale de celle-ci. L'adsorption/désorption au gaz, la microscopie électronique et la R.M.N. sont là les principales méthodes qui arrivent à détecter et analyser ce type de pores. Étant donné le faible rayon de ces derniers, ce sont surtout les pressions de disjonction qui sont responsables des déformations à cette échelle.

– *la microporosité ou la porosité inter-hydrates*

Se trouvant entre la porosité intrinsèque des $C-S-H$ et la porosité capillaire, cette classe de pores fait référence aux espaces inter-hydrates dont les diamètres varient entre $2,5\text{ nm} < d \leq 50\text{ nm}$. Ce domaine peut être décomposé en trois sous-classes selon la nature de la porosité rencontrée. Ainsi, pour des diamètres $\leq 5\text{ nm}$, ce sont surtout les espaces inter-cristallites ou inter-lamellaires qui entrent en jeu. Pour des diamètres compris entre $5\text{ nm} < d \leq 10\text{ nm}$, nous rencontrons les défauts d'empilement de ces cristallites. Et finalement les diamètres appartenant à l'intervalle $10\text{ nm} < d \leq 50\text{ nm}$ définissent la part de porosité liée aux lacunes des cristallites (d'après Porteneuve [56]). Nous retrouvons ainsi le domaine de prédilection des forces capillaires et des tensions superficielles telles qu'elles ont été analysées précédemment. Notons que la plupart des techniques d'investigation de la D.T.P citées permettent la caractérisation de ce type de porosité.

– *la mésoporosité ou la porosité capillaire*

À 50% de la porosité totale du matériau (pour un rapport $E/C = 0,4$, d'après Diamond [61]), cette classe de pore est de loin la plus prépondérante et la plus importante. Les rayons des pores capillaires s'étendent sur tout l'intervalle $50\text{ nm} < d \leq 10\mu\text{m}$. Cette porosité est en partie détectée par la P.I.M., l'adsorption/désorption et la diffusion aux petits angles, mais ce sont surtout la microscopie électronique et la R.M.N. qui fournissent la distribution sur tout le domaine. De même que la classe précédente, ce sont les pressions capillaires et les tensions de surfaces qui sont responsables des déformations de retrait endogène et de dessiccation à cette échelle d'observation.

Cette porosité est par ailleurs très sensible au rapport E/C comme le montre la

figure 1.5. Ainsi, pour un même volume de vide capillaire et à un âge donné, le rayon maximal des pores remplis d'eau est beaucoup plus faible pour un rapport $\frac{E}{C} = 0.4$ que pour un rapport égal à 0.6.

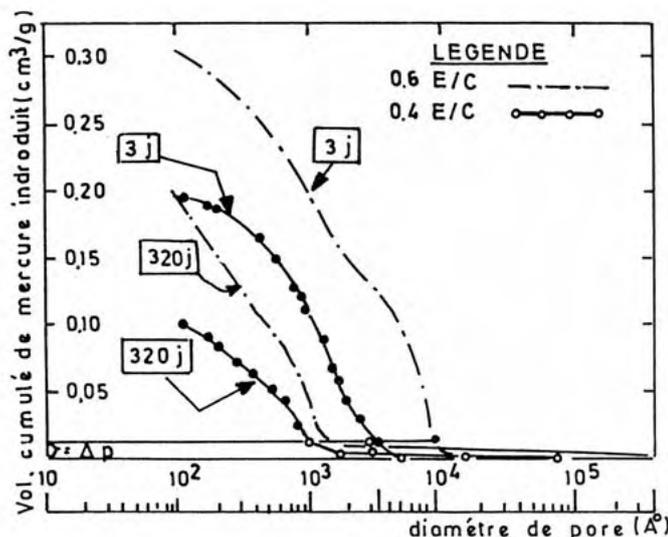


Figure 1.5 – Courbe de distribution de la porosité de pâtes de ciment à différents âges et rapports $\frac{E}{C}$ d'après Diamond[3]

– la macroporosité

Elle correspond à la part de la porosité observable directement à l'œil nu ou à travers la microscopie optique. Ce sont essentiellement les vides d'air occlus (lors du malaxage et de la compaction) et l'air entraîné introduit artificiellement à l'aide d'adjuvants. D'après Aligizaki et al. [62], le volume d'air occlus correspond à 1 – 2,5% du volume de la pâte de ciment alors que celui de l'air entraîné est arbitraire et peut atteindre les 10% du volume total. En présence de granulats, nous ajouterons, à cette classe, la porosité liée à la zone de transition interfaciale ou auréole de transition⁴ dont les diamètres se situent entre $20\mu m$ et $50\mu m$. La dernière catégorie des pores macroscopiques concerne les microfissures qui peuvent être présentes dans le matériau.

Les rayons de cette classe de pores se situent ainsi entre $10\mu m < d \leq 1 mm$ pour l'air entraîné et $d > 1 mm$ pour l'air occlus. Cette porosité n'étant généralement pas remplie d'eau, et vu les grands diamètres mis en jeu, il n'existe pratiquement pas de contraintes et donc de déformations de retrait liées à celle-ci. C'est pour cette raison que cette porosité est appelée *non-active* du fait qu'elle ne joue aucun rôle au niveau retrait.

⁴Interfacial Transition Zone ou I.T.Z. en appellation anglophone

1.3 Variations volumiques accompagnant l'hydratation

Comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent, l'hydratation est un processus complexe qui s'opère en différentes étapes et périodes. Ces réactions successives ont pour conséquence, en plus du dégagement de chaleur, l'augmentation progressive des résistances du matériau, l'affinement de la porosité et les variations plus ou moins importantes de volume. Ces variations peuvent, sous certaines conditions extérieures (température, hygrométrie externe, géométrie de la structure ou encore les conditions aux limites) engendrer de fortes contraintes internes de traction dans le matériau. Ceci risque de mettre en danger le matériau avant même sa mise en service si les contraintes dépassent la contrainte instantanée de traction.

Ceci nous amène naturellement, dans un premier temps, à étudier de plus près ces variations et leurs origines (chimique, thermique...). Nous comparerons ensuite leurs évolutions à celle des propriétés mécaniques, définies notamment en termes de porosité et de rigidité afin de définir les principaux indicateurs de risque de fissuration.

1.3.1 Expansions

Si l'hydratation d'une pâte de ciment se fait sous conditions saturées, une expansion macroscopique sera observée à court terme (Le Chatelier [63]). Neville [4] propose des valeurs de l'ordre de 1000 – 2000 μ -déf. pour une pâte de ciment gardée sous eau de telle façon que les pores des pâtes avec fort rapport E/C restent saturés pendant l'hydratation. Le Chatelier suppose que ce gonflement est lié à l'augmentation du volume apparent contre la diminution du volume absolu qui génère le retrait. Powers [64] pense de son côté, que cette expansion est due au fait que dans de telles conditions saturées, le développement de la pression capillaire est empêché ce qui laisse libre l'expansion des phases solides.

Nous pouvons nous attendre à ce que la pression de disjonction soit un des moteurs de cette expansion. Ainsi, selon Wittmann [65], les produits de réaction ayant une surface totale supérieure à celle des réactants, les forces de répulsion entre les particules solides vont agir sur une surface croissante ce qui produira l'expansion.

D'autres auteurs (Rostasy et al. [66]) utilisent la pression de la phase solide croissante pour expliquer le gonflement. Ce type d'approche est applicable par exemple au cas de la formation de l'ettringite, qui est considérée comme la principale cause de ce phénomène au jeune âge (Tezuka et al. [67]). Ce concept est aussi valable pour la croissance des cristaux de portlandite (Vernet et al. [68]).

Une autre explication possible est celle qui se base sur les observations de Barcelo [69]. Selon l'auteur, les produits externes d'hydratation sont localisés dans un volume occupé précédemment par le fluide dans les pores et le bilan volumique de la réaction donnera une contraction. Par contre, les produits internes d'hydratation vont occuper un volume fixe qui correspond à celui du ciment anhydre consommé. De ce fait, les nouveaux hydrates qui se forment vont engendrer soit une densification du produit externe soit une expulsion de ce dernier.

Bjøntergaard [70] propose le phénomène de réabsorption de l'eau ressuée comme solu-

tion au problème de gonflement. Ainsi, l'auteur a montré expérimentalement qu'une pâte avec un ressuage 'naturel' produit un gonflement initial alors qu'il est fortement réduit si cette eau est enlevée. De plus, si nous ajoutons de l'eau sur l'échantillon ressué, nous mesurerons une expansion plus grande, mais aussi plus longue. Dans le cas où il n'y pas de ressuage externe, l'auteur propose le mécanisme de *ressuage interne* qui conduit aux mêmes conséquences. Selon Lura [9], cette dernière hypothèse est à exclure étant donné que le ressuage ne fait que changer les propriétés physiques du matériau et le cours de l'hydratation. Il permet ainsi une accélération ou au contraire un retardement, de l'auto-dessiccation qui éventuellement, surpassera l'expansion. (Garcia-Boivin [71]).

1.3.2 Retraits

Par définition, un retrait est la diminution d'une ou plusieurs dimensions d'un matériau par suite de solidification, de refroidissement ou de transformation chimique. Ce concept, transposé au cas des bétons et mortiers, traduirait alors les changements volumiques observés au cours de l'hydratation de ces matériaux. Il est à noter que ces réductions de volume peuvent intervenir en absence de toute charge appliquée. Ceci met alors en cause la composante chimique et plus précisément le départ d'eau en interne (par transformation, diffusion...) et/ou en externe (par évaporation, séchage...). Étant donné que le durcissement du béton est un processus continu dans le temps, il sera ainsi judicieux de suivre ces réductions dimensionnelles au fur et à mesure que les réactions d'hydratation auront lieu. Ceci nous amène à définir les cinq classes de retrait suivantes, allant du très jeune âge jusqu'au long terme.

1.3.2.1 Retrait endogène

L'origine du retrait endogène est inévitable puisqu'il s'agit de l'hydratation même du ciment. Les déformations qui en résultent sont auto-générées par le matériau. La répartition des déformations se fait alors de façon homogène et isotrope à l'échelle macroscopique dans tout le volume de l'éprouvette et la seule possibilité de fissure serait liée aux conditions aux limites qui viendraient bloquer ou empêcher ces déformations. Toutefois, une distinction peut être faite au niveau de ce premier type de retrait :

– *Contraction Le Chatelier ou Retrait Chimique*

En faisant un bilan volumétrique à un instant donné de l'hydratation, nous pouvons nous apercevoir que le volume absolu⁵ des hydrates formés est inférieur au volume absolu des produits initiaux (eau et ciment anhydre, Fig. 1.6). Ce phénomène, appelé *retrait chimique* ou composante chimique du retrait endogène, a été découvert dès 1900, par H. Le Chatelier et connu depuis sous le nom de *Contraction Le Chatelier*. Il est à noter que ce retrait résulte à la fois de l'hydratation directe des composants principaux du clinker et des réactions secondaires avec

⁵Par opposition au volume apparent qui représente la somme des volumes des différentes phases solides, liquides et gazeuses du matériau, le volume absolu définit la somme des volumes des seules phases liquides et solides

le gypse, incluant la formation de l'ettringite. Ainsi Barcelo [69] a calculé que la réaction du C_3A avec le gypse pour donner de l' AF_t entraîne une diminution de volume de 9%.

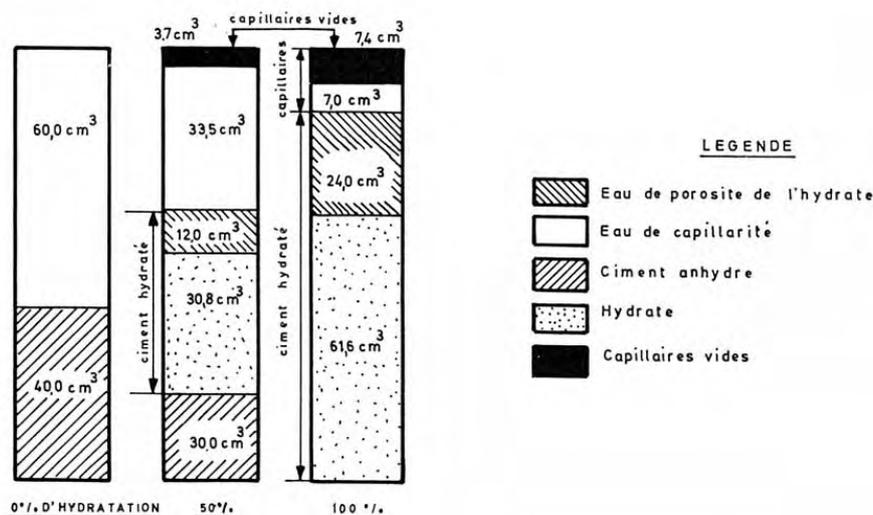


Figure 1.6 – Bilan volumétrique à 0%, 50% et 100% d'hydratation avec échange avec l'extérieur, selon Neville [4]

Cette contraction a été simplement mise en évidence à travers la mesure des variations du niveau d'eau dans un tube capillaire surmontant un récipient étanche qui contient une pâte de ciment désaérée et de l'eau dans le reste du volume. Le niveau de l'eau dans le capillaire diminue ainsi au fur et à mesure que l'hydratation a lieu. La quantité d'eau consommée n'est alors que partiellement compensée par le volume des hydrates formés. À la fin de l'hydratation, nous obtenons une contraction de l'ordre de 10% du volume de pâte initiale [72].

Notons que ces variations dans le volume absolu auront une conséquence directe sur le volume apparent, et ces effets dépendront principalement de l'évolution des propriétés mécaniques (notamment en terme de porosité et rigidité).

Paulini [73, 7], partant de considérations thermodynamiques, a réussi à montrer qu'il était possible de suivre les cinétiques d'hydratation soit à partir de mesures de chaleur de réaction soit à l'aide de la variation du volume absolu du matériau au cours du temps.

– L'auto-dessiccation

En condition isotherme et en supposant qu'il n'y a pas d'échanges hydriques avec l'extérieur, la poursuite de l'hydratation dans le matériau une fois rigidifié⁶ a pour conséquence directe le remplissage de la porosité de la pâte par les hydrates et la diminution de la teneur en eau dans les pores. En raison de l'hétérogénéité

⁶Désignant la formation d'un squelette solide rigide au sein du matériau, transformation qui est synonyme de prise

de la microstructure, cette diminution du volume absolu devient incompatible avec les déformations mécaniquement admissibles par le squelette minéral naissant. Un volume gazeux apparaît alors dans la porosité de la pâte initialement saturée en eau. La création de ces vides fait apparaître des interfaces liquide-gaz (appelées ménisques) dans les pores, ce qui provoque la mise en traction de l'eau et la mise en compression du squelette solide. Il en résulte alors une diminution de la pression de vapeur d'eau en équilibre interne avec la pâte.

Ce phénomène, conséquence directe de la contraction Le Chatelier, est appelé *auto-dessiccation*. Ce type de retrait est accentué dans les bétons à microstructures fines (BHP, BTHP)⁷ dans lesquels la taille réduite des pores favorise les dépressions capillaires.

Outre le raffinement des pores au fur et à mesure de l'hydratation, le retrait d'auto-dessiccation peut être influencé par la composante fluage sous une pression quasi-constante dans les pores (Benboudjema [74]).

L'association de la mesure de la contraction Le Chatelier et des déformations d'auto-dessiccation dès la fin du gâchage permettra ainsi de définir, d'une manière très précise, l'échéance marquant le passage d'un état de suspension à celui d'un solide rigide poreux. Cette échéance est appelée *transition suspension-solide*, plus connue encore sous le nom de *prise*. Plusieurs auteurs, dont Knudsen et al. [75], Paulini [73] et Geiker et al. [76], ont utilisé la mesure de ces deux contractions comme indicateur de l'avancement des réactions d'hydratation. Il est à noter que dans les bétons traditionnels les déformations endogènes sont négligeables comparées à celles issues du séchage par exemple (Davis [77]). Ceci n'est pas le cas dans les BHP où le faible rapport E/C ainsi que l'utilisation de fumée de silice ont pour effet de réduire significativement l'H.R. interne pendant une hydratation protégée (Jensen et al. [78]).

1.3.2.2 Retrait plastique

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que le retrait endogène commençait dès le gâchage du ciment et continuait longtemps après prise (dans un matériau poreux avec des phases solide et gazeuse connectées). Toutefois, avant la percolation de la phase solide, un autre type de retrait peut avoir lieu. Il est relatif à l'évaporation de l'eau à la surface du béton encore frais et appelé *retrait plastique*. Il est ainsi le résultat d'un déséquilibre entre le flux d'eau évaporée à la surface et l'apport d'eau provenant de la masse de béton en dessous (flux d'eau ressué). Ceci conduit alors à une forte contraction de la pâte qui fissure la surface externe. Ces fissures sont par conséquent très ouvertes en surface et assez fermées en profondeur, à la manière de la fissuration des argiles suite au dessèchement (Mehta [2]).

Le retrait plastique peut se produire aussi par *succion* dans le cas de reprise de bétonnage notamment. Toutefois, une cure adaptée aux conditions climatiques permet généralement de remédier à ce problème.

Il est à noter aussi que ces déformations plastiques sont directement liées aux cinétiques d'hydratation. Ainsi, une réaction plus rapide génère encore plus d'hydrates qui

⁷Acronymes de respectivement "Béton à Haute Performance" et "Béton à Très Haute Performance"

accélèrent la prise et diminuent la quantité d'eau ressuée.

1.3.2.3 Retrait thermique

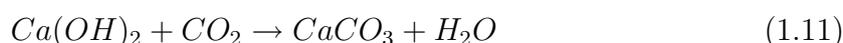
Il est dû aux gradients de température qui se manifestent dans le béton lors d'un déséquilibre calorifique. Ces variations de température interne sont induites soit par une source de chaleur externe (d'origine naturelle, climatique ou industrielle par traitement thermique ou cure) soit par une source interne, comme celle issue de la nature exothermique des réactions d'hydratation. La quantité de chaleur interne produite par l'hydratation peut être assez importante surtout dans les ouvrages massifs (cas des barrages, blocs de fondations. . .) où la capacité de conduction thermique du béton est faible comparée aux cinétiques d'hydratation. Ceci conduit à un fort gradient entre le cœur du béton, où la température est assez élevée, et l'extérieur, qui a commencé à se refroidir. La température due à la chaleur d'hydratation peut atteindre les 80°C dans le cas d'ouvrage massif (pile de pont par exemple, Divet[79]). Cette compétition entre la dilatation thermique à l'intérieur et la contraction à l'extérieur, à un moment où le béton est déjà rigide, entraîne la création de contraintes supplémentaires en traction. Si ces contraintes dépassent la résistance limite du matériau, une fissuration se produit. Selon la nature de la structure mise en jeu, deux types de fissuration thermique peuvent être ainsi distingués :

- *La fissuration de peau* : (cas des blocs de fondations coulés en continu, segments de piliers. . .) Elle est due aux gradients locaux de température. Ces fissures sont toutefois peu ouvertes vu que la distance séparant deux fissures principales consécutives est de l'ordre de grandeur de la profondeur de la zone de traction, qui ne peut excéder le quart de l'épaisseur de la structure.
- *La fissuration localisée* : Dans le cas des joints de bétonnage (plaques minces coulées sur plusieurs couches) ou des structures à extrémité(s) fixée(s) (barrages, plaques fixées au bloc de fondation, chape sur support rigide ou sol. . .), des fissures localisées peuvent avoir lieu. Elles sont largement espacées (dans les chapes en béton continuellement restreint 'CRC', la distance entre deux fissures peut être supérieure à 50m) et généralement beaucoup plus ouvertes que les précédentes (Acker et al. [5]).

Notons que cette grande variabilité dans l'espacement (allant de quelques centimètres jusqu'à plusieurs dizaines de mètres) et l'ouverture des fissures est plutôt liée à la fonction critique des conditions aux limites mécaniques de la structure qu'aux paramètres thermiques et mécaniques du matériau.

1.3.2.4 Retrait de carbonatation

Lors de la réaction d'hydratation, la chaux qui se développe en forme de portlandite peut réagir avec le dioxyde de carbone de l'air (présent dans l'eau par dissolution) pour donner du carbonate de calcium et de l'eau selon la réaction suivante :



L'évaporation de l'eau libérée par cette réaction peut causer, par les mêmes mécanismes de dépressions capillaires, des déformations de retrait. Cette réaction reste toutefois assez lente et produit un faible retrait pour les humidités relatives extrêmes (à saturation et pour une H.R. inférieure à 25%). Le maximum d'effet est enregistré pour une H.R. aux alentours de 50%. Les différentes formes de $CaCO_3$ produites par cette réaction généralement en calcite, mais aussi en aragonite en milieu marin et plus rarement en vaterite dans des conditions d'H.R. particulièrement faibles et sous la forme instable contribuent d'un autre côté à améliorer la stabilité volumique du béton vis-à-vis des changements d'humidité par densification de la surface et réduisent (si cette couche est uniforme) ainsi la perméabilité de ce dernier (porosité de surface réduite) (Verbeck [80]).

Ce même phénomène peut avoir lieu, en plus du jeune âge, après quelques années par la même réaction décrite ci-haut. Dans ce cas, la source de dioxyde de carbone n'est plus l'eau, mais l'air qui est en contact avec la surface du béton. Les nouveaux produits ainsi formés vont occuper moins d'espace que les réactifs de base, ce qui peut favoriser le développement de fissures existantes. Cette forme de retrait est particulièrement présente dans les atmosphères à forte teneur de gaz carbonique.

Il est à noter qu'en plus des déformations de retrait, la carbonatation diminue considérablement le pH de la phase aqueuse du béton en passant de 12,6 à moins de 9 (Chi et al. [81]). Ceci peut entraîner la corrosion des renforcements en acier dans le cas des bétons armés par dépassivation ⁸. D'autre part, la carbonatation diminue aussi le rapport C/S des $C-S-H$.

1.3.2.5 Retrait de dessiccation

La diminution de la teneur en eau dans le cas du retrait d'auto-dessiccation était liée à la consommation interne de l'eau par l'hydratation. Dans le cas du retrait de dessiccation, elle sera plutôt attachée au départ de l'eau vers l'extérieur par évaporation. Le changement dans l'humidité relative externe qui est initialement plus faible que celle à l'intérieur du béton conduit à une diminution de la pression de vapeur interne. Cette dernière diminue, à son tour, la pression de la phase liquide par évaporation (changement de phase liquide-vapeur). Cette modification des phases peut être considérée comme quasi-instantanée par rapport au temps de diffusion de la vapeur d'eau à travers le matériau. Par conséquent, les cinétiques de retrait de dessiccation seront principalement gouvernées par cette lente diffusion structurale qui dépendra de la distribution des tailles des pores (D.T.P.) et des dimensions de l'échantillon.

Le retrait de séchage sera alors considéré comme un retrait *apparent* relativement à la valeur moyenne du degré de séchage dans le volume. Ce degré varie selon l'épaisseur entre une valeur maximale à la surface et une minimale au centre.

⁸attaque de la couche d'oxyde protectrice autour des armatures d'acier

1.3.3 Forces responsables du retrait

Dans le paragraphe précédent, nous avons revu en détail les différents types de retrait que nous pouvons rencontrer tout au long du durcissement du béton. Lors de cette analyse, nous avons montré l'existence de forces de différentes natures qui agissent sur le matériau et qui sont responsables du retrait global. Ces forces peuvent être ainsi séparées en trois catégories selon l'endroit étudié (voir Acker et al. [82], Jennings et al. [83]) :

- *Les forces d'adsorption ou tensions superficielles* : Une partie de l'eau libre dans le matériau est adsorbée sur la surface du réseau poreux. Ceci implique l'existence d'une force particulière d'attraction qui est capable de fixer l'eau, même en cas de diffusion, sur les parois des pores. Cette force, appelée *force d'adsorption* ou encore *tension superficielle* est de type Van der Waals et de nature électrostatique dipolaire (voir Flatt [84], Buil [72]). Lorsque l'humidité relative interne du matériau passe en dessous d'une certaine limite, nous avons départ de cette eau adsorbée. Ceci a pour conséquence d'augmenter les tensions de surface et de provoquer alors la contraction du solide. Ce phénomène suggère que l'intensité de la force d'adsorption est directement proportionnelle à l'H.R. du milieu.
- *la pression de disjonction* : Sachant que pour une H.R. proche de 100%, il y'a possibilité d'avoir 6 molécules d'eau adsorbée sur une surface plane (Hagymassy [85]), nous aurons donc une adsorption complète si l'espace entre les parois du pore est $> 31,2 \text{ \AA}$. Dans le cas contraire, l'espace devient insuffisant et nous avons une *zone d'adsorption empêchée*. Dans cette zone, telle qu'elle a été imaginée par Bazant [86], l'eau (zéolitique principalement) est soumise à une pression de *disjonction* qui tend à écarter les parois du pore. Cette pression est la manifestation des forces répulsives fournies par les interactions entre les molécules adsorbées aux interfaces ou situées dans le film. Notons que la diminution de l'H.R. du matériau dans cette zone entraîne forcément la diminution du nombre de molécules d'eau adsorbées et par conséquent de la pression de disjonction, d'où le retrait local (Wittmann [87] [88]).
- *Les forces capillaires* : Ces forces sont la principale cause du retrait d'auto-dessiccation et du retrait de séchage. Les pores qui se créent à la suite de la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation une fois le matériau rigide sont remplis à la fois par de l'eau liquide, de la vapeur d'eau et de l'air. La présence de ces deux phases simultanément conduit à la création de ménisques d'interfaces et par conséquent de forces d'équilibre. En présence d'un gradient de dessiccation, l'eau liquide se déplace dans le réseau poreux connecté par diffusion/évaporation. La diminution de la quantité d'eau accentue alors les tensions capillaires ce qui a pour conséquence la variation volumique du matériau par contraction du squelette solide. Selon Young et al. [89], la formation des ménisques n'intervient que dans les pores de rayon supérieur à $2,5 \text{ nm}$.

Dans l'annexe D, nous donnons les fondements théoriques et les mécanismes de formations de ces différentes forces dans le cas général.

1.4 Influence de l'hydratation sur les propriétés mécaniques du matériau

1.4.1 Fluage

En association avec les déformations instantanées et celles dues aux retraits, un troisième type de déformations peut prendre place particulièrement lors d'essais avec un historique de chargement dans le temps. Ces déformations *de fluage ou différées* correspondent à la composante visqueuse du comportement mécanique du matériau et peuvent atteindre après la fin du chargement (et après soustraction du retrait) jusqu'à 3 à 4 fois la valeur des déformations élastiques initiales.

Une première étape pour la compréhension de ce phénomène est de s'intéresser à l'eau contenue dans les échantillons en faisant varier les conditions aux limites hydriques :

- À une humidité constante (séchage ou tout échange d'eau avec le milieu ambiant empêché et démarrage de l'essai après équilibre hygrométrique) et sous une sollicitation de compression constante, moins le béton contient d'eau évaporable et moins il a tendance à fluer. La déformation obtenue par ce type d'essai est appelée *fluage propre* ou basique.
- Pour une humidité décroissante (perte d'eau pendant l'essai de fluage), le béton flue beaucoup plus que s'il était resté à humidité initiale. Ce type de déformation est appelé *fluage de dessiccation* et peut atteindre jusqu'à cinq fois le fluage propre.

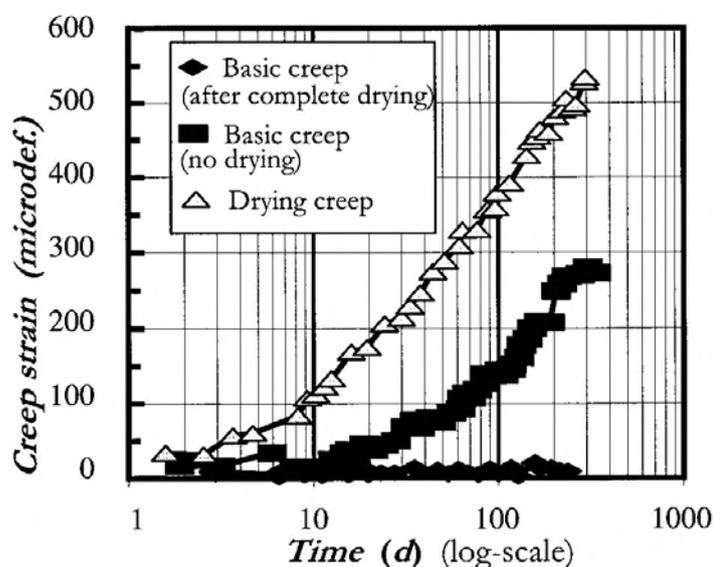


Figure 1.7 – Le paradoxe de Pickett sur la vitesse de fluage de bétons sous différentes conditions hygrométriques [5]

Il apparaît ainsi que les conditions hygrométriques agissent dans des directions opposées sur la vitesse de fluage selon que l'eau contenue dans l'échantillon est uniforme ou pas. Ce phénomène est appelé *effet Pickett* et est illustré dans la figure 1.7. Il existe à ce jour deux théories qui tentent d'expliquer cet effet :

- la première se base sur l'effet structural en mettant en cause la fissuration de peau des échantillons due au retrait. Étant donné que les déformations de retrait mesurées dans un échantillon non chargé sont soustraites des résultats de fluage et dans le cas où cet échantillon fissure sous l'effet des auto-contraintes induites par le retrait, le spécimen chargé se rompra moins que l'autre et ces déformations apparentes seront supérieures (Wittmann et Roelfstra [90]). Toutefois, cette théorie n'arrive pas à expliquer la différence de plus de 50% dans les déformations (Thelandersson et al. [91]).
- la deuxième théorie suggère que la vitesse de fluage dépend non seulement du potentiel d'eau E mais aussi du taux de variation de ce potentiel $\partial E/\partial t$ (Bazant et Raftshol [92]).

Notons que l'extrapolation des résultats de fluage à long terme va énormément dépendre de l'approche suivie. Dans le premier cas, les déformations finales vont dépendre du degré de réversibilité des déformations dans la zone fissurée. Au contraire, la vitesse de fluage dans le second cas devrait tendre vers une valeur constante, indépendamment de la taille des éléments structuraux. (Granger et al. [93] Granger [94]). De ces divergences, il apparaît bien que l'humidité du matériau (ou la teneur en eau évaporable) doit être considérée comme étant une variable qui dépend à la fois du temps et de la géométrie étudiée (Acker et al. [5]).

1.4.2 Fissuration

Une conséquence directe du retrait empêché au jeune âge des pâtes de ciment et des bétons est la fissuration du matériau. Ainsi, si aucune précaution n'a été prise, les contraintes de blocage générées dépassent rapidement la résistance mécanique de traction du matériau encore faible. Ce processus est néanmoins partiel dans le béton, car une autre contrainte de blocage vient s'ajouter à la première. Cette contrainte est le résultat de la réaction des granulats, fortement rigides, sur la matrice qui les entoure. À cause de cette double action, nous pouvons nous attendre à ce que la fissuration ne soit pas la même dans les deux cas.

Le type de retrait mis en question représente aussi une autre source de modification de la morphologie des fissures. Ainsi, en observant sous microscope optique des éprouvettes prismatiques de pâte de ciment avec des inclusions sphériques en verre de 6mm de diamètre, Bisschop [95, 96] a révélé l'existence de deux sortes de fissures selon que nous nous intéresserons à l'un ou l'autre de ces retraits. Dans le cas du retrait de séchage, un réseau de *micro-fissures* interconnectées se formait et il était possible de l'imprégner avec une résine époxy depuis l'extérieur. Le retrait endogène produisait quant à lui quelques fissures *macroscopiques* qui n'étaient guère reliées entre elles. Ces fissures n'ont cependant été associées ni aux résistances mécaniques du matériau ni à son état d'endommagement. L'étude reste aussi limitée au cas d'inclusions en verre alors que

l'emploi de granulats calcaires ou siliceux apporte en réalité une rigidité additionnelle au matériau et le résultat ne sera peut-être pas le même sur la morphologie des fissures (Bissonnette et al. [97]).

Burlion [98] et [99], dans ces travaux sur le couplage séchage-comportement mécanique, a montré que les gradients hydriques qui se forment pendant la dessiccation peuvent générer un 'endommagement hydrique'. Cet endommagement est le résultat de la création des fissures de séchage sur les propriétés mécaniques du matériau.

La fissuration, indépendamment de sa nature, affecte aussi bien la structure tout entière en diminuant sa capacité portante que le matériau en causant une augmentation de sa porosité. Ce changement de la porosité a pour conséquences la corrosion des aciers inclus dans le béton (par diffusion d'ions Cl^- ou CO_3^{2-}), l'accroissement du risque des réactions alcalis-granulats, le risque de lixiviation et de manière générale l'altération des propriétés de transfert (diffusivité, perméabilité...).

1.5 Conclusion générale

L'analyse des réactions d'hydratation et des propriétés physiques qui en découlent nous a permis de comprendre l'évolution de la structure du matériau cimentaire au jeune âge. Nous avons ainsi revu en détail les cinq étapes du processus d'hydratation et les produits qui leur sont associés. Quelques modèles de suivi de l'hydratation à l'échelle macroscopique ont été par la suite présentés. Nous en avons déduit les principaux paramètres de modélisation qui nous aideront par la suite dans la construction de notre modèle numérique.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'unité structurale des $C-S-H$ en examinant sa structure et l'état de ses constituants. Nous avons montré alors l'existence de quatre classes de pores en nous basant sur les domaines d'application de plusieurs techniques expérimentales de caractérisation de l'espace poreux.

Dans un second temps, nous avons étudié les variations volumiques qui accompagnent le processus d'hydratation et de maturation du matériau. Une classification du retrait et du fluage a été alors adoptée et analysée en fonction du vieillissement du matériau. Ces variations, et plus particulièrement les composantes du retrait, ont été par la suite reliées à trois catégories de forces motrices qui opéraient dans les différentes classes de pores et qui étaient responsables du retrait.

Finalement, nous avons essayé de faire le rapprochement entre la fissuration qui peut apparaître au jeune âge avec ces variations volumiques.

À noter cependant que l'étude des variations volumiques et plus précisément le retrait et leur impact sur la fissuration reste partielle à cause du manque d'informations sur les couplages qui peuvent exister entre les différentes composantes. D'un autre côté, cette étude bibliographique menée ne nous a pas permis d'identifier clairement les paramètres qui influencent l'évolution du retrait au cours de la maturation et de l'exploitation du matériau ni les mécanismes qui se cachent derrière.

À partir de là, nous allons essayer dans les prochains chapitres d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations en nous basant sur une double analyse expérimentale-numérique. Nous verrons dans le chapitre suivant les différentes tech-

riques expérimentales utilisées pour la caractérisation des variations volumiques et des paramètres clés qui les influencent.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES CARACTÉRISANT LA FISSURATION

Sommaire

2.1	Introduction	29
2.2	Essais existants	29
2.2.1	Retrait Libre	29
2.2.1.1	Retrait endogène	29
2.2.1.1.1	La mesure par dilatométrie	29
2.2.1.1.2	La mesure linéique	32
2.2.1.2	Retrait de séchage	35
2.2.2	Retrait Empêché	36
2.2.2.1	Essais linéiques	36
2.2.2.2	Essais en plaques	37
2.2.2.3	Essais à l'anneau	37
2.3	Nouveaux essais à l'anneau	39
2.3.1	Conception des essais	40
2.3.1.1	Anneau Actif de Retrait	40
2.3.1.2	Anneau Passif de Retrait	42
2.3.2	Validation de la méthode	43
2.3.2.1	Anneau Actif de Retrait	43
2.3.2.2	Anneau Passif de Retrait	44
2.3.3	Résultats expérimentaux	46
2.3.3.1	Protocole et Matériaux	46
2.3.3.2	Résultats et discussions	50
2.3.3.2.1	Résistances mécaniques en compression et à la flexion et Température	50

2.3.3.2.2	Retrait libre total et perte de masse	53
2.3.3.2.3	Retrait semi-empêché sur anneau passif	57
2.3.3.2.4	Retrait totalement empêché sur anneau actif	63
2.3.4	Modélisation uni-dimensionnelle du séchage	64
2.3.5	Conclusion	68
2.4	Conclusion générale	71

2.1 Introduction

Le suivi de l'évolution des variations volumiques présentées dans le chapitre précédent nécessite une double approche matériau/structure. Cette distinction vient du fait que la géométrie des éprouvettes utilisées lors des essais de caractérisation influence énormément les résultats obtenus. En plus de cette première distinction, une autre classification est nécessaire afin de prendre en compte l'interaction qui peut exister entre le dispositif de mesure et l'échantillon. Ainsi, alors que certaines techniques se contentent de mesurer une propriété particulière en fonction d'une sollicitation externe (changement de longueur, évolution de l'élasticité...) d'autres appliquent leurs propres sollicitations (systèmes en asservissement par exemple) afin de suivre une propriété indirecte telle que les contraintes internes.

Le chapitre suivant expose les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des variations volumiques en se basant sur cette double classification. En première partie, et pour chaque type de retrait, les techniques employées sont analysées et commentées. La deuxième partie décrit les essais adoptés dans notre cas pour l'étude du retrait et éventuellement la fissuration des mortiers. Finalement, les principaux résultats expérimentaux obtenus avec ces essais sont présentés et discutés.

2.2 Essais existants

2.2.1 Retrait Libre

Nous nous intéressons dans ce type d'essais aux propriétés intrinsèques du matériau indépendamment de tout chargement mécanique externe appliqué à celui-ci. Le matériau étant libre de se mouvoir sous les conditions externes, il est alors judicieux de chercher à séparer les déformations de retrait endogène (avec ces deux composantes Le Chatelier et l'auto-dessiccation) de celles correspondant au retrait de séchage.

2.2.1.1 Retrait endogène

Depuis la découverte du phénomène de retrait par Le Chatelier en 1900 [63] et de ses conséquences sur la structuration du matériau, plusieurs auteurs se sont intéressés à quantifier expérimentalement les déformations qui y sont associées. Pour y parvenir, deux types d'essais ont été principalement utilisés.

2.2.1.1.1 La mesure par dilatométrie

Cette première méthode est très similaire à celle développée initialement par Le Chatelier [63]. Elle consiste à introduire un petit volume de pâte dans un erlenmeyer rempli d'eau et bouché à son extrémité par un joint prévenant toute évaporation. Un tube capillaire, lui aussi protégé contre l'évaporation, vient ensuite se fixer sur ce joint et sert à indiquer le niveau d'eau dans le récipient.

Ainsi, tout changement de volume absolu du matériau au cours d'hydratation sera déterminé directement par le déplacement vertical du niveau d'eau dans ce tube (Boivin

et al. [100]).

Malgré la simplicité de la méthode précédente, le comportement du matériau ne peut pas être obtenu de manière continue en temps dans ce type d'essai. D'autre part, ce genre de procédure est basé sur l'hypothèse que le volume créé par la réaction d'hydratation et par la contraction est totalement rempli par l'eau externe pénétrant le matériau (Bissonnette et al. [101]). De ce fait, l'épaisseur de l'échantillon joue un rôle critique sur les résultats finaux puisqu'il doit être suffisamment fin pour laisser pénétrer l'eau dans tout le matériau et éviter du même coup tout risque d'auto-dessiccation une fois ce dernier rigidifié. La figure 2.1 montre l'influence de ce paramètre sur la mesure du retrait chimique et notamment son impact pour plusieurs rapports $\frac{E}{C}$ du matériau (selon Knudsen [6]).

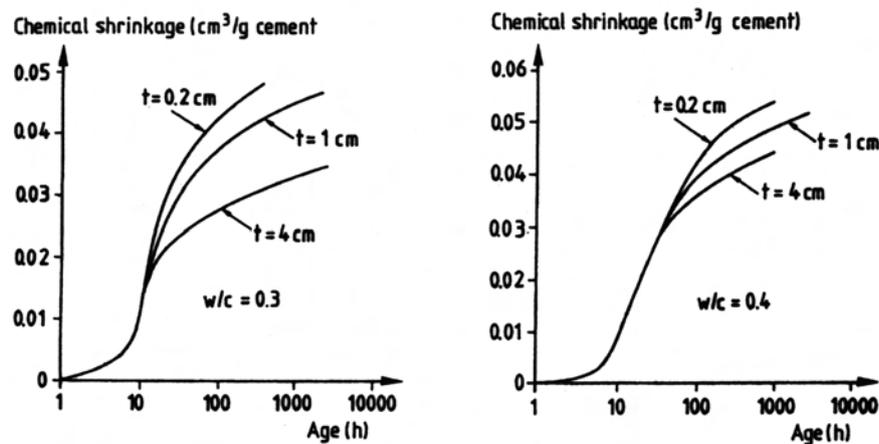


Figure 2.1 – Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les mesures du retrait chimique [6]

De là, une seconde méthode a été introduite par Rey en 1979 et reprise notamment par Paulini [7] et Boivin [100]. Elle correspond à une version modifiée de la précédente. Le même ensemble {pâte + eau} est maintenant placé dans un environnement contrôlé en température. La mesure du retrait endogène total se fait alors à l'aide d'une balance à haute précision à laquelle est accroché le récipient (Fig. 2.2). Le changement de poids apparent correspondra dans ce cas au poids du matériau hydraté moins la poussée d'Archimède. Selon Boivin et al. [100], ces deux procédures donnent lieu à des résultats assez comparables en ce qui concerne la première composante.

En se basant sur les deux techniques expérimentales décrites précédemment, plusieurs auteurs se sont intéressés à identifier les paramètres clés qui peuvent influencer ce retrait endogène.

- Powers [102] était probablement le premier à étudier l'effet de la *composition minéralogique du ciment* sur ces variations volumiques. En testant des pâtes pures de C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF préparées avec et sans gypse, il a trouvé que le retrait chimique était plus important pour les aluminates que les silicates. L'addition du gypse semblait avoir un important effet sur les aluminates notamment pour C_4AF où il existait un optimum pour lequel la quantité d'eau absorbée était maximale

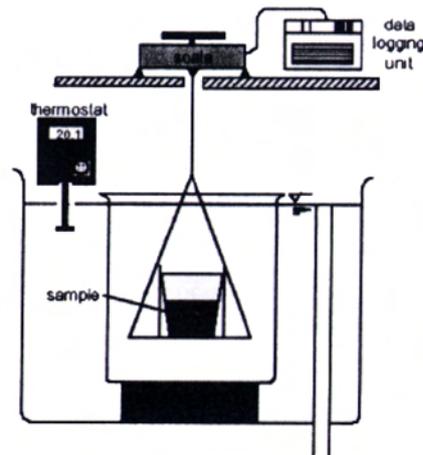


Figure 6. Schematic representation of the equipment used to measure chemical shrinkage according to the weighing method.¹²

Figure 2.2 – Appareil de mesure des déformations endogènes par dilatométrie (Paulini [7])

(correspondant à 5% de la masse totale du réactant). Pour le C_3A , l'augmentation de la quantité de gypse produisait un effet inverse à savoir une réduction de cette quantité d'eau absorbée. Ces effets restent quant à eux négligeables pour les silicates (Bissonnette et al. [101]).

À partir de ces observations, Powers a pu établir une expression empirique pour le retrait chimique de tout le ciment en supposant qu'il n'y avait pas de synergies entre les différentes composantes :

$$A = a \cdot C_3S(\%) + b \cdot C_2S(\%) + c \cdot C_3A(\%) + d \cdot C_4AF(\%) \quad (2.1)$$

A étant la masse de l'eau absorbée (exprimée en pourcentage de la masse initiale du solide) et les paramètres a, b, c et d des coefficients empiriques.

Tazawa et al. [103, 8] ont montré de leur côté que le rapport E/C, le type de ciment et les ajouts étaient les principaux facteurs influents le retrait endogène. Ainsi, un ciment ayant une grande quantité de C_2S comme le ciment à faible chaleur d'hydratation ou un ciment à faibles teneurs en C_3A ou C_4AF influence les processus internes qui génèrent le retrait endogène. De même, un ciment mélangé avec des ajouts minéraux tels que les cendres volantes, les laitiers granulés de haut-fourneau, la poudre de carbonate de calcium ou les agents réducteurs de retrait joue sur les processus d'hydratation et la distribution porale du matériau et conséquemment sur le retrait endogène. Par contre, l'utilisation de la fumée de silice avec un faible rapport eau-liant ou la forte substitution par un laitier de haut-fourneau en poudre fine augmente le retrait endogène [10]. La figure 2.3 montre l'effet de tels paramètres à la fois sur le retrait chimique et endogène.

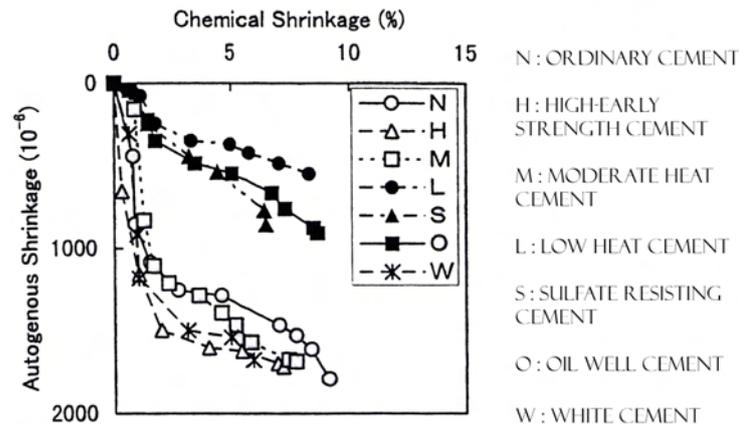


Figure 2.3 – Relation entre retrait chimique et retrait endogène (Tazawa et al. [8])

- L'influence de la *finesse du ciment* a été quant à elle étudiée par Justnes et al. en utilisant la méthode dilatométrique [104]. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de retrait, et particulièrement la vitesse initiale du changement de volume, est accélérée par l'augmentation de la finesse. Ainsi, un ciment 'grossier' (en terme de taille de grains) développe moins de déformations de retrait chimique qu'un autre plus fin. Ces observations sont en accord avec les conclusions de Knudsen [105], et Bentz et al. [106] qui ont montré que les taux d'hydratation étaient directement affectés par la distribution des tailles des particules (D.T.P).

2.2.1.1.2 La mesure linéique

La mesure des déformations linéaires endogènes est généralement réalisée en plaçant l'échantillon dans un moule rigide et en minimisant le frottement. L'éprouvette étant totalement protégée contre la dessiccation, les déformations mesurées correspondent dans ce cas au retrait endogène total. La figure 2.4 montre un exemple d'outil de mesure.

La seule direction principale est exploitée dans ce type d'éprouvette. Il suffit alors de suivre le changement de longueur selon cette direction pour accéder aux déformations de retrait. À cette fin, deux techniques sont possibles selon qu'on soit en contact ou non de l'éprouvette. La première utilise soit des capteurs de déplacement de type LVDT¹, IDT² ou encore corde vibrante, soit des jauges de déformations collées directement sur le matériau. La seconde exploite des mesures indirectes en utilisant par exemple la réflexion des ondes électriques ou des capteurs lasers. Ces méthodes nécessitent cependant plusieurs précautions afin de garantir des mesures pertinentes. Une attention particulière doit être ainsi apportée par exemple au contact entre les instruments de mesure et l'échantillon, le frottement avec le moule, la sédimentation et le ressuage, l'étanchéité et la protection vis-à-vis des conditions externes d'humidité et de tempé-

¹Linear Variable Differential Transformers

²Inductive Displacement Transducers

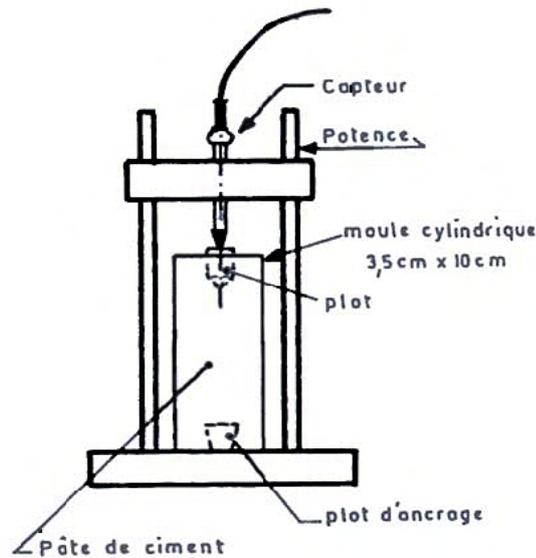


Figure 2.4 – Appareil de mesure des déformations linéaires du retrait endogène [9]

rature, etc. L'échéance de la première mesure retardée à l'instant de prise représente la principale limitation pour le premier type de technique. Ce décalage vient du fait que le suivi de la variation de la longueur ne peut se faire que si le matériau présente une rigidité suffisante soit pour être démoulé soit pour entraîner avec lui les inserts sur lesquels sont positionnés les capteurs de mesure.

Certains de ces problèmes peuvent néanmoins être surmontés en recourant à différentes astuces : des barres rigides encastrées sur lesquelles sont montés les instruments de mesure pour un meilleur contact, l'emploi de lubrifiants ou matériaux assurant peu de frottement, l'utilisation de feuillets en plastique ou en aluminium pour éliminer la perte d'eau avec l'extérieur, le recours à des bains à températures contrôlées ou des systèmes de ventilation à l'intérieur du moule afin de garder une température constante, etc. Les figures suivantes 2.5 et 2.6 (Lura [9]) représentent quelques dispositifs expérimentaux intégrant une ou plusieurs de ces solutions.

Étant donné que les déformations d'auto-dessiccation se manifestent juste après la prise, un des moyens de les dissocier de ceux de la contraction Le Chatelier sera de considérer l'instant de début de prise comme délimiteur des deux phénomènes. Ceci n'est pas le cas avec la deuxième méthode ou le principe même de la mesure repose sur une rigidité suffisante du matériau avant de commencer les essais.

Les deux procédures décrites précédemment devraient donner des résultats semblables en théorie quant aux déformations d'auto-dessiccation. Cependant, ce n'est pas toujours le cas dans la mesure où la transformation des déformations volumiques en mesure linéaire donne des résultats 5 fois supérieurs (Barcelo [69]). Ceci peut être dû à certaines défaillances de ces méthodes dont notamment l'échéance décalée du début de mesure pour la seconde, les problèmes de frottement contre le moule pour les mêmes essais, la qualité de contact entre le matériau et l'enveloppe élastique pour la première

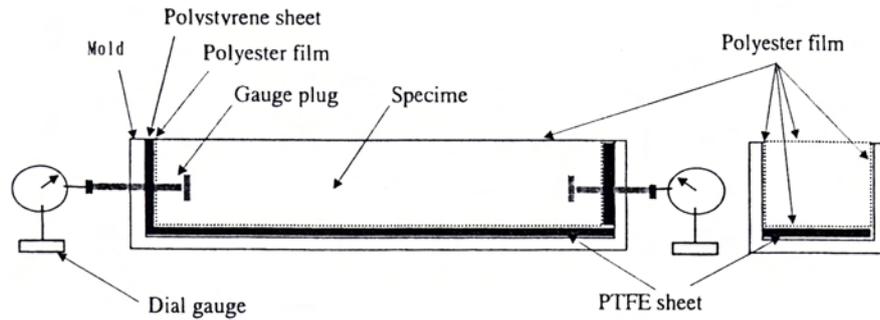


Figure 2.5 – Système de mesures des déformations endogènes libres avec inserts ancrés [10]

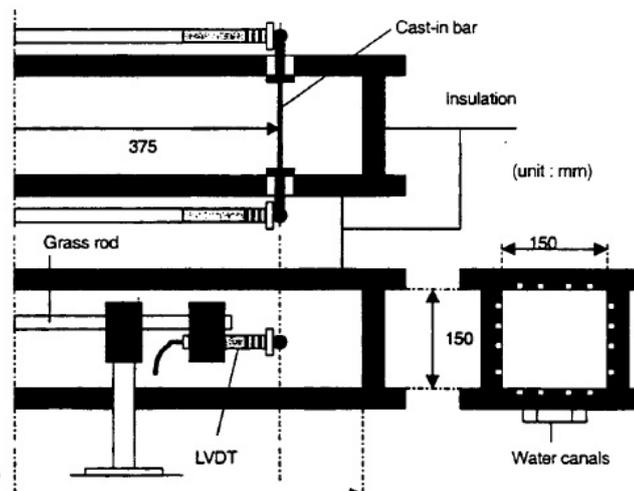


Figure 2.6 – Système de mesures du retrait endogène libre avec des barres horizontales encastrées, Lokhorst 1998 [9]

(possibilité de ressuage, d'air entraîné...), ainsi que la pression que peut exercer cette dernière sur le matériau encore faible mécaniquement (Buil [107]).

Récemment, une nouvelle procédure expérimentale, basée sur un système de cellules à double compartiment, a été proposée par Gagné et al. [11]. L'originalité de cette méthode réside dans le fait qu'elle peut donner simultanément les déformations du retrait chimique et celles du retrait endogène externe. La figure 2.7 montre les différents résultats obtenus par ce type d'essais. Nous distinguons notamment les variations du retrait Le Chatelier (correspondant à l'Internal autogenous shrinkage' sur la figure) et les déformations dues au retrait endogène externe (noté par 'External autogenous shrinkage'), dont la somme correspond au retrait endogène total.

Jensen et Hansen [12] ont développé de leur part un système de mesures basé sur

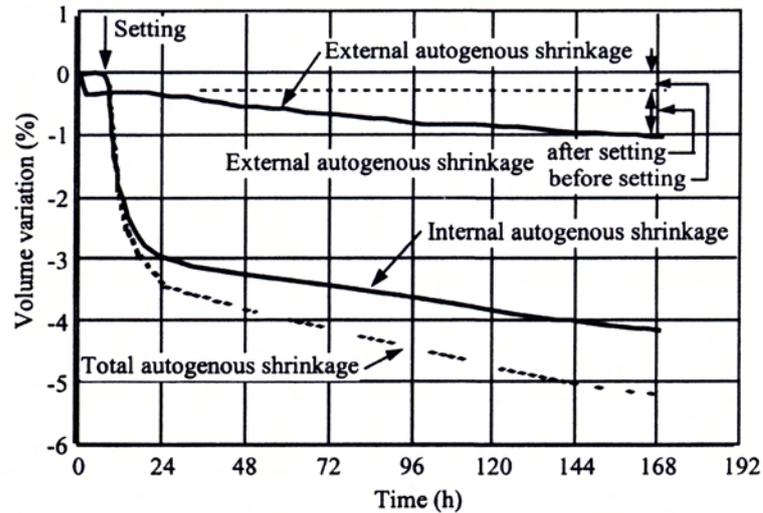


Figure 2.7 – Retrait chimique et d'auto-dessiccation obtenus par la méthode de Gagné et al. [11]

un moule ondulé. L'avantage de cette technique est qu'elle exploite à la fois la mesure volumique et la mesure linéaire en transformant la première en seconde avant prise par l'intermédiaire de l'ondulation du moule (Fig. 2.8).

Toutefois, pour parvenir à des résultats pertinents en ce qui concerne ce type de retrait, il faudra faire attention à certains paramètres qui ne sont pas toujours pris en considération dans les essais présentés ci-haut. Nous noterons ainsi les effets que peut avoir un changement de température sur le processus d'hydratation et qui demandent de travailler dans un environnement isotherme tout le long de l'expérience.

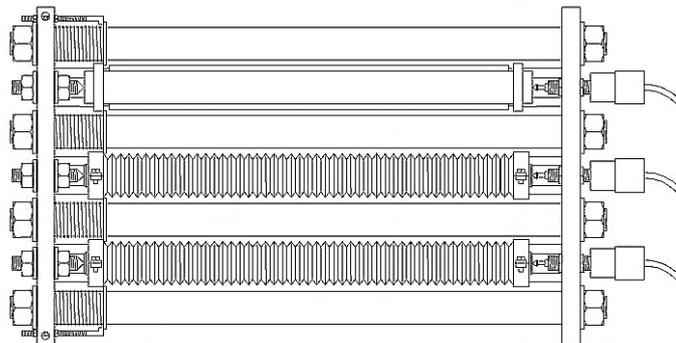


Figure 2.8 – Système de mesures du retrait endogène libre avec tubes flexibles, Hansen et al. 1995 [12]

2.2.1.2 Retrait de séchage

Le retrait de séchage est, par définition même, fortement lié aux gradients d'humidité appliqués aux matériaux et à leurs directions d'application. Il apparaît ainsi une

certaine dépendance entre la géométrie de l'échantillon, les directions du 'chargement' et le retrait. Le paragraphe suivant expose les principales techniques utilisées pour la mesure de ce retrait suivant la géométrie rencontrée.

– *Les échantillons linéaires*

Ce système de mesures est semblable à celui employé pour la mesure des déformations du retrait endogène d'auto-dessiccation (section 2.2.1.1.2, page 32). La seule différence réside dans le fait que l'échantillon est cette fois-ci libre de sécher sur une ou plusieurs faces. Le suivi des déformations peut se faire alors soit dans la direction principale de séchage soit dans une autre direction.

– *Les échantillons en plaques*

En privilégiant deux dimensions principales, les échantillons en plaques sont les mieux adaptés pour étudier l'effet du séchage sur l'isotropie de déformation du matériau. Le principe de mesure reste cependant identique au précédent pour chaque direction de séchage.

2.2.2 Retrait Empêché

Les mesures du retrait libre endogène décrites précédemment nécessitent la connaissance préalable du temps de prise afin de pouvoir isoler les déformations d'auto-dessiccation de celles du retrait chimique. Le choix de ce 'temps zéro' étant assez délicat et incertain, une manière plus fiable de le déterminer sera de se positionner à l'instant d'apparition d'une contrainte interne. Cette contrainte interne traduit la formation d'un squelette solide poreux capable de résister aux déformations du retrait endogène (et de séchage éventuellement) qui lui sont appliquées (Bjøntegaard [70]). La mesure de cette contrainte nécessite cependant le recours à des dispositifs de mesures plus complexes qui sont capables de *bloquer* ou *empêcher* les déformations de retrait au fur et à mesure de leurs apparitions. Ce retrait empêché se traduit alors par la génération d'une contrainte induite qui correspond à l'effort exercé pour annuler les déformations. Plusieurs essais de retrait empêché ont été ainsi mis au point selon la géométrie de l'éprouvette étudiée.

2.2.2.1 Essais linéiques

Dans ce genre de procédé, l'éprouvette linéaire de béton ou de pâte de ciment est coulée dans un moule en faisant en sorte qu'une des extrémités reste fixe et que l'autre soit capable de se déplacer. À cette extrémité amovible est alors attaché un système de chargement mécanique couplé à un dispositif de mesure des déformations. Ainsi, au fur et à mesure que le matériau se déforme, le système d'asservissement mécanique exerce une force opposée à ce mouvement pour faire revenir l'extrémité amovible à sa position initiale annulant de la sorte toute déformation. La figure suivante montre une vue d'ensemble d'un banc d'essai en retrait empêché linéaire reprenant le principe expliqué ci-dessus (Fig. 2.9).

Un autre avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'appliquer différents degrés de blocage, ce qui permettra d'avoir une relation directe entre la restriction et les

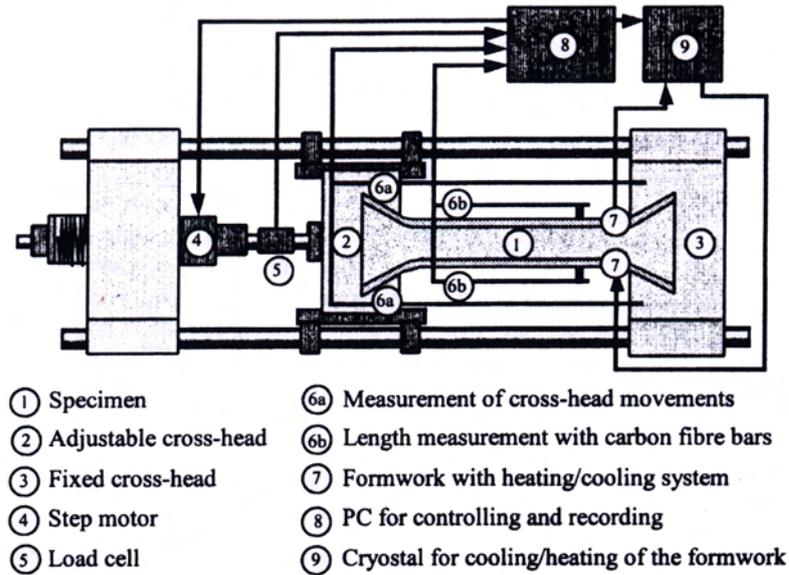


Figure 2.9 – Banc d’essai d’un système de mesures de retrait empêché linéaire [13]

déformations développées. Cependant, la majeure difficulté de ce type de procédé reste la complexité du système de chargement et son asservissement avec le développement continu du retrait au fur et à mesure du durcissement du matériau. Ainsi, comme dans le cas du retrait endogène, ce procédé reste limité aux déformations *post-prise* étant donné que l’application de la charge ne peut se faire qu’une fois le matériau rigide (risque de localisation sinon).

2.2.2.2 Essais en plaques

Ce type d’essai permet d’avoir une restriction dans deux directions orthogonales. Les déformations ainsi mesurées correspondent aux variations dimensionnelles de l’échantillon dans un plan parallèle à son plan médian sous un état de contrainte biaxiale. L’échantillon peut être assimilé dans ce cas à une large plaque ou dalle restreinte sur tous ses bords. Une alternative de blocage est de créer un frottement uniforme au fond du moule qui peut être assuré par un support rigide avec une surface de contact granulaire ou cranté (cas de reprise de bétonnage par exemple) (Khajuria et al. [108] et Banthia et al. [109]). La figure 2.10 (Weiss et al. [14]) représente un exemple de dispositif d’essai du retrait empêché en géométrie plaque.

2.2.2.3 Essais à l’anneau

Ce type d’essais a commencé en 1939 avec Carlson et Reading [110] qui ont mis au point cette géométrie d’éprouvettes pour observer la fissuration des bétons et voir l’influence des dimensions du moule sur les résultats (d’après Grzybowski et Shah [111]). Plusieurs années après, ces mêmes auteurs [111] ont repris le principe pour l’adapter aux nouveaux types de béton et mesurer aussi le retrait libre et le retrait empêché.

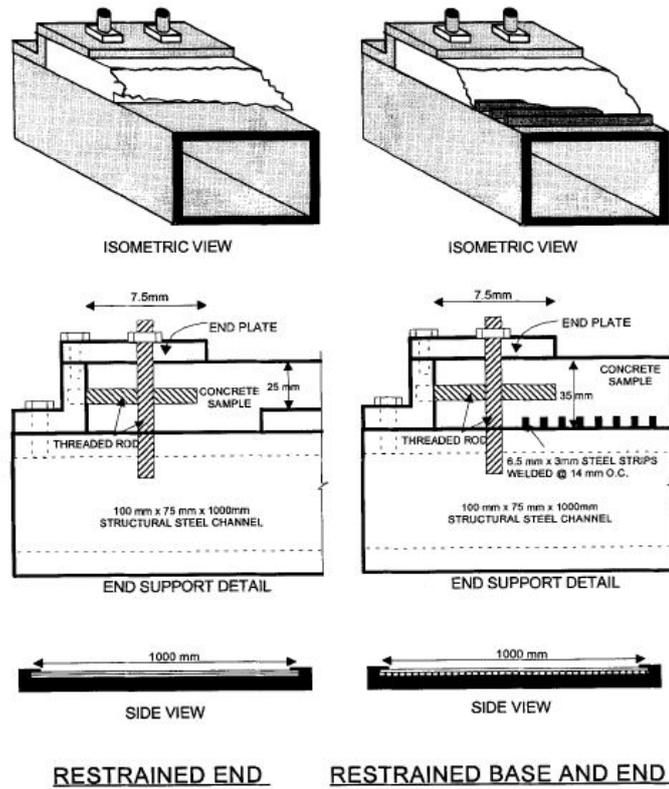


FIG. 1. Restrained Slab Specimen Geometry

Figure 2.10 – Dispositif d'essai de retrait empêché sur échantillons en plaques, par Weiss et al. [14]

Au départ, un anneau de béton était coulé autour d'un noyau rigide en matériau métallique (généralement l'acier). Le dispositif ainsi construit ne permettait de voir que l'âge de fissuration d'un matériau sans autres informations sur la cinétique et l'évolution du retrait empêché. Ce système a été progressivement amélioré par la suite, notamment par Swamy et al. [112] en 1979 en réduisant le noyau interne en anneau et en instrumentant le système.

La réduction du noyau central a ainsi permis de contrôler le degré de restriction appliqué au matériau et par conséquent de laisser apparaître une part de déformations mesurables.

La configuration en anneau présente l'avantage d'une restriction auto-générée par la forme axi-symétrique du système ce qui élimine la complication liée aux systèmes de chargement utilisés dans les essais linéaires. Ainsi, au fur et à mesure que le béton durcit, l'éprouvette externe de béton se contracte, mais l'anneau intérieur métallique s'oppose à cette contraction. Il en résulte alors le développement d'une contrainte orthoradiale de traction selon l'axe circonférentiel de l'éprouvette de béton. Un gradient de contrainte radiale de compression peut aussi apparaître dans le cas d'une épaisseur trop grande de l'éprouvette. Dans ce cas, une optimisation des dimensions est nécessaire afin de ne laisser qu'un état uniaxial de traction ce qui suggère une géométrie proche de celle d'un voile fin. L'association de ce critère avec le caractère axi-symétrique per-

met de considérer l'anneau de béton comme étant une dalle plate infinie soumise à une contrainte uniaxiale de traction.

Grzybowski et Shah [111] en 1990 ont optimisé les dimensions des anneaux extérieur et intérieur de façon à avoir un état de contrainte quasi-uniforme dans l'épaisseur du béton, mais sans pour autant s'intéresser aux mesures du retrait empêché. L'idée du noyau rigide a elle aussi été adaptée pour mieux contrôler le processus de fissuration avec notamment l'utilisation d'un cœur expansif contrôlé par Gagné et al. [113]. Récemment, Weiss et al. [114, 115] ont travaillé sur une solution analytique du calcul des contraintes résiduelles dans l'échantillon de béton en se référant à des essais à l'anneau de différentes épaisseurs et au cours des quels une ou plusieurs directions de séchage ont été imposées.

2.3 Nouveaux essais à l'anneau

Certaines précautions doivent être prises en considération afin de garantir le bon déroulement des essais cités précédemment. Nous noterons par exemple le maintien du matériau à une température constante contrôlée afin d'éviter toute déformation additionnelle d'origine thermique. Le frottement qui peut avoir lieu entre l'éprouvette et le moule peut être aussi une source d'erreur dans la mesure où des contraintes parasites de blocage peuvent être générées. Sans oublier la difficulté de ces systèmes à commencer les mesures dès les premiers instants d'hydratation ainsi que la forte dépendance à la géométrie de l'éprouvette étudiée.

D'autre part, l'application prolongée d'une contrainte sur le matériau peut faire apparaître des déformations de fluage. Selon Bazant et al. [116], ces déformations peuvent être 3 à 4 fois supérieures à celles du retrait de séchage. Ces déformations additionnelles de type visco-élastique sont donc incluses dans la déformation totale mesurée, ce qui nécessitera un traitement particulier des résultats afin de séparer chaque type.

Kovler [117] en 1995 a réussi à séparer les déformations de retrait de celles de fluage en testant simultanément deux échantillons l'un sous retrait empêché et l'autre en déformation libre. Ces essais étaient cependant réalisés sur des échantillons linéaires qui étaient soumis à une contrainte de traction constante dans leur section afin de prévenir toute fissuration prématurée.

Weiss [114] en 1999 a développé des essais de fluage en traction sur des éprouvettes cylindriques creuses en appliquant une pression interne radiale à travers une membrane en caoutchouc placée à l'intérieur. Ce système présente néanmoins le désavantage d'une perte de pression absorbée par la membrane en caoutchouc et dont la valeur exacte est difficile à estimer. D'un autre côté, l'utilisation de cette membrane introduisait des effets de bords non négligeables sur les faces supérieure et inférieure de l'anneau de béton testé.

Pour pallier ces défauts, nous avons décidé de coupler certains des systèmes traditionnels entre eux et d'y apporter quelques changements afin de disposer d'un montage expérimental capable de mesurer à la fois les propriétés du retrait libre et empêché et leurs évolutions dans le temps, notamment en phase de percolation et de durcissement. Ce système de mesures porte le nom *d'Anneau Actif de Retrait*. Les paragraphes

suivants détaillent la conception et la validation de ce montage et donnent quelques résultats expérimentaux.

2.3.1 Conception des essais

2.3.1.1 Anneau Actif de Retrait

Ce dispositif de mesure est inspiré à la fois de l'essai à l'anneau classique et de celui de la mesure de fluage en traction sur éprouvette cylindrique de Weiss. Il est composé d'un tube mince cylindrique en laiton fermé à ses extrémités haute et basse. Autour de ce tube, nous venons couler un anneau de mortier (éventuellement de béton) qui représente l'éprouvette testée. Le tube intérieur avec son fond fixe en laiton et son couvercle amovible en acier constituent un ensemble fermé capable de résister à une pression interne maximale de 5 bars. Cette pression servira à bloquer les déformations de retrait au fur et à mesure de leur développement. Il est ainsi possible de contrôler l'état de déformations et de contraintes dans l'anneau en mortier en asservissant le système de pression au système de mesures des déformations.

Les dimensions du dispositif ont été sélectionnées de manière à ce que l'échantillon soit essentiellement assujéti à une traction "uniaxiale" comme résultat du blocage du cylindre en laiton (contraintes orthoradiales imposées par la géométrie à l'anneau, voir Lamour et al. [118]). La figure 2.11 montre le schéma de principe de ce dispositif.

La première étape de la conception consistait à choisir le matériau constitutif du cylindre intérieur de telle sorte qu'il ait une rigidité supérieure à celle du béton, même durci et qu'il soit suffisamment déformable pour suivre le retrait. D'autre part, le laiton a l'avantage d'être un matériau 'inerte' au contact d'un environnement alcalin comme celui du béton. C'est pour toutes ces raisons que le laiton a été choisi ($E_{theo} = 92 \text{ GPa}$ et $\alpha = 20,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$). D'autre part, nous souhaitions avoir une structure à la fois mince pour pouvoir mesurer des déformations de retrait atteignant les 10^{-3} m/m et pouvant supporter des pressions internes allant jusqu'à 5 bars sans générer de défauts de symétrie ou de déformations plastiques dans le tube.

L'optimisation de la géométrie du tube a été réalisée en considérant la hauteur (H), le diamètre extérieur (D) et l'épaisseur (e) du tube. Cette optimisation a été réalisée grâce à une modélisation par éléments finis, à partir de laquelle l'échantillon de mortier, de section $40 \times 40 \text{ mm}$, pouvait être placé dans une zone où la pression était uniforme même après déformation de la structure évitant de la sorte tout flambement autour de cette zone (voir figure 2.12). Les détails de la modélisation peuvent être consultés dans les références [15, 16]. Au final, nous avons retenu une hauteur $H = 170 \text{ mm}$, un diamètre extérieur $D = 300 \text{ mm}$ et une épaisseur $e = 2,3 \text{ mm}$.

Les déformations orthoradiales générées par le retrait sont mesurées par quatre jauges de déformations de longueur 6 mm, assemblées en deux 'demi-ponts de Wheatstone'. L'évolution des déformations est alors suivie simultanément en quatre points ce qui permet d'avoir une meilleure sensibilité des mesures. Les jauges ont été collées au milieu du dispositif sur la face intérieure du cylindre de laiton, puis noyées dans une colle protectrice pour éliminer tout risque de déformations résiduelles dues au liquide en pression.

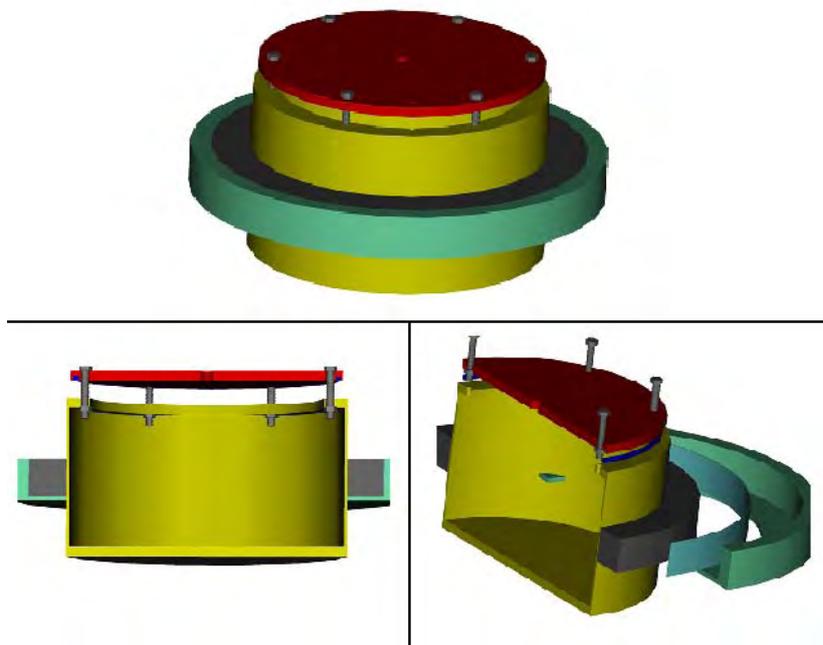
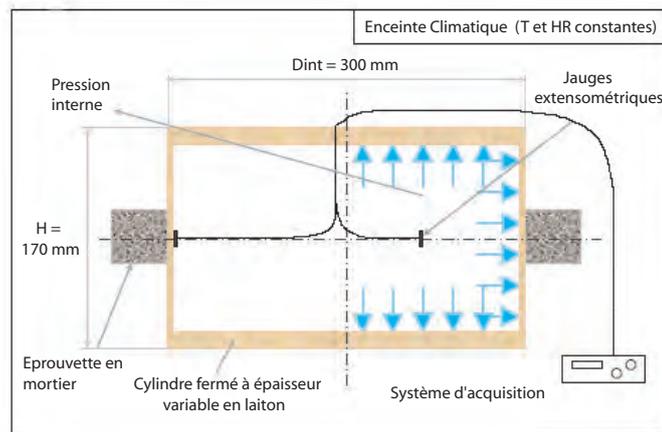


Figure 2.11 – Schéma de principe de l'anneau actif de retrait [15, 16]

La mise en retrait empêché du mortier est réalisée en exerçant une pression de confinement interne transmise à travers le cylindre en laiton. Cette pression est appliquée à travers une colonne de mercure s'appuyant sur l'eau contenue dans le cylindre intérieur. La hauteur de la colonne de mercure est variable et permet d'appliquer une pression assez précise variable de 0 à 5 bars. Dans cette plage de pression, le dispositif permet à la fois de compenser les déformations élastiques de l'anneau en laiton créées par l'interaction éprouvette-tube dans le cas d'un retrait et de solliciter l'anneau de mortier jusqu'à rupture.

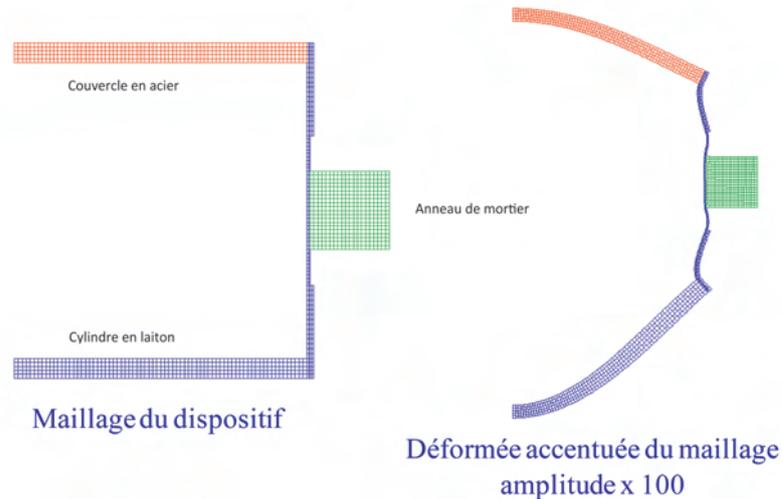


Figure 2.12 – Résultats de l’optimisation numérique de la géométrie de l’anneau actif de retrait, pression appliquée $P_{max}=5$ bars

2.3.1.2 Anneau Passif de Retrait

Il est à préciser que la fin des mesures sur l’anneau actif correspond généralement à la rupture de l’échantillon sous l’effet de l’apparition d’une fissure. Cependant, dans certains cas, il arrive que la pression de compensation ne soit plus suffisante pour accompagner l’échantillon jusqu’à ce stade. L’essai est alors arrêté malgré l’éventuelle progression du retrait. Dans ce cas, l’utilisation d’un anneau rigide élastique en laiton (de mêmes caractéristiques que le matériau utilisé dans l’anneau actif) permet de suivre le retrait empêché à plus long terme (voir schéma 2.13). Cet anneau en laiton (diamètre intérieur de 300 mm, épaisseur de 8 mm et hauteur de 40 mm) est instrumenté avec des jauges extensométriques collées sur la face intérieure de telle manière que nous puissions mesurer une partie des déformations de retrait engendrées par le mortier et transmises au laiton. Les dimensions ont été elles aussi optimisées de telle sorte à avoir un gradient de contrainte dans l’épaisseur de l’échantillon de l’ordre de 12% et une mesure assez sensible des déformations filtrées.

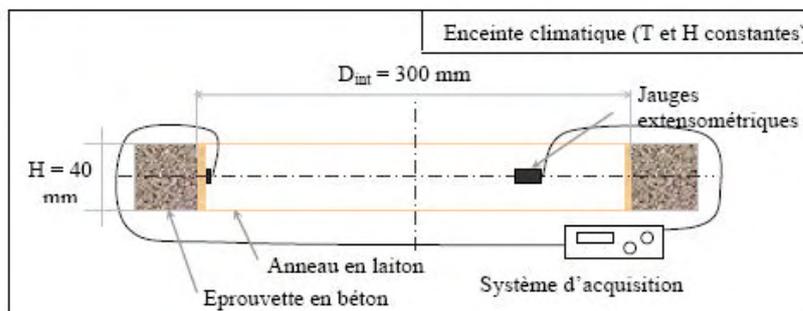


Figure 2.13 – Schéma de principe de l’anneau passif de retrait

2.3.2 Validation de la méthode

2.3.2.1 Anneau Actif de Retrait

Afin de valider les calculs par la méthode des éléments finis lors de la phase de conception, il est intéressant de comparer la réponse expérimentale de l'anneau à vide (en appliquant une pression interne de fluide) à celle calculée numériquement. D'autre part, la mesure des déformations sur le cylindre intérieur en fonction de la pression interne exercée nous permet d'avoir le module de rigidité expérimental de cet anneau. La figure 2.14 nous donne les courbes expérimentales et numériques de la réponse à vide du dispositif en fonction de la pression exercée. L'écart ainsi obtenu est de l'ordre de 21,4% entre la solution par la méthode des éléments finis avec un module d'Young de 92 GPa pour le laiton et les résultats expérimentaux. Cette différence est en réalité la somme de deux écarts. Le premier provient du fait que le laiton a généralement une gamme de compositions (alliages cuivre - zinc) dont les pourcentages peuvent varier selon la procédure de fabrication et l'utilisation prévue sans pour autant perdre ses propriétés générales (ductilité, résistance aux alcalins, coefficient de frottement). Le second écart correspond aux défauts de fabrication qui peuvent survenir dans l'usinage des parois de l'anneau notamment ainsi qu'aux défauts géométriques. Nous remarquerons aussi que le système donne bien une réponse linéaire en fonction des sollicitations ce qui prouve que la plage d'utilisation prévue n'endommage pas l'anneau et nous permet d'utiliser le principe de superposition pour calculer les contraintes dans le mortier en cumulant les effets du retrait et de la pression.

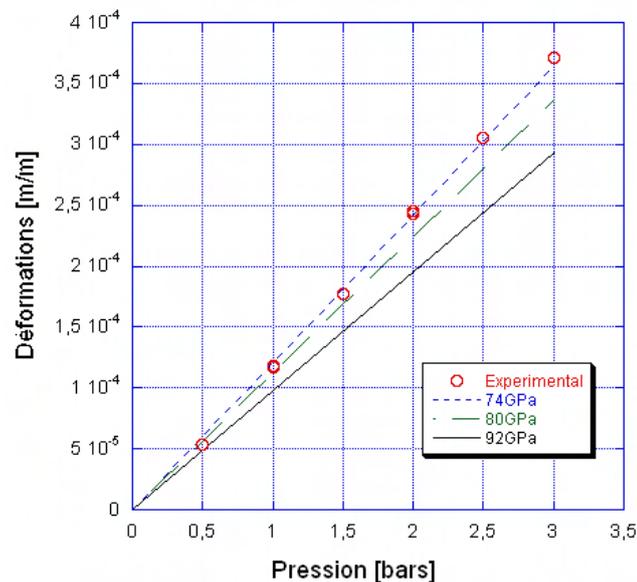


Figure 2.14 – Étalonnage au vide de l'anneau actif de retrait

À l'instar des essais de retrait empêché linéaire, l'application de la pression de compensation se fait pour un pas de déformation fixe égal à $5 \mu m/m$. Ainsi, chaque fois que le matériau se déforme de ce pas, nous mettons le liquide interne en pression

de façon à annuler les déformations de retrait qui ont eu lieu. La figure 2.15 montre la compensation en paliers par pression interne du retrait total du mortier de test 'M0'³. Les points correspondent aux valeurs mesurées. De même, la figure 2.16 représente l'évolution des déformations moyennes compensées au cours du temps pour le même matériau 'M0'. L'éprouvette de mortier sèche dans cet essai sur ces trois faces exposées (à l'exception de la face interne en contact avec le laiton) à l'air libre à une température de $\simeq 20^{\circ}C$ et une H.R. de $\simeq 50\%$. Nous noterons que la première mise en pression ne peut se faire qu'après $\approx 12h$ du gâchage, ce qui correspond à la fin de la prise et la transformation de la suspension liquide en un squelette solide résistant mécaniquement. Notons aussi qu'à chaque chargement, cette pression est maintenue constante afin que le mortier soit libre de fluer avant de reprendre son retrait. Ceci nous permet d'avoir à la fois la réponse élastique et visqueuse du matériau, et leurs évolutions au cours du durcissement. Nous attirons l'attention ici sur le caractère discontinu des mesures étant donné qu'il s'agissait d'une acquisition manuelle des résultats. Ceci explique par ailleurs les sauts importants dans les mesures qui correspondent à des périodes creuses ou aucune compensation ne s'est faite.

2.3.2.2 Anneau Passif de Retrait

La figure 2.17 montre une vue d'ensemble du système de mesures du retrait partiellement empêché avec l'anneau passif et la fissuration qui s'est produite dans le mortier de formulation classique 'M0'. L'orientation de la macro-fissure obtenue peut être comparée aux fissures observées dans une chape coulée sur un support rigide. Nous rappelons que le matériau était assujéti à la dessiccation dès le décoffrage (à $\simeq 12h$, temps de fin de prise) sur ces trois faces exposées à l'air libre à une température de $\simeq 20^{\circ}C$ et une H.R. de $\simeq 50\%$. La contrainte de traction dans le mortier, issue du retrait endogène et de dessiccation, augmente ainsi d'une manière continue pendant les 12 premiers jours jusqu'à ce que la fissuration se produise pour une déformation atteignant environ $250 \cdot 10^{-6} m/m$. L'anneau intérieur en laiton reste cependant dans son domaine élastique.

La figure 2.18 représente l'évolution des déformations du retrait total (endogène+dessiccation) à l'air libre en fonction du temps pour le mortier de test 'M0'. Il apparaît ainsi qu'une part non négligeable du retrait est mesurée malgré la rigidité de l'anneau intérieur ce qui valide la conception optimisée numériquement de l'anneau. D'autre part, l'essai à l'anneau passif prend en compte, par construction même, les déformations endogènes générées dans le matériau entre le début de l'hydratation et l'instant de démoulage. Notons au passage que cette partie n'est généralement pas mesurée dans les essais de retrait libre tels exposés précédemment. Nous remarquerons par ailleurs l'existence de déformations parasites qui sont de l'ordre de $4 - 5 \mu m/m$ et qui sont dues vraisemblablement aux effets de la variation de la température. Ainsi, une variation de température de $\Delta T = 1^{\circ}C$ engendre une variation de déformations $\Delta \epsilon = \alpha_{laiton} * \Delta T$ de $21 \mu m/m$ ce qui prouve encore une fois la grande sensibilité du

³Mortier classique de rapport E/C=0,5 à base de ciment CEM I 52,5, sable calibré de diamètre maximal égal à 4mm et d'un superplastifiant (Glenium B201F)

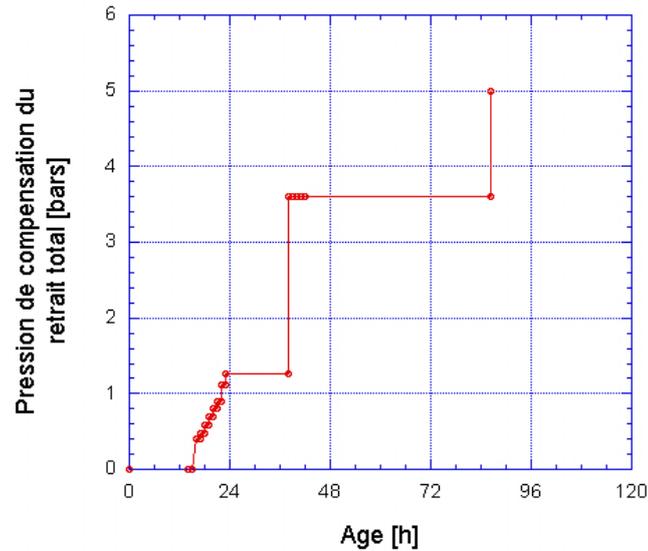


Figure 2.15 – Evolution des pressions de compensation du retrait total en fonction du temps pour le mortier M0

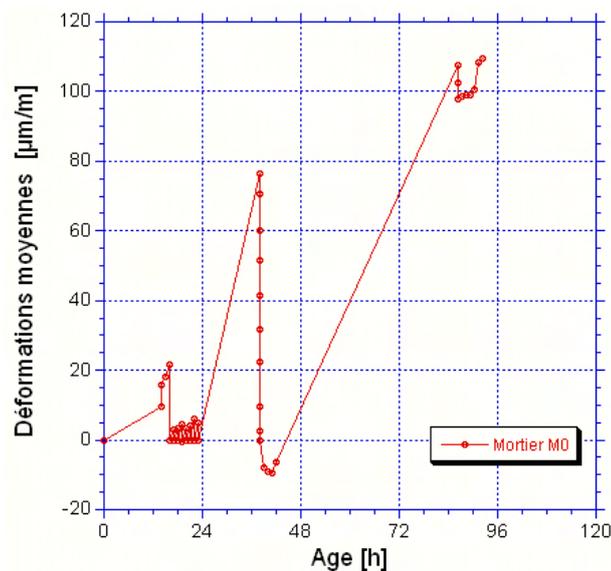


Figure 2.16 – Evolution des déformations moyennes dans l'anneau actif en fonction du temps pour le mortier M0

système. Nous comptons cependant une incertitude permanente de mesures de l'ordre de $5 \mu m/m$ qui correspond à l'erreur relative des jauges extensométriques. Cette incertitude est reportée sur la figure 2.37 pour exemple.

À partir d'un certain temps, nous observons que le blocage d'une partie du retrait par l'anneau en laiton permet de fissurer l'éprouvette de mortier. Cette fissuration a lieu au bout d'une quinzaine de jours seulement après le coulage ce qui nous met dans des conditions proches de celles rencontrées sur chantiers.

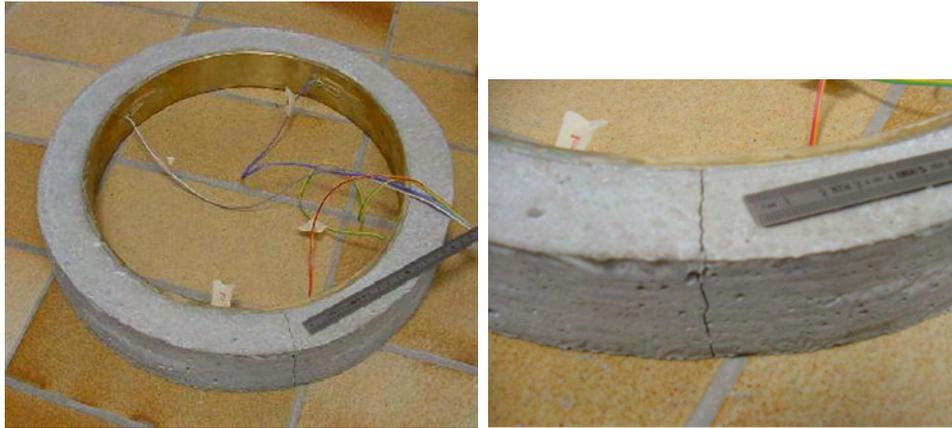


Figure 2.17 – Vues d'un essai d'anneau passif de retrait après fissuration du au retrait

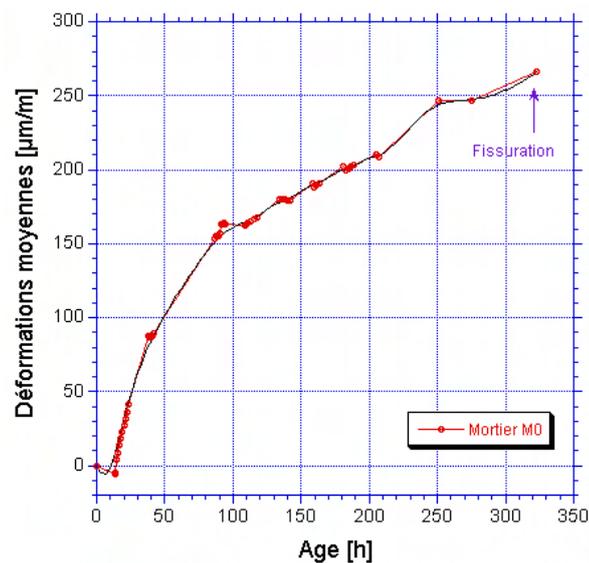


Figure 2.18 – Evolution des déformations du retrait sur anneau passif en fonction du temps pour le mortier M0

2.3.3 Résultats expérimentaux

2.3.3.1 Protocole et Matériaux

Le banc expérimental comprenant les anneaux est placé dans une enceinte climatique qui permet de contrôler et d'imposer des conditions précises de température (20°C) et d'humidité relative (50% HR avec ventilation imposée). Le décoffrage des éprouvettes est fixé à 24h quelque soit le temps de fin de prise des matériaux étudiés. À cet instant, le matériau est soumis à la dessiccation sur ces trois faces libres en contact avec l'air libre (à l'exception de celle en contact avec le laiton).

En complément, des mesures de retrait libre sont effectuées en parallèle sur des éprouvettes linéiques de même section que l'anneau principal ($40 \times 40 \text{ mm}$) (Fig. 2.19). Les

figures 2.20 et 2.21 montrent respectivement les conditions aux limites utilisées pour l'éprouvette linéique et pour l'anneau (passif et actif) de retrait.

La précision des mesures obtenues est de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$. D'autres données mécaniques et hygroscopiques comme la perte en masse, la température, le module d'élasticité dynamique (obtenu par mesure ultrasonique), les résistances à la compression uniaxiale et à la flexion trois-points sont aussi mesurées à différentes échéances (1, 2, 3, 7, 14 et 28 jours) sur des éprouvettes $40 \times 40 \times 160\ \text{mm}$.



Figure 2.19 – Vue d'ensemble du banc d'essai

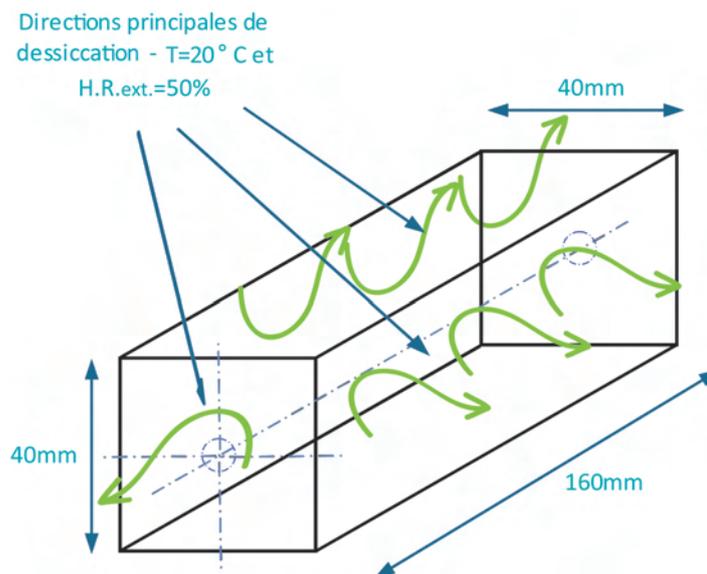


Figure 2.20 – Géométrie et conditions aux limites utilisées pour l'essai de retrait libre sur éprouvette linéique

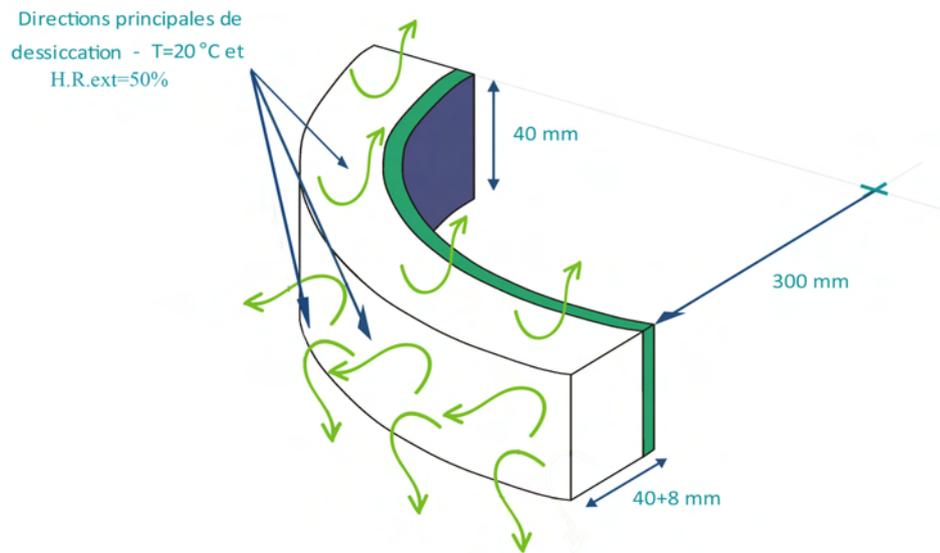


Figure 2.21 – Géométrie et conditions aux limites utilisées pour l’essai à l’anneau (passif et actif)

Huit formulations de mortier ont été testées en parallèle dans le cadre de ce travail. La dénomination simplifiée des formules est présentée dans le tableau 2.1.

Dénomination	CEM I 52,5	Sable gradé 0-4 + Super plastifiant	Ciment CSA	Cendres volantes Silicoalumineuses	Entraîneur d’air	Agent réducteur de retrait : Eclipse	Microfibres verre	Microfibres de polypropylène
Mreference	X	X						
Mcendres	X	X		X				
Mair	X	X			X			
MSRA	X	X				X		
Mcendres+SRA	X	X		X		X		
Mverre	X	X					X	
Mppp	X	X						X
MCSA		X	X					

Table 2.1 – Signalitique des formulations testées

La première correspond au mortier de référence qui servira de base de comparaison puisque logiquement c’est celui qui devrait engendrer le maximum de retrait. Il a une

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES CARACTÉRISANT LA FISSURATION

composition de base commune à tous les mortiers (sauf pour le MCSA) et il est formé de ciment CEM I 52,5R (CE CP2 NF), de sable calibré 0-4mm (25% 0/0, 315 et 75% 0/4) et de superplastifiant (Glenium B201F).

Le rapport massique eau/(C+C.V.) (égal à 0,5), le volume de pâte ainsi que la rhéologie (mortiers autonivelants avec étalement de 25 cm au cône) sont maintenus constants pour toutes les formulations (avec ajustement en superplastifiant) (voir tableau 2.2). Dans les autres cas, nous introduisons à chaque fois un ou plusieurs additifs et nous observons l'effet engendré sur le retrait libre et empêché ainsi que sur la résistance à la compression et à la flexion. Ces formulations portent essentiellement sur l'étude de l'influence des paramètres suivants :

- Les additions minérales de type cendres volantes silicoline et ciment expansif à base de sulfoaluminate de calcium (CSA).
- Les adjuvants type entraîneur d'air et agent anti-retrait type Ether de Propylène Glycol (Eclipse) (S.R.A en se basant sur la notation anglophone).
- Les microfibres en polypropylène (PPP) et en verre (18 microns de diamètre et 6 mm de longueur)

Air entraîné mesuré (%)	1,2	1,1	16	1,5	1	1,1	2,5	1	
Étalement au cône Haegermann (cm)	25	26	22	24	24	28	25	33	
Eau totale	288	271	218,6	275,5	260	288	288	300	1
Microfibres ppp							1,8		0,9
Microfibres verre						1,8			2,2
Eclipse				11,5	11,5				0,96
Entraîneur d'air			1,6						1,1
Cendres Volantes		216,7			216,7				2,2
Ciment CSA								548	N.C.
Superplastifiant	7,48	5,96	4,81	7,48	5,96	8,5	8,5	6,34	1,05
Sable gradé 0-4mm	1300	1300	1236	1300	1300	1300	1300	1300	2,55
CEM I 52,5	575	325	437	575	325	575	575	28	3,15
Dénomination	Miréférence	Mcendres	Mair	MSRA	Mcendres + SRA	Mverre	Mppp	MCSA	Densité

Table 2.2 – Compositions et caractéristiques des formulations testées

La procédure de préparation et de mesure est décrite ci-dessous :

- Malaxage normalisé : introduction de l'eau+superplastifiant après homogénéisation des phases solides, fin de malaxage en vitesse lente.
- Étalement au cône avec éventuel réajustement du dosage en superplastifiant.
- Mesure de l'air occlus
- Coulage des éprouvettes 40 × 40 × 160 mm avec moule métallique et plots en laiton.

- Coulage autour de l'anneau en laiton (Coffrage en polyéthylène haute densité, cales en téflon).
- Protection des surfaces non coffrées contre la dessiccation (film polyane).
- Mise en température dans l'enceinte fermée (20 °C).
- Décoffrage de l'anneau et des éprouvettes après 24h (début du séchage à 24h et 50% HR) et début des mesures de retrait et de perte de masse sur 40×40×160 mm.

2.3.3.2 Résultats et discussions

2.3.3.2.1 Résistances mécaniques en compression et à la flexion et Température

Les figures suivantes 2.22 et 2.23 regroupent les principaux résultats concernant les propriétés mécaniques des matériaux testés. Rappelons que les éprouvettes 40x40x160mm utilisées pour ces essais sont gardées dans les mêmes conditions de température et d'H.R. que les éprouvettes des autres essais (retrait libre et essais aux anneaux). Nous remarquons que parmi toutes ces formulations, seuls l'emploi des fibres en verre et le ciment expansif ont permis d'augmenter les résistances par rapport au mortier de référence. Pour les autres, la diminution peut atteindre les 30% en flexion et les 45% en compression, avec les cendres volantes notamment. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cendres ont une cinétique d'hydratation plus lente que les autres constituants du ciment. Cette cinétique se trouve par ailleurs désavantagée par le séchage au jeune âge. Les autres diminutions proviennent certainement du remplacement de la quantité de ciment initiale par les autres constituants inertes chimiquement. Il est à remarquer que les fibres apportent généralement une ductilité post-pic dans les essais de flexion, mais qui n'est pas visible dans nos essais à effort imposé. D'autre part, l'ajout de bulles d'air entraîné permet d'augmenter la porosité capillaire ce qui joue un rôle primordial dans la résistance. En se basant ainsi sur la règle de Powers [102], une introduction d'1% d'air entraîné peut faire perdre jusqu'à 5% de résistance, ce qui confirme nos résultats.

Finalement, la figure 2.24 montre un exemple d'évolution de la température au cours du temps pour le mortier de référence. Ainsi, nous avons mesuré à la fois la température ambiante, la température régulée dans l'enceinte climatique et la température du mortier. Notons que le premier saut de température enregistré à 1j correspond à l'ouverture de l'enceinte pour décoffrer le matériau. Nous constatons aussi que la température dans l'étuve n'est pas tout à fait constante, ce qui expliquera, en partie, les variations parasites rencontrées dans les mesures de déformations. Il est aussi intéressant de voir sur ce même graphe le changement de la température du matériau au cours de son hydratation.

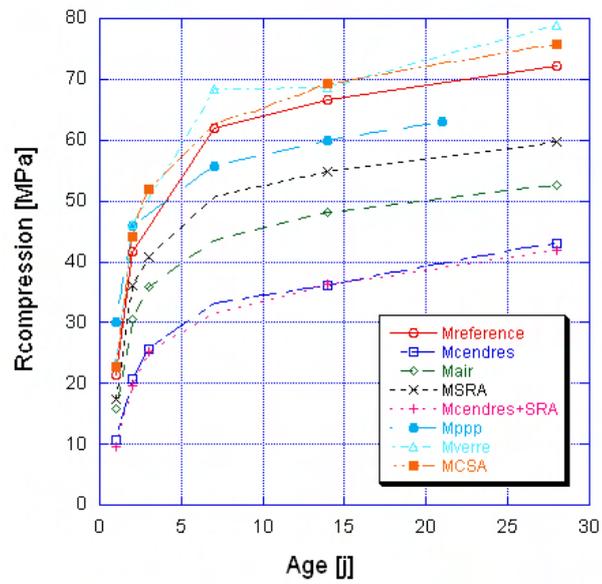


Figure 2.22 – Résistance en compression des différentes formulations sur 40x40x160mm (CAL : 20 °C et 50% HR dès 24h)

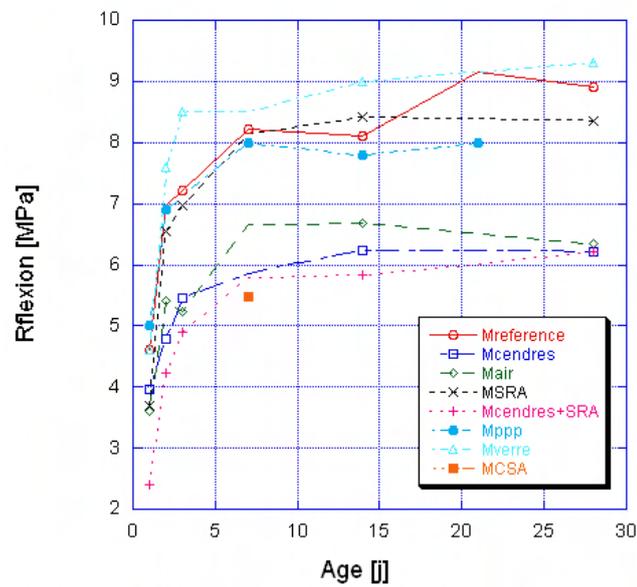


Figure 2.23 – Résistance à la flexion des différentes formulations sur 40x40x160mm (CAL : 20 °C et 50% HR dès 24h)

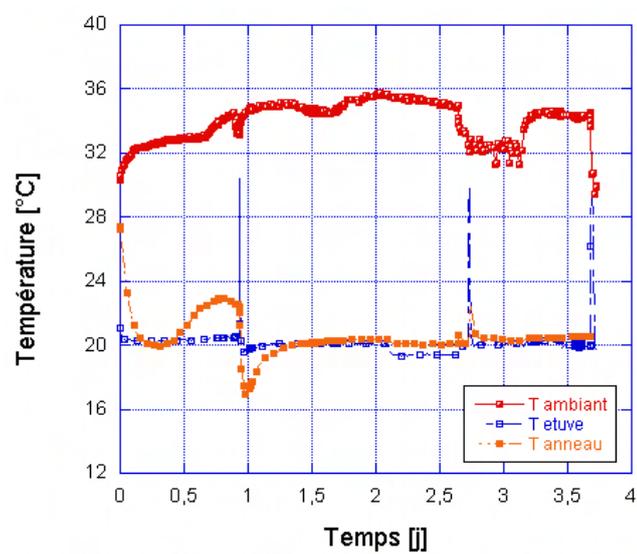


Figure 2.24 – Evolution de la température ambiante, de celle dans l'étuve et de celle dans le mortier de référence au cours du temps, sur anneau passif)

2.3.3.2.2 Retrait libre total et perte de masse

Les résultats de la perte en masse et du retrait libre total sur éprouvettes 40x40x160 mm sont donnés respectivement par les figures (2.26, 2.29 et 2.32) et (2.25, 2.28 et 2.31). Nous constatons qu'au moment du décoffrage, fixé à 24 heures, la perte en eau est très rapide. Ceci est dû au fait que les matériaux sont encore faiblement hydratés à ce stade, donc fortement perméables à l'eau. En ce qui concerne l'aspect général des courbes, nous constatons une augmentation rapide pendant les 48-72 premières heures suivie d'une progression plus lente qui tend à se stabiliser vers la fin des essais (comportement dicté par l'évolution de l'hydratation et l'introduction du séchage au jeune âge). Nous attirons l'attention ici que les résultats présentés correspondent à des essais sur éprouvettes prismatiques de dimensions 40x40x160mm. L'épaisseur relativement importante des éprouvettes testées suggère par ailleurs l'existence d'importants gradients de séchage. D'un autre côté, les courbes d'évolution des déformations de retrait total en fonction de la perte en masse obtenues tiennent compte de l'effet de la microfissuration induite par le séchage qui tend à accélérer la quantité d'eau évaporée. Ceci explique alors la double pente qui caractérise ce genre de courbes (Benboudjema [74]).

En ce qui concerne les effets des additions minérales (figures 2.25 et 2.26), nous observons une forte rétraction du ciment expansif CSA lorsqu'il est séché malgré son expansion initiale (décollement entre l'anneau de mortier et celui de laiton après quelques heures seulement). Ceci peut s'expliquer par la nature particulière de son hydratation qui nécessite beaucoup plus d'eau qu'un ciment Portland, d'où la plus grande sensibilité au séchage (l'ettringite a besoin d'environ 32 molécules d'eau pour pouvoir se former). Ce même comportement a été observé par Tazawa et al. dans leur étude sur l'influence de la nature de ciment sur le retrait endogène au jeune âge [103]. L'ajout de cendres volantes silico-alumineuses (Silicoline) permet une réduction du retrait libre par rapport à la référence. Cette réduction peut s'expliquer par le fait qu'elles ralentissent la cinétique d'hydratation du mortier en remplaçant le ciment initial par un composant moins réactif. Ceci a pour effet direct la diminution de la contraction Le Chatelier. D'autre part, nous générons une microstructure plus grossière avec une porosité globalement plus large ce qui implique la diminution des effets de ménisques et une plus grande diffusivité hydrique. Vu qu'il y a une compétition au jeune âge entre le séchage et l'hydratation du matériau, les mortiers à base de ces cendres vont naturellement perdre plus d'eau dans les premiers jours que le mortier de référence. La figure 2.27 représente l'évolution du retrait libre total en fonction de la perte en masse suivant une cinétique à double pente.

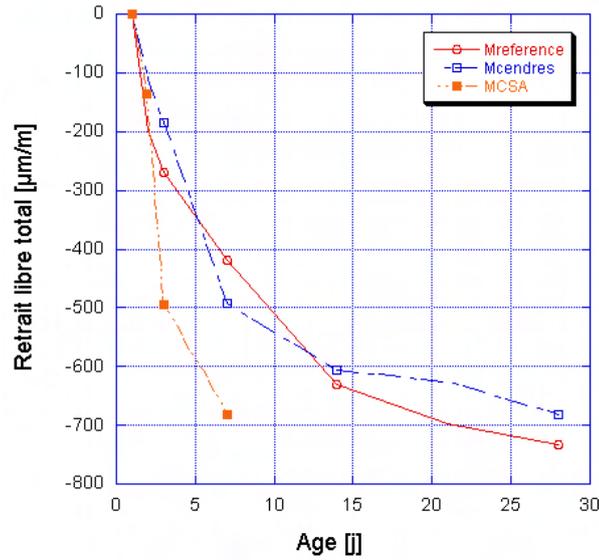


Figure 2.25 – Effet des additions minérales sur le retrait libre total d’une éprouvette 40x40x160 mm

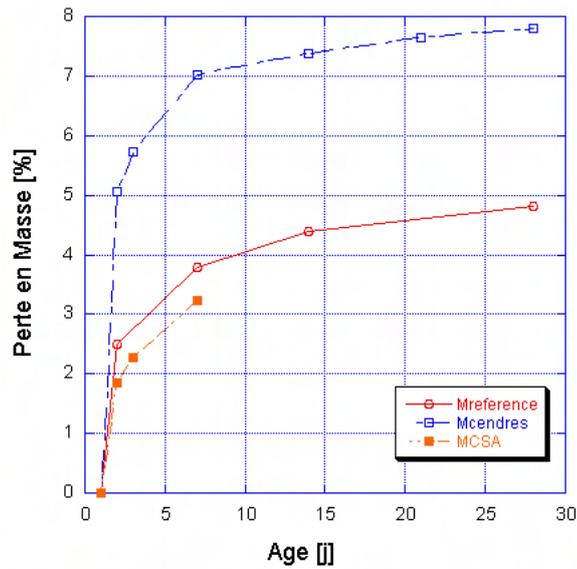


Figure 2.26 – Effet des additions minérales sur la perte en masse d’une éprouvette 40x40x160 mm

Avec l’emploi des fibres, nous observons une forte augmentation de la perte en masse par rapport au mortier de référence, et ce, pour les deux types. D’un autre côté, les fibres en polypropylène ainsi que celles en verre ont toutes les deux tendance à augmenter le retrait libre (figures 2.28, 2.29 et 2.30). L’utilisation des fibres semble ainsi augmenter la perméabilité du matériau ce qui induit un départ plus rapide et plus grand de l’eau vers l’extérieur.

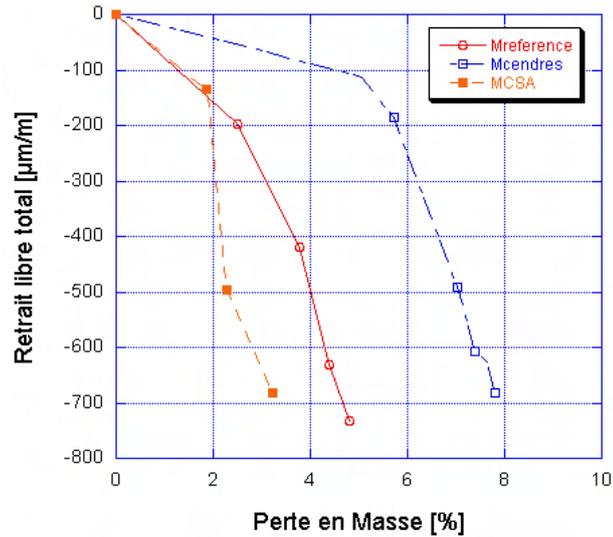


Figure 2.27 – Effet des additions minérales sur la relation 'retrait libre total - perte en masse' d'une éprouvette 40x40x160 mm

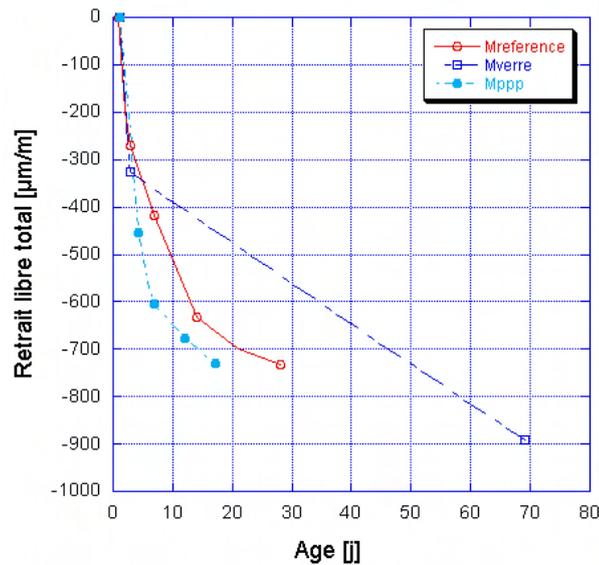


Figure 2.28 – Effet de l'emploi des fibres sur le retrait libre total d'une éprouvette 40x40x160 mm

Dans le troisième groupe testé, nous remarquons que seul l'air entraîné ne semble pas avoir d'influence sur le retrait libre, mais permet d'un autre côté l'accroissement de la diffusivité hydrique. À l'opposé, l'agent réducteur de retrait et le double emploi de celui-ci avec les cendres volantes permettent jusqu'à 40% de réduction du retrait libre par rapport à la référence. Cette réduction est aussi visible au niveau de la perte en masse (figures 2.31, 2.32 et 2.33). Une explication possible est que le S.R.A. agit directement sur les pressions capillaires engendrées par le séchage en atténuant la tension de surface de l'eau. Cette observation rejoint les résultats trouvés par Bentz et al. [119] où l'emploi

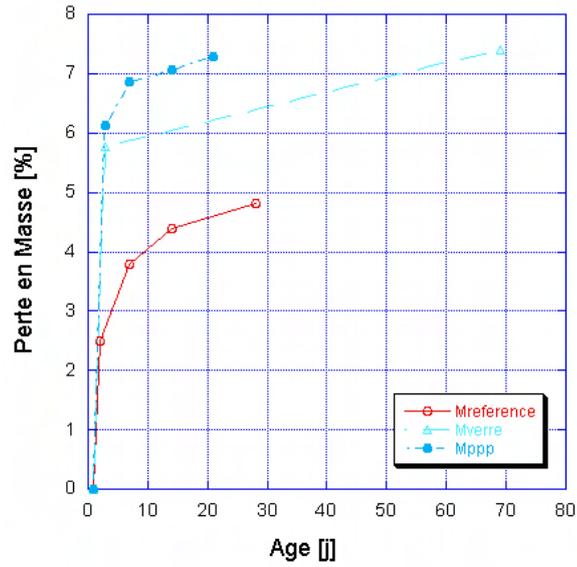


Figure 2.29 – Effet de l’emploi des fibres sur la perte en masse d’une éprouvette 40x40x160 mm

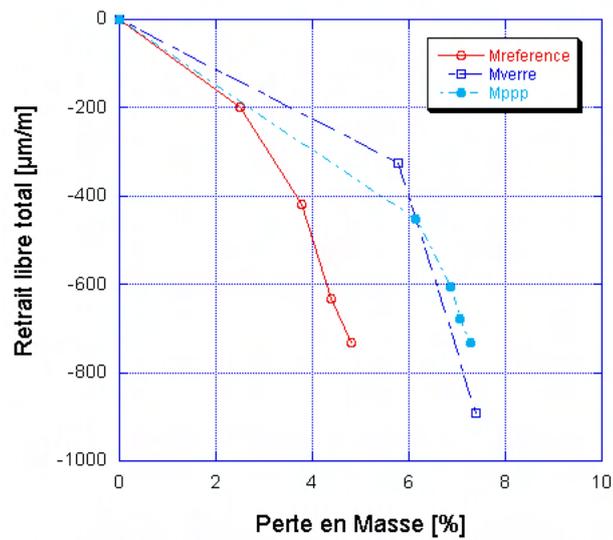


Figure 2.30 – Effet de l’emploi des fibres sur la relation ‘retrait libre total - perte en masse’ d’une éprouvette 40x40x160 mm

du même réducteur de retrait (Eclipse) avec le même dosage a permis de diminuer la perte en masse de 20% et le retrait endogène de plus de 60%.

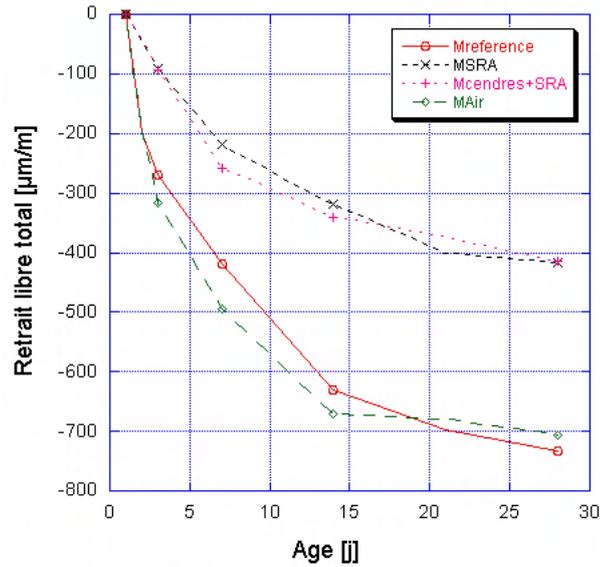


Figure 2.31 – Effet des adjuvants sur le retrait libre total d’une éprouvette 40x40x160 mm

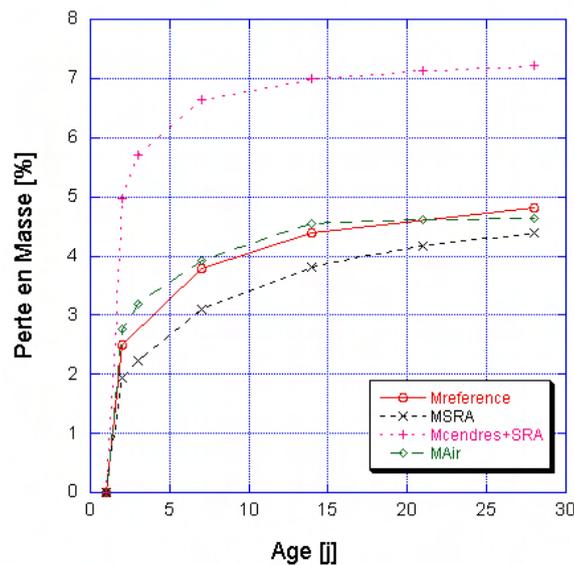


Figure 2.32 – Effet des adjuvants sur la perte en masse d’une éprouvette 40x40x160 mm

2.3.3.2.3 Retrait semi-empêché sur anneau passif

Les déformations du retrait total partiellement bloqué sur anneau passif sont données par les figures 2.34, 2.37 et 2.39. De même que les précédentes propriétés, les résultats sont organisés en trois groupes selon les constituants introduits. Il est à noter que les réductions brutales de déformations observées (annulation ou presque des déformations enregistrées) correspondent à la fissuration macroscopique du matériau testé. D’autres diminutions rapides, mais partielles peuvent aussi apparaître au cours

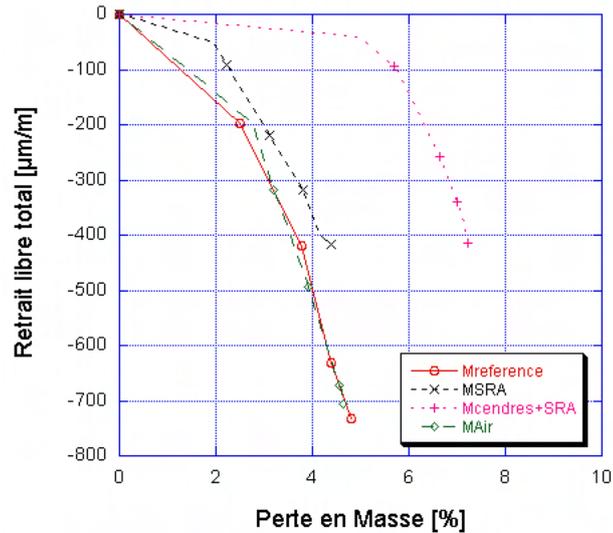


Figure 2.33 – Effet des adjuvants sur la relation 'retrait libre total - perte en masse' d'une éprouvette 40x40x160 mm

des essais. Ces diminutions sont dues aux variations thermiques journalières qui génèrent un bruit 'thermique' dans le système d'acquisition placé à l'extérieur de l'enceinte. Notons que le décoffrage de l'anneau et l'application de la dessiccation selon la configuration présentée dans la figure 2.21 sont fixés à 24h après le gâchage. Comme nous pouvons l'observer sur les courbes suivantes de retrait semi-empêché, le décoffrage engendre un sur-refroidissement quasi-immédiat du matériau à cause du brusque départ de l'eau par les surfaces en contact avec l'extérieur.

Les mesures de déformations sont ensuite retranscrites en terme de contraintes de retrait dans les figures 2.36, 2.38 et 2.40. Ces contraintes sont obtenues à partir d'un calcul inverse par éléments finis (même programme utilisé pour l'optimisation de la géométrie de l'anneau) en entrant les déformations mesurées et en tenant compte des déformations élastiques linéaires de l'anneau interne de laiton (nous imposons un champ de déformation équivalent et nous calculons les contraintes résultantes dans le matériau selon l'équation : $\sigma(t) = \beta \cdot \epsilon(t)$, avec $\beta = 2,12E - 02$). Ce même calcul peut être obtenu analytiquement comme l'a explicité Weiss [114].

Étant donnée la similitude des courbes obtenues avec celles des déformations, les commentaires suivants sont valables pour les deux séries de résultats. D'un autre côté, l'épaisseur relativement grande de l'anneau en mortier et les conditions dissymétriques de dessiccation font que nous sommes en présence d'une configuration d'essai en gradients. Les dimensions de l'éprouvette testée ont alors une influence sur les mesures ce qui caractérise le cas des essais structurels.

Les courbes des figures 2.34 2.35 et 2.36 montrent bien l'expansion initiale opérée avec le mortier MCSA. Le ciment expansif génère par la suite des contraintes de traction dues au retrait qui se mettent en place, mais qui restent largement inférieures à celles du mortier de référence (réduction de l'ordre de 50%). L'emploi du C.S.A. a permis aussi de retarder l'échéance de la fissuration à 5 jours sans pour autant l'annuler.

De la même manière qu'évoqué précédemment, la substitution d'une partie du ciment Portland par les cendres volantes permet d'avoir une cinétique d'hydratation plus lente et une distribution poreuse plus grossière ce qui justifie la réduction du retrait sur l'anneau passif. Le temps de rupture est par ailleurs retardé à plus d'une quinzaine de jours.

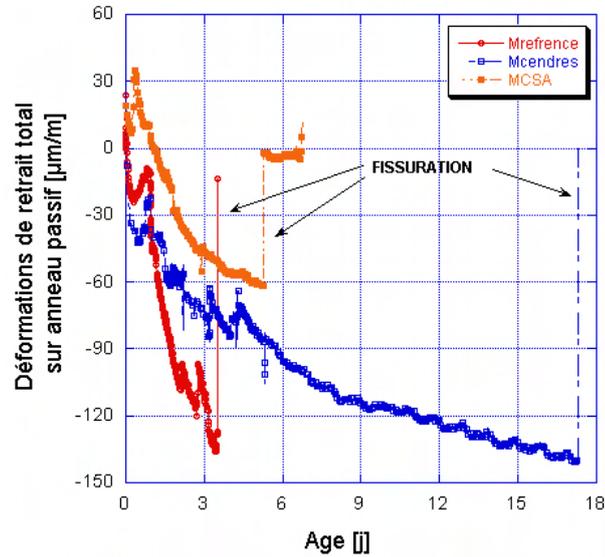


Figure 2.34 – Effet des additions minérales sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif

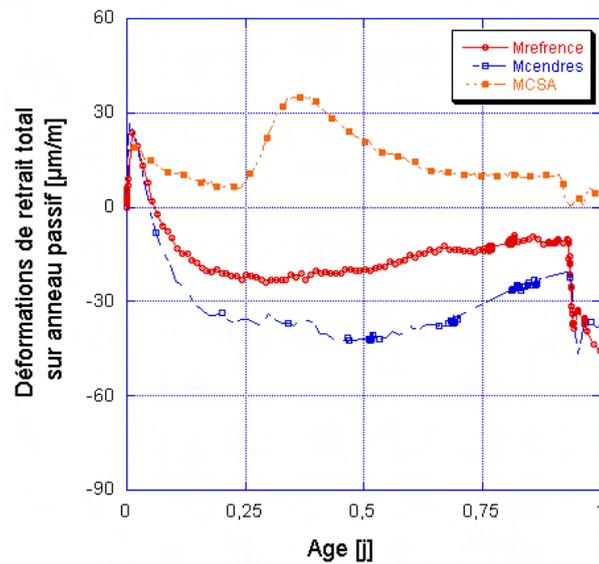


Figure 2.35 – Effet des additions minérales sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif au jeune âge

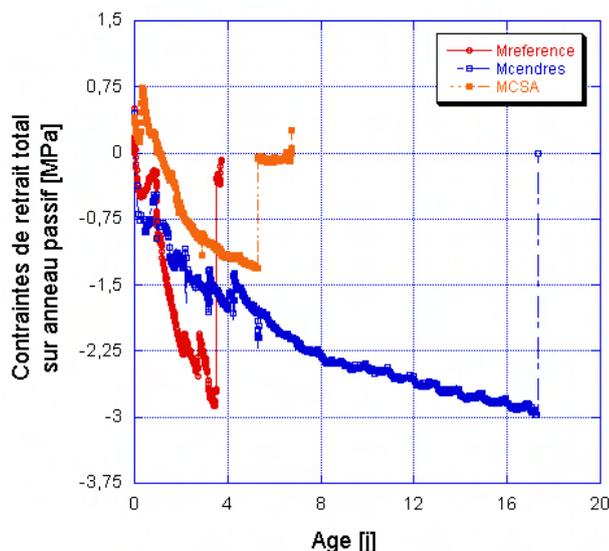


Figure 2.36 – Effet des additions minérales sur les contraintes du retrait semi-empêché total sur anneau passif

De la même façon, nous observons un effet positif du renforcement par les microfibrilles à travers le retardement de la rupture. Notons par ailleurs que la fissuration obtenue dans ce cas est différente de celle observée précédemment dans le cas du mortier de référence. En effet, les fibres semblent influencer d'une manière directe ce processus dans la mesure où plusieurs microfissures sont apparues au lieu d'une unique macrofissure. Ces microfissures ont la propriété d'avoir des largeurs d'ouverture beaucoup plus faibles avec une répartition assez uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. Les amplitudes maximales de déformations atteintes sont elles aussi inférieures à celle du mortier de référence à échéance comparable. Les fibres en polypropylène semblent cependant agir plus efficacement que celles en verre en retardant l'échéance de la macro-fissuration et en diminuant l'amplitude maximale des déformations à un même âge. Il faudra se tourner à l'évidence vers une analyse plus poussée de type visco-élastique des déformations afin de valider ce constat (voir figures 2.37 et 2.38). Cet effet positif est comparable à ce qui a été observé expérimentalement par d'autres chercheurs. Ainsi, Swamy et al. [112], dans leurs travaux sur la qualification des effets de fibres avec des essais de retrait empêché sur anneau, ont montré que l'ajout d'un faible pourcentage de fibres (2% en polypropylène ou 1,5% en verre) permettait de réduire le retrait de séchage de 10%. Shah et al. [111] ont de leur côté observé que l'ajout d'une quantité minimale de fibres p.p.p. (égale à 0,25% du volume total) permet de réduire significativement l'ouverture des fissures résultantes d'essais de retrait empêché similaire. De même, Banthia et al., en se basant sur des essais de retrait empêché linéique, ont trouvé que ces mêmes fibres avaient un facteur d'efficacité⁴ supérieure à celui des fibres métalliques pour un même pourcentage donné [120].

⁴défini par le rapport de la longueur totale cumulée des fissures sur leur ouverture totale cumulée

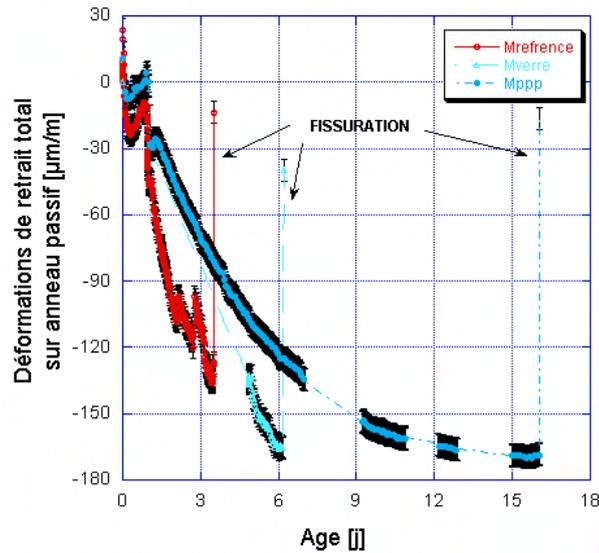


Figure 2.37 – Effet de l’emploi des fibres sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif. Incertitude des mesures représentée par les courbes enveloppes noires

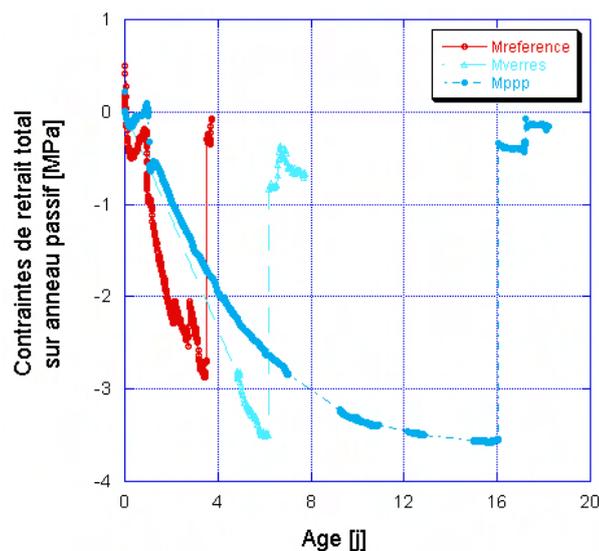


Figure 2.38 – Effet de l’emploi des fibres sur les contraintes du retrait semi-empêché total sur anneau passif

La troisième série de figures (2.39 et 2.40) représente les résultats obtenus par introduction des adjuvants réducteurs de retrait et de l’air entraîné. Nous remarquons que ces ajouts permettent de retarder de manière significative la fissuration macroscopique au-delà d’une cinquantaine de jours. Nous serions tentés d’attribuer l’effet bénéfique de l’air entraîné à la diminution des résistances mécaniques et du module d’Young, mais une analyse en terme de capacité de fluage est nécessaire pour affirmer une telle hypothèse. Curieusement, le mortier formulé avec le S.R.A générait la contrainte de

traction la plus grande parmi toutes les formulations testées, et ce, malgré son effet retardateur. Ceci peut s'expliquer par le rôle primordial que jouent les fibres d'ettringite. La combinaison du S.R.A et des cendres nous a permis, quant à elle, d'avoir le mortier le plus résistant en terme de fissuration (pas de rupture pendant 6 mois d'essai sous conditions extrêmes de séchage). Ce mortier a développé aussi de faibles contraintes avec un maximum inférieur à 3 MPa même si le mortier avec l'air entraîné est celui qui a le minimum de contraintes.

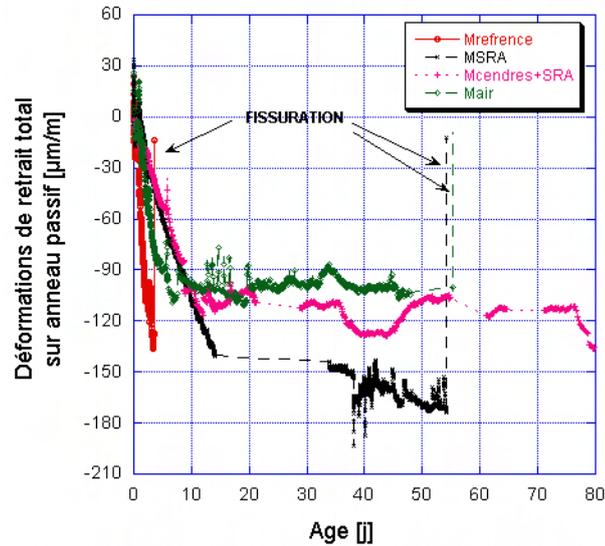


Figure 2.39 – Effet des adjuvants sur le retrait semi-empêché total sur anneau passif

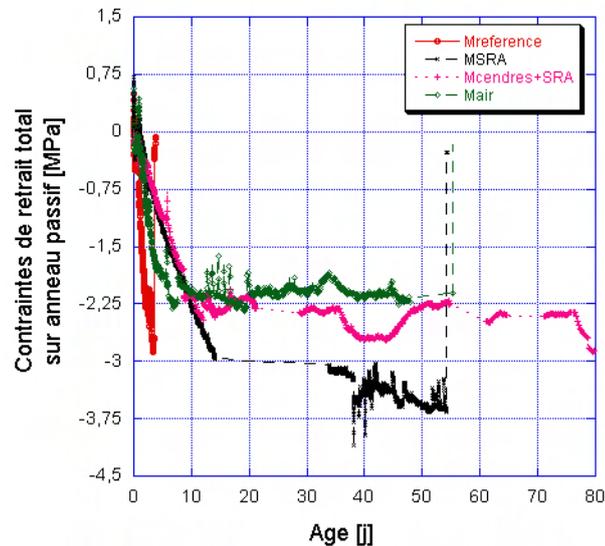


Figure 2.40 – Effet des adjuvants sur les contraintes du retrait semi-empêché total sur anneau passif

2.3.3.2.4 Retrait totalement empêché sur anneau actif

Les figures 2.41 et 2.42 montrent les résultats d'essais de quelques formulations avec l'anneau actif. Ces courbes présentent toutes la même allure qui peut être décomposée en trois parties distinctes. La première correspond à un palier quasi-nul relatif au début de la réaction d'hydratation et pendant laquelle le retrait est assez faible pour être compensé par notre dispositif. La seconde phase débute vers la 16^{ème} heure et peut s'étendre jusqu'à la 120^{ème} heure selon la formulation en question et s'accorde avec l'augmentation rapide de la pression (respectivement la contrainte). Cette augmentation peut s'expliquer par la superposition de plusieurs types de retrait notamment les retraits endogène et de dessiccation. Nous assistons enfin dans la troisième période à un ralentissement progressif de la pression qui s'opère sur deux à trois jours pour se limiter finalement au retrait de dessiccation. La fin de cette dernière période coïncide avec l'amorçage de la fissuration dans l'échantillon. Il arrive cependant que dans certains cas nous ne puissions pas observer la troisième phase (formulation Mair par exemple). Ceci est dû au fait que la pression exercée n'est plus suffisante pour compenser le retrait qui se produit et nous arrivons très vite à la saturation (limitation due aux faibles dimensions du dispositif et au risque de déformer d'une manière irréversible le cylindre interne).

La superposition des courbes de pression de compensation des différentes formulations nous suggère un comportement similaire à celui des courbes de retrait partiellement empêché sur anneau passif. Ainsi, le mortier de référence développant la plus grande part de déformations se voit attribuer une pression de compensation plus grande que les autres. De même, nous retrouvons avec cet essai la précédente réduction observée avec l'emploi des cendres volantes et l'air entraîné (essais de retrait libre et sur anneau passif).

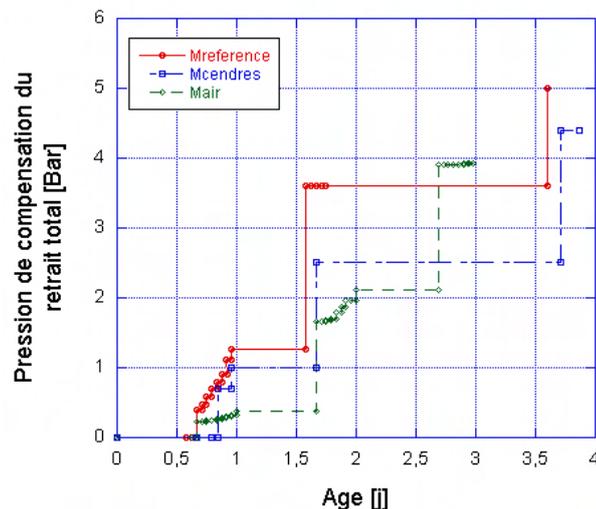


Figure 2.41 – Courbes cumulées des pressions de compensation du retrait total sur anneau actif

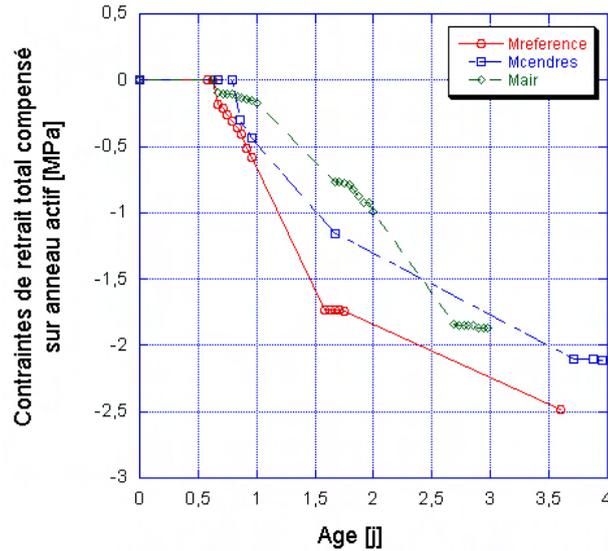


Figure 2.42 – Courbes cumulées des contraintes de compensation du retrait total sur anneau actif

2.3.4 Modélisation uni-dimensionnelle du séchage

La mise en parallèle des résultats obtenus précédemment avec les essais à l’anneau passif et actif est un moyen de comprendre le comportement visco-élastique des matériaux testés. Ainsi, en observant les figures 2.43 et 2.44, nous remarquons une différence entre la contrainte sur anneau passif et celle de compensation totale. Cette différence est justifiée dans la mesure où l’anneau semi-rigide se déforme moins sous l’effet des contraintes de blocage que l’anneau souple. Les échéances de fissuration différentes pour un même matériau justifient elles aussi cette différence du niveau de blocage appliqué. Notons par ailleurs que dans les essais où il y a eu saturation de la pression, l’essai passif permet d’aller au-delà de cette limitation et d’avoir ainsi le comportement total du matériau jusqu’à fissuration. Étant donné que la composante de fluage est très importante au jeune âge, il est logique d’attribuer une part de cette différence aux déformations visco-élastiques.

En s’appuyant sur une étude mécanique unidimensionnelle, il est possible de séparer cette composante visco-élastique, avec éventuellement de la microfissuration, des déformations de retrait. Cette analyse suppose cependant un certain nombre d’hypothèses simplificatrices :

- Les phénomènes chimiques et physiques liés au retrait ne dépendent pas de l’état de contraintes appliquées au matériau.
- Les gradients de séchage et d’hydratation sont négligeables (conditions externes uniformément réparties). Ainsi, le séchage des éprouvettes libres (4 faces) et celui de l’anneau (3 faces) sont supposés identiques.
- L’anneau est infiniment grand (contrainte de traction orthoradiale uniforme dans une section donnée de mortier).

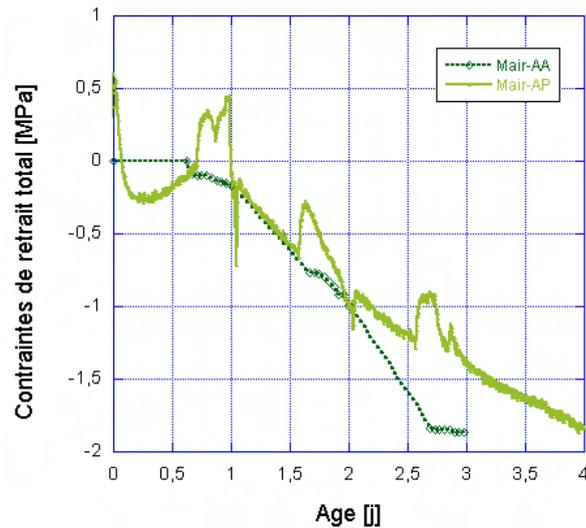


Figure 2.43 – Contraintes de retrait total obtenues avec l’anneau actif (**continu**) et l’anneau passif (**discontinu**)

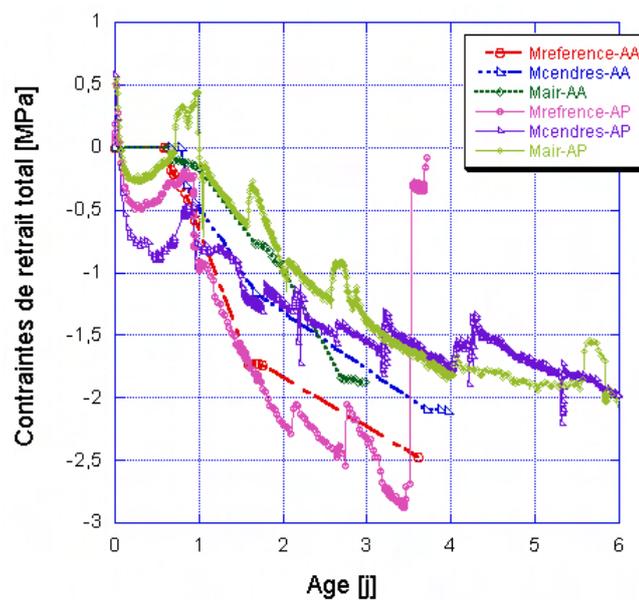


Figure 2.44 – Contraintes de retrait total obtenues avec l’anneau actif (**continu**) et l’anneau passif (**discontinu**) pour différentes formulations

- Les sections orthoradiales de mortiers restent droites et orthoradiales après déformations.

Ces hypothèses permettent de considérer que les mécanismes physiques conduisant à fissuration par retrait empêché sont totalement décorrélés. Il est alors possible de modéliser le comportement global du matériau via une chaîne rhéologique en parallèle

(Fig. 2.45).

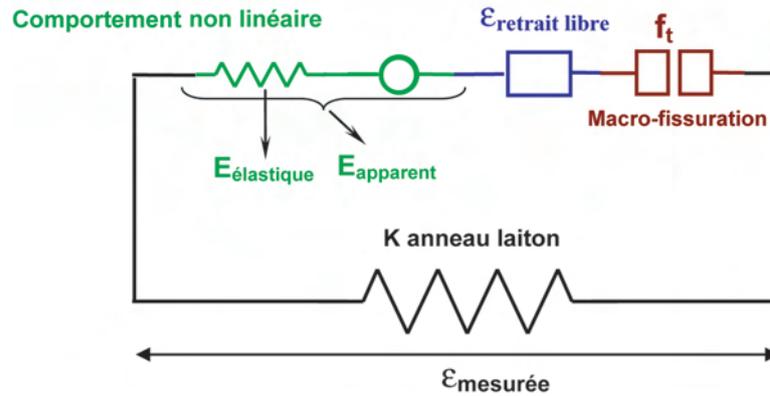


Figure 2.45 – Chaîne rhéologique unidimensionnelle du mortier au jeune âge

À partir de là, nous pouvons calculer de manière incrémentale et quantitative les déformations non-linéaires permanentes de fluage cumulé et de microfissuration dans le matériau à partir de 24h. L'équilibre des contraintes dans la chaîne se traduit par :

$$d\sigma = d\sigma_m + d\sigma_l = 0 \quad (2.2)$$

Les équations de comportement pour le laiton (indice **l**) et le mortier (indice **m**) s'écrivent selon :

$$\begin{aligned} d\sigma_l &= K_l \cdot d\varepsilon_{mesuree} \\ d\sigma_m &= E_m \cdot d\varepsilon_{elastique} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Ceci nous amène à définir les déformations totales mesurées en se basant sur l'équation des cinétiques suivantes :

$$d\varepsilon_{mesuree} = d\varepsilon_{totale} = d\varepsilon_{elastique} + d\varepsilon_{retrait libre} + d\varepsilon_{non lineaires permanentes} \quad (2.4)$$

Nous pouvons alors déduire les déformations non-linéaires permanentes :

$$\varepsilon_{non lineaires permanentes} = \int (d\varepsilon_{mesuree} - d\varepsilon_{elastique} - d\varepsilon_{retrait libre}) \quad (2.5)$$

Soit en remplaçant les termes à droite par ceux des équations 2.3 et 2.2, nous obtenons :

$$\varepsilon_{non lineaires permanentes} = \varepsilon_{mesuree} - \varepsilon_{retrait libre} + K_l \cdot \int_{24h}^t \frac{d\varepsilon_{mesuree}}{E_m(t)} \quad (2.6)$$

Notons au final que K_l représente ici un module équivalent qui tient compte des différences d'épaisseur de l'anneau en mortier ep_m et de l'anneau en laiton ep_l :

$$K_l = \frac{ep_l}{ep_m} \cdot E_l \quad (2.7)$$

Le calcul des déformations permanentes intègre donc pas à pas l'évolution du module d'Young vieillissant, le retrait libre et les déformations élastiques mesurées. Il est à noter que le temps de début de calcul est lié au début des mesures du retrait libre qui ne s'effectuent qu'à partir de 24h. Le module de Young est quant à lui calculé à partir des courbes expérimentales de résistance mécanique en compression (voir figure 2.22). Le modèle simplifié ainsi construit nous permet alors de visualiser l'impact des paramètres de formulation à la fois sur les déformations élastiques et sur les déformations non-linéaires permanentes. Les figures 2.46, 2.47 et 2.48 montrent l'évolution de ces deux composantes au cours du temps pour chaque groupe testé.

Nous remarquons ainsi que les cendres volantes permettent un fluage très important, et ce, dès les premiers jours (figure 2.46). Un rapport de 9 est ainsi observé entre ces deux déformations à deux jours seulement du début d'hydratation et il reste relativement élevé jusqu'à la fin de l'essai (5 fois plus à la fin). Ce même comportement est retrouvé dans le mortier à base de ciment expansif avec des déformations permanentes atteignant plus de 10 fois celles élastiques. Ce caractère visco-élastique permet ainsi au matériau de relaxer les contraintes induites par le retrait total et finalement de mieux résister mieux au risque de fissuration.

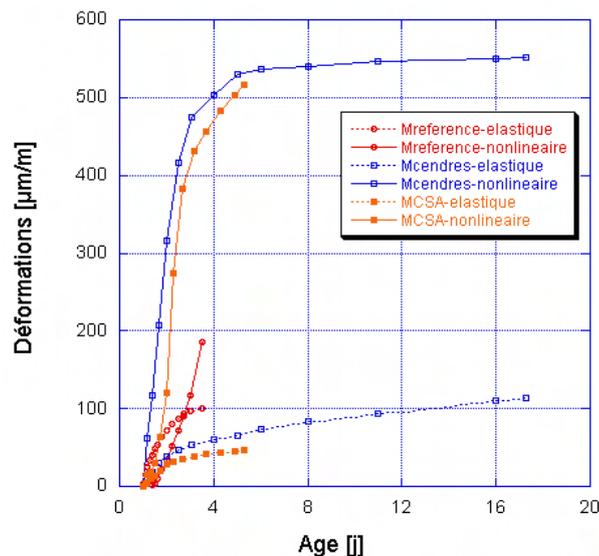


Figure 2.46 – Effet des additions minérales sur les déformations cumulées élastiques et non linéaires au cours de l'essai à l'anneau

En ce qui concerne l'apport des microfibrilles, il apparaît clairement sur la figure 2.47 que les deux types permettent également une grande part de déformations non-linéaires permanentes. Ceci est dû principalement à la nature et au nombre des interfaces entre celles-ci et la matrice de ciment. Nous remarquons toutefois que les fibres de verre permettent une moins grande relaxation que les fibres polypropylène à cause notamment

de leur forte liaison à la matrice cimentaire et leur plus grande rigidité. Nous pouvons supposer alors que le fluage et éventuellement la micro-fissuration sont attribués dans ce cas aux glissements éventuels au niveau des interfaces microfibrilles-pâte de ciment (Lamour et al. [121]).

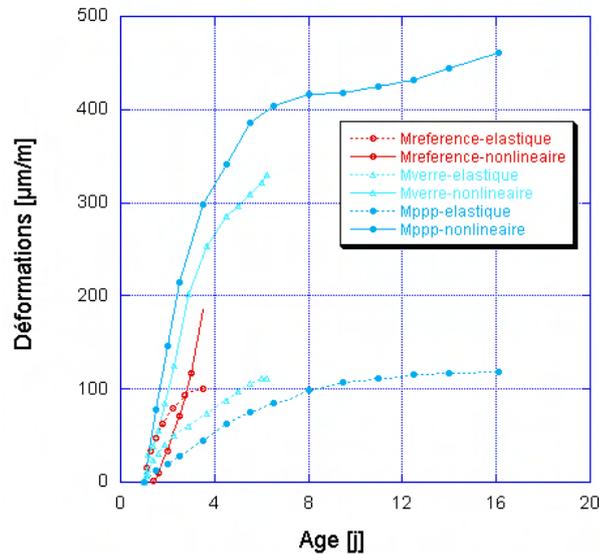


Figure 2.47 – Effet de l’emploi des fibres sur les déformations cumulées élastiques et non linéaires au cours de l’essai à l’anneau

De la même manière, l’agent anti-retrait augmente la capacité du matériau à relaxer les déformations. Une explication possible est le glissement des feuillets de $C-S-H$ sous l’effet de fluage (Benboudjema [74]). La combinaison de l’ajout de cendre et de l’agent anti-retrait permet une meilleure relaxation des déformations. Enfin, l’air entraîné augmente également le fluage par rapport au mortier de référence, mais avec une cinétique plus lente que les autres ajouts, notamment les cendres volantes (voir figure 2.48). Ceci est certainement dû au ralentissement de la cinétique d’hydratation par les cendres ce qui maximise le fluage au très jeune âge.

2.3.5 Conclusion

Sur la base de cette analyse unidimensionnelle simplifiée, nous avons été en mesure de dissocier les déformations élastiques, de retrait et non-linéaires permanentes. Cependant, ces composantes sont elles-mêmes les sommes de plusieurs sous-composantes ce qui fait que la séparation n’est que partielle. Ainsi, les déformations de retrait total obtenues sont la somme de celles du retrait endogène et de celles du retrait de séchage. D’un autre côté, les déformations non-linéaires permanentes représentent la somme des déformations du fluage propre, du fluage de dessiccation et de la relaxation par microfissuration. Notons que cette analyse exploite à la fois l’essai de mesure du retrait libre et celui du retrait semi-empêché sur anneau passif. Les données récoltées par l’essai à l’anneau actif représentent quant à elles la somme des déformations élastiques et des déformations non-linéaires permanentes.

En plus des limitations de certains systèmes de mesures (anneau actif notamment),

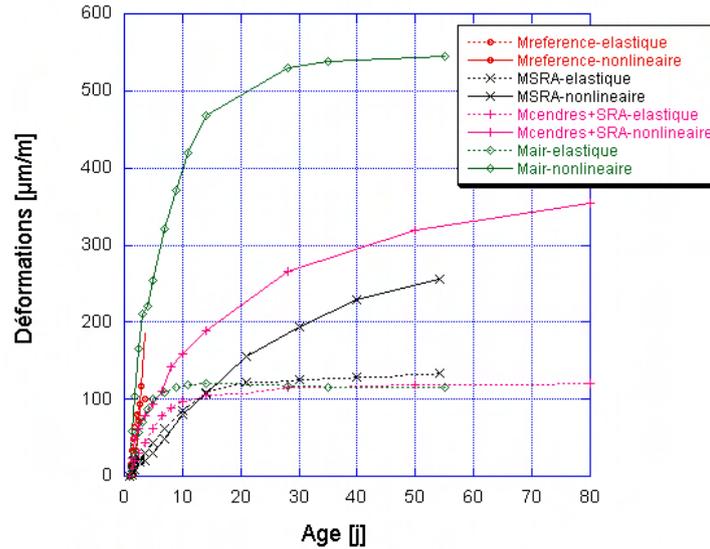


Figure 2.48 – Effet des adjuvants sur les déformations cumulées élastiques et non linéaires au cours de l’essai à l’anneau

l’application du modèle précédent repose sur des hypothèses simplificatrices fortes. Ces hypothèses concernent essentiellement l’indépendance des phénomènes entre eux et la non prise en compte des effets des gradients sur les processus d’hydratation et de séchage. Sachant que le béton n’est jamais complètement hydraté au moment du décoffrage, nous pouvons nous attendre à une compétition interne entre la perte d’eau par séchage et sa consommation lors de la formation de nouveaux hydrates. Ajoutée à cela l’influence négligée des contraintes permanentes sur ces processus, nous nous retrouvons finalement devant un problème complexe qui met en jeu des couplages forts entre le comportement chimique, hydrique et mécanique du matériau.

Il est à remarquer aussi que les essais qui ont été réalisés dans cette campagne expérimentale ne touchaient qu’à un nombre très limité des paramètres pouvant affecter le retrait et la fissuration du matériau. Ainsi, en nous basant sur le tableau 2.3 qui regroupe les principaux facteurs influençant les différents retraits, nous pouvons nous attendre à ce que le nombre final d’essais de caractérisation et d’identification soit étonnamment important. Le caractère scientifique de cette étude se réduira alors à une simple étude paramétrique qui demanderait un investissement particulier en temps et en dépense.

Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de nous orienter vers une modélisation numérique du problème. Ainsi, la compréhension des phénomènes mis en jeu et leur modélisation nous permettront de réduire le nombre d’essais à effectuer au laboratoire. Nous essayerons lors de cette modélisation d’incorporer les principaux couplages existant au jeune âge à une échelle suffisamment représentative des phénomènes chimiques, physiques et mécaniques. Les effets des paramètres de formulations seront directement reliés aux composantes de ces couplages ce qui leur conférera une légitimation physique. Il sera ainsi facile d’activer une ou plusieurs de ces composantes afin de simuler les différents essais de retrait. Finalement, en implantant ce modèle dans un code de calcul

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES CARACTÉRISANT LA FISSURATION

type éléments finis, nous serons en mesure d'appliquer différentes conditions aux limites et de voir leurs effets sur l'évolution des déformations totales d'une formulation donnée.

		Contrainte de retrait endogène	Contrainte de retrait thermique	Contrainte de retrait de séchage	Contraintes visco-élastiques
Rapport E/C		+++	+	+++	+
Cure / Température ambiante		++	+++	++	++
Taille de l'échantillon		+	+++	+++	++
Nature du ciment		+++	++	+	+
Additifs minéraux	Ajout expansif	+++	+	+++	++
	Gypse	+++	+	++	+
	Cendres volantes	++	+	+++	+++
	Fumée de Silice	+++	+	++	+++
	Agent réducteur de retrait	+++	+	+++	+++
Fibres	Métalliques	+	+	++	++
	De verre	+	+	++	++
	en Polypropylène	+	+	++	++
	Taille	+	+	++	++
Air entraîné		++	++	+++	++
Distribution non-linéaire du retrait ou de la température		+	++	++	+++

Table 2.3 – Influence des paramètres de formulation sur les retraits, adapté de Tazawa [10]

2.4 Conclusion générale

Nous avons passé en revue dans ce chapitre les différentes méthodes expérimentales existantes caractérisant le retrait et la fissuration des matériaux cimentaires. En associant chaque technique à une composante particulière du retrait, nous sommes parvenus à la conclusion que les essais en anneau étaient les mieux adaptés à notre problème. À partir de là, nous avons imaginé de nouveaux essais à l'anneau qui associaient à la fois la technique existante et celle de mesure du fluage en traction. La conception et l'optimisation de la géométrie ont été effectuées par modélisation par éléments finis. Le banc expérimental se composait alors de deux systèmes de mesures que nous avons appelés 'Anneau Actif de Retrait' et 'Anneau Passif de Retrait' en référence à la compensation active ou passive des déformations générées.

Une fois validé, nous avons utilisé ce dispositif pour effectuer une série d'essais visant à étudier l'influence de quelques paramètres de formulation sur le risque de fissuration du matériau. Nous avons alors remarqué que la plupart des formules testées fissaient en retrait empêché dans les 28 premiers jours de séchage. Seule la formule à base de cendres volantes silico-alumineuses et d'agent anti-retrait a permis une stabilisation des contraintes pendant 4 mois de séchage.

En seconde partie, nous nous sommes orientés vers une analyse unidimensionnelle mécanique afin de séparer les déformations non-linéaires permanentes de celles élastiques et de retrait. Il est apparu à travers cette analyse que le fluage de la matrice (et éventuellement la microfissuration du matériau) dans les premiers jours joue un rôle important sur le risque de fissuration à moyen terme. La diminution de ce risque peut donc se faire selon deux voies :

- La diminution du retrait par diminution des tensions capillaires (emploi d'agents réducteurs de retrait notamment).
- Augmentation de la capacité de fluage du matériau au jeune âge soit par effet cinétique (ajout de cendres volantes ou retardateur par exemple), soit par une action sur la microstructure (air entraîné, microfibrilles...).

L'action cumulée de ces deux effets permet donc de dissiper les contraintes endogène et de séchage au jeune âge. Cette première série d'essais montre donc la bonne sensibilité du système aux déformations générées par les différents mortiers testés et laisse envisager sa possible extension aux bétons (stage de D.E.A. de Modjabi [122]) et aux couches minces (stage de D.E.A. de Monge [123]).

Enfin, l'influence des paramètres de formulation sur l'évolution des déformations de retrait totales va être simulée numériquement par éléments finis. Le but serait de construire un modèle phénoménologique simple qui tiendrait compte des différents couplages chimio-hydro-mécaniques. Ce modèle sera détaillé et exposé dans les chapitres suivants.

Chapitre 3

MODÉLISATION NUMÉRIQUE DE L'HYDRATATION ET DE LA DESSICCATION

Sommaire

3.1	Introduction	73
3.2	Modèle d'hydratation et de dessiccation mis au point	73
3.2.1	Prise en compte de l'hydratation	73
3.2.2	Prise en compte de la température	75
3.2.3	Détermination des phases	76
3.2.3.1	Bilan massique de l'hydratation	76
3.2.3.2	Bilan volumique de l'hydratation	78
3.2.4	Prise en compte du séchage	81
3.2.4.1	Porosité dans le matériau	81
3.2.4.2	Problème diffusif	82
3.2.4.2.1	Modèle de transfert	82
3.2.4.3	Interactions avec l'hydratation	86
3.3	Conclusion générale	90

3.1 Introduction

La campagne expérimentale menée dans le chapitre précédent nous a permis de caractériser le risque de fissuration d'une formulation de mortier donné. Ainsi à la fin d'un essai, nous avons accès à la fois à l'historique des déformations et des contraintes engendrées par les retraits et éventuellement à l'échéance de fissuration. Toutefois, cette détermination expérimentale devient très vite submergée par le nombre important des paramètres qui influencent le retrait et le fluage au jeune âge. D'autre part, la réponse mesurée en terme de déformations totales s'est avérée représenter plusieurs types de retrait dont l'identification et la séparation étaient des procédures complexes. Nous nous sommes alors résolus à nous orienter vers une modélisation numérique du problème afin de pouvoir pallier ces difficultés et fournir un outil capable de simuler le comportement en retrait d'un mortier donné. Cet outil sera basé, autant que possible, sur les principaux phénomènes physiques qui ont lieu à cet âge-là dans le matériau et qui sont en relation avec le développement des déformations de retrait et des déformations visco-élastiques. Un soin particulier sera aussi apporté à l'influence des composantes chimique, thermique et mécanique sur la réponse globale calculée.

La première étape de cette modélisation consistera à implanter numériquement la composante chimique du matériau, caractérisée par l'évolution du processus d'hydratation. Ce travail se basera sur la mise en parallèle des modèles théoriques existants effectuée dans la section 1.2.2 du chapitre §1. Nous serons alors en mesure de calculer, en fonction d'une composition massique de mortier donné, l'évolution des différentes quantités des réactifs et des produits de réactions au cours du temps. Ce calcul tiendra compte des conditions aux limites particulières auxquelles peut être assujetti le matériau et qui peuvent influencer son hydratation. Une attention particulière sera portée sur l'état hydrique du matériau à un instant donné.

3.2 Modèle d'hydratation et de dessiccation mis au point

3.2.1 Prise en compte de l'hydratation

Les modèles d'hydratation microscopiques sont complexes (voir annexe A) et difficiles à incorporer à des échelles supérieures d'observation. D'un autre côté, les modèles basés sur une description macroscopique de l'hydratation sont incapables de décrire d'une manière continue *tout* le processus en tenant compte des différentes phases qui le composent.

Notre choix s'est alors porté sur l'utilisation de *l'affinité chimique* pour décrire l'évolution des cinétiques d'hydratation. Cela se fera dans un premier temps d'une façon globale sans faire la distinction entre la contribution de chaque composante à cette évolution. Rappelons au passage que l'affinité chimique est le terme qui désigne, au jeune âge, la différence entre les potentiels chimiques de l'eau libre et de l'eau combinée avec le solide. Elle correspond aussi à la force motrice du processus de micro-diffusion (Atkins [124]). Cette description, bien que macroscopique a l'avantage de traiter le

processus dans sa globalité et d'être facilement incorporée dans le cadre des milieux poreux réactifs chimiquement (d'après Ulm et al. [125] ainsi que Cervera et al. [126]). Ainsi, en étudiant le problème d'un point de vue thermodynamique, deux lois constitutives décrivant l'hydratation ont été établies (Ulm et al. [125]). La première décrit les cinétiques de l'hydratation en reliant le taux \dot{m} de la masse actuelle des hydrates à l'affinité A_m de la réaction. Cette loi est considérée de la forme :

$$A_m = \eta(m) \cdot \frac{dm}{dt} \quad (3.1)$$

où ' η ' : est une fonction croissante de m qui décrit l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'hydrates formés sur le temps de micro-diffusion de l'eau libre pour atteindre le ciment anhydre.

La seconde loi constitutive est l'équation d'état qui relie l'affinité chimique A_m à la masse actuelle des hydrates m par unité de volume. En considérant le cas d'une faible influence du développement des propriétés mécaniques élastiques sur le processus chimique, cette loi peut s'écrire sous la forme :

$$A_m \cong A_0 - a(m) \quad (3.2)$$

A_0 : étant la valeur initiale de l'affinité, elle dépend de la composition du béton.

Si nous notons \bar{m}_∞ la masse d'hydrates asymptotique par unité de volume, c.-à-d. la masse d'hydrates supposée se former après un temps infini, en conditions idéales et pour un rapport E/C assurant une hydratation complète :

$$A_0 = a(\bar{m}_\infty) \quad (3.3)$$

\bar{m}_∞ étant considérée indépendante de l'historique thermique et de chargement. À partir de ces variables massiques, nous pouvons définir intrinsèquement le *degré d'hydratation* de la réaction qui n'est autre que le rapport de la masse des hydrates m par $U.V.$ ¹ sur sa valeur asymptotique par $U.V.$:

$$\alpha = \frac{m}{\bar{m}_\infty} \quad (3.4)$$

Toutefois, en conditions réelles, l'hydratation n'est jamais complète, ce qui fait que :

$$m_\infty < \bar{m}_\infty \Rightarrow \alpha_\infty < 1$$

Ceci nous permet alors à définir une nouvelle variable caractérisant la progression de l'hydratation, appelée *degré d'avancement* et définie comme :

$$\xi = \frac{\alpha}{\alpha_\infty} ; 0 \leq \xi \leq 1 \quad (3.5)$$

Cette relation permet finalement d'écrire la loi de cinétique sous la forme :

¹par Unité de Volume

$$A(\xi) = \eta(m) \cdot \dot{\xi} \quad \Longleftrightarrow \quad \dot{\xi} = \tilde{A}(\xi) \quad (3.6)$$

où \tilde{A} : peut être considéré comme étant l'affinité chimique normalisée. Elle tient compte à la fois de la force motrice du processus de micro-diffusion à court terme et de l'augmentation du temps de diffusion à long terme. Il est à préciser que cette affinité est propre à chaque type de ciment, ce qui par conséquent la classe comme une donnée initiale du problème.

Rappelons finalement que toutes les variables employées ci-dessus sont implicitement fonction du temps.

3.2.2 Prise en compte de la température

Nous avons vu dans le paragraphe 1.2.2.2 l'importance du changement de la température de l'échantillon sur ses cinétiques de réactions. Afin de tenir compte de ces effets dans notre modèle, les équations 3.1 et 3.6 vont être adaptées en ajoutant un terme relatif à la loi d'Arrhenius.

$$A_m = \eta(m) \cdot \frac{dm}{dt} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} A(\xi) &= \eta(m) \cdot \dot{\xi} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) && \Longleftrightarrow \\ \dot{\xi} &= \tilde{A}(\xi) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

La détermination de la fonction d'affinité chimique normalisée $\tilde{A}(\xi)$ constitue une condition nécessaire et suffisante pour rendre compte des cinétiques d'hydratation. Notons que cette affinité est une fonction *intrinsèque* de la cinétique, c.-à-d. indépendante de tout champ particulier et des conditions aux limites qui lui sont associées. Notons aussi que sur le plan macroscopique, ces cinétiques peuvent être suivies indirectement à partir des effets qu'engendrent ces dernières, à savoir la production de chaleur, l'évolution de la résistance ou le retrait endogène (De Schutter et al. [127], Ulm et al. [125], Cervera et al. [126]). Un moyen de déterminer cette affinité chimique est de se baser sur les essais calorimétriques adiabatiques² et les courbes d'évolution de la température au cours de l'hydratation qu'ils fournissent. L'affinité normalisée est alors calculée par la relation suivante :

$$\tilde{A}(t) = \frac{dT^{ad}(t)/dt}{T_\infty - T^o} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT^{ad}(t)}\right) \quad (3.9)$$

Où $T^{ad}(t)$ est la température mesurée pendant l'essai adiabatique, T^0 la température initiale et T_∞ celle obtenue à la fin de l'essai. L'énergie d'activation utilisée pour

²Évolution de l'hydratation sans échange de quantité de chaleur avec le milieu extérieur

notre ciment a été prise égale à la valeur moyenne de $\frac{E_a}{R} = 4000 K$ (Laplante [128]). Cette expression peut être par la suite approchée par une fonction mathématique simple.

3.2.3 Détermination des phases

L'affinité chimique normalisée telle qu'elle a été définie précédemment permet de déterminer le degré d'hydratation global du matériau. Il est alors intéressant d'exploiter ce résultat afin de décrire l'évolution des différents constituants du matériau au cours du temps. Un moyen de faire est de se baser sur la stoechiométrie de l'hydratation et d'établir derrière les bilans massique et volumique. Nous nous référons pour cela aux travaux initiaux de Powers et Brownyard [102] ainsi qu'aux travaux plus récents de Brouwers [129].

3.2.3.1 Bilan massique de l'hydratation

En nous intéressant à un mortier de formulation basique, nous pouvons schématiser l'évolution en masse de ces principaux constituants au cours du temps par la figure suivante :

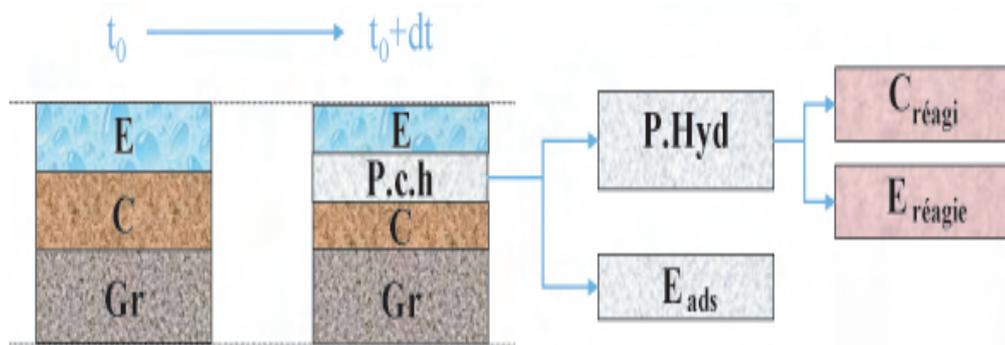


Figure 3.1 – Schéma d'évolution des constituants d'un mortier au cours du temps, représentation massique

où E : représente la quantité massique d'eau libre non-réagie présente dans les capillaires à un instant donné t . Elle regroupe à la fois l'eau (liquide ou vapeur) présente dans les capillaires et l'eau adsorbée à la surface de ces derniers (notée par la suite $E_{lib} = E_{cap} + E_{ads-p}$).

C : représente la quantité massique de ciment non hydraté à l'instant t .

P.c.h. : désigne la quantité massique de pâte de ciment hydratée à l'instant t . Elle n'est autre que la somme des produits d'hydratation ' $P.Hyd.$ ' et de l'eau adsorbée sur les parois des pores de petites tailles (eau du 'gel'). À noter qu'il s'agit là des pores des produits d'hydratation et plus particulièrement la porosité des $C-S-H$ (notée ' E_{ads-g} ').

P. Hyd. : ces produits sont le résultat de l'hydratation du ciment ' C_{reagi} ' avec l'eau ' E_{reagie} '. Ils représentent la somme massique des $C-S-H$, des CH et des sulfoaluminates.

Gr. : désigne les granulats en général sans faire la différence entre leurs natures et leurs tailles (hypothèse de non-adsorption d'eau). Cela a l'avantage de pouvoir utiliser le même programme pour étudier à la fois les mortiers et les bétons, moyennement quelques adaptations que nous notifierons au fur et à mesure.

En définissant les fractions massiques ' χ ' initiales ³ :

$$\begin{aligned}\chi_{C_0} &= \frac{C_0}{\rho_{tot}} \\ \chi_{Gr_0} &= \frac{\sum_i G_i}{\rho_{tot}} \\ \chi_{E_0} &= \frac{E_0}{\rho_{tot}}\end{aligned}\tag{3.10}$$

Et en réécrivant l'équation 3.5 :

$$\alpha_\infty \cdot \xi(t) = \alpha(t)$$

Nous sommes en mesure d'écrire les fractions massiques de chaque constituant à l'instant t en fonction du degré d'avancement de l'hydratation :

³Les lettres C, G et E désignent respectivement le ciment, les granulats et l'eau

$$\chi_C(t) = \chi_{C_0} \cdot (1 - \alpha_\infty \cdot \xi(t)) \quad (3.11)$$

$$\chi_{P.c.h.}(t) = \begin{cases} \chi_{P.Hyd.}(t) = \begin{cases} \chi_{Crea}(t) = \chi_{C_0} \cdot \alpha_\infty \cdot \xi(t) \\ + \\ \chi_{Erea}(t) = (E/C)_{stoechio} \cdot \chi_{C_0} \cdot \alpha_\infty \cdot \xi(t) \end{cases} \\ + \\ \chi_{Eads-g}(t) = k_{wg} \cdot \chi_{C_0} \cdot \alpha_\infty \cdot \xi(t) \end{cases} \quad (3.12)$$

$$\chi_{Gr}(t) = \chi_{Gr_0} \quad (3.13)$$

$$\chi_{Eib}(t) = \chi_{E_0} - [\chi_{Erea}(t) + \chi_{Eads-g}(t) + \chi_{Esec}(t)] \quad (3.14)$$

Ces équations font apparaître deux coefficients caractéristiques du matériau qui sont à identifier préalablement à tout calcul. Le premier désigné par ' $(E/C)_{stoechio}$ ' représente le rapport E/C stoechiométrique de l'hydratation du ciment, c.-à-d. la quantité d'eau en grammes nécessaire pour hydrater un gramme de ciment. Le second, noté ' k_{wg} ', représente la quantité d'eau adsorbée dans la porosité des $C-S-H$ à saturation et pour une hydratation complète. Nous rappelons que les granulats pris en compte dans ces calculs sont censés ne pas avoir d'eau adsorbée. Nous verrons plus loin comment nous pouvons adapter le modèle pour prendre en compte le cas d'une cure interne par granulats poreux par exemple. Notons aussi que ces équations utilisent une donnée additionnelle concernant la masse volumique totale du matériau ' ρ_{tot} '.

3.2.3.2 Bilan volumique de l'hydratation

Toujours en se basant sur une formulation basique de mortier, l'évolution en volume de ces principaux constituants au cours du temps suit le schéma suivant :

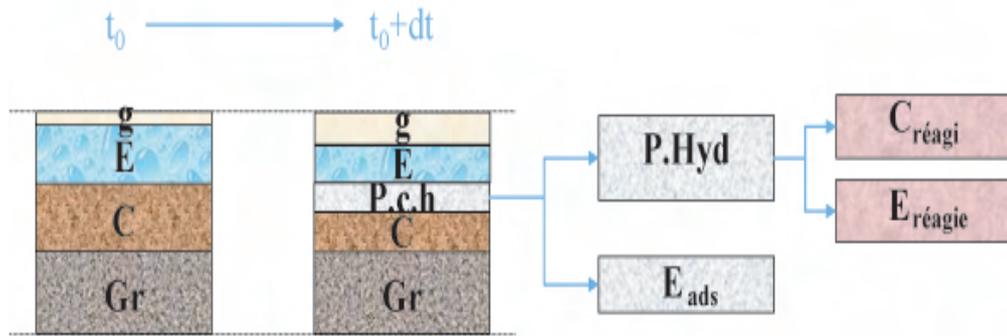


Figure 3.2 – Schéma d'évolution des constituants d'un mortier au cours du temps, représentation volumique

Nous noterons l'apparition d'un nouveau constituant ' g ' qui caractérise la phase gazeuse dans l'échantillon. Cette phase correspond à la fois au vide initial créé par l'air

occlus et/ou entraîné et à la création de la porosité au fur et à mesure que l'hydratation prend place.

La retranscription de la figure précédente en équations décrivant l'évolution des fractions volumiques des différents constituants au cours du temps permet d'écrire :

$$\varphi_C(t) = \chi_C(t) \cdot \frac{\rho_{tot}}{\rho_C} \quad (3.15)$$

$$\varphi_{P.c.h.}(t) = \begin{cases} \varphi_{P.Hyd.}(t) = \chi_{P.Hyd.}(t) \cdot \frac{\rho_{tot}}{\rho_{P.Hyd.}} \\ + \\ \varphi_{Eads-g}(t) = \chi_{Eads-g}(t) \cdot \frac{\rho_{tot}}{\rho_{eau}} \end{cases} \quad (3.16)$$

$$\varphi_{Gr} = \chi_{Gr} \cdot \frac{\rho_{tot}}{\rho_{Gr}} \quad (3.17)$$

$$\varphi_{Elib}(t) = \chi_{Elib}(t) \cdot \frac{\rho_{tot}}{\rho_{eau}} \quad (3.18)$$

À partir de ces équations, nous sommes en mesure de déterminer la fraction volumique de la phase gazeuse :

$$\varphi_g(t) = 1 - [\varphi_C(t) + \varphi_{Elib}(t) + \varphi_{P.c.h.}(t) + \varphi_{Gr}] \quad (3.19)$$

À ce stade du modèle, nous remarquons qu'il y a 4 paramètres matériau à identifier : α_∞ , $(E/C)_{stoechio}$, k_{wg} et $\rho_{P.Hyd.}$. Outre la possibilité de les déterminer expérimentalement, il existe pour la plupart d'entre eux des formulations empiriques qui prennent en compte la nature et la composition du mortier (respectivement du béton). Ainsi, en ce qui concerne le degré total d'hydratation à l'infini et en conditions réelles, Mills [130] donne la formule suivante :

$$\alpha_\infty = \frac{1,031 \cdot \frac{E_0}{C_0}}{0,194 + \frac{E_0}{C_0}} \quad (3.20)$$

Le rapport eau/ciment stoechiométrique devrait être quant à lui intimement lié à la composition du clinker de base et la nature des produits formés. En reprenant l'équation d'hydratation du C_3S , nous pouvons écrire :



Sachant que les masses molaires de C_3S et de l'eau sont respectivement égales à 228 *g/mol* et 18 *g/mol*, le rapport $(E/C)_{stoechio}$ s'écrit alors :

$$(E/C)_{stoechio} = \frac{18 \cdot (3 - x + y)}{228} \quad (3.22)$$

En se référant au paragraphe 1.2.1, les rapports $x=C/S$ et $y=C/H$ peuvent varier respectivement dans les intervalles $[0, 7..1, 7]$ et $[1, 4..4]$ selon la nature des $C-S-H$ formés. Le rapport stoechiométrique est alors compris entre 0,189 et 0,442.

Notons que ce calcul doit se répéter pour tous les constituants de ciment et être pondéré par les fractions massiques de ces dernières afin d'obtenir la valeur globale du rapport. Une façon de déterminer ce rapport stoechiométrique est de se baser sur des essais expérimentaux de perte au feu par exemple. Néanmoins, ce paramètre peut être approché par l'expression empirique suivante :

$$(E/C)_{stoechio} = 0,187 \cdot x_{C_3S} + 0,158 \cdot x_{C_2S} + 0,665 \cdot x_{C_3A} + 0,213 \cdot x_{C_4AF} \quad (3.23)$$

où x_i représente la teneur du constituant i du ciment donné dans le tableau F.2. Cette expression a été calée par Brouwers [129] sur la base de résultats expérimentaux et du modèle théorique de Brownyard et Powers [102].

En nous appuyons sur ce même modèle empirique de Brouwers, nous pouvons calculer le paramètre d'eau adsorbée dans la porosité des hydrates k_{wg} par l'expression suivante :

$$k_{wg} = 4 \cdot (E/C)_{stoechio} \cdot (0,230 \cdot x_{C_3S} + 0,320 \cdot x_{C_2S} + 0,317 \cdot x_{C_3A} + 0,368 \cdot x_{C_4AF}) \quad (3.24)$$

Cette expression donne des valeurs qui sont comparables à ceux obtenus par identification sur les courbes d'isothermes de désorption de Mjörnell [131].

En ce qui concerne la densité des produits d'hydratation, celle-ci peut être écrite d'une façon explicite comme la somme des densités pondérées de ces différents produits :

$$\rho_{P.Hyd.} = \sum_{i=1}^4 \rho_i \varphi_i \quad (3.25)$$

avec i : l' $i^{\text{ème}}$ produit d'hydratation. Cette formule est assez générale dans la mesure où elle prend en compte la variation de la densité de chaque produit en fonction de son constituant d'origine et des conditions de formation (d'après Brunauer et al. [132]). Une synthèse bibliographique exhaustive sur les densités des produits d'hydratation a été réalisée par Barcelo [69].

Dans le même travail cité ci-haut, Brouwers [129] donne aussi l'expression empirique de la masse volumique de la pâte de ciment hydratée saturée :

$$\rho_{p.c.h.}(sat) = \frac{1 + (E/C_{stoechio} + k_{wg})}{\nu_c + (E/C_{stoechio} \cdot \nu_n + k_{wg} \cdot \nu_g)} \quad (3.26)$$

avec ν_c , ν_n et ν_g respectivement les volumes spécifiques du ciment ($\nu_c = 1/\rho_c$), de l'eau liée chimiquement ($\nu_n = 0,72 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$) et de l'eau adsorbée ($\nu_g = 0,9 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$).

3.2.4 Prise en compte du séchage

Étant donnée la forte dépendance du processus d'hydratation à la teneur en eau présente dans le matériau, il est légitime d'imaginer les effets d'une déficience (alternativement une source) d'eau sur le développement de ce dernier. Sachant par exemple que le béton n'est jamais complètement hydraté au moment du décoffrage, nous pouvons nous attendre à une *compétition interne* entre la perte d'eau par séchage et sa consommation lors de la formation de nouveaux hydrates. Un gradient hydrique se met alors en place au sein même du matériau par différence de concentrations selon la (les) direction(s) de dessiccation. Ce gradient doit être alors pris en considération dans la détermination du degré d'avancement et des proportions des produits d'hydratation qui en résultent. Nous noterons que de tels gradients vont aussi agir sur la structure même du matériau en modifiant la nature et la composition de la porosité (Khelidj et al. [133]).

Les paragraphes suivants montrent les effets de la dessiccation sur ces composantes ainsi que la manière de les prendre en compte dans notre modélisation.

3.2.4.1 Porosité dans le matériau

Nous avons vu dans la section précédente les fractions volumiques des différents constituants du matériau en cours de formation et sous condition endogène. À la fin, nous sommes arrivés à déterminer la fraction volumique de la phase gazeuse en fonction des autres fractions. Il est maintenant intéressant de relier cette fraction calculée à la porosité totale du matériau.

Pour cela, nous allons étudier de plus près la constitution de cette porosité, mais sous condition de dessiccation. L'intérêt est de pouvoir se situer à une échelle générale afin de faire apparaître plusieurs phases à la fois. Ainsi, à un instant donné de l'hydratation, nous pouvons représenter schématiquement et d'une manière simplifiée les phases du matériau de la façon suivante :

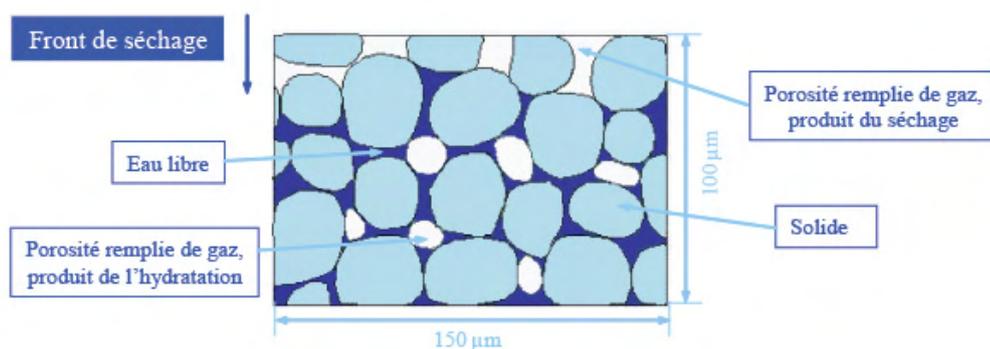


Figure 3.3 – Représentation schématique des phases du matériau à un instant donné d'hydratation

Nous pouvons alors distinguer trois sortes de porosité selon les phases qui les remplissent et l'état dans lequel elles sont :

- *Porosité remplie d'eau* : elle correspond aux pores qui sont remplis par l'eau libre liquide. Cette porosité constitue, en partie, la porosité initiale.
- *Porosité d'hydratation* : ce n'est autre que la porosité créée à l'issue de l'hydratation. En effet, l'eau libre des pores qui est consommée dans les réactions d'hydratation laisse place progressivement à des vides à l'intérieur de ces pores. Ces vides sont d'un autre côté remplis, en partie, par les produits d'hydratation externes qui germent et se développent à l'intérieur. Nous pouvons ainsi attribuer l'origine de ces pores à la composante chimique. Ceci a pour conséquence la co-existence de l'eau sous deux phases liquide et vapeur, ce qui entraîne l'apparition d'interfaces entre elles, connues sous le nom de *ménisques*. Nous verrons plus tard que ces ménisques sont, en partie, à l'origine des contraintes et des déformations de retrait dans le matériau.
- *Porosité de séchage* : Ce sont les vides créés par le départ d'eau par dessiccation. Ces pores ne contiennent généralement que de l'air dans toute leur totalité à l'exception d'un film d'eau adsorbée physiquement (ou physisorption) sur la surface de solide. Le départ de cette couche nécessite l'application de conditions sévères de séchage. D'après Hagymassy et al. [85], l'épaisseur de la couche adsorbée varie d'1 couche mono-moléculaire d'eau ($\sim 2,76 \text{ \AA}$) à 20% de H.R. jusqu'à 2 couches mono-moléculaires fortement fixées et associant 3 autres couches orientées pour une H.R. de 100%. Ces pores peuvent être ainsi associés à une origine physique par départ d'eau.

La prise en compte de ces différents types de pores à différentes échelles permet d'écrire la porosité totale sous la forme suivante :

$$\phi(\xi(t)) = \varphi_{E_{lib}}(\xi(t)) + \varphi_{g_{hyd.}}(\xi(t)) + \varphi_{g_{dess.}}(\xi(t)) \quad (3.27)$$

3.2.4.2 Problème diffusif

L'étude de la porosité du matériau a révélé l'existence de plusieurs phases de l'eau. Ceci conduit logiquement à tenir compte de ces phases dans le problème diffusif. Rappelons qu'à cause de la dessiccation, un déséquilibre hydrique se produit à l'intérieur du matériau. Nous assistons alors à un *mouvement différentiel* de l'eau des régions saturées vers les régions à faible humidité relative.

Un des facteurs clés intervenant dans le processus de dessiccation est la perméabilité du matériau. Étant donné que nous assistons à un raffinement de la porosité au fur et à mesure que les grains de ciment s'hydratent, nous pouvons nous attendre à un comportement décroissant de la perméabilité au cours du temps.

L'objectif sera alors de décrire le mouvement différentiel d'eau en terme de variables d'état tenant compte de la géométrie particulière du matériau et de ses principales caractéristiques physiques.

3.2.4.2.1 Modèle de transfert

En se référant aux travaux de Baroughel-Bouny [18], le départ de l'eau de l'échantillon par dessiccation est régi par un double processus diffusionnel mettant en jeu les transferts de l'eau sous ses phases liquide et vapeur. Ces transferts sont essentiellement contrôlés par l'humidité relative interne. Il est ainsi possible de distinguer trois régimes de diffusion selon le niveau de l'H.R. :

- $H.R. \geq 80\%$: C'est surtout l'eau sous forme liquide qui définit la diffusion. Il s'agit cependant de l'eau qui est présente dans les pores capillaires *connectés*. Une fois cette eau arrivée à la surface d'échange avec le milieu extérieur, il y a évaporation (processus non isotherme).
- $80\% > H.R. \geq 30\%$: Dans cette plage intermédiaire, nous avons coexistence de la phase liquide et vapeur d'eau. La première occupe la porosité des produits d'hydratation et une partie des pores capillaires. La seconde phase est quant à elle présente dans le reste des pores capillaires. Nous avons alors création de ménisques d'interfaces qui engendrent de fortes pressions capillaires. À cause de la présence simultanée de ces deux phases, le transfert de l'eau liquide est limité à de faibles distances voire même réduit au mouvement de la couche adsorbée. La majorité du transport est alors effectué sous forme gazeuse dont les cinétiques sont assez lentes. Nous assistons également à des phénomènes de condensation-évaporation au niveau des extrémités des pores ce qui a pour conséquence l'accélération du processus de diffusion (Xi et al. [17]).
- $30\% > H.R.$: Arrivé à ce niveau de H.R, l'eau restante dans le matériau est exclusivement présente sous forme vapeur. Nous assistons aussi à un départ de la couche adsorbée vers l'extérieur.

La figure 3.4 montre une schématisation graphique de l'influence de l'H.R. sur la diffusion moléculaire, d'après Xi et al. [17]. Nous verrons dans le paragraphe suivant une description plus détaillée de la porosité du matériau en nous basant sur une classification par taille.

Vu la compétition entre les deux processus diffusionnels exposés ci-dessus, certains chercheurs, dont nous citerons notamment Baroughel-Bouny et al. [134], Witasse [135], Mainguy [136] et Benboudjema [74], ont essayé de séparer le problème en deux composantes (voir plus) relative chacune à un mode de diffusion. L'équation de diffusion est alors écrite séparément pour l'eau liquide et la vapeur d'eau et la diffusivité totale du matériau correspond à la somme des diffusivités des phases. Ces équations sont obtenues par application des lois de Darcy (eau liquide et air sec) et de Fick (vapeur d'eau) et en écrivant le bilan local de conservation.

Cette approche, malgré le fait qu'elle tienne compte de la totalité des processus de diffusion, présente le désavantage de mettre en jeu plusieurs coefficients de diffusion et de perméabilité qui ne sont pas forcément faciles à identifier (Gerard [137], Granger [94]). D'un autre côté, l'application de ces équations à un matériau avec une microstructure complexe et irrégulière telle que celle des matériaux cimentaires nécessite de prendre en compte plusieurs directions principales d'écoulement avec des

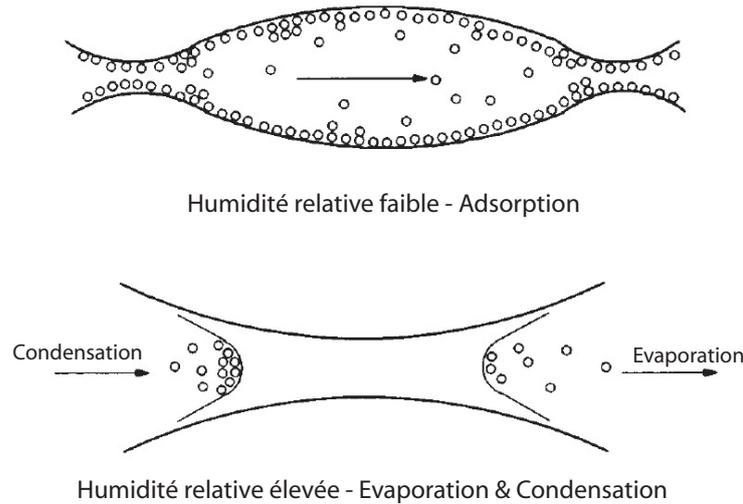


Figure 3.4 – Influence de l'H.R. sur la diffusion moléculaire, d'après Xi et al. [17]

changements fréquents de géométries et de dimensions traversées. Certaines hypothèses simplificatrices viennent résoudre quelques-uns de ces problèmes en considérant par exemple l'espace poreux comme un enchaînement de tubes capillaires rectilignes de rayons égaux aux rayons des pores. Mais le traitement numérique de cette approche reste assez complexe et long surtout s'il faut tenir compte des couplages entre les différents modes de diffusion. Ajoutées à cela, d'autres phénomènes peuvent interférer ou affecter la diffusion classique tels que par exemple le transport de la phase gazeuse par *effusion* ou écoulement de *Knudsen*⁴, la *thermomigration*⁵ (voir Bastian et al. [138], Moyne [139]), la *tortuosité*⁶, la *connectivité*⁷ ou encore la *constrictivité*⁸ (voir Mauran et al. [140] Oh. et al. [141]).

Signalons finalement que dans ce type d'approche, la détermination des coefficients de diffusion se fait généralement à partir des courbes d'isothermes de sorption en reliant ces paramètres de transfert au degré de saturation (Baroghel-bouny [18], Perrin et al. [142]).

Pour toutes ces considérations, nous avons préféré adopter au départ un modèle de diffusion semi-empirique simplifié. Ce genre de modèle a l'intérêt de tenir compte de

⁴Le libre parcours moyen (distance moyenne parcourue entre deux collisions intermoléculaires consécutives) des molécules du gaz devenu grand par rapport au diamètre d'entrée du gaz (en occurrence le diamètre des pores), ce sont les chocs entre les molécules et les parois qui gouvernent la cinétique de diffusion.

⁵Diffusion de l'eau liquide sous l'effet d'un gradient de température.

⁶La trajectoire des molécules en mouvement est rarement rectiligne ce qui induit une longueur effective de déplacement plus grande que la distance réelle à parcourir.

⁷Paramètre topologique qui caractérise le degré de connexion du réseau poreux.

⁸Caractérise la variation des rayons des pores connectés, plus précisément la diminution du rayon d'entrée (ou étranglement). Ce phénomène est aussi appelé *effet bouteille d'encre*.

tous les modes et phénomènes de diffusion exposés précédemment, mais en se situant à une échelle globale du matériau. Ceci conduit naturellement à n'avoir que très peu de paramètres à identifier, ce qui allège le modèle global et confère plus de précisions aux résultats obtenus (en considérant une identification précise). Nous avons gardé toutefois la possibilité de le changer ou de le remplacer aisément dans la structure finale du modèle numérique.

Ainsi, en écrivant la loi de conservation de la masse appliquée à l'eau totale dans matériau, nous obtenons une équation dont la forme correspond à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial E_{lib}}{\partial t} = \nabla [D_{eq}(E_{lib}) \cdot \nabla E_{lib}] \quad (3.28)$$

E_{lib} : correspond à la teneur en eau libre de se mouvoir par unité de volume du matériau. Il s'agit dans ce cas de l'eau présente dans les capillaires sous ses deux formes liquide et gazeuse et de l'eau adsorbée sur la surface de ces pores ($E_{lib} = E_{cap} + E_{ads-p}$).

D_{eq} : représente le coefficient de diffusion de l'eau qui dépend directement de la teneur en eau libre E_{lib} [$m^2 \cdot s^{-1}$]. Il prend en compte les mouvements de l'eau à la fois sous sa forme liquide et vapeur d'où l'indice d'équivalence. Il est à noter que tous les paramètres affectant la microstructure (rapport E/C, type du ciment Ct, temps de cure...) ont un effet significatif sur ce coefficient.

En ce qui concerne l'évolution du coefficient de diffusivité au cours du processus, plusieurs expressions, pour la plupart empiriques ou semi-empiriques, ont été établies. Ces expressions relient ce coefficient à :

- L'humidité relative : Bazant et al. [143], Xi et al. [17] et Hedenblad [144].
- La teneur en eau : Mensi et al. [145] et Alvaredo et al. [146].
- La porosité capillaire : Garboczi et al. [147] et Oh et al. [141].

Parmi toutes ces expressions, nous avons choisi celle établie par Xi et al [17]. Leur modèle *intrinsèque* permet en effet de tenir en compte d'une manière phénoménologique des remarques précédentes en plus de fournir une relation explicite avec un nombre restreint de paramètres (voir équation 3.29).

$$D_{eq}(h) = \alpha_h(E/C) + \beta_h(E/C) \cdot \left[1 - 2^{-10} \left[\gamma_h(E/C) \cdot (h-1) \right] \right] \quad (3.29)$$

h : représente l'humidité relative du matériau à un degré d'avancement ξ donné.

α_h , β_h et γ_h : sont les paramètres du modèle. Ces coefficients sont à calibrer à partir des essais expérimentaux, mais il en existe des formules empiriques en fonction du rapport E/C du matériau (Xi et al. [17]). Le tracé multi-axes du coefficient de diffusion en fonction de H.R. et de ces paramètres permet cependant de définir le rôle de chacun d'entre eux.

α_h : représente la limite inférieure de la diffusivité à faible humidité.

β_h : représente l'incrément de diffusion à partir des faibles valeurs de l'humidité jusqu'à saturation.

γ_h : représente le seuil d'humidité à partir duquel la diffusivité croît.

En ce qui concerne maintenant les conditions aux limites, nous allons supposer que l'échange hydrique entre le matériau et l'air ambiant au niveau des surfaces de contact est purement de type *convectif*. Nous pouvons alors écrire cet échange sous la forme suivante (Torrenti et al. [148]) :

$$\vec{q} \cdot \vec{n} = H(E_{lib}) \cdot (E_{lib} - E_a) \quad (3.30)$$

q : représente le flux d'eau [$l \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]

n : est un vecteur unitaire normal à la surface d'échange.

H : est le coefficient d'échange par convection qui n'est autre que la vitesse de départ de l'eau vers l'extérieur [$m \cdot s^{-1}$].

E_{lib} : est la teneur en eau du matériau au droit de la surface d'échange.

E_a : est la teneur en eau équivalente de l'air ambiant au droit de la surface d'échange.

Le coefficient d'échange est déterminé à travers l'expression donnée par Torrenti et al. [148] :

$$H(E_{lib}) = \beta \cdot ((2 \cdot E_0 - E_a) - E_{lib}) \quad (3.31)$$

avec β : est un paramètre matériau constant ($\beta = 5 \cdot 10^{-10} m^4 \cdot s^{-1} \cdot l^{-1}$).

E_0 : n'est autre que la teneur en eau initiale.

Cette expression a le mérite de tenir du caractère non-linéaire du transfert convectif en incluant très peu de paramètres.

3.2.4.3 Interactions avec l'hydratation

Le modèle diffusif tel qu'il a été défini dans le paragraphe précédent ne prend pas en compte l'influence du changement de la microstructure du matériau sur les cinétiques de transfert. Étant donné que l'évolution de la microstructure est intimement liée à l'évolution de la porosité du matériau qui elle-même est régie par le processus d'hydratation, nous avons là un moyen de tenir compte de ces interactions (Khelidj et al. [149]). Ceci se

répercute alors sur une partie des expressions établies précédemment en introduisant des termes de couplage entre les sous-modèles de diffusion/séchage et d'hydratation.

La première étape consiste à modifier l'équation 3.8 afin de tenir compte de l'effet du départ d'eau vers l'extérieur par dessiccation sur la quantité d'eau libre de s'hydrater :

$$\dot{\xi} = \tilde{A}(\xi) \cdot \left(\frac{E_{lib}(\xi)}{E_0} \right)^N \cdot \exp\left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.32)$$

avec E_{lib} : correspond à la teneur en eau libre actuelle dans le matériau.

E_0 : est la teneur en eau initiale.

N : facteur d'hygro-activation par analogie à la thermo-activation. Il correspond à l'ordre de la réaction d'hydratation.

Le second terme représente le rapport entre la teneur d'eau actuelle et la teneur en eau initiale. Une fois la dessiccation activée, la teneur d'eau actuelle diminue ce qui rend l'eau nécessaire pour l'hydratation de moins en moins disponible. Nous pouvons alors assimiler ce rapport à une *affinité hydrique normalisée* par analogie à l'affinité chimique d'hydratation. L'équation précédente peut s'écrire alors sous la forme condensée suivante :

$$\dot{\xi} = \tilde{A}(\xi) \cdot \tilde{A}(E_{lib}) \cdot \beta(T) \quad (3.33)$$

Une prise en compte plus directe de l'influence de la dessiccation sur les réactifs et les produits de l'hydratation est l'ajout d'un terme *puits* en eau au niveau du bilan massique (et le bilan volumique par conséquent). En nous référant ainsi à l'équation 3.15 dans le paragraphe 3.2.3.1, nous noterons l'existence du terme $\chi_{E_{sec}}$ qui correspond à la fraction volumique d'eau partie par séchage. Ce même terme nous permet par ailleurs de déterminer la fraction volumique gazeuse créée par le seul phénomène de dessiccation. Fraction que nous retrouvons dans le calcul de la porosité totale du matériau dans le paragraphe 3.2.4.1 au niveau de l'expression 3.27.

En ce qui concerne maintenant l'effet de l'hydratation sur les cinétiques de dessiccation, nous allons introduire un premier terme de couplage au niveau de l'équation 3.28. Ce terme traduira l'effet de la consommation d'eau par les réactions chimiques d'hydratation sur les processus de diffusion et de séchage. Étant donné que l'eau consommée par les réactions est soit liée chimiquement soit adsorbée, nous avons donc, après un pas d'hydratation, une diminution de la quantité d'eau libre susceptible de diffuser et de s'évaporer. Ceci se traduit alors par un terme *puits* en eau faisant intervenir le degré d'avancement de l'hydratation. Par analogie, ce phénomène porte le nom de *séchage chimique ou séchage interne* en référence à l'origine chimique de l'épuisement. Nous obtenons alors une nouvelle équation de diffusion de l'eau libre dans le matériau :

$$\frac{\partial E_{lib}}{\partial t} = \nabla \left[D_{eq}(E_{lib}) \cdot \nabla E_{lib} \right] - \frac{\partial E_{puits}}{\partial t} \quad (3.34)$$

avec E_{puits} : Terme puits en eau qui traduit la quantité d'eau consommée dans l'hydratation. Ce terme regroupe à la fois la quantité d'eau liée chimiquement et celle adsorbée physiquement dans la porosité des hydrates.

$$\frac{\partial E_{puits}}{\partial t} = \left((E/C)_{stoechio} + k_{wg} \right) \cdot \alpha_{\infty} \cdot C_0 \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (3.35)$$

Nous attirons l'attention ici sur une hypothèse importante concernant l'eau adsorbée. En effet, tel que nous avons pu le voir dans le paragraphe 3.2.4.2.1, cette eau devient mobile dans l'intervalle [80..30%] de l'humidité relative avec un départ complet pour des humidités moindres. Nous avons émis ici l'hypothèse que ce mode de transport ne concernait que l'eau adsorbée dans les pores capillaires, et n'affectait en aucun moyen celle adsorbée dans la porosité des hydrates. Nous justifions ce choix en nous référant à l'étude des différentes classes de pores et aux forces motrices de retrait associées qui a été faite dans la section 1.3.3).

Nous arrivons finalement au dernier terme d'interaction entre la dessiccation et l'hydratation défini à travers le coefficient de diffusivité hydrique. Dans l'équation 3.29, ce coefficient est défini en fonction de l'humidité relative h elle-même dépendante du degré d'avancement ξ . Afin de tenir compte de l'effet du changement de la porosité du milieu sur les cinétiques de transport, nous allons apporter un terme additionnel dans l'expression du coefficient. Ce terme représente le rétrécissement de l'espace poreux par la formation des nouveaux produits d'hydratation et correspond au rapport de la porosité actuelle $\phi(\xi)$ sur la porosité finale ϕ_{∞} :

$$D_{eff}(h, \phi(\xi)) = D_{eq}(h) \cdot \frac{\phi(\xi)}{\phi_{\infty}} \quad (3.36)$$

Le nouveau coefficient obtenu représente ainsi une description *effective* du processus de transport dans le matériau. Mais cette description reste incomplète dans la mesure où le changement de la tortuosité de l'espace poreux avec l'hydratation n'est pas pris en compte, à cause de la complexité du problème et du manque de données sur le sujet principalement.

Rappelons que la porosité qui se crée à la suite de l'exposition du matériau au séchage est la conséquence directe du gradient hydrique qui se met en place entre l'échantillon et le milieu extérieur. Ce gradient traduit l'existence du phénomène de diffusion de l'eau de l'intérieur vers l'extérieur, d'où une perte en masse. Le moyen le plus simple de suivre donc l'influence du séchage est de mesurer l'évolution au cours du temps de la *perte en masse* en tenant compte d'une éventuelle micro-fissuration. Le matériau sera soumis à des conditions aux limites extérieures contrôlées à la fois en terme d'humidité relative et de température. Cette perte en masse nous permettra alors par une analyse inverse de retrouver le coefficient effectif de diffusivité de l'eau dans le matériau.

Toutefois, en absence de données expérimentales sur la perte en masse, nous pouvons toujours nous baser sur les expressions de calage empiriques suivantes déterminées à partir des résultats expérimentaux de Molina [150]. Ces expressions nous servent au calcul du coefficient de diffusivité selon le modèle de Xi et al. [17] décrit dans la relation 3.29 :

$$\begin{aligned}\alpha_h &= 2,3 \text{e-}13 \cdot \exp(5,8662 \cdot E/C) \\ \beta_h &= 7 \text{e-}12 \cdot \exp(3,89 \cdot E/C) \\ \gamma_h &= 1,914 \text{e-}11 \cdot \exp(6,217 \cdot E/C)\end{aligned}\tag{3.37}$$

Le tracé de ces paramètres en fonction du rapport E/C est présenté dans l'annexe E.

Le suivi du couplage entre le séchage et l'hydratation pourra se faire quant à lui au moyen d'une analyse thermique différentielle 'ATD' sur différents points d'une même section d'un échantillon au cours de dessiccation. En comparant les résultats obtenus sur cet échantillon avec un autre protégé de la dessiccation, nous serons en mesure de déterminer l'influence du séchage sur l'hydratation par différence de degré d'hydratation. Cette étude nous permettra alors d'identifier le dernier paramètre matériau du modèle de diffusion/dessiccation qui est le facteur d'hygro-activation introduit au niveau de l'équation 3.32. En première approximation, nous allons prendre ce paramètre égal à $N = 1$.

3.3 Conclusion générale

Nous avons défini dans ce chapitre les bases du sous-modèle consacré à l'évolution des cinétiques d'hydratation et de leur couplage avec la dessiccation. En partant de l'analyse des modèles macroscopiques d'hydratation existants, et en nous basant sur les bilans massique et volumique du processus d'hydratation, nous sommes parvenus à définir l'évolution des réactifs et des produits d'hydratation du matériau au cours de sa maturation. Ce sous-modèle repose sur quatre paramètres matériau qui peuvent être facilement déterminés à partir de données expérimentales ou à travers des formulations empiriques existantes.

Cette étude nous a permis ensuite de déduire l'évolution de la porosité totale qui sera un élément déterminant dans la modélisation du retrait endogène et de dessiccation présentée dans le chapitre suivant. Cette porosité a été séparée en trois composantes : la première relative au processus d'hydratation, la seconde à celui de la dessiccation et la troisième au couplage entre les deux. Chaque composante a été par la suite reliée à l'état hydrique du matériau en nous basant sur une représentation schématique des phases du matériau à un instant donné. Ceci nous a conduits finalement à introduire un modèle simplifié de transfert de l'eau dans le matériau en tenant compte des interactions entre les cinétiques d'hydratation et ceux de diffusion et de séchage. L'effet de la dessiccation a ainsi été pris en compte au niveau de l'eau libre de s'hydrater en définissant une affinité hydrique normalisée. D'autre part, le départ de l'eau par séchage introduisait un terme puits en eau que nous avons utilisé pour définir un nouveau sous-modèle diffusif (voir l'organigramme récapitulatif de ce sous-modèle chimio-hydrique, figure 3.5).

Nous présenterons dans le prochain chapitre le sous-modèle hydro-mécanique qui nous permettra de calculer les déformations et contraintes de retrait et nous ferons la liaison avec le sous-modèle chemo-hydrique défini ici.

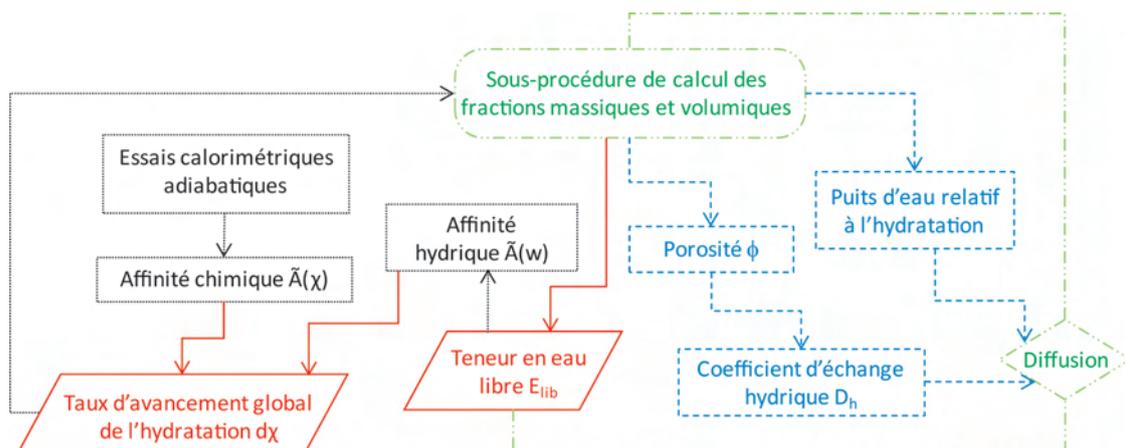


Figure 3.5 – Organigramme récapitulatif du sous-modèle chimio-hydrique

Chapitre 4

MODÉLISATION DU RETRAIT ENDOGENÈ ET DE SÉCHAGE

Sommaire

4.1	Introduction	92
4.2	Modélisation des déformations et contraintes de retrait	92
4.2.1	Détermination des déformations et contraintes de retrait	92
4.2.2	Conclusion	98
4.3	Modélisation de la distribution de la taille des pores	98
4.3.1	Évolution de la porosité au cours de l'hydratation : Modèle phénoménologique	99
4.3.1.1	Modèle constitutif	99
4.3.1.2	Isothermes de désorption	104
4.4	Conclusion générale	105

4.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'état de l'eau présente dans le matériau cimentaire au fur et à mesure que les processus d'hydratation et éventuellement de séchage prennent lieu. Il s'en est découlé que l'eau était présente sous différentes formes (liquide, vapeur), à différents endroits (porosité capillaire, porosité fine des produits d'hydratation) et sous différents états (libre, adsorbée, liée chimiquement). En plus de cette eau, nous pouvons trouver dans une représentation schématique de la microstructure du matériau hydraté de l'air et du solide représentant les grains inertes et non-réagi ainsi que les produits d'hydratation (silicates et aluminates hydratés, portlandite...). La présence de toutes ces phases à différents états sera le point de départ d'une étude microscopique selon laquelle nous établirons le bilan des forces dans la représentation schématique du milieu. Ceci nous conduira alors à déterminer les déformations et les contraintes responsables du retrait du matériau.

En seconde partie, nous essayerons de passer de l'échelle locale de la représentation microstructurale aux déformations totales dans le matériau en nous intéressant à la distribution de la taille des pores. Nous nous baserons pour cela sur l'étude de l'évolution de cette distribution au cours de l'hydratation et de la dessiccation menée dans la section 1.3.3 du chapitre §I. Les fondements d'un modèle phénoménologique basé sur cette évolution de la D.T.P. seront par ailleurs détaillés.

4.2 Modélisation des déformations et contraintes de retrait

La présence simultanée des trois phases solide, liquide et gaz à l'échelle d'une représentation schématique de la microstructure de la pâte de ciment suggère l'existence d'un équilibre local des forces à ce niveau. Ces forces peuvent être de diverses natures selon l'échelle d'observation et la phase en question telles que nous les avons détaillées dans la section 1.3.3. Dans ce qui suit, nous présentons l'approche choisie pour la détermination des déformations et des contraintes de retrait.

4.2.1 Détermination des déformations et contraintes de retrait

À partir des observations faites dans la section 1.3.3 sur les différentes forces motrices du retrait dans le matériau, et en se basant sur les équations de référence présentées dans l'annexe D, nous sommes maintenant en mesure d'interpréter et de mettre en équation les retraits endogène et de dessiccation. Pour cela, nous allons nous fonder sur la mécanique des milieux poreux non saturés (Coussy [151], Schrefler et al. [152]).

En considérant que la pression du gaz dans les capillaires est égale à la pression atmosphérique et qu'à part les trois types de forces décrits précédemment, aucune autre force (gravitationnelle, électrique ou ionique...) n'intervient sur les phases en question, nous pouvons écrire la pression capillaire dans la représentation microstructurale en nous basant sur l'équation de Kelvin-Laplace (voir figure 4.1 et annexe D) :

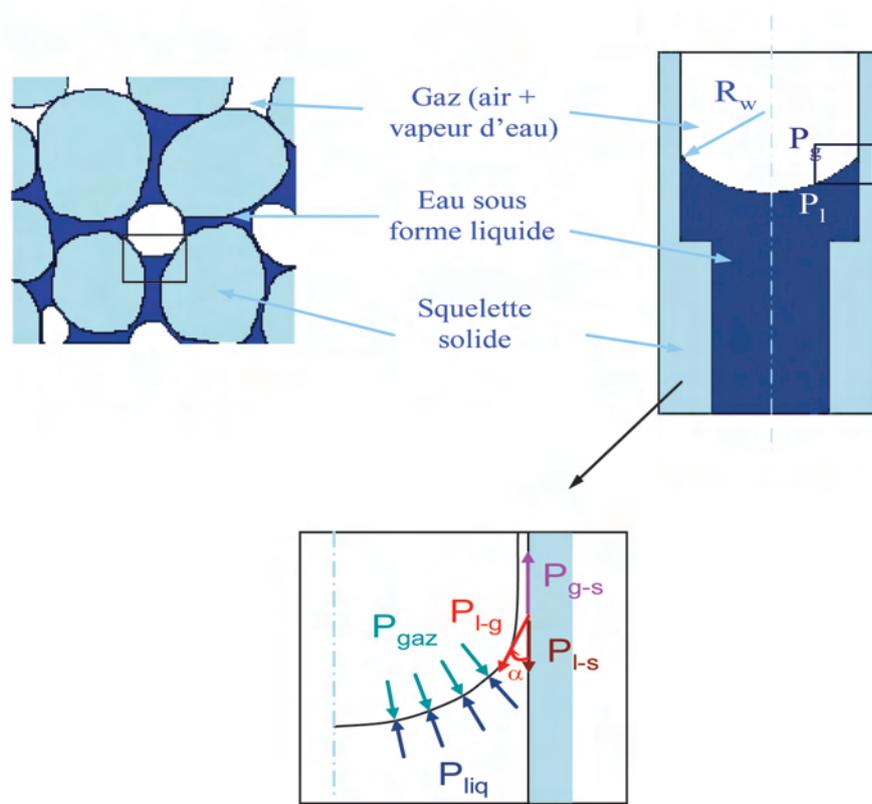


Figure 4.1 – Forces capillaires et tensions superficielles dans une représentation microstructurale de la pâte de ciment

$$P_{cap} = P_{gaz} - P_{liq} = P_v - P_l = \frac{2 \cdot \sigma}{Rc} \quad (4.1)$$

avec P_l correspondant à la pression dans le liquide et P_v celle dans la phase gazeuse (vapeur d'eau+air). Dans notre configuration, la tension superficielle mise en jeu est celle entre le liquide et la phase gazeuse, ce qui correspond à $\sigma = \sigma_{v,l}$.

D'un autre côté, nous pouvons écrire le rayon de courbure Rc en fonction du rayon du pore contenant de l'eau (par opposition au pore vide) rp_E et l'angle de contact α (en supposant naturellement que les pores sont cylindriques) :

$$Rc = \frac{rp}{\cos \alpha} \quad (4.2)$$

l'équation précédente devient :

$$P_{cap} = P_v - P_l = \frac{2 \cdot \sigma_{v,l} \cdot \cos \alpha}{rp} \quad (4.3)$$

Si en plus, nous considérons que l'eau est parfaitement mouillante $\cos \alpha = 1$, et

sachant que la tension superficielle est positive dans le cas de l'eau avec les produits d'hydratation, nous avons dans ce cas $P_l < P_v$ ce qui correspond bien à une *dépression* du liquide.

Sachant maintenant qu'au fur et à mesure que les processus d'hydratation et de séchage ont lieu, le volume du liquide dans le pore diminue progressivement pour laisser place à la phase gazeuse. Dans ce cas, l'équation précédente peut être écrite d'une manière plus générale en tenant compte du caractère *évolutif* de la porosité du milieu :

$$P_{cap}(\xi) = P_v - P_l = \frac{2 \cdot \sigma_{v,l}}{rp(\xi)} \quad (4.4)$$

Notons que la tension superficielle entre l'eau et la phase gazeuse est généralement fonction de la température moyenne à cette échelle. Vu le faible changement de cette variable dans la gamme de température rencontrée pendant l'hydratation, nous supposons une tension superficielle de l'eau constante et égale à $\sigma_{v,l} = 0,073 \text{ N.m}^{-1}$ (voir Acker et al. [82]). Il faudra cependant savoir que quelques adjuvants tels que les agents réducteurs de retrait (S.R.A en appellation anglophone) sont susceptibles de changer la valeur de cette variable, ce qui explique en partie leur effet positif sur le retrait (voir Bentz et al. [153] [119]).

D'un autre côté, en considérant l'eau contenue dans les pores comme liquide incompressible, nous pouvons appliquer la loi de Kelvin au système précédent. Ceci permet d'avoir la pression capillaire directement en fonction de l'humidité relative locale :

$$P_{cap} = P_v - P_l = -\frac{R \cdot T \cdot \rho_l}{M_l} \cdot \ln(h) \quad (4.5)$$

avec R : Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

T : Température de l'échantillon, exprimée en Kelvin.

ρ_l : Masse volumique de l'eau capillaire $\rho_l = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.

M_l : Masse molaire de l'eau $M_l = 18.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

h : Humidité relative locale dans le pore.

Soit, en tenant compte de l'évolution de ces propriétés avec le degré d'avancement :

$$P_{cap}(\xi) = -\frac{R \cdot T \cdot \rho_l}{M_l} \cdot \ln(h(\xi)) \quad (4.6)$$

À noter que la variation de la température de l'échantillon en fonction de l'hydratation ne sera pas prise en compte à cet endroit de la modélisation. Nous supposons dans ce cas que la température est constante et qu'elle est égale à la température ambiante.

Il en découle alors que la connaissance de la pression capillaire à un instant donnée de l'hydratation permet de déterminer, d'une manière explicite, l'humidité relative locale dans le matériau :

$$h(\xi) = \exp\left(-\frac{M_l}{R \cdot T \cdot \rho_l} \cdot P_{cap}(\xi)\right) \quad (4.7)$$

Reste maintenant à déterminer la pression réelle exercée sur le solide formant les parois des pores. Nous attirons l'attention ici sur le solide en question qui représente à la fois les produits d'hydratation et le ciment anhydre. À cette fin, nous allons utiliser la notion de *pression effective et pression totale* telle qu'elle a été définie et employée dans la mécanique des milieux continus (voir Coussy [151] et Schrefler et al. [152]). Nous désignons dans la suite par VER un volume du matériau qui contient à la fois les phases solide, liquide (l'eau) et gazeuse (vapeur d'eau+air). Toutes les équations établies pour ce VER correspondront à des équations moyennes à l'échelle macroscopique. Cette interprétation n'est cependant pas aussi simple, étant donné qu'il existe deux approches possibles pour définir la pression effective. Ces deux approches sont respectivement défendues par les deux chercheurs que nous avons cités ci-dessus. La majeure différence entre-elles réside dans le caractère continu (pour la définition donnée par Schrefler et al.) ou différentiel (utilisé par Coussy) de la pression. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec la seconde interprétation puisqu'elle fonctionne correctement avec la théorie de Biot [154] (voir Benboudjema [74]).

En désignant par $\boldsymbol{\sigma}$ la contrainte apparente (ou totale) appliquée à l'ensemble, et $\boldsymbol{\sigma}'$ la contrainte effective appliquée seulement au squelette solide, P_{sol} la pression appliquée par les fluides environnants au solide, l'approche de Coussy permet d'écrire :

$$d\boldsymbol{\sigma}' = d\boldsymbol{\sigma} + dP_{sol} \cdot \mathbf{I} \quad (4.8)$$

Pour la détermination de la pression P_{sol} , nous nous basons sur les travaux de Baroghel-Bouny et al. [134] qui met en relation la pression capillaire avec la pression sur le solide à travers le degré de saturation de la phase liquide S_l . Ceci nous permet d'écrire la relation suivante :

$$dP_{sol} = S_l \cdot dP_{cap} \quad (4.9)$$

P_{cap} : N'est autre que la pression capillaire, donnée notamment par l'équation 4.4.

S_l : Degré de saturation de la phase liquide. Il est égal au rapport du volume de pore occupé par l'eau sur le volume total disponible des pores.

$$S_l = \frac{\varphi_{E_{lib}}(\xi) + \varphi_{E_{ads-g}}(\xi)}{\varphi_{E_{lib}}(\xi) + \varphi_g(\xi) + \varphi_{E_{ads-g}}(\xi)} \quad (4.10)$$

et donc :

$$dP_{sol}(\xi) = S_l(\xi) \cdot dP_{cap}(\xi) \quad (4.11)$$

Le schéma 4.2 représente l'état d'un VER du matériau à deux échéances différentes de l'hydratation $\xi_1 < \xi_2$. En agrandissant la zone de contact entre l'eau et le solide

(figure 4.3), nous distinguons les zones d'application de la pression capillaire et de celle appliquée au solide.

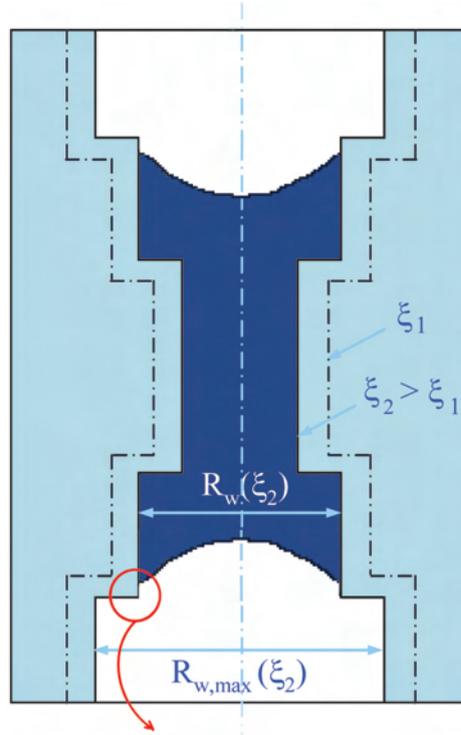


Figure 4.2 – Représentation schématique du VER avec la pression capillaire et celle appliquée au solide en fonction du degré d'avancement de l'hydratation

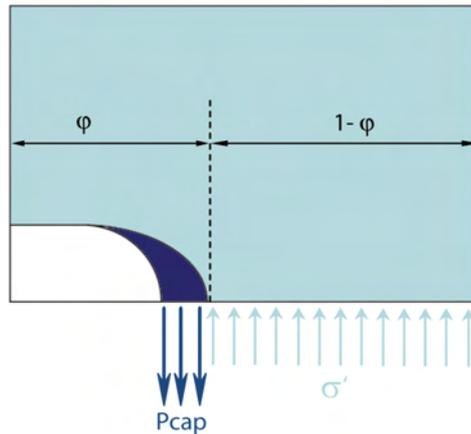


Figure 4.3 – Représentation schématique des pressions agissantes sur l'eau et sur le solide dans un pore donné

Nous arrivons finalement à la dernière étape qui consiste à déterminer les déformations de retrait en fonction des pressions calculées précédemment. Pour cela, nous allons nous baser sur l'équation 4.8 qui donne la contrainte effective sur le solide en

fonction de la pression sur le solide. En supposant qu'à l'échelle du VER (c.-à-d. à l'échelle macroscopique) nous avons un comportement élastique du matériau, et que la contrainte apparente est nulle (matériau qui n'est pas encore mis sous charge au jeune âge), nous pouvons alors écrire :

$$d\boldsymbol{\sigma}' = S_l \cdot dP_{cap} \cdot \mathbf{I} \quad (4.12)$$

Or la contrainte effective n'est autre que le produit des déformations totales *volu-*
miques et du module de compressibilité du *solide* K_s :

$$d\boldsymbol{\varepsilon}(\xi) = \frac{d\boldsymbol{\sigma}'}{K_s(\xi)} \quad (4.13)$$

Le comportement élastique du matériau pourrait être dans un deuxième temps remplacé assez facilement par un comportement plus réaliste de type visco-élasto-fragile ou visco-élasto-endommageable. La différence résidera simplement au niveau du module de compressibilité K_s du squelette solide qui prendra une expression différente selon la loi choisie. De même, l'endommagement hydrique traduisant l'effet de la fissuration de séchage sur le comportement mécanique du matériau peut être incorporé d'une manière assez simple à ce niveau-ci, comme il a été explicité par Burlion et al. [98] et Chen [155].

En remplaçant alors dans l'équation précédente la contrainte effective par son équivalent de l'équation 4.12, nous obtenons :

$$d\boldsymbol{\varepsilon}(\xi) = \frac{S_l(\xi) \cdot dP_{cap}(\xi)}{K_s(\xi)} \cdot \mathbf{I} \quad (4.14)$$

Et en substituant la pression capillaire à son équivalence de l'équation 4.4, nous obtenons au final :

$$d\boldsymbol{\varepsilon}(\xi) = \frac{S_l(\xi)}{K_s(\xi)} \cdot d\left(\frac{2 \cdot \sigma_{vl}(\xi)}{r_p(\xi)}\right) \cdot \mathbf{I} \quad (4.15)$$

avec S_l fournie par l'équation 4.10. En considérant une configuration en parallèle entre le solide et le matériau total dans la figure 4.3, nous pouvons estimer le module de compressibilité global K du matériau par :

$$K_s \cdot (1 - \varphi) = K \quad (4.16)$$

D'autre part, nous avons :

$$d\boldsymbol{\varepsilon}_{lineaires}(\xi) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}(\xi)}{3} \quad (4.17)$$

Et l'hypothèse du comportement mécanique élastique émise précédemment permet d'écrire le module de compressibilité global en fonction du module d'élasticité E et du coefficient de Poisson ν du matériau :

$$K(\xi) = \frac{E(\xi)}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \nu)} \quad (4.18)$$

D'où finalement :

$$d\varepsilon_{lin}(\xi) = \frac{(1 - \varphi) \cdot (1 - 2 \cdot \nu) \cdot S_l(\xi)}{E(\xi)} \cdot d\left(\frac{2 \cdot \sigma_{vl}(\xi)}{r_p(\xi)}\right) \cdot \mathbf{I} \quad (4.19)$$

Le coefficient de Poisson est considéré ici constant malgré le fait que dans le très jeune âge (les 48 premières heures), ce coefficient évolue de manière significative de $\sim 0,5$ (qui correspond à la valeur dans le fluide) à $\sim 0,2$ (qui est la valeur caractéristique dans les matériaux cimentaires) (voir les travaux de Boumiz et al. sur la détermination de l'évolution des propriétés mécaniques par ultrason [156]).

En ce qui concerne l'évolution du module d'élasticité E en fonction de l'hydratation, De Schutter en 1999 [157] a établi une relation semi-empirique entre ce module et le degré d'hydratation en faisant intervenir le seuil de percolation mécanique. Connaissant la proportionnalité entre le degré d'hydratation et le degré d'avancement, cette relation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{E(\xi)}{E_\infty(\xi = 1)} = \left(\frac{\xi - \xi_0}{1 - \xi_0}\right)^b \quad (4.20)$$

- où E_∞ : Représente le module d'élasticité pour une hydratation complète.
- ξ_0 : Le seuil de percolation mécanique, exprimé en degré d'avancement. Il représente l'instant d'hydratation à partir duquel un squelette solide capable se déformer se crée dans le matériau.
- b : Paramètre qui dépend de la nature du ciment utilisé.

4.2.2 Conclusion

En nous basant sur l'étude des forces motrices du retrait du matériau faite dans la section 1.3.3, trois types de forces ont été identifiés et des lois théoriques et/ou phénoménologiques ont été établies. À partir de là, nous étions en mesure de calculer les principales pressions à l'échelle d'une représentation microstructurale du matériau et notamment celles transmises au squelette solide. Finalement, les contraintes et les déformations de retrait ont été déterminées sur la base de ces pressions. À ce stade de construction, et en se référant à l'équation 4.15, il nous reste cependant une variable à déterminer avant d'être en mesure de calculer les déformations de retrait. Il s'agit du rayon de pore actuel $r_p(\xi)$. Cette variable sera traitée dans le paragraphe suivant où nous nous baserons sur le réseau poreux du matériau pour établir un modèle d'évolution de la D.T.P. en fonction de l'hydratation.

4.3 Modélisation de la distribution de la taille des pores

Nous avons vu dans le paragraphe précédent le rôle primordial que joue la porosité du matériau dans la création des forces et tensions responsables du retrait. Cette

porosité intervient essentiellement à travers le rayon des pores qui détermine la nature et l'amplitude de la force mise en jeu (capillaire, tension superficielle, pression de disjonction...). Elle intervient aussi dans la détermination de la saturation du milieu et par conséquent sur la quantité d'eau susceptible de diffuser et/ou de transmettre les contraintes de retrait. Il se trouve cependant que cette porosité (fractions et rayons) n'est pas fixe, mais évolue de manière significative avec l'avancement de l'hydratation.

4.3.1 Évolution de la porosité au cours de l'hydratation : Modèle phénoménologique

Nous avons établi dans la section 1.2.3.2 les relations entre les forces responsables du retrait au jeune âge et les différentes classes de pores rencontrées dans la matrice cimentaire. Ceci nous a permis d'identifier clairement la part de porosité *active* responsable des déformations de retrait. Il se trouve cependant que la porosité en question (micro et méso-porosité) est fortement dépendante de l'hydratation. Ainsi, au fur et à mesure que les réactions d'hydratation prennent lieu, cette porosité devient de plus en plus déconnectée (ou connectée par la porosité fine des *C-S-H*) et les pores initialement remplis d'eau se raffinent sous l'action de la précipitation/croissance des produits d'hydratation. La distribution de taille des pores qui en résulte est alors différente selon qu'on se situe en cœur ou en surface (Khelidj et al. [149]).

Dans le cas où il y a échange hydrique avec l'extérieur, la porosité est aussi affectée, mais d'une façon implicite dans la mesure où la dessiccation conditionne l'hydratation et affecte les proportions des phases dans la porosité.

Dans ce qui suit, nous allons décrire l'évolution de cette porosité active à travers un modèle phénoménologique basé sur les résultats de l'injection mercure.

4.3.1.1 Modèle constitutif

Parmi les forces responsables du retrait, nous n'allons retenir que les *forces superficielles et les tensions capillaires*. Ce choix est justifié par le fait que la pression de disjonction, malgré les fortes contraintes qu'elle peut engendrer, reste limitée à la nanoporosité. Dans le cas du retrait endogène, l'humidité relative du matériau reste toujours supérieure à celle nécessaire pour extraire l'eau de cette porosité (voir paragraphe 1.3.3). Il n'y a donc pas ou peu d'effet de la pression capillaire dans cette configuration. En soumettant maintenant le matériau à des conditions sévères de dessiccation (température et/ou humidité relative), l'activation du retrait par pression de disjonction suppose que toute la porosité située en amont de celle intrinsèque aux *C-S-H* a été séchée. Ceci implique des niveaux d'H.R dans le matériau inférieurs à 30% afin d'atteindre la nanoporosité et d'en extraire l'eau zéolitique (section 1.2.3.2). Étant donné la rareté d'une telle condition sur ouvrage réel, nous avons donc décidé d'écarter cette troisième cause de retrait.

La deuxième hypothèse sur laquelle reposera notre modèle concerne le spectre poral à prendre en compte dans le calcul de l'évolution de la D.T.P. Même si les forces de surface et de capillaires agissent à la fois sur la micro- et la méso-porosité, nous

allons réduire cette étendue de façon à ne garder que celle détectée par *l'injection mercure*. Cette étendue est définie, et par la même occasion justifiée, par ses deux valeurs limites R_{min} et R_{max} respectivement les rayons minimal et maximal des pores rencontrés dans la matrice.

Concernant le rayon minimal, le choix est dicté par la frontière "imaginaire" entre le domaine de la nano-porosité et celui de la micro-porosité. Ce rayon peut être considéré comme un paramètre intrinsèque aux $C-S-H$ et par conséquent pris constant indépendamment du matériau $R_{min} = 1,25 \text{ nm}$.

Le rayon maximal est quant à lui plus compliqué à définir dans la mesure où il est fortement dépendant de la nature et de la formulation du matériau cimentaire en question. Ainsi, entre un béton de formulation classique (Béton Ordinaire) et un béton à haute ou très haute performance (B.H.P ou B.T.H.P), le rayon maximal des pores ne serait pas le même. Dans le second type de béton, en faisant intervenir des ajouts minéraux (pozzolaniques et/ou laitiers), des adjuvants réducteurs d'eau et en choisissant des granulats plus fins, nous arrivons à optimiser la compacité du matériau et raffiner de même la macro et méso-porosité de la matrice. Le rayon maximal de la porosité active et connectée reste cependant, et dans les deux extrêmes, détectable par les techniques d'analyse d'images (optique ou microscopique) ainsi que la R.M.N.. Néanmoins, et pour des raisons de simplicité surtout, nous considérerons dans notre approche que le rayon maximal à utiliser est celui fourni par l'injection mercure. On pourra aussi justifier cette décision en se basant sur le calcul des pressions capillaires développé dans le paragraphe 4.2.1. Ainsi, nous avons montré dans l'équation 4.4 que le rayon des pores est inversement proportionnel à la pression capillaire. Il est alors conséquent que cette pression va diminuer progressivement avec l'augmentation du rayon jusqu'à devenir négligeable. Le rayon "critique" à partir duquel ceci arrivera est assimilé au rayon maximal détecté par l'injection mercure.

À partir de toutes ces considérations, il est maintenant possible de construire le modèle d'évolution de la D.T.P. en fonction de l'hydratation. Ce modèle permettra de déterminer le rayon d'un pore à partir du volume cumulé des pores à un instant donné d'hydratation. La figure 4.4 montre un exemple de cette d'évolution pour une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,42$ obtenu par P.I.M. (Baroghel-Bouny [18]).

Ces courbes suivent une forme générale en "S" caractérisée par deux asymptotes horizontales à leurs valeurs limites. Cette forme peut alors être représentée par une fonction mathématique qui permet de décrire l'évolution de la porosité totale P (correspond au % du volume cumulé) en fonction du logarithme du diamètre des pores d . Nous posons f^0 cette fonction à $\xi = 0$ c.-à-d. avant le début de l'hydratation. Dans ce cas, f^0 représente le négatif de l'empilement granulaire du matériau (grains de ciments+granulats) qui est rempli par le volume initial d'eau. En rapportant ce volume d'eau (avec éventuellement le volume d'air entraîné) au volume total du matériau, nous obtenons la valeur de la porosité initiale P^0 .

L'évolution de cette courbe initiale avec l'avancement de l'hydratation est décrite par une nouvelle fonction f qui met en jeu trois paramètres de forme m_0 , m_1 et m_2 eux-mêmes fonction du degré d'avancement. Toutes ces fonctions et paramètres sont représentés dans le schéma explicatif 4.5.

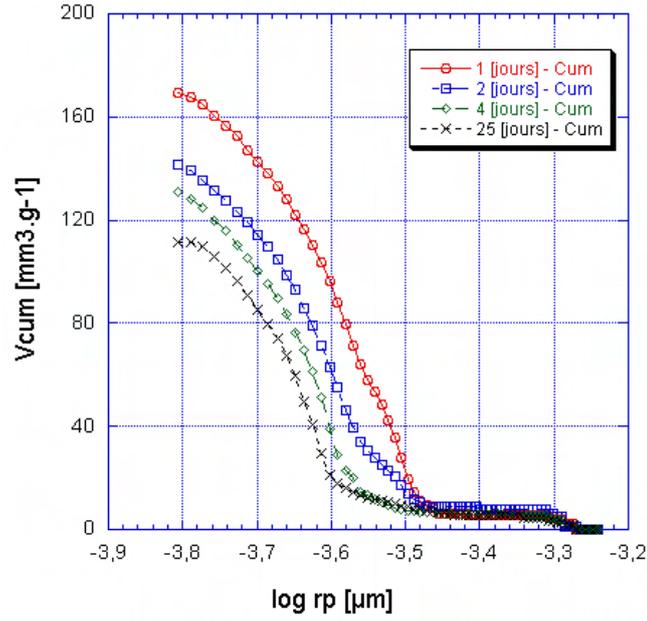


Figure 4.4 – Effet de l’hydratation sur la D.T.P. (en % du volume cumulé) obtenue par P.I.M. sur une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,42$, [18]

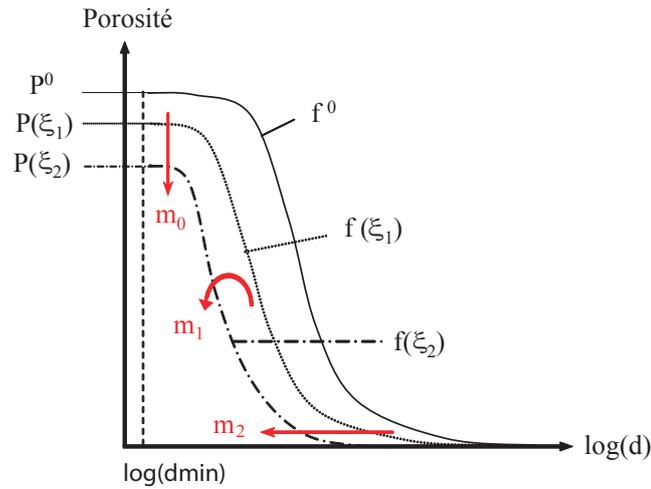


Figure 4.5 – Schéma d’évolution de la D.T.P., des fonctions mathématiques et des paramètres de forme associés

- où P^0 : Porosité (ou volume cumulé des pores) à $\xi = 0$
- P : Porosité (ou volume cumulé des pores) à $\xi \forall$
- d : Diamètre des pores : $d = 2 \cdot r$
- ξ : Degré d’avancement à un instant donné $t \forall$
- f^0 : fonction d’évolution de P^0
- f : fonction d’évolution de P

La fonction f possède deux variables ξ et d et elle est définie par :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(\xi, d) = m_0(\xi) \cdot f^0 \left[m_1(\xi) \cdot \log(d) + m_2(\xi) \right] \\ \lim_{d \rightarrow \infty} f(\xi, d) = 0 \\ \lim_{d \rightarrow d_{min}} f(\xi, d) = P(\xi) \\ \lim_{\xi \rightarrow 0} f(\xi, d) = f^0 \end{array} \right. \quad (4.21)$$

Les paramètres m_0 , m_1 et m_2 de la fonction f représentent respectivement :

m_0 : La diminution de la porosité totale au fur et à mesure que l'hydratation a lieu. Elle peut s'écrire alors sous la forme :

$$0 < m_0(\xi) = \frac{P(\xi)}{P^0} \leq 1 \quad (4.22)$$

m_1 : Le caractère multi-échelle de la porosité dans le sens de coexistence de plusieurs classes de pores dans la matrice. Ces différentes classes ne vont pas se remplir de manière uniforme avec l'avancement de l'hydratation. Ainsi, à taux d'avancement égaux, les pores de petits diamètres (micro-porosité) seront remplis plus rapidement que les grands pores (méso-porosité). Cette différence de vitesse est due à l'espace disponible pour la formation des nouveaux produits. m_1 peut se mettre sous la forme linéaire suivante :

$$m_1(\xi) = m_{11} \cdot \xi + m_{12} \quad (4.23)$$

m_2 : Le remplissage de la porosité par les hydrates et aluminates au cours du processus d'hydratation. Ceci revient à décrire la diminution du rayon des pores avec la formation de ces produits. Par simplification, ce paramètre est considéré comme une variation linéaire de ξ :

$$m_2(\xi) = m_{21} \cdot \xi + m_{22} \quad (4.24)$$

Reste maintenant à identifier la fonction de départ f^0 . Cette fonction doit satisfaire les mêmes conditions aux limites que la fonction principale f , à savoir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{d \rightarrow \infty} f^0(d) = 0 \\ \lim_{d \rightarrow d_{min}} f^0(d) = P^0 \end{array} \right. \quad (4.25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} f(\xi, d) = \frac{P(\xi)}{P^0} \cdot \left[a \cdot \exp \left(b \cdot \exp \left(c \cdot [\{m_{11} \cdot \xi + m_{12}\} \cdot \log(d) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \{m_{21} \cdot \xi + m_{22}\}] \right) \right) \right] \\ m_1(\xi) \text{ et } m_2(\xi) \forall \\ -m_{11} \cdot \log(d_{min}) = m_{21} \quad \xi \forall \\ m_{12} = 1 \text{ et } m_{22} = 0 \end{array} \right. \quad (4.29)$$

Nous obtenons au final les deux expressions de $f^0(d)$ et $f(\xi, d)$ nécessaires au calcul des rayons des pores à chaque instant de l'hydratation en fonction de la porosité totale seulement. Ce modèle ne nécessite que la connaissance de la porosité initiale et du diamètre minimal des pores pour fonctionner, moyennant *trois* paramètres à identifier précédemment a , c et m_{11} . Nous verrons dans le prochain chapitre comment déterminer ces paramètres sur des résultats expérimentaux existants et nous donnerons des exemples de simulation numérique de la D.T.P. en fonction de l'hydratation et de l'effet de séchage sur celle-ci.

4.3.1.2 Isothermes de désorption

Lorsque nous soumettons un matériau poreux à des ambiances d'humidité relative variables à une certaine température, sa masse, proportionnelle à sa teneur en eau, varie selon l'humidité. La courbe décrivant la variation de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative s'appelle *isotherme de sorption*. Nous distinguons deux types d'isotherme de sorption selon l'H.R. appliquée. Ainsi, dans le cas d'une H.R. croissante, nous parlons d'isotherme *d'adsorption*. Elle traduit un gain en eau du matériau. Dans le cas contraire, le matériau perd de l'eau vers l'extérieur et nous parlons dans ce cas d'isotherme de *désorption*. À noter que lorsque le matériau est soumis à des cycles de "chargements/déchargements" hygriques, un phénomène d'hystérésis apparaît entre les isothermes d'adsorption et de désorption. Ce phénomène est en majeure partie lié à l'effet "bouteille d'encre" (voir paragraphe C.1) de certains pores qui crée une dissymétrie entre l'entrée et la sortie d'eau (voir Baroghel-bouny [18]).

Il paraît clairement alors que la forme des isothermes de sorption est fortement dépendante de la nature et des tailles des pores rencontrés dans le matériau. Ces isothermes traduisent par ailleurs le mouvement de l'eau *évaporable* dans le matériau.

Dans notre cas, au lieu de nous baser sur ces isothermes d'adsorption/désorption pour déterminer la distribution des tailles de pores comme suggéré par Baroghel-Bouny notamment [159], [134] et repris ultérieurement par plusieurs chercheurs, nous allons être en mesure de tracer ces isothermes directement à partir de notre modèle de D.T.P.. Les résultats de cette simulation seront présentés dans le chapitre suivant. Cette approche inverse renforce par ailleurs l'originalité et l'innovation du modèle construit.

4.4 Conclusion générale

Nous sommes parvenus dans ce chapitre à définir une stratégie de calcul qui nous permettait d'accéder aux déformations et aux contraintes de retrait à partir des équilibres locaux des forces motrices. Ces équilibres mettaient en jeu la transmission des contraintes de retrait de la phase interstitielle au squelette solide en nous basant sur la loi de Biot et sur la notion de contrainte apparente ou totale.

Le passage de l'échelle représentative de la microstructure du matériau à l'échelle macroscopique se fait en s'appuyant sur les courbes de distribution des tailles de pores. Nous avons alors imaginé un modèle phénoménologique d'évolution de cette distribution au cours de l'hydratation en nous basant sur les méthodes expérimentales d'investigation de la porosité et plus particulièrement les données de la porosité à injection mercure malgré ces quelques inconvénients (voir l'organigramme récapitulatif de ce sous-modèle du retrait, figure 4.6).

La résolution du problème établi en fonction des conditions aux limites particulières en terme de rayons et volumes limites nous a permis de réduire le nombre total des paramètres du modèle à seulement trois. Ces paramètres sont identifiés et utilisés dans le prochain chapitre pour la simulation numérique du comportement chimio-hydro-mécanique de formulations 'tests' de pâte de ciment et de béton. Une analyse paramétrique est par ailleurs menée afin de qualifier l'effet des composants entrant dans la formulation des matériaux cimentaires sur l'évolution des déformations de retrait endogène et de dessiccation.

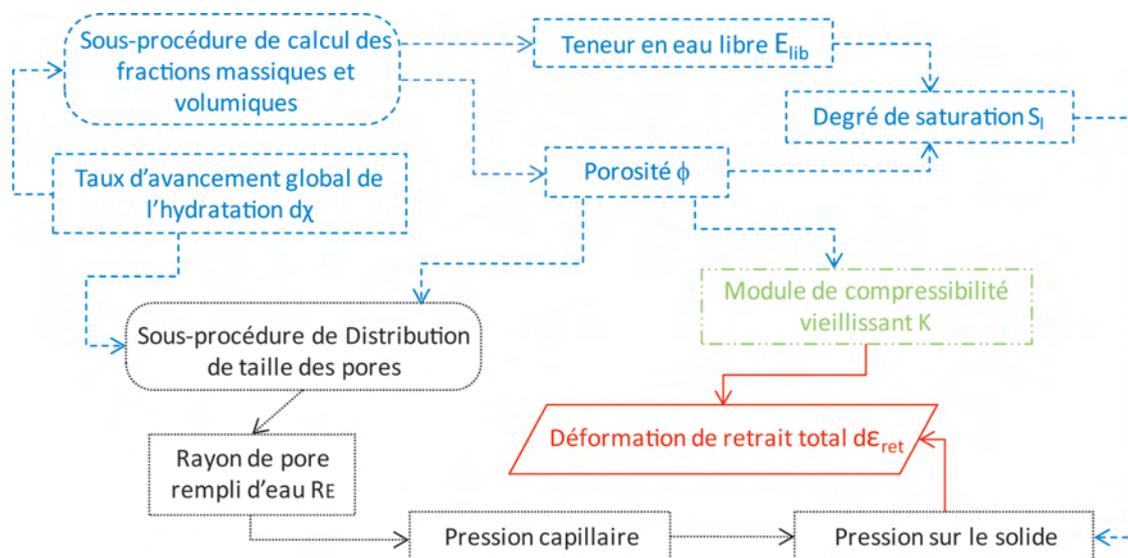


Figure 4.6 – Organigramme récapitulatif du sous-modèle du retrait

Chapitre 5

IDENTIFICATION ET VALIDATION DU MODÈLE SUR QUELQUES EXEMPLES DE FORMULATIONS

Sommaire

5.1	Introduction	108
5.2	Identification des paramètres du modèle	108
5.2.1	Matériaux étudiés	109
5.2.2	Déformations de retrait libre endogène et de séchage	109
5.2.3	Propriétés mécaniques	112
5.2.4	Récapitulatif	112
5.3	Résultats de simulation numérique sur des formulations 'tests'	114
5.3.1	Simulation du comportement chimio-hydro-mécanique d'un béton au jeune âge	114
5.3.1.1	Composantes endogènes	115
5.3.1.2	Composantes de dessiccation	123
5.3.2	Simulation du comportement chimio-hydro-mécanique d'une pâte de ciment au jeune âge	127
5.3.2.1	Composantes endogènes	128
5.3.2.2	Composantes de dessiccation	130
5.3.3	Étude paramétrique des principaux facteurs agissant sur les déformations de retrait	131
5.3.3.1	Effet du rapport Eau/Ciment	131
5.3.3.2	Effet de la texture des $C-S-H$	135
5.3.3.3	Effet des agents réducteurs de la tension superficielle	139
5.3.3.4	Effet d'une cure interne	139
5.3.3.5	Effet de l'air entraîné	141
5.3.3.6	Effet des granulats	143

5.3.3.7	Effet structure	145
5.3.4	Exemples de phénomènes physiques pouvant être pris en compte par le modèle	151
5.3.4.1	Dégazage de l'eau de gâchage	151
5.3.4.2	Isothermes de désorption	154
5.4	Conclusion générale	155

5.1 Introduction

Nous avons établi dans les deux précédents chapitres les fondements et les constituants de notre modèle mésoscopique de structuration et de déformation des matériaux cimentaires au jeune âge. Dans la première partie (chapitre §III), nous nous sommes intéressés à la composante chimique à travers le suivi et la modélisation du processus d'hydratation et de son caractère thermo-hydro-activé. Par la suite, nous avons relié cette première composante au processus diffusif qui a lieu lorsque le matériau est soumis à la dessiccation. La teneur en eau s'est alors imposée comme la principale variable d'état de couplage entre ces deux composantes. Par ailleurs, la détermination des fractions volumiques des réactifs et des produits issus de l'hydratation a permis de quantifier la porosité totale du matériau et d'étudier la nature des phases qui la composent.

Cette porosité était le point d'entrée de la modélisation des déformations et des contraintes de retrait générées dans le matériau présentée dans le chapitre §IV. L'étude des mécanismes et des forces responsables des retraits endogène et de dessiccation a permis de construire la composante mécanique du modèle. Cette composante reste par ailleurs intimement liée à l'état hydrique du matériau et à l'évolution de la microstructure au cours du durcissement. La pertinence de cette partie reposait alors sur une prise en compte réaliste de cette microstructure. Ceci a été accompli en construisant un sous-modèle original basé sur la distribution de la taille des pores et son évolution avec l'hydratation.

Cette étape de construction est alors suivie par une étape non moins importante d'identification et de validation et qui est l'objet de ce dernier chapitre. Nous proposerons dans un premier temps d'identifier les principaux paramètres utilisés dans ce modèle soit par détermination directe sur des résultats expérimentaux existants soit en adoptant des formulations empiriques, semi-empiriques ou théoriques adaptées aux matériaux d'étude et compatibles avec les hypothèses de base.

Ensuite, nous validerons notre approche en confrontant les résultats des simulations numériques avec ceux obtenus expérimentalement sur une pâte de ciment et sur un béton. Les résultats obtenus sont au fur et à mesure analysés et commentés. Nous finirons enfin par reproduire l'effet de quelques paramètres de formulation en jouant sur les paramètres clés du modèle et en les confrontant aux résultats obtenus lors de notre étude expérimentale sur anneau.

5.2 Identification des paramètres du modèle

L'identification des différents paramètres introduits dans le modèle de structuration et déformation au jeune âge nécessite de travailler sur des exemples concrets de matériaux ou à défaut de donner des formules empiriques ou théoriques qui permettent d'adapter ces paramètres à la nature du matériau étudié. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux travaux de thèse de Baroghel-Bouny [18] dans lesquels une vaste campagne expérimentale de caractérisation des propriétés chimiques, physiques et méca-

niques dès le jeune âge et jusqu'à maturation de pâtes de ciment et de bétons est donnée. Nous avons cependant restreint notre identification à deux exemples de formulations qui représentent une pâte de ciment et un béton de composition et aux propriétés 'ordinaires'. Les paragraphes suivants traitent tour à tour des principaux paramètres utilisés et de leur détermination expérimentale.

5.2.1 Matériaux étudiés

Les deux matériaux sélectionnés pour cette étude sont respectivement un béton ordinaire de composition 'classique' (noté par la suite *BO*) et la pâte de ciment correspondante *CO* (de mêmes matériaux et composition que le béton, excepté les granulats). Les deux matériaux sont fabriqués avec le même ciment CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 (CPA 55 HTS en ancienne appellation) à forte teneur en silice, dont l'analyse chimique et la composition potentielle selon la formule de BOGUE sont données dans l'annexe **F**. Le premier présente un rapport $E/C = 0,487$ tandis que le second présente un rapport de $0,348$. Cette différence s'explique par le fait que les deux matériaux présentent des maniabilités équivalentes. Le tableau 5.1 présente la composition massique relative à chacun d'entre eux.

Constituants		Dosage [Kg]	
		Béton	Pâte de ciment
Gravillon calcaire du Boulonnais	12,5/20	777	
Gravillon calcaire du Boulonnais	4/12,5	415	
Sable du Boulonnais	0/5	372	
Sable de Seine	0/4	372	
Ciment CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2		353	1501,7
Eau		172	523,2
Rapport E/C		0,487	0,348
Rapport E/Solide		0,075	0,348
Quantité de liant (E+C)		525	2025

Table 5.1 – Composition massique par mètre cube de béton/pâte de ciment, Baroghel-Bouny [18]

5.2.2 Déformations de retrait libre endogène et de séchage

La mesure du retrait endogène libre peut se faire par mesure LVDT linéique sur des éprouvettes 4x4x16 cm protégées de la dessiccation. Nous pourrions par exemple nous appuyer sur le système de mesures de retrait de déformations endogènes A.D.T.M. ¹ mis au point par Koenders [160] et adapté par Lura [9]. Ainsi, au fur et à mesure que le retrait se met en place, des barres encastrées dans l'échantillon et reliées à des capteurs LVDT permettent de suivre l'évolution des déformations induites. L'échantillon sera mis au point de façon à éliminer tout frottement avec les surfaces du moule. L'ensemble du banc de mesure sera gardé sous conditions environnementales contrôlées.

¹ Acronyme d'Autogenous Deformation Testing Machine

En ce qui concerne le retrait de séchage, et tel que nous l'avons détaillé dans la section 4.2.1, les déformations générées par ce type de retrait (et indirectement le retrait endogène par auto-dessiccation) sont directement liées à la distribution des tailles de pores du matériau. Ainsi, la connaissance du rayon du pore à un point donné et à un instant donné de l'hydratation permet de calculer la pression capillaire effective appliquée au solide et par conséquent les déformations de ce dernier. Pour cela, nous avons besoin de caractériser :

- La distribution des tailles de pores à différentes échéances (par Porosimétrie à Intrusion Mercure par exemple).
- La porosité totale du matériau, qui associée aux données de perte en masse, permet de calculer le degré de saturation total (relation 4.10).
- Le module de rigidité du matériau pour le calcul des déformations proprement dites (relation 4.15).

En plus de la détermination indirecte, des mesures de retrait de séchage semi-empêché sur anneaux peuvent être aussi envisagées. Ces essais permettront de valider le calcul numérique du retrait restreint.

En ce qui concerne la distribution des tailles de pores, le modèle construit dans la section 4.3.1 permet de traduire assez fidèlement le raffinement progressif des pores au fur et à mesure que le processus d'hydratation a lieu. Ce modèle ne demande par ailleurs que trois paramètres pour fonctionner : a , c et m_{11} . Ces derniers sont obtenus pour chaque matériau en faisant une optimisation par la méthode des moindres carrés. Deux exemples de résultats que nous pouvons avoir avec ce modèle sont présentés dans les figures 5.1 et 5.2.

Le premier représente l'approximation de l'évolution au cours du temps de la D.T.P. d'une pâte de ciment de rapport $E/C=0,47$ avec notre modèle constitutif. Les données expérimentales sont obtenues par essais de porosimétrie à injection mercure et font partie d'une large campagne expérimentale effectuée par Feldman sur des pâtes de ciment pour la détermination de la perméabilité [19]. La seconde série de résultats correspond à l'évolution de la D.T.P. au cours du durcissement d'une pâte de ciment de rapport $E/C=0,42$. Ces données sont extraites des travaux de Baroghel-bouny sur la caractérisation des pâtes de ciment et des bétons [18]. Nous notons au passage la bonne concordance du modèle avec les distributions obtenues dans les deux cas surtout dans le domaine de la microporosité. Dans la seconde série, nous avons étendu la porosité totale maximale au rayon de valeur $1,25 \mu m$ qui correspond au diamètre minimal utilisé dans le modèle. Cette valeur a une double signification puisqu'elle correspond à la fois à la limite entre la nanoporosité et la microporosité (voir paragraphe 1.2.3.2.1) et à la valeur critique d'application du modèle de Kelvin-Laplace (Young et al. [89], Bye [161]).

La deuxième donnée d'entrée pour le calcul des déformations au jeune âge est la porosité totale du matériau. Celle-ci peut être obtenue en combinant l'essai de porosité à injection mercure avec celui d'analyse d'image (partie de la mésoporosité et la macroporosité). La valeur finale correspond alors à la somme des deux porosités trouvées.

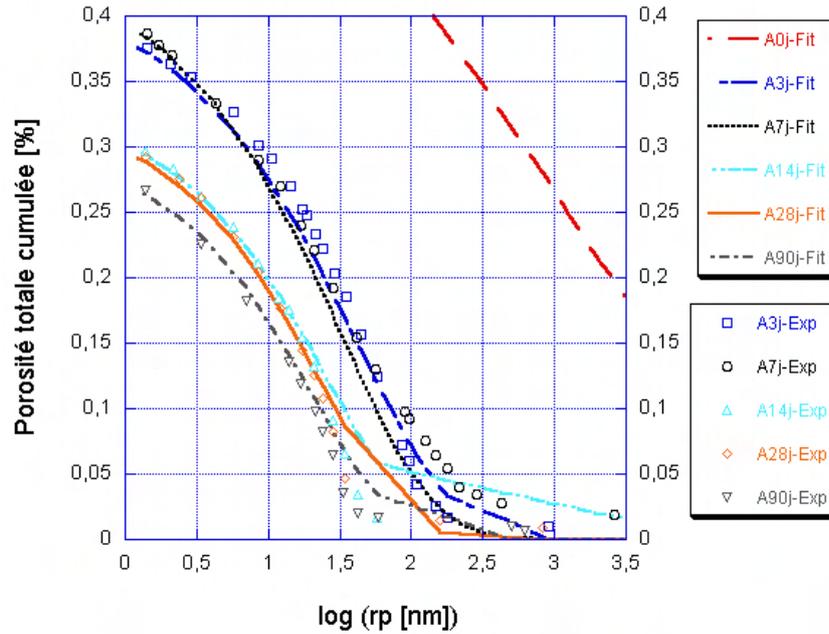


Figure 5.1 – Approximation de l'évolution au cours du temps de la D.T.P. d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,47 avec le modèle constitutif de la D.T.P., données expérimentales obtenues par PIM, Feldman [19]

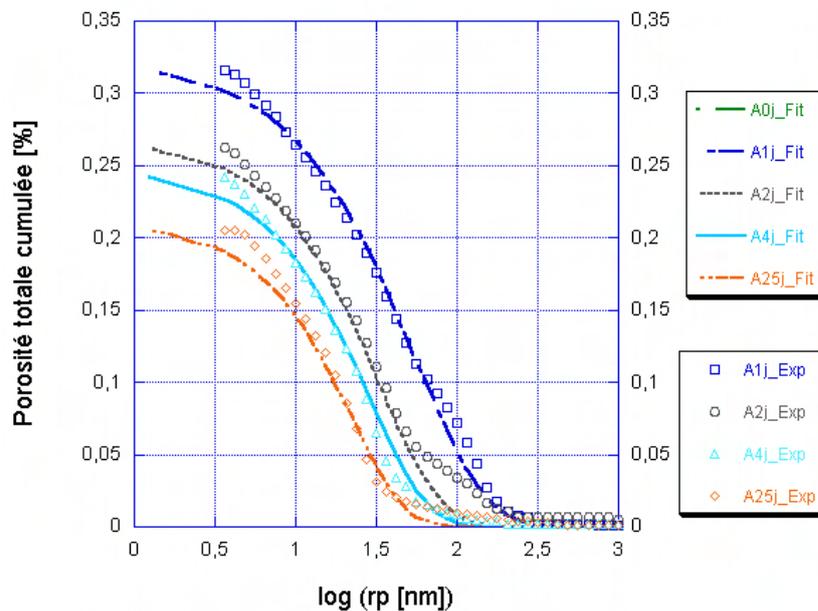


Figure 5.2 – Approximation de l'évolution au cours du temps de la D.T.P. d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,42 avec le modèle constitutif de la D.T.P., données expérimentales obtenues par PIM, Baroghel-Bouny [18]

Cette même variable peut être obtenue numériquement par notre module de calcul des fractions volumiques qui lui est déjà identifié.

5.2.3 Propriétés mécaniques

Finalement, le calcul des déformations de retrait passe par la caractérisation du module de rigidité pour différents âges du matériau. Parmi les moyens de détermination de ce module, nous pouvons utiliser les méthodes dynamiques type mesure par ultrasons. Le même essai permettra par ailleurs d'obtenir le coefficient de Poisson du matériau (Boumiz et al. [156]).

En absence de données expérimentales sur ce module, le Roy propose dans son travail de thèse sur les déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances [162], de calculer son évolution au cours du temps à partir de la connaissance de la résistance mécanique en compression et du rapport E/C (éventuellement avec le rapport S/C). D'autres expressions sont données dans ce même travail pour le calcul du module de rigidité d'une pâte de ciment à partir de celui d'un béton et inversement.

À partir de cette évolution, et en appliquant la relation 4.20, nous sommes en mesure de reproduire numériquement l'évolution du module de rigidité au cours du durcissement du matériau.

5.2.4 Récapitulatif

Finalement, nous avons regroupé tous les paramètres décrits précédemment et entrants dans la modélisation de la structuration et des déformations du matériau cimentaire au jeune âge dans le tableau 5.3. Notons que certaines variables introduites dans ce tableau ne sont pas des paramètres proprement dits, mais plutôt des données utiles pour des validations partielles des différents modules.

5. IDENTIFICATION ET VALIDATION DU MODÈLE SUR QUELQUES EXEMPLES DE FORMULATIONS

	Paramètre	Désignation	Essai usuel	Essais utilisés dans l'identification
hydratation	Air Occlus	A_o	Aéromètre	---
	Energie d'activation	E_a	Essai calorimétrique adiabatique	---
	Température adiabatique (Affinité chimique normalisée)	$T_{ad} (\text{Å})$	Essai calorimétrique adiabatique	---
	Contraction Le Châtelier *	C_c	Essai à l'Erlenmeyer	---
	Degré d'hydratation à l'infini	α_o	Hydratation sous saturation	---
	Quantité d'eau liée chimiquement	(W/C) <i>siochio</i>	Essai de perte au feu	---
	Quantité d'eau dans la porosité d'hydrates	k_{wg}	Essai de perte au feu	---
	Densité de la pâte de ciment hydraté saturée	$\rho_{p.e.h.} (\text{sat})$	Pesée hydrostatique	---
	Coefficient de diffusivité à l'eau	D_w	Perte en masse	---
	Gradient de séchage dans une section – Facteur d'hygro-activation	N	A.T.D.	---
Retrait	Déformations de retrait endogène libre *	$\epsilon_{\text{endo,lb}}$	A.D.T.M.	X
	Porosité maximale initiale	$\phi_{\text{max}0}$	---	---
	Distribution des tailles de pores	R_w	Porosimétrie par Injection Mercure	X
	Porosité totale	ϕ_{max}	P.L.M + A.I.	---
	Humidité relative interne en condition endogène + dessiccation *	$HR_{\text{endo}}, HR_{\text{dess}}$	Station de mesure de H.R.	X
Mécanique	Temps de prise (Seuil de percolation mécanique) **	$t_p (E_0)$	Prise Vicat	X
	Module de Young à l'infini **	E_o	Mesure Ultrasons	---
	Module de rigidité	K	Mesure Ultrasons	---
	Coefficient de poisson	ν	Mesure Ultrasons	---
* Données de validation partielle - ** Donnée alternative		Total Paramètres	$6+2+3+2 = 13$	

Figure 5.3 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle de structuration et de déformations au jeune âge

5.3 Résultats de simulation numérique sur des formulations 'tests'

Une fois que nous avons établi les méthodes expérimentales et/ou les expressions empiriques (éventuellement théoriques) de caractérisation des paramètres du modèle de structuration et de déformations, nous sommes maintenant en mesure d'appliquer ce dernier à des matériaux cimentaires de formulations et constituants différents.

La première étape sera alors de valider toute la démarche précédente sur des matériaux 'tests' dont nous connaissons préalablement les évolutions de leurs microstructures, de leurs humidités relatives et de leurs déformations à la fois en condition endogène et en dessiccation. Les résultats de ces simulations sont présentés dans les sections suivantes pour un béton de formulation ordinaire (B.O.) et pour la pâte de ciment correspondante (C.O.).

5.3.1 Simulation du comportement chimio-hydro-mécanique d'un béton au jeune âge

Les différents paramètres nécessaires à la simulation numérique du comportement chimio-hydro-mécanique du béton ordinaire sont donnés dans le tableau 5.2. Les calculs sont présentés en deux parties selon la condition hydrique extérieure appliquée au matériau. Notons au passage que tous les résultats présentés dans cette section sont issus de calculs numériques par éléments finis au point inférieur gauche d'une *section* (calcul en 2D) d'un quart d'éprouvette prismatique de dimensions 4x4x16 cm (voir schéma 5.4). Le code de calcul utilisé est 'CAST3M' développé au C.E.A. Nous avons aussi choisi de modéliser l'avancement de la réaction d'hydratation à partir du seuil de percolation du matériau d'où la valeur nulle de ξ_0 pour l'évolution du module d'Young.

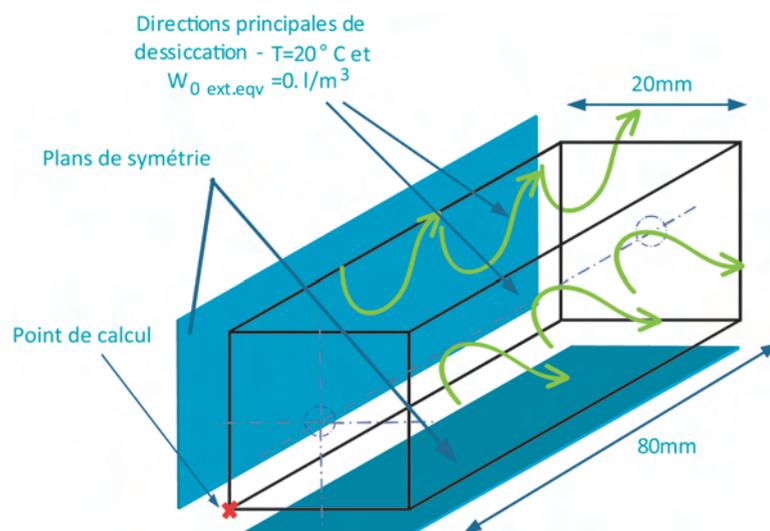


Figure 5.4 – Géométrie et conditions aux limites utilisées pour les simulations numériques sur éprouvette prismatique

Paramètre	Valeur
E/C	0,487
A_0	0 [%]
E_a/R	4000 [K]
α_∞	0,92
$(W/C)_{stoechio}$	0,181
k_{wg}	0,178
$\rho_{p.c.h.}(sat)$	2241 [kg/m^3]
N	1
E_∞	48 [GPa]
ξ_0	0.
$b(E)$	0,29
T_{ini}	20 [°C]
$W_{eq.ext}$	0 [l/m^3]
R_{min}	1,25 [nm]
m_{11}	1
a	0,161
c	1,1

Table 5.2 – Paramètres de simulation numérique du comportement chimio-hydro-mécanique du béton B.O.

5.3.1.1 Composantes endogènes

La présentation des résultats numériques suivra le même cheminement que celui adopté pour la construction de notre modèle. Ainsi, nous nous intéresserons d'abord à la définition de l'hydratation, ensuite à ses couplages avec l'état hydrique diffusif et finalement à ses conséquences sur la structuration physique et mécanique du matériau. Les figures 5.5 et 5.6 montrent l'évolution du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du BO au cours du temps ainsi que les évolutions des produits et réactifs associés à ces réactions. Les quelques points expérimentaux consignés dans la première figure confirment bien l'efficacité de l'approche adoptée (paramètres de modélisation consignés dans le graphique). D'un autre côté, nous devons noter que le second graphique représente l'évolution des fractions volumiques non seulement en endogène, mais aussi en dessiccation, ce qui explique l'activation du départ de l'eau libre et de la création de la porosité liée au séchage. Les deux phénomènes restent cependant indépendants puisque l'activation de la dessiccation n'a eu lieu qu'une fois les cinétiques d'hydratation stabilisées (début du séchage à 210j). Cette mise en parallèle anticipée des résultats en endogène et en dessiccation a cependant l'intérêt de montrer la continuité des fonctions employées.

Signalons au passage que la fraction volumique des granulats n'a pas été tracée sur le graphique à cause de sa constance dans le temps ($f_{gr} = 0,717$).

Nous montrons par la suite dans la figure 5.7 les courbes expérimentale et numérique de distribution des tailles des pores du BO à maturation. Ces courbes correspondent à la microstructure du béton à la fin de l'hydratation et qui sera exposée ultérieurement au séchage. La courbe numérique est obtenue par application du modèle de structuration et de D.T.P. présenté dans le chapitre §IV. Dans le cas

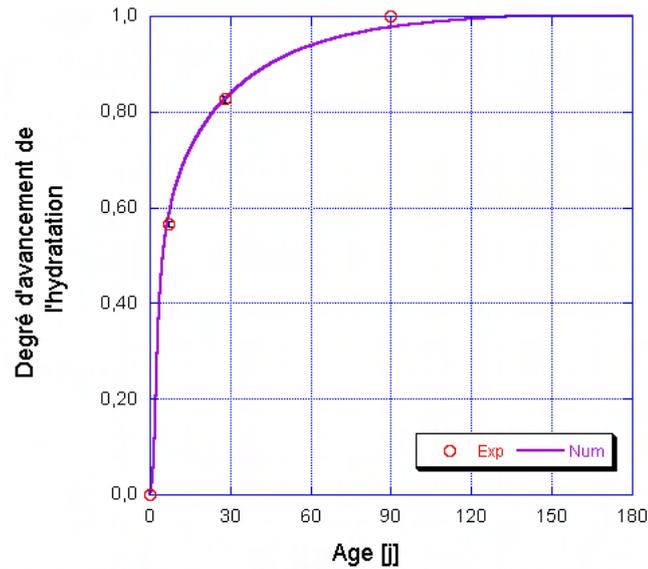


Figure 5.5 – Evolution du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du BO au cours du temps, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]

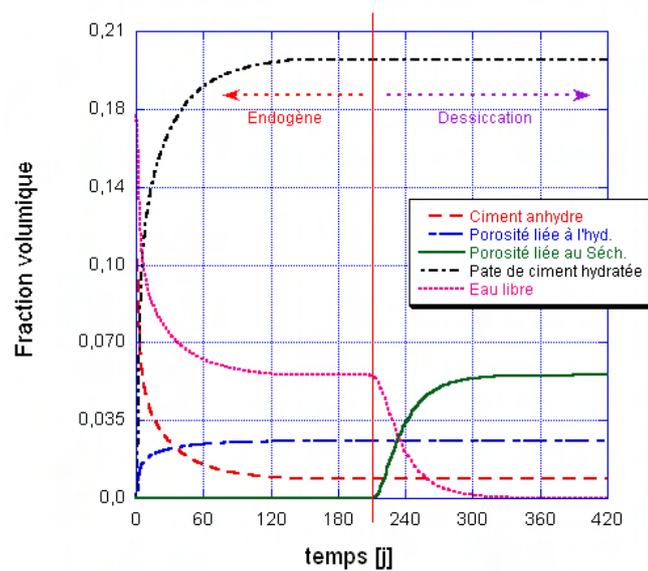


Figure 5.6 – Evolution des fractions volumiques des produits et réactifs des réactions d'hydratation du BO au cours du temps

de notre béton d'étude, la distribution des tailles de pores présente une forme plus complexe qui associe deux sigmoïdes simultanément (courbe expérimentale de la figure 5.7). Cette forme semble être par ailleurs une caractéristique générale des bétons et même des mortiers puisque son origine est commune aux deux types. Ainsi, la première sigmoïde caractérise la distribution des pores dans la pâte de ciment (microporosité), commune aux trois types. La nouvelle partie de la courbe désigne quant à elle les pores

capillaires 'grossiers' ou ce que nous avons appelé la mésoporosité. Nous retiendrons dans cette dernière catégorie une fraction de la porosité liée aux auréoles de transition qui sont engendrées par la présence des granulats.

Étant donnée la grande taille des pores de cette classe, nous avons choisi de ne pas les prendre en compte dans le modèle. Ce choix est justifié par la faible pression capillaire maximale que peut engendrer cette classe de porosité, pression calculée par la loi de Kelvin-Laplace qui est valable dans ce domaine de pores (voir annexe D). D'autre part, nous pouvons émettre un doute quant à la validité des résultats obtenus par la porosimétrie à intrusion mercure pour ce domaine de porosité. Ceci est lié au fait que la mésoporosité en question se trouve dans la limite de détection de la méthode (Diamond [163] [164]). Ajouter à cela l'effet bouteille d'encre qui caractérise cette méthode d'investigation et qui est à l'origine de la sur-estimation systématique des volumes des pores fins et de la sous-estimation de ceux des classes supérieures (voir le paragraphe C.1 pour plus de détails).

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi donc de garder la même approche qu'avec les pâtes de ciment en caractérisant la D.T.P. par une seule sigmoïde qui décrit essentiellement la microporosité. L'échelle de la porosité a été alors modifiée de façon à ne tenir compte que de cette classe de porosité. Pour cela, nous avons adopté un rayon limite virtuel entre ces deux classes égal à $5 \mu m$.

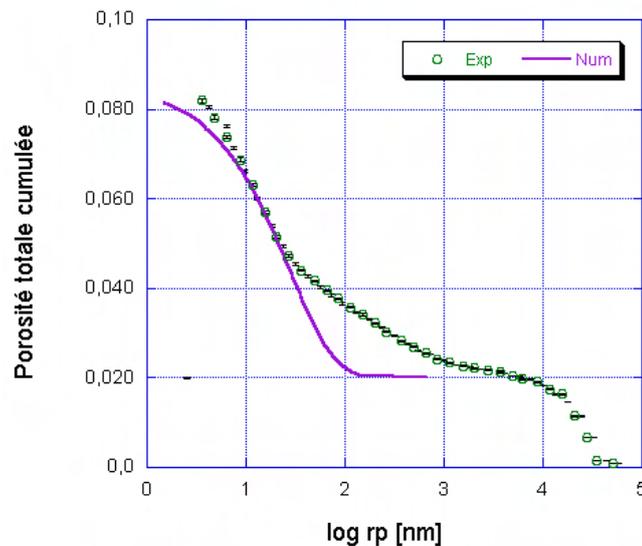


Figure 5.7 – Courbes expérimentale et numérique de distribution des tailles des pores du BO à maturation

Une fois la D.T.P. et son évolution au cours du temps identifiées (voir courbe d'évolution du rayon des pores remplis d'eau au cours de la maturation du BO, fig. 5.8), nous sommes alors en mesure de déterminer l'évolution de la pression capillaire totale en fonction de l'âge du matériau et ce, en nous basant sur l'équation 4.4. Cette évolution est donnée dans la figure 5.9.

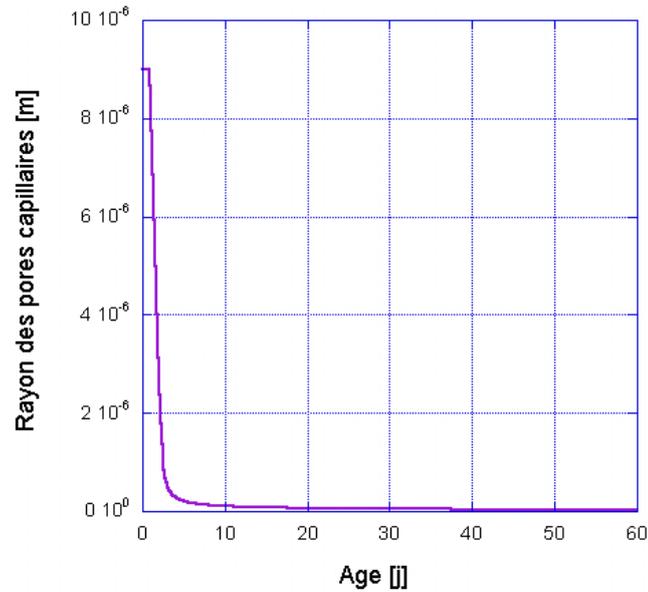


Figure 5.8 – Courbe numérique de l'évolution du rayon des pores remplis d'eau au cours de la maturation du BO

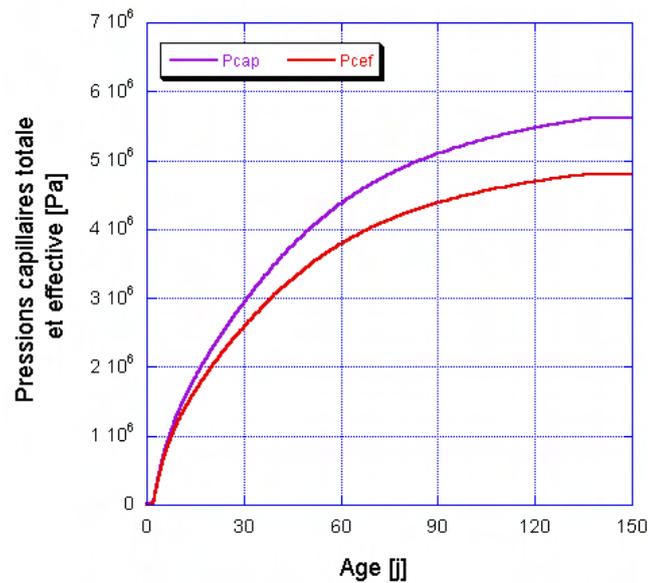


Figure 5.9 – Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective au cours de la maturation et du séchage du BO

En nous basant sur la courbe d'évolution de la pression capillaire totale obtenue et en nous référant à l'équation 4.7, nous pouvons en déduire l'humidité relative qui règne à l'intérieur du béton (fig. 5.10) au cours de la maturation et sous condition endogène. Les résultats de simulation obtenus sont assez proches des valeurs déterminées expérimentalement en tenant compte de l'incertitude de mesure qui est de l'ordre de 1% de

H.R..

Notons par ailleurs qu'à l'âge de 180j, l'H.R. mesurée expérimentalement continue sa diminution au lieu de s'approcher d'une asymptote comme dans le cas de la simulation. Cela peut être attribué à un défaut de la mesure expérimentale qui ne mesure pas directement l'H.R. à l'intérieur du matériau, mais tout près de sa surface, où des conditions particulières peuvent apparaître (se référer aux travaux de Khelidj et al. sur la mesure de l'H.R. par sonde hygrométrique sur éprouvettes prismatiques de mortiers, [133]).

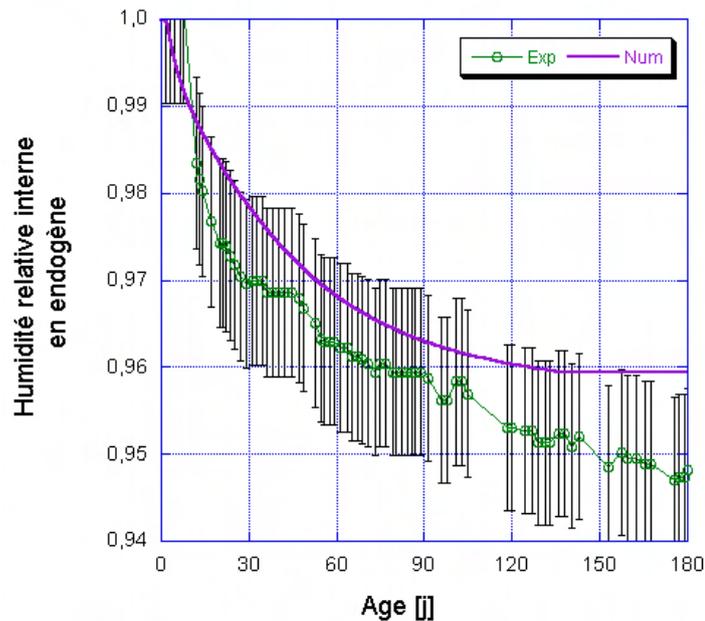


Figure 5.10 – Courbes expérimentale et numérique de l'évolution de l'humidité relative interne du matériau BO au cours de la maturation et sous condition endogène, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]

En ce qui concerne les propriétés mécaniques transmises au squelette solide du matériau, la prise en compte de la relation 4.11 nous permet d'obtenir la pression capillaire effective à partir de l'évolution du degré de saturation total donné dans la figure 5.11 et de celle de la pression capillaire totale présentée précédemment. Le résultat est montré dans la figure 5.9 au même titre que la pression totale pour une meilleure visualisation de l'ensemble.

Finalement, l'association du module d'élasticité du béton avec la pression effective selon les équations 4.14 à 4.18 permet de calculer les déformations du retrait endogène à chaque point de Gauss. Notons que le gain du matériau en rigidité au fur et à mesure que l'hydratation a lieu n'est que partiellement contre-balançé par l'augmentation de la pression appliquée au solide, ce qui explique la diminution de la vitesse de formation des déformations. Ces évolutions sont visibles respectivement dans les figures 5.9, 5.12, 5.13 et 5.14.

L'écart important observé entre les déformations endogènes calculées et celles déter-

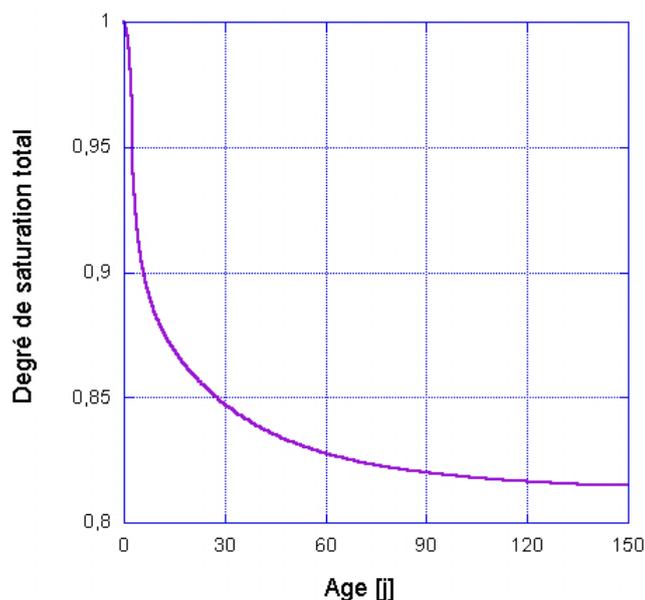


Figure 5.11 – Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total au cours de maturation du BO

minées expérimentalement (de l'ordre de 40 à 50%) est totalement prévisible dans la mesure où nos calculs ne prennent en compte que la composante élastique des déformations. Ainsi, plusieurs auteurs, dont notamment Bazant [165] [116] et De Schutter [166] [157], ont montré expérimentalement que les déformations viscoélastiques étaient très importantes au jeune âge. Ils expliquaient cette présence par la faible résistance en compression du matériau au jeune âge opposée aux contraintes de retrait et au grand pouvoir de relaxation. Plusieurs théories et mécanismes de fluage propre au jeune âge sont présentés et analysés dans les travaux de Neville et al. [167], de Berthollet [168] et de Atrushi [169] en particulier.

D'autre part, nous remarquons que les déformations mesurées continuent d'augmenter alors que le modèle atteint une asymptote horizontale à 180j. Ce phénomène n'est pas sans rappeler la diminution de l'H.R. enregistrée dans la figure 5.10.

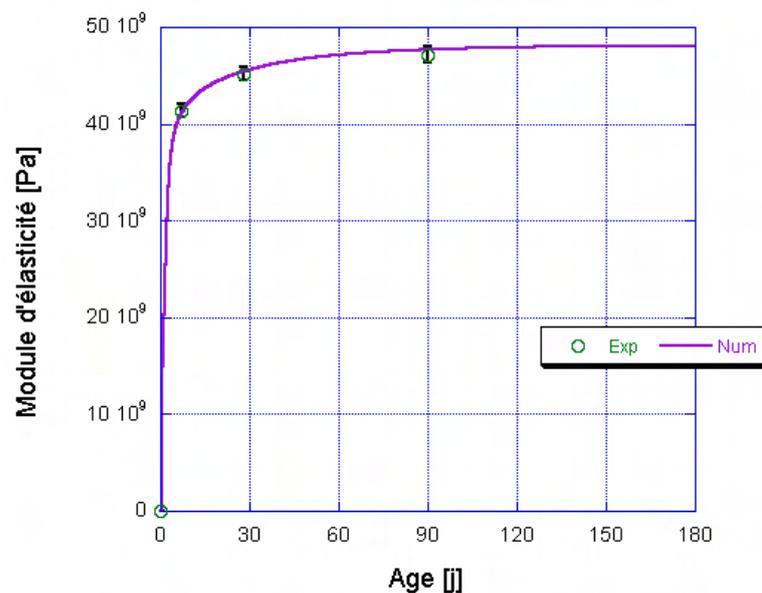


Figure 5.12 – Points expérimentaux et numériques de l'évolution du module d'élasticité du BO au cours du temps, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]

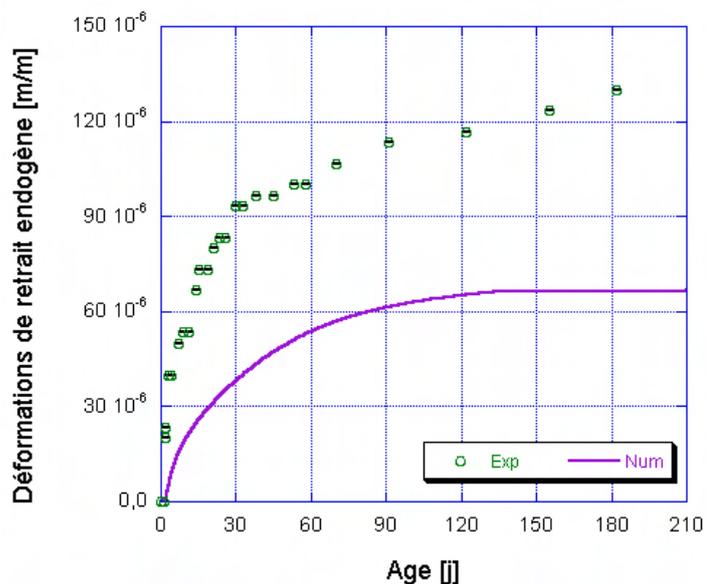


Figure 5.13 – Courbes expérimentale et numériques de l'évolution des déformations de retrait endogène au cours de la maturation du BO

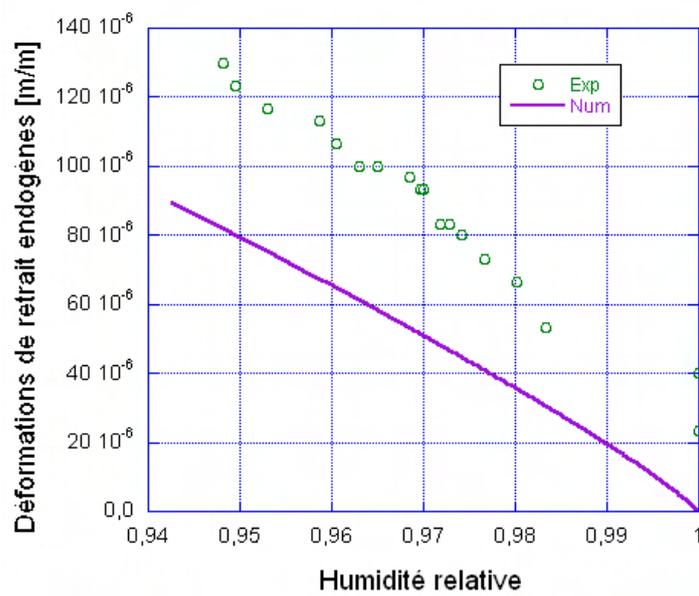


Figure 5.14 – Courbes expérimentale et numérique de l'évolution des déformations endogènes en fonction de l'humidité relative interne du matériau BO, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]

5.3.1.2 Composantes de dessiccation

Nous regroupons dans ce paragraphe les principaux résultats de simulation numérique obtenus en appliquant une dessiccation uniforme (température extérieure de 20°C et Teneur en eau externe égale à $0.1/m^3$) et à cinétique accélérée à l'âge $t = 210j$ ce qui correspond à un béton déjà durci. Cette accélération, qui permet de réduire le temps de calcul est prise en compte en augmentant artificiellement le coefficient de diffusion. La figure 5.15 montre le résultat de simulation numérique de trois formulations se différenciant par des cinétiques de diffusion différentes (formulation de référence 'Ref', la même mais avec un coefficient de diffusion divisé par trois ' $Df/3$ ' et la même avec un coefficient multiplié par trois ' $Df * 3$ ', voir section 5.3.3). Nous voyons ainsi que l'accélération des cinétiques de diffusion permet de retrouver la même déformation de dessiccation finale. Rappelons que ce résultat n'est valable que dans le cas d'un calcul élastique sans prendre en compte les déformations visqueuses et les effets de la fissuration. De même, les résultats présentés ci-dessous correspondent au centre de l'éprouvette ç.-à-d. au point inférieur gauche dans la section du quart d'éprouvette prismatique (voir figure 5.4). Les calculs effectués sont en configuration de déformations planes en 2D.

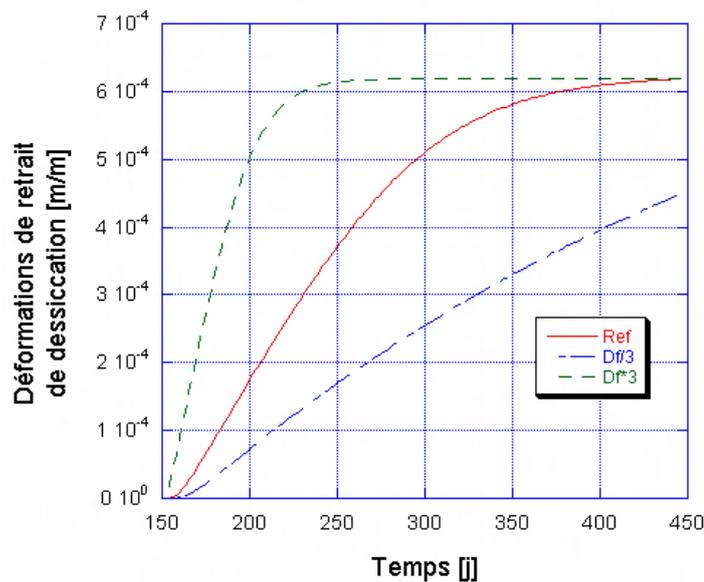


Figure 5.15 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour différents coefficients de diffusion

Certaines courbes ont déjà été abordées dans le paragraphe précédent afin de les comparer avec les résultats de simulation en endogène (figure 5.6). De même le comportement de certaines propriétés physiques et mécaniques en endogène est rapporté pour les mêmes raisons sur les graphiques de cette section.

Les valeurs limites obtenues en fin de simulation pour l'humidité relative et les déformations de dessiccation (voir figure 5.19) sont souvent liées au rayon minimal des pores

utilisé dans le modèle (voir section identification des déformations, page 109 et section 4.3.1. $R_{min} = 1,25 nm$). Ce rayon minimal nous limite ainsi à travailler à des humidités relatives assez élevées en séchage. Le séchage s'arrête alors une fois que nous saturons à ce rayon minimal ce qui correspond à la fin de la validité de notre modèle (et en même temps celui de Kelvin-Laplace pour des rayons inférieurs). Cela correspondra à une humidité relative finale de l'ordre de 43% telle que nous pouvons le voir sur le graphe 5.17. Les courbes 5.16 et 5.18 traitent de l'évolution du degré de saturation total en conditions endogène et en dessiccation en fonction du temps et de l'humidité relative interne. Elles nous permettent ainsi d'avoir une idée sur le comportement hydrique du matériau avant et au cours du séchage.

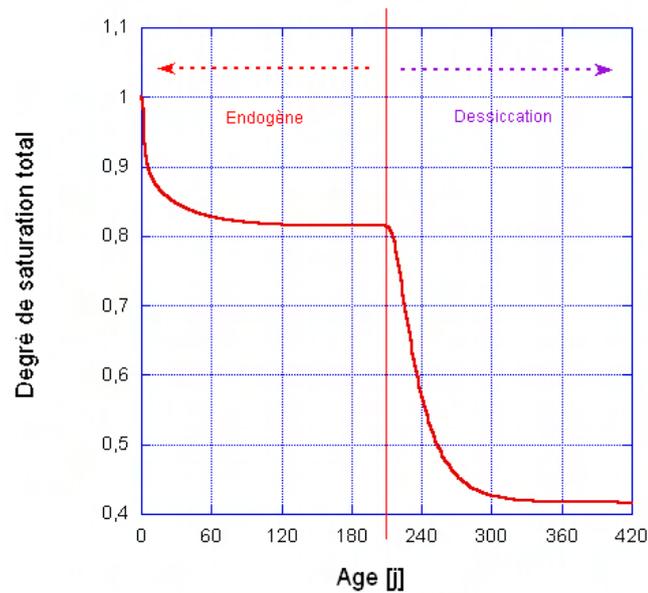


Figure 5.16 – Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total en conditions endogène et en dessiccation pour le béton

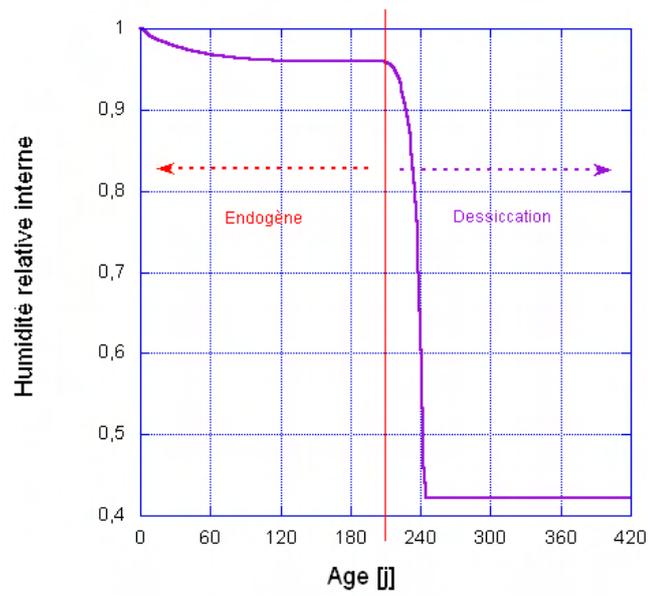


Figure 5.17 – Courbe d'évolution de l'humidité relative interne du béton de l'état protégé jusqu'à dessiccation

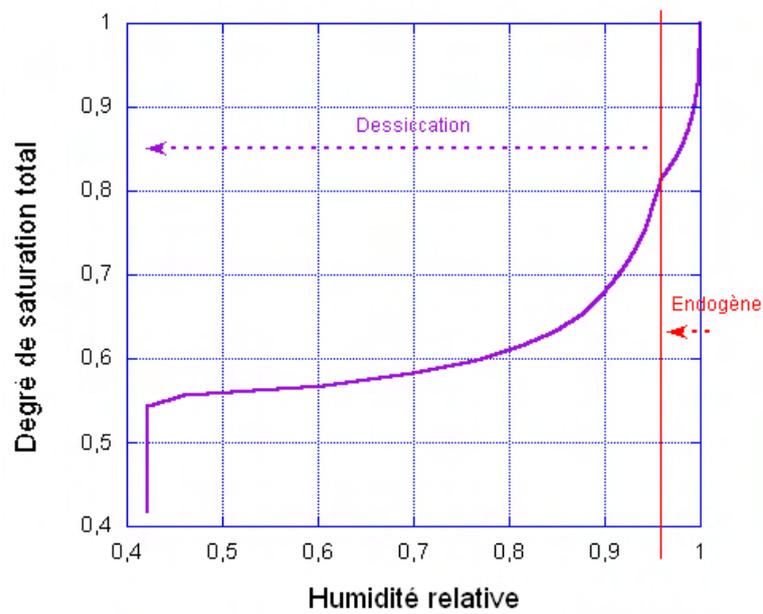


Figure 5.18 – Courbe d'évolution du degré de saturation total, en conditions endogène et en dessiccation pour le béton, en fonction de l'humidité relative interne

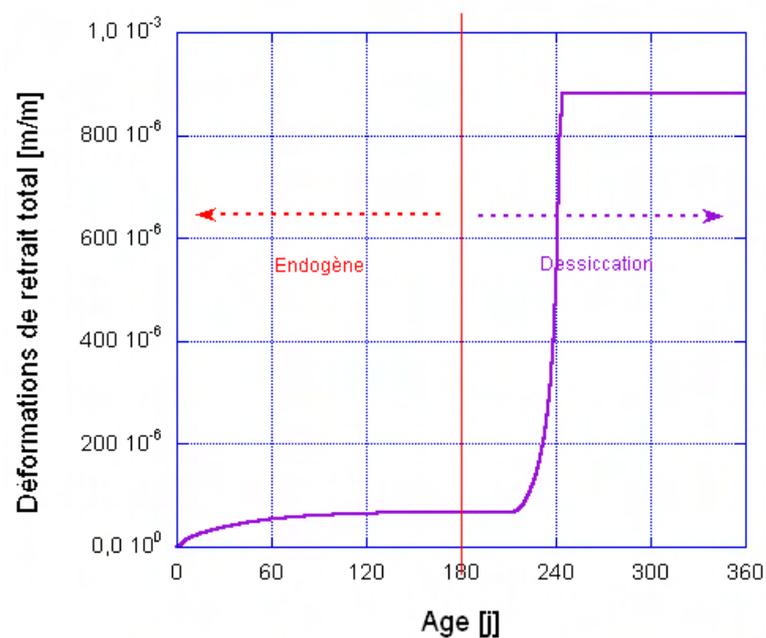


Figure 5.19 – Courbes numériques de l'évolution des déformations totales du BO : endogènes + de dessiccation

Malgré l'existence de déformations non-linéaires liées au fluage de dessiccation dans ce mode de configuration, nous avons décidé de ne pas en tenir compte dans notre étude paramétrique. Dans la figure 5.20, nous comparons les déformations de dessiccation libres expérimentales avec celles obtenues par notre modèle par paliers d'humidité relative. Nous remarquons par ailleurs que la relation 'déformations mesurées - H.R.' suit une tendance quasi-linéaire pour les hautes humidités. Le domaine de validité de notre modèle est par ailleurs bien représenté sur ce graphe où nous voyons l'accord entre le modèle et les expériences.

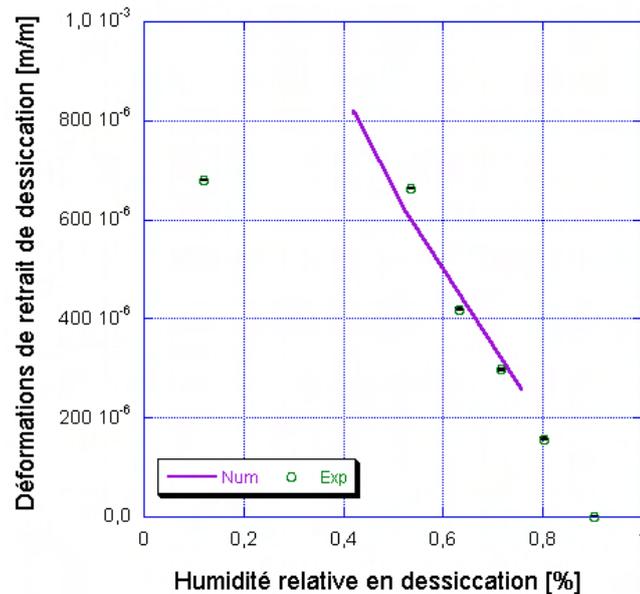


Figure 5.20 – Confrontation résultats numériques/expérimentaux de l'évolution des déformations de dessiccation en fonction de l'humidité relative interne du BO

5.3.2 Simulation du comportement chimio-hydro-mécanique d'une pâte de ciment au jeune âge

De même que dans le cas du béton, les principaux résultats de simulation obtenus pour la pâte de ciment sont groupés selon que le matériau est protégé ou non de la dessiccation. Le tableau 5.3 récapitule les principaux paramètres utilisés dans le cadre de ces simulations. Nous avons utilisé la même configuration de calcul que précédemment pour la réalisation de nos simulations (*section* d'un quart d'éprouvette prismatique 4x4x16 cm - figure 5.4 - et temps de début des calculs coïncidant avec le temps de prise).

D'autre part, étant donnée la similitude en cinétique et en comportement entre la réponse chimio-hydro-mécanique de la pâte de ciment et celle du béton, nous n'allons exposer ci-dessous que les résultats les plus pertinents nécessaires à la compréhension des phénomènes. Le reste des résultats a été relayé à l'annexe G.

Paramètre	Valeur
E/C	0,348
A_0	0 [%]
E_a/R	4000 [K]
α_∞	0,76
$(W/C)_{stoechio}$	0,181
k_{wg}	0,178
$\rho_{p.c.h.}(sat)$	2241 [kg/m ³]
N	1
E_∞	20 [GPa]
ξ_0	0.
$b(E)$	0,7
T_{ini}	20 [°C]
$W_{eq.ext}$	0 [l/m ³]
R_{min}	1,25 [nm]
m_{11}	1,7
a	0,5287
c	1,8

Table 5.3 – Paramètres de simulation numérique du comportement chimio-hydro-mécanique de la pâte de ciment C.O.

5.3.2.1 Composantes endogènes

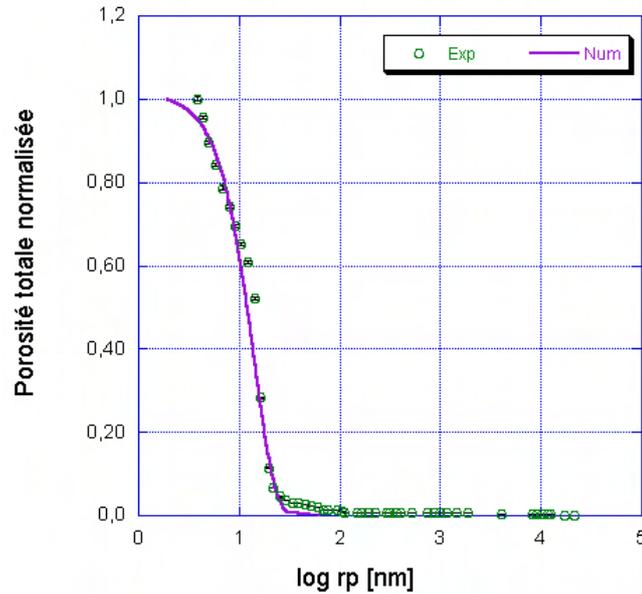


Figure 5.21 – Courbes expérimentale et numérique de distribution des tailles des pores du CO à maturation

La comparaison entre les déformations de retrait endogène mesurées (obtenues à partir de la distribution de taille des pores présentée dans la figure 5.21) et celles calculées dans la figure 5.22 montre un écart assez important dans le cas de la pâte de

ciment par rapport à celui du béton. Ceci peut s'expliquer par le fait que les granulats présents dans le second type de matériau s'opposent aux déformations viscoélastiques de la pâte de ciment à cause de leur grande rigidité. Pickett (1956) (repris dans Huet [170]) a montré expérimentalement que l'augmentation de la teneur en granulats diminue les déformations de fluage propre d'un mortier par rapport à celle d'une pâte de ciment, pour un même rapport E/C. Ces mêmes déformations sont représentées dans la figure 5.23 en terme d'humidité relative interne. Nous noterons dans ce cas la parfaite corrélation linéaire entre le retrait endogène et l'H.R. à partir d'une $H.R. > 98\%$, comportement qui a été expérimentalement observé par Baroghel-Bouny. Cette corrélation traduit qu'à partir de 98% de H.R., les déformations de retrait obtenues représentent celles du retrait d'auto-dessiccation du matériau.

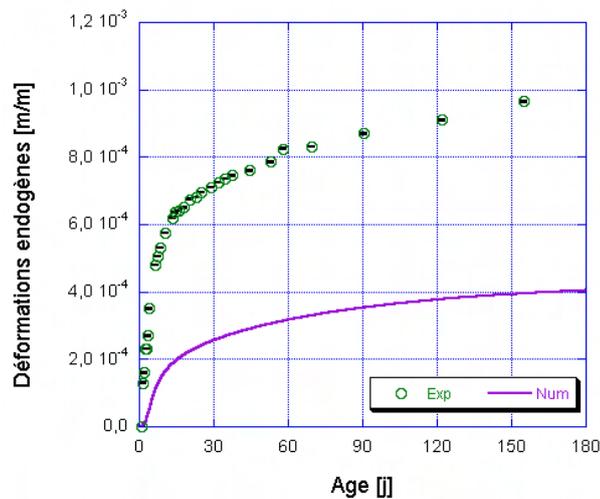


Figure 5.22 – Courbes expérimentale et numérique de l'évolution des déformations de retrait endogène au cours de la maturation du CO

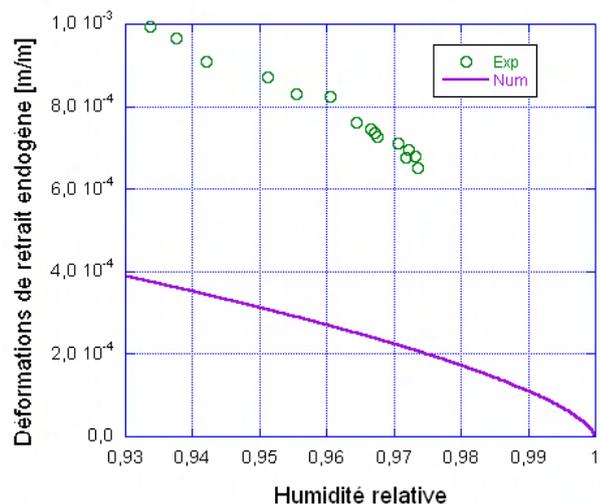


Figure 5.23 – Courbes expérimentale et numérique de l'évolution des déformations endogènes en fonction de l'humidité relative interne du matériau CO, données expérimentales de Baroghel-Bouny [18]

5.3.2.2 Composantes de dessiccation

Dessiccation appliquée à $t = 210j$ pour un matériau dont l'hydratation est presque finie. Les C.A.L. appliquées sont : température extérieure de $20^{\circ}C$ et teneur en eau externe égale à $0.l/m^3$. (voir figure 5.4). Nous rappelons que les résultats présentés ci-dessous correspondent au calcul numérique au point inférieur gauche d'une *section* (calcul en 2D) du quart d'éprouvette présenté.

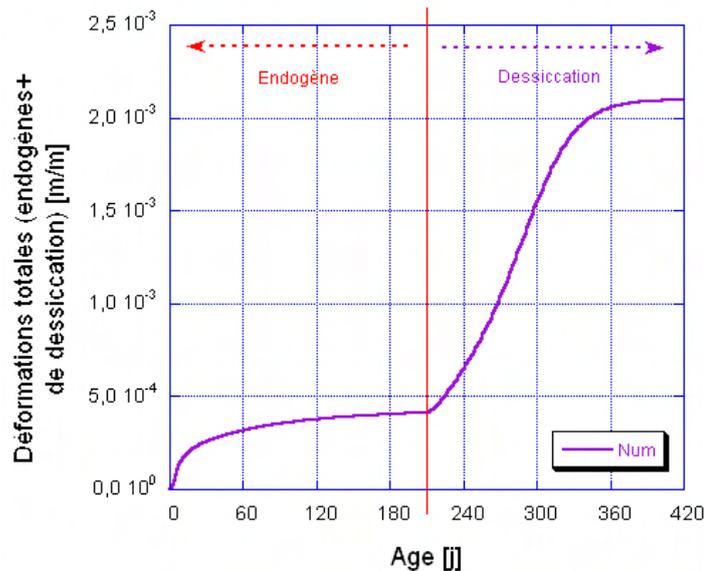


Figure 5.24 – Courbes numériques de l'évolution des déformations totales du CO : endogènes + de dessiccation

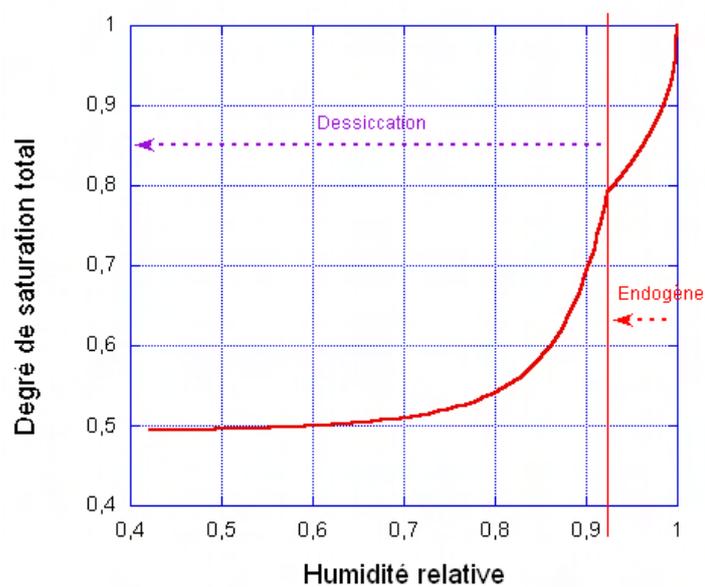


Figure 5.25 – Courbe d'évolution du degré de saturation total, en conditions endogène et en dessiccation pour le CO, en fonction de l'humidité relative interne

5.3.3 Étude paramétrique des principaux facteurs agissant sur les déformations de retrait

Un des intérêts majeurs de recourir à la modélisation numérique pour la détermination des déformations de retrait endogène et de dessiccation est la possibilité de faire varier, séparément ou de manière simultanée, un ou plusieurs paramètres de formulation. Nous sommes alors en mesure de voir le poids de chacun d'entre-eux sur la réponse totale en retrait et d'optimiser la formulation en conséquence. Parmi le grand nombre de paramètres susceptibles d'être étudiés, nous nous sommes contentés de voir les effets de six d'entre-eux par rapport à une formulation de référence (désigné par 'Ref') dont les caractéristiques et données d'entrée sont présentées dans le tableau 5.4. Rappelons que les résultats présentés ci-dessous correspondent au point central intérieur dans une section d'éprouvette en anneau. Tous les calculs ont été réalisés en configuration $2D$ axisymétrique. La figure 5.26 montre la géométrie et les conditions aux limites appliquées dans le cas d'une dessiccation initiée à $150j$. Les résultats de simulation obtenus sont analysés et commentés sur la base des observations expérimentales et modèles employés.

Paramètre	Valeur
E/C	0,4
G/C	0.
S/C	0.
<i>Quant.Liant</i>	1956,25 [kg]
A_0	0 [%]
E_a/R	4000 [K]
α_∞	0,76
$(W/C)_{stoechio}$	0,181
k_{wg}	0,178
$\rho_{p.c.h.}(sat)$	2241 [kg/m^3]
N	1
E_∞	20 [GPa]
ξ_0	0.
$b(E)$	0,7
T_{ini}	20 [°C]
$W_{eq.ext}$	0 [l/m^3]
R_{min}	1,25 [nm]
$m11$	1,5
a	0,615
c	1,7

Table 5.4 – Données de simulation numérique de la formulation de référence 'Ref' pour l'étude paramétrique

5.3.3.1 Effet du rapport Eau/Ciment

Nous présentons dans les figures 5.27 et 5.28 les courbes numériques des déformations de retrait endogène et de dessiccation pour trois rapports E/C différents.

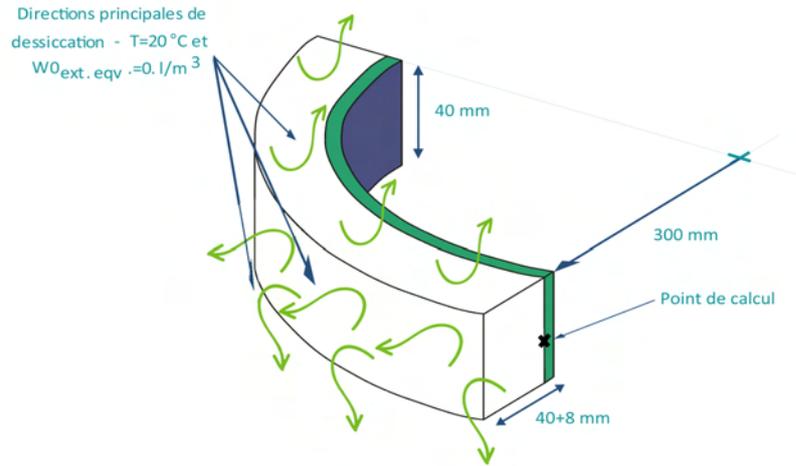


Figure 5.26 – Géométrie et conditions aux limites utilisées pour les simulations numériques de l’essai à l’anneau

Ces simulations ont été obtenues en gardant les mêmes paramètres que ceux de la formulation de référence, mais en changeant à chaque fois le rapport E/C et le degré d’hydratation à l’infini correspondant (voir équation 3.20).

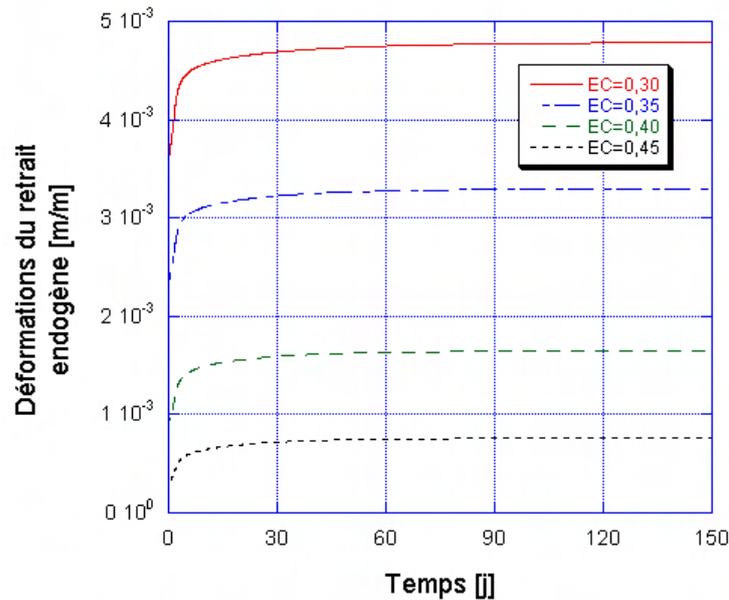


Figure 5.27 – Courbes numériques de l’évolution des déformations du retrait endogène pour différents rapports E/C

Sur le graphe 5.29, nous pouvons voir les valeurs finales des déformations du retrait endogène en fonction de différents rapports E/C . Il est alors intéressant de remarquer l’évolution non-linéaire décroissante des déformations pour des E/C de plus en plus grands. Nous remarquons par ailleurs l’existence d’un point singulier traduisant un

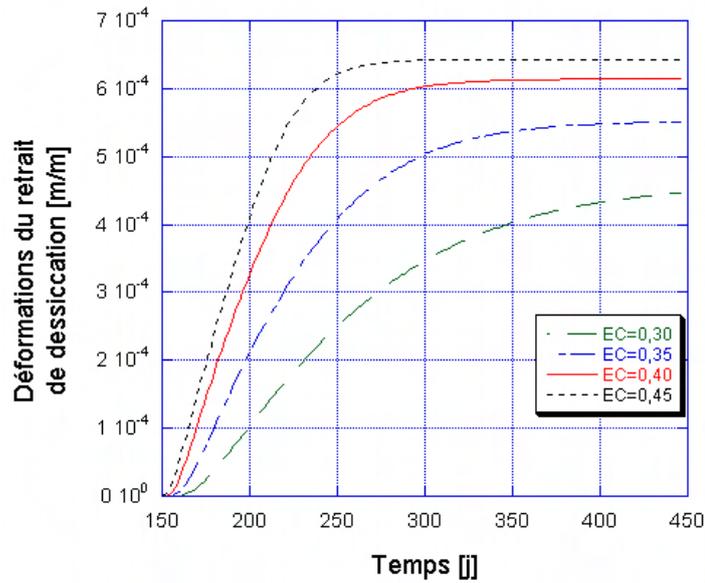


Figure 5.28 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour différents rapports E/C, début de séchage à 150j

changement de pente pour le rapport 0,40. Ceci peut être expliqué en regardant la figure 5.30 présentant les évolutions inverses de la pression capillaire finale et du degré de saturation final dont la multiplication donne la pression capillaire *effective* utilisée dans le calcul des déformations. Ce point singulier autour de $E/C = 0,40$ a été par ailleurs détecté expérimentalement par Baroghel-Bouny et al. [171] à l'échelle macroscopique (déformations endogènes volumiques et linéaires) et microscopique (quantité et caractéristique des produits d'hydratation ainsi que la D.T.P.). Ces auteurs l'attribuent à un seuil de percolation relié au degré de connectivité du réseau poreux (et solide) qui influence le processus d'hydratation par manque d'eau et/ou d'espace. Le taux d'hydratation est ainsi réduit à cause de la faible diffusivité des réactifs à travers les couches des $C-S-H$.

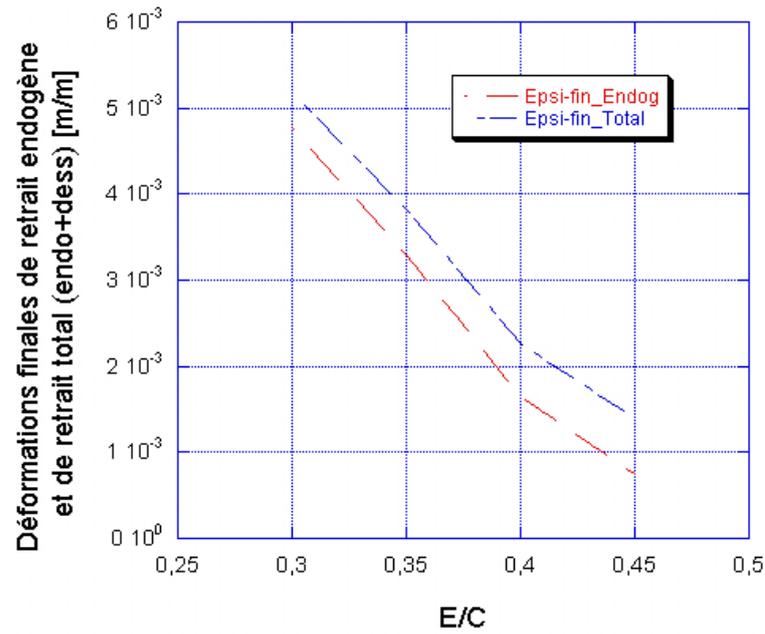


Figure 5.29 – Courbe numérique de l'évolution des déformations finales du retrait endogène et totales (endog.+dess.) en fonction du rapport E/C

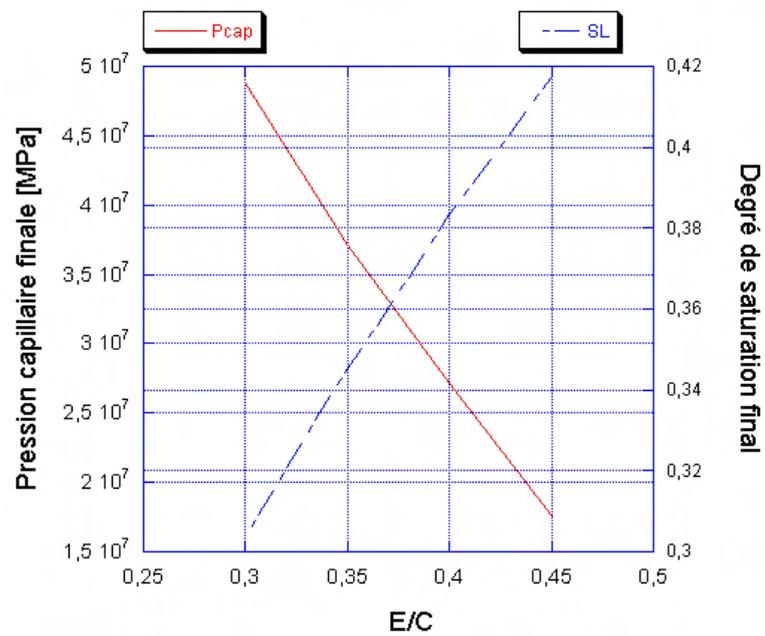


Figure 5.30 – Courbes numériques des évolutions de la pression capillaire finale et du degré de saturation final en fonction du rapport E/C en condition endogène

5.3.3.2 Effet de la texture des $C-S-H$

Deux paramètres clés sont liés à la texture des $C-S-H$ à savoir leur densité et leur porosité. Comme il a été expliqué dans le paragraphe 1.2.3.2.1 relatif aux différentes classes de pores et les mécanismes de retrait correspondants, c'est cette microporosité qui est le principal lieu d'apparition des tensions superficielles et des forces capillaires. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur les figures 5.31 et 5.32, l'augmentation de la densité des hydrates de 10% engendre une augmentation à court terme des déformations du retrait endogène, mais une diminution à plus long terme de celle du retrait de dessiccation. À l'inverse, la diminution de cette densité par 10% permet d'obtenir des déformations initiales plus faibles mais qui, une fois le séchage activé, deviennent plus importantes. Une explication possible vient du fait que la variation de la densité implique une variation à la fois du volume poreux des hydrates et de la quantité d'eau présente dans cette porosité. Ainsi, le volume des $C-S-H$ formé agit directement sur le phénomène d'auto-dessiccation d'où une diminution du retrait endogène quand la densité augmente. À l'inverse, en séchage, il y a moins de porosité donc l'eau séchée va plus loin dans les petits pores et le retrait de séchage augmente. Pratiquement, une variation de la densité des hydrates peut être une conséquence directe de la nature du ciment employé. Ainsi, l'emploi de ciment avec ajouts (cendres, laitiers, pouzzolanes...) diminue le rapport Calcium/Silicium des $C-S-H$, affine leur porosité et diminue leur densité (Taylor [172]).

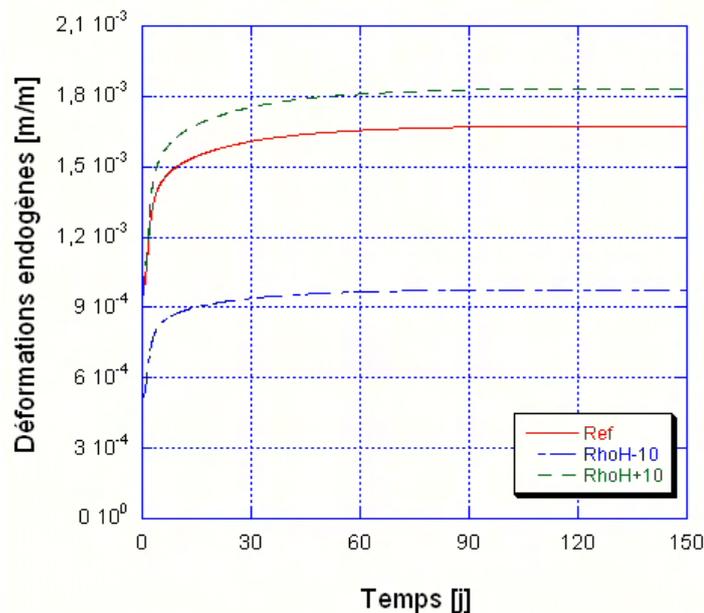


Figure 5.31 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait endogène pour différentes densités des $C-S-H$

D'un autre côté, l'utilisation d'un type de ciment plutôt qu'un autre peut aussi impliquer une porosité plus ou moins fine des hydrates. Ceci peut être simulé par notre modèle en agissant sur la distribution des tailles de pores en affinant ou au contraire

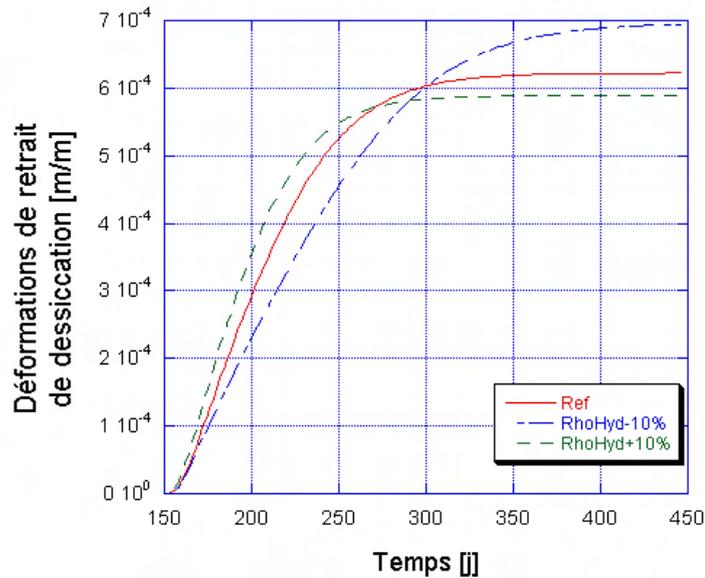


Figure 5.32 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour différentes densités des $C-S-H$, début de séchage à 150j

en grossissant les pores par translation de la distribution de x valeur. Dans notre cas, nous avons choisi d'étudier l'effet d'une diminution et d'une augmentation des rayons calculés par $3nm$, ce qui affectera surtout la microporosité. Les résultats de la simulation sont présentés dans les figures 5.33 et 5.34 pour l'évolution des déformations de retrait endogène et de dessiccation au cours du temps et dans la figure 5.35 représentant la D.T.P. à la fin du calcul pour les trois formulations testées. Notons par ailleurs que le palier atteint par la formulation 'Rw - 3' est simplement dû à la limitation des rayons au rayon minimal inférieur utilisé dans notre modèle (voir section identification des déformations, page 109 et section 4.3.1).

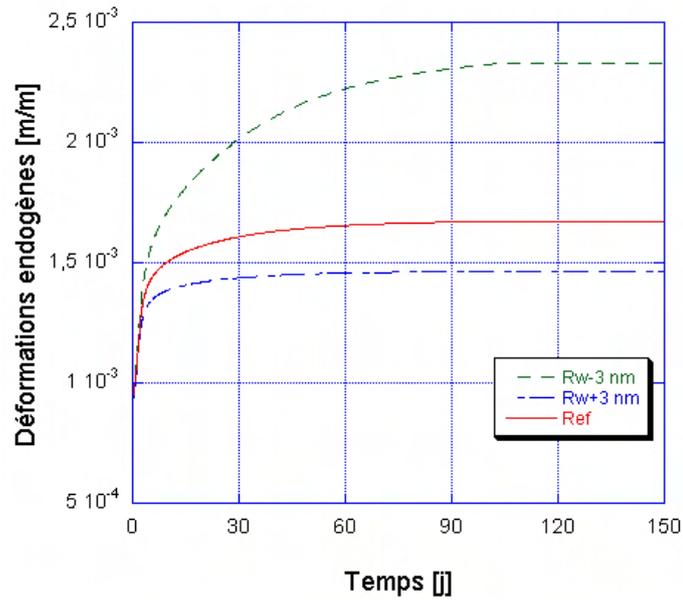


Figure 5.33 – Courbes numériques de l'évolution des déformations endogènes pour des porosités différentes des $C-S-H$

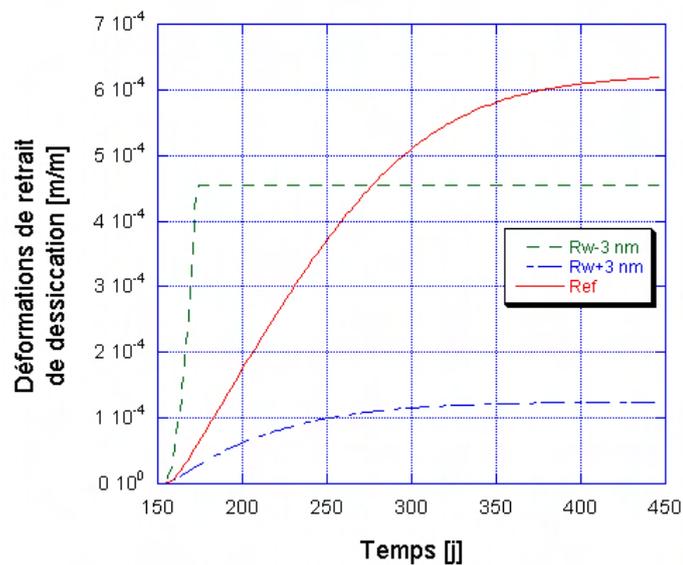


Figure 5.34 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation pour des porosités différentes des $C-S-H$, début de séchage à 150j

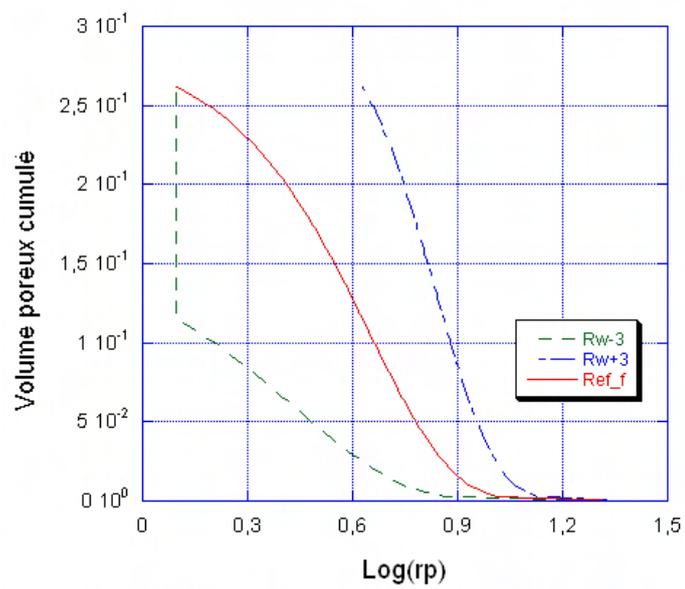


Figure 5.35 – Courbes numériques de l'évolution des D.T.P finales pour des porosités différentes des *C-S-H*

5.3.3.3 Effet des agents réducteurs de la tension superficielle

Parmi les agents réducteurs de retrait que nous pouvons trouver dans l'industrie, nous allons nous intéresser à ceux qui influencent la tension superficielle entre l'eau, la phase gazeuse et la phase solide (voir paragraphe 4.2.1). Nous avons simulé l'évolution des déformations de retrait endogène et de dessiccation pour trois valeurs de la tension superficielle : $\sigma_{v,l} = 0,073 \text{ N.m}^{-1}$ (qui correspond à la formulation de référence), $\sigma_{v,l} = 0,035 \text{ N.m}^{-1}$ (valeur mesurée pour le produit Eclipse de Grace, Bentz et al. [119]) et $\sigma_{v,l} = 0,020 \text{ N.m}^{-1}$. Ces résultats sont présentés dans les figures 5.36 et 5.37.

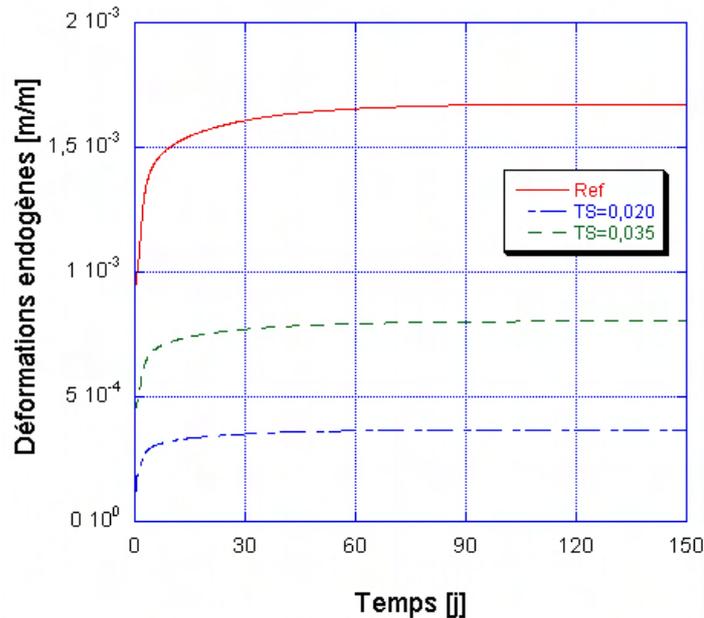


Figure 5.36 – Courbes numériques de l'évolution des déformations endogènes pour différentes tensions superficielles

Il est intéressant de noter ici l'effet de la réduction de la tension superficielle sur la réduction à la fois des déformations endogènes et des déformations de dessiccation. À noter aussi la proportionnalité entre ces deux réductions.

5.3.3.4 Effet d'une cure interne

À l'instar de l'utilisation d'agents réducteurs de tension superficielle pour la réduction des déformations de retrait, nous pouvons envisager le cas d'une cure interne qui correspondra à répartir une source d'eau supplémentaire à l'intérieur du matériau. Ceci peut facilement se faire en incorporant des granulats poreux ou encore des polymères absorbants. Nous ajoutons ainsi une nouvelle *macroporosité* relative à celle de ces granulats et polymères et dont le rôle sera de retarder la formation des ménisques dans les plus petits pores. Les courbes 5.38 et 5.39 montrent l'effet de cure interne en incorporant une porosité grossière additionnelle respectivement de 1% et de 2%.

Il est ainsi intéressant de voir que cette porosité additionnelle n'introduit de réduction de déformations qu'au niveau du retrait endogène, et qu'au-delà, il y a simplement

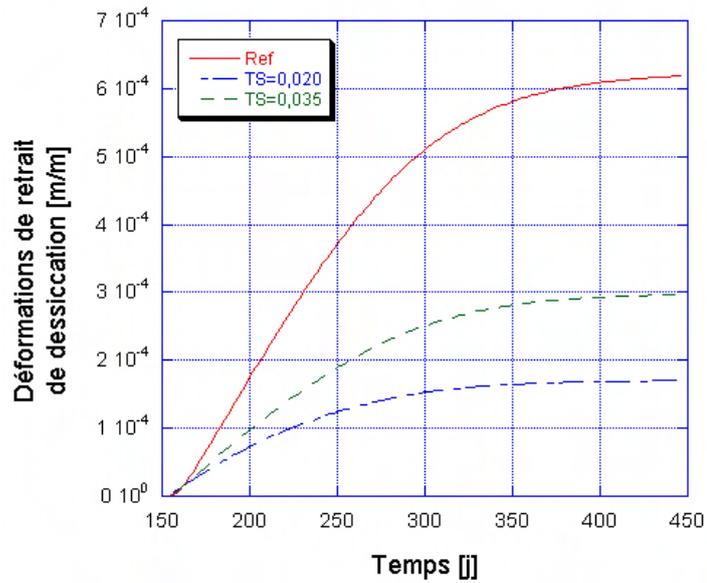


Figure 5.37 – Courbes numériques de l'évolution des déformations de dessiccation pour différentes tensions superficielles, début de séchage à 150j

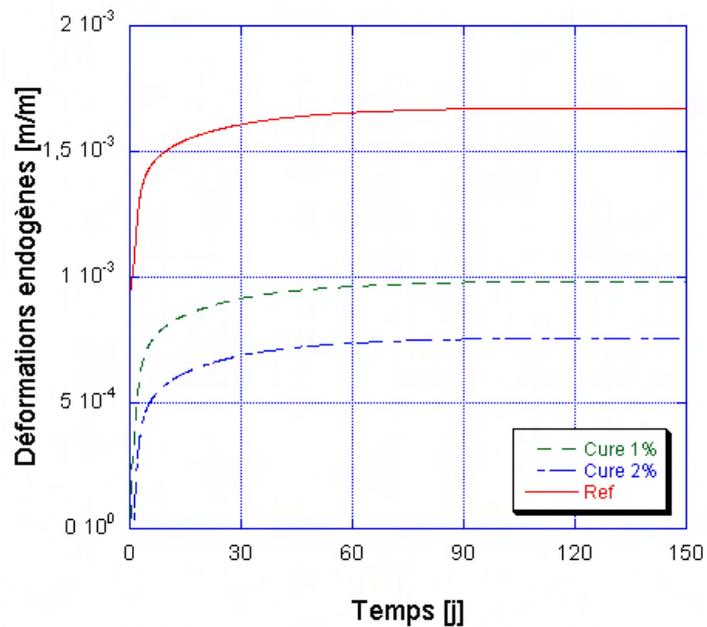


Figure 5.38 – Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait endogène sous l'effet d'une cure interne

un léger effet retard en dessiccation. Rappelons que ces calculs ne prennent pas en compte le fluage lié à l'introduction des granulats et des polymères.

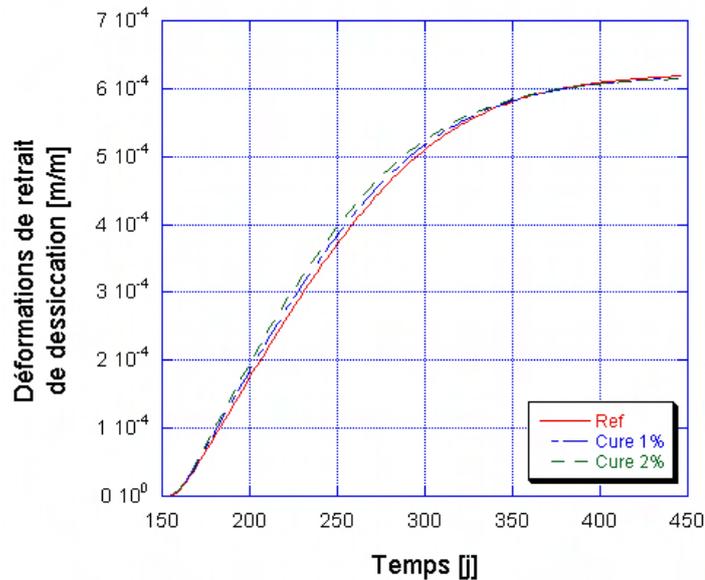


Figure 5.39 – Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait de séchage sous l'effet d'une cure interne, début de dessiccation à 150j

5.3.3.5 Effet de l'air entraîné

l'ajout d'un pourcentage d'air entraîné à la formulation de référence est doublement pris en compte. D'abord au niveau de l'hydratation en introduisant une fraction volumique gazeuse initiale qui a pour conséquence de diminuer la quantité de ciment initiale et ainsi la quantité d'hydrates finale produite d'où une porosité de 'gel' plus faible. Ensuite il y a son impact sur le module d'élasticité qui se voit diminuer et par conséquent cet ajout augmentera paradoxalement les déformations de retrait total. Nous avons effectué une série de simulations en comparant notre formulation de référence avec celles comprenant respectivement 5% et 8% d'air entraîné. Rappelons que le rapport E/C est gardé constant pour les trois formulations. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les figures 5.40 et 5.41.

À cause de ces deux processus antagonistes, nous voyons que la relation entre le pourcentage d'air entraîné introduit et la réduction du retrait n'est pas linéaire. D'un autre côté, les courbes obtenues confirment que l'A.E. joue un rôle primordial au niveau des déformations endogènes et n'influe que faiblement sur le retrait de dessiccation et à une échéance tardive. Cependant, notre modélisation ne prend pas en compte le changement de diffusivité hydrique lié à l'air entraîné.

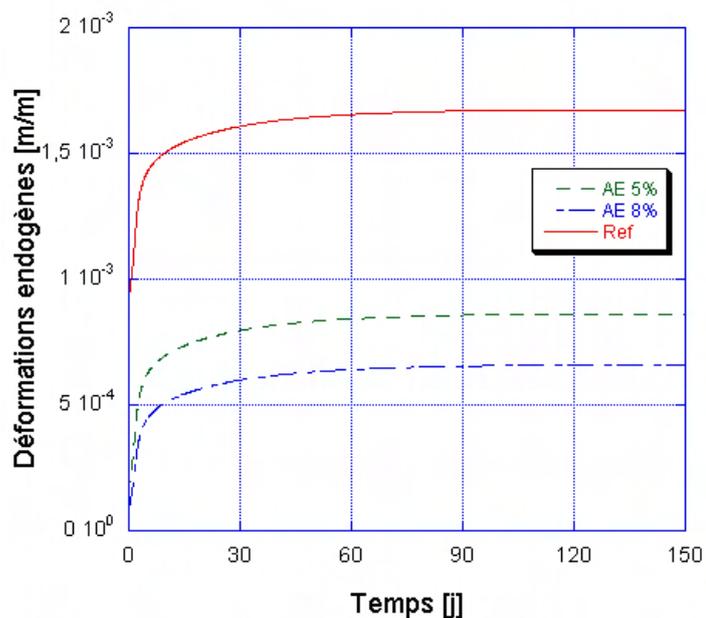


Figure 5.40 – Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait endogène sous l'effet de l'air entraîné

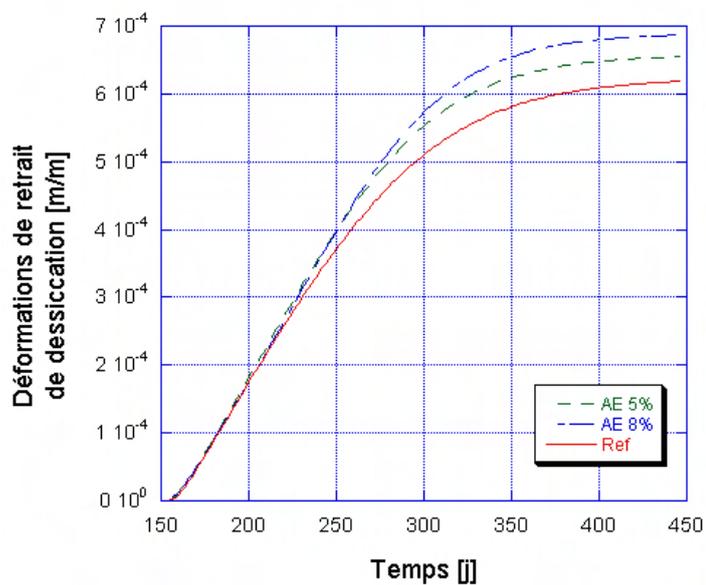


Figure 5.41 – Courbes numériques de l'évolution des déformations de retrait de dessiccation sous l'effet de l'air entraîné, début de séchage à 150j

5.3.3.6 Effet des granulats

Le passage de la pâte de ciment, objet des simulations précédentes, à un mortier se traduit par l'ajout d'une fraction volumique de granulats. Cette fraction volumique aura pour conséquence la diminution de la quantité de liant disponible pour l'hydratation donc moins d'hydrates formés et moins de pression capillaire effective. En conséquence, on s'attend à voir diminuer les déformations endogènes. D'un autre côté, avec l'ajout des granulats, le matériau acquiert une rigidité supplémentaire ce qui favorise la diminution du retrait total. Ce gain en rigidité a été pris en compte à travers le modèle 'série-parallèle' de Popovics. Ces effets peuvent être observés sur les courbes 5.42 et 5.43 qui représentent l'évolution des déformations de retrait endogène et de dessiccation pour deux fractions volumiques de granulats : 40% et 60%.

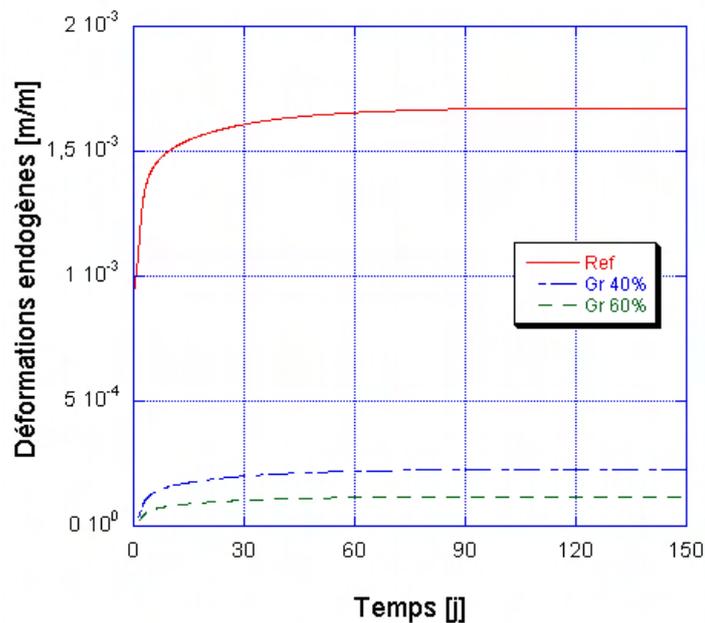


Figure 5.42 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait endogène sous l'effet des granulats

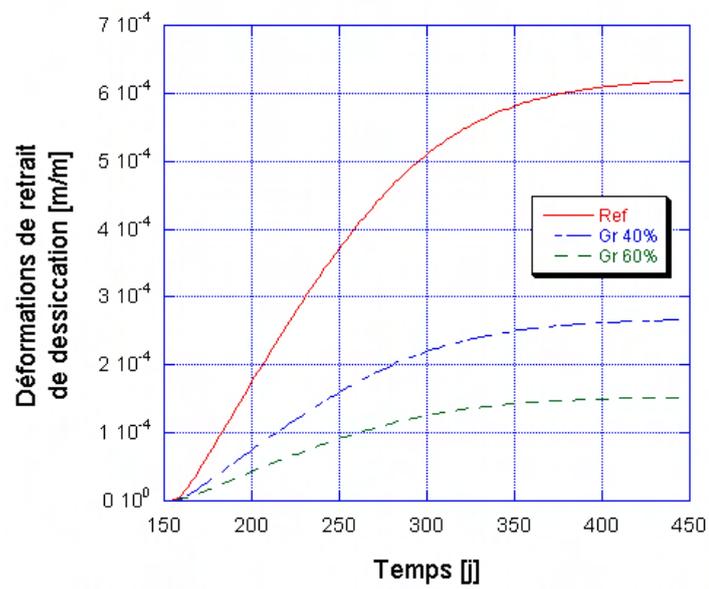


Figure 5.43 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait de dessiccation sous l'effet des granulats, début de séchage à 150j

5.3.3.7 Effet structure

Les calculs réalisés pendant l'étude paramétrique ont en commun la même configuration géométrique de l'essai à l'anneau et le même point d'observation. Afin de voir l'influence de la géométrie sur le retrait, nous présentons dans la figure 5.44 les déformations de retrait libre global (endogène + dessiccation) obtenues au centre de l'éprouvette linéique (voir schéma 5.4) (courbe en continu) et celles dans un point au centre de l'éprouvette en anneau proche de la surface de contact laiton-béton (voir schéma 5.26) (courbe en discontinu) pour la même formulation de référence. Nous observons que la différence, nulle au départ, augmente dès l'activation de la dessiccation mais disparaît à la fin. Ceci est simplement dû au fait que le séchage s'opère sur trois faces dans la configuration à l'anneau alors que sur l'éprouvette linéique, il se fait sur quatre faces, ce qui justifie une cinétique de diffusion plus accélérée. D'autre part, le point d'observation dans le premier cas est situé à une distance de 40mm du bord alors que dans la seconde géométrie, il n'est que de 20mm.

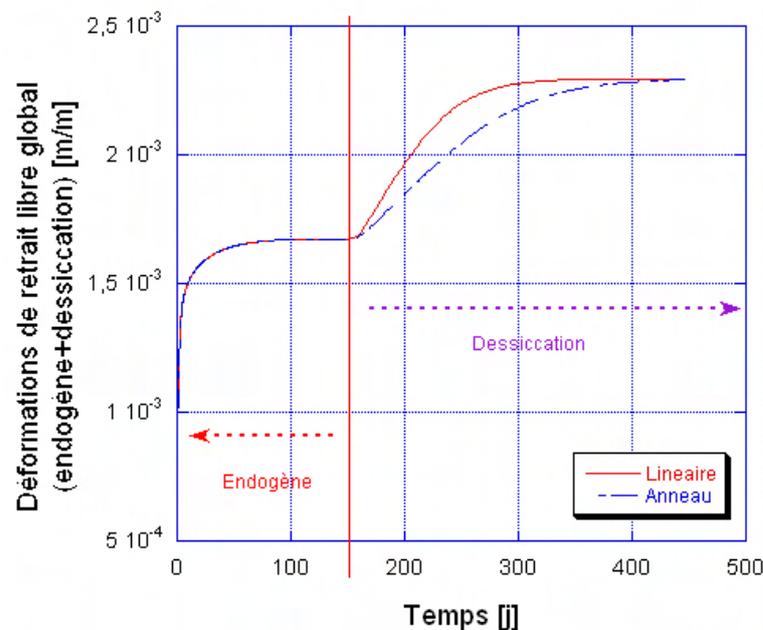


Figure 5.44 – Courbes de déformations totales de retrait au cœur de l'éprouvette en anneau et de l'éprouvette linéique, formulation de référence

Les figures 5.45 et 5.46 représentent une cartographie des déformations totales (mécaniques+retrait) orthoradiales de retrait endogène et de retrait global (endogène & dessiccation) dans une section de la configuration en anneau pour la formulation de référence.

Ces cartographies s'appuient sur les deux maillages juxtaposés de l'anneau externe en matériau cimentaire et de l'anneau interne en laiton (voir maillage complet sur la figure 5.47). La ligne bleue ajoutée constitue une limite entre ces deux matériaux. Dans le cas du retrait endogène, les déformations varient entre [-4,66...-2,24 E-04] m/m alors que l'incorporation de la dessiccation permet d'atteindre des valeurs comprises

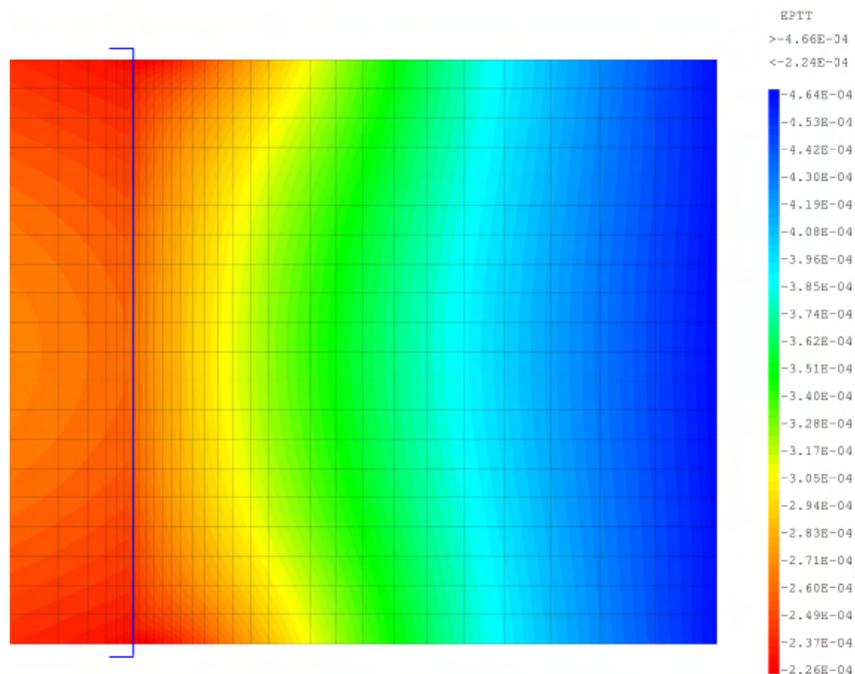


Figure 5.45 – Cartographie des déformations totales (mécaniques+retrait) orthoradiales de retrait endogène dans une section de la configuration à l'anneau

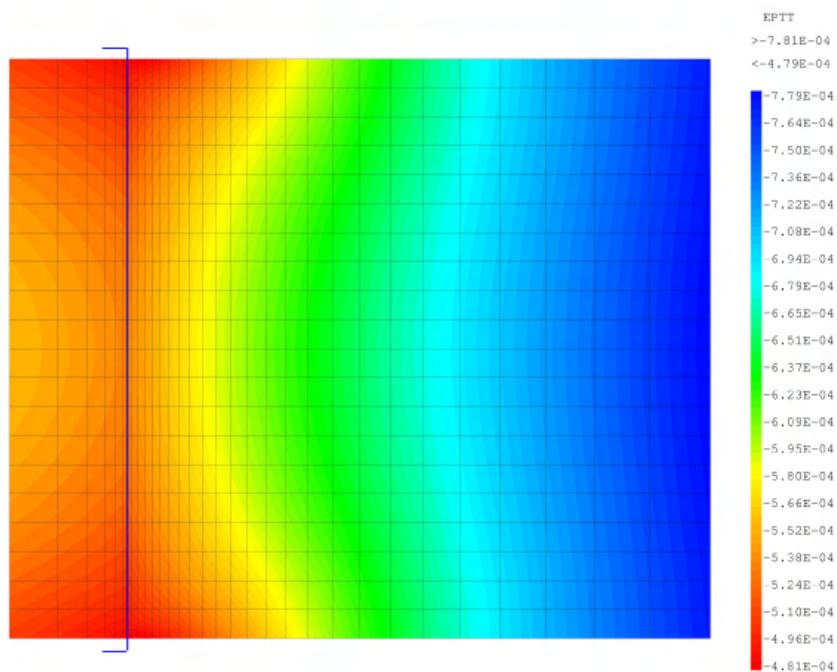


Figure 5.46 – Cartographie des déformations totales (mécaniques+retrait) orthoradiales de retrait global (endogène+dessiccation) dans une section de la configuration à l'anneau

dans l'intervalle $[-7,81..-4,79 \text{ E-04}] \text{ m/m}$. Outre l'amplitude maximale de la déformation enregistrée à la fin de la période endogène et de la période de dessiccation, il est aussi intéressant de constater les gradients de déformations dans la section entre le cœur et la peau de l'éprouvette avec des différences de $-1,93 \text{ E-04} \text{ m/m}$ en retrait endogène et de $-2,41 \text{ E-04} \text{ m/m}$ en retrait total.



Figure 5.47 – Maillage initial de l'ensemble {anneau laiton+anneau en matériau cimentaire}

Les évolutions des déformations totales (mécaniques+retrait) orthoradiales de retrait global (endogène+dessiccation) au cœur et à un point proche de la surface extérieure de l'éprouvette en anneau au cours de maturation pour la même formulation de référence sont présentées dans la figure 5.48.

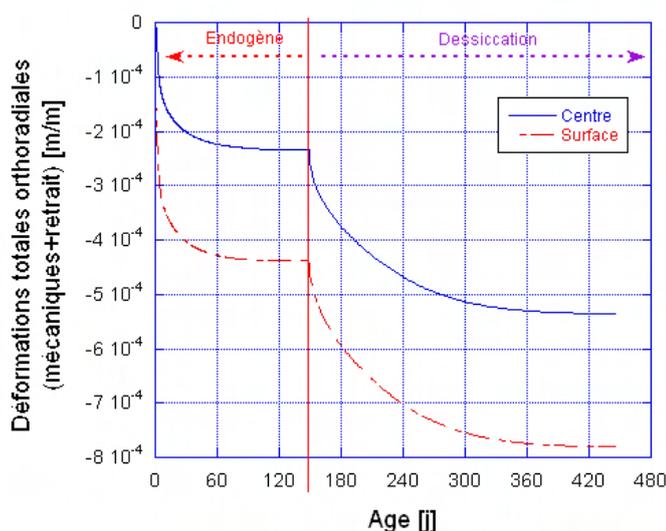


Figure 5.48 – Courbes d'évolution des déformations totales orthoradiales au cœur et à un point proche de la surface extérieure de l'éprouvette en anneau, formulation de référence

Dans la suite, nous avons choisi de montrer comme exemple l'effet de la structure sur les évolutions des propriétés hydriques du matériau et en particulier la diffusivité. Les figures qui suivent retracent ainsi l'évolution de l'humidité relative au cours du temps (figure 5.49), du coefficient de diffusivité hydrique en fonction du degré d'avancement de l'hydratation (figure 5.50), de ce même coefficient au cours de la maturation (figure 5.51) et toujours du même coefficient mais en fonction de l'humidité relative interne locale (figure 5.52). À noter que ces évolutions sont données au cœur et à un point proche de la surface extérieure pour la formulation de référence et dans la configuration axisymétrique 2D de l'anneau. En ce qui concerne la diffusivité, nous attirons l'attention ici sur le caractère accéléré des simulations comme discuté dans le paragraphe 5.3.1.2. Il est donc recommandé d'analyser ces courbes en tenant compte d'un facteur *diviseur* de 4 pour le coefficient de diffusivité. Nous justifions aussi les réductions brusques de ce coefficient au niveau de la surface extérieure par l'extrême valeur de la teneur en eau extérieure ($0. l.m^{-3}$) prise comme condition aux limites sur cette surface. Rappelons au final que la dessiccation est appliquée après 150j, âge auquel les réactions d'hydratation sont finies.

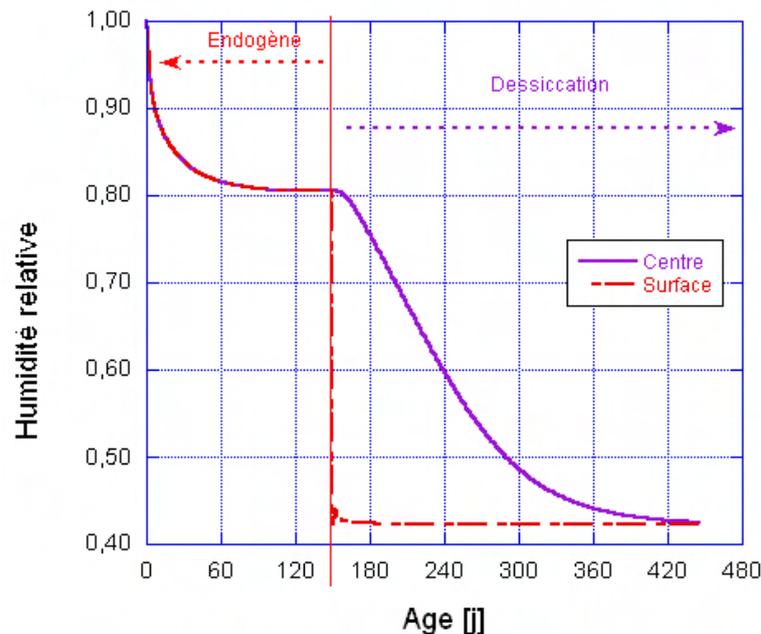


Figure 5.49 – Courbes d'évolution de l'humidité relative au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence

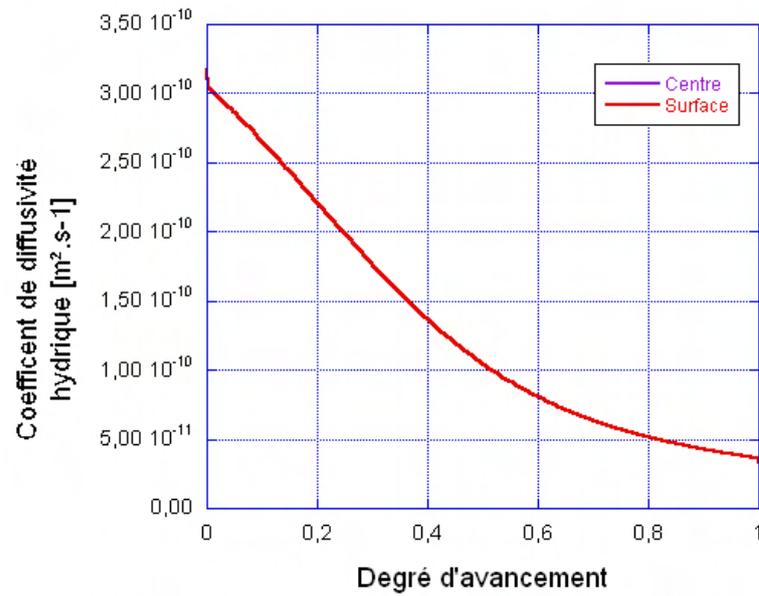


Figure 5.50 – Courbes d'évolution du coefficient de diffusion en fonction du degré d'avancement d'hydratation au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence

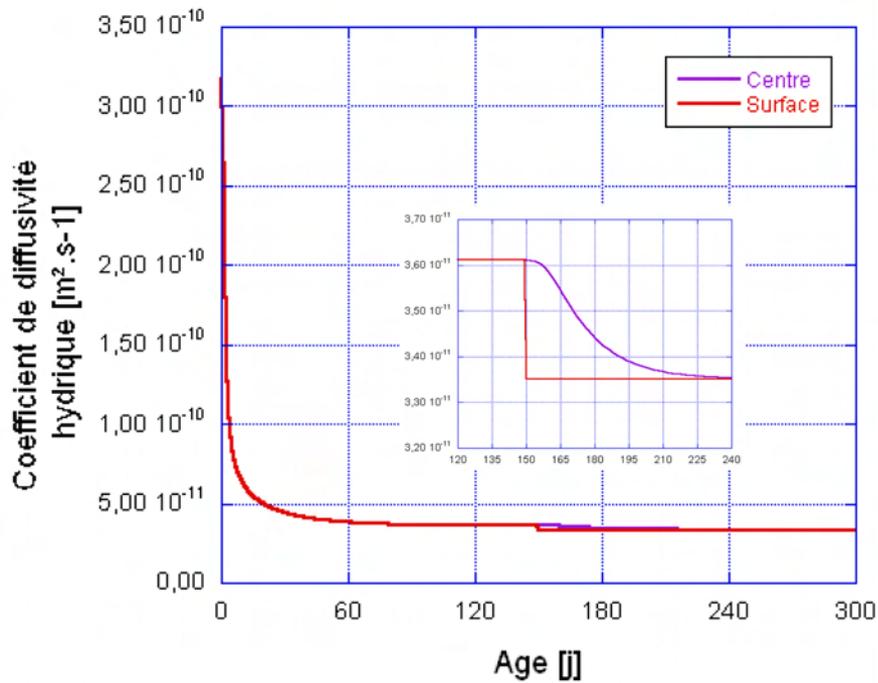


Figure 5.51 – Courbes d'évolution du coefficient de diffusion dans le temps au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence

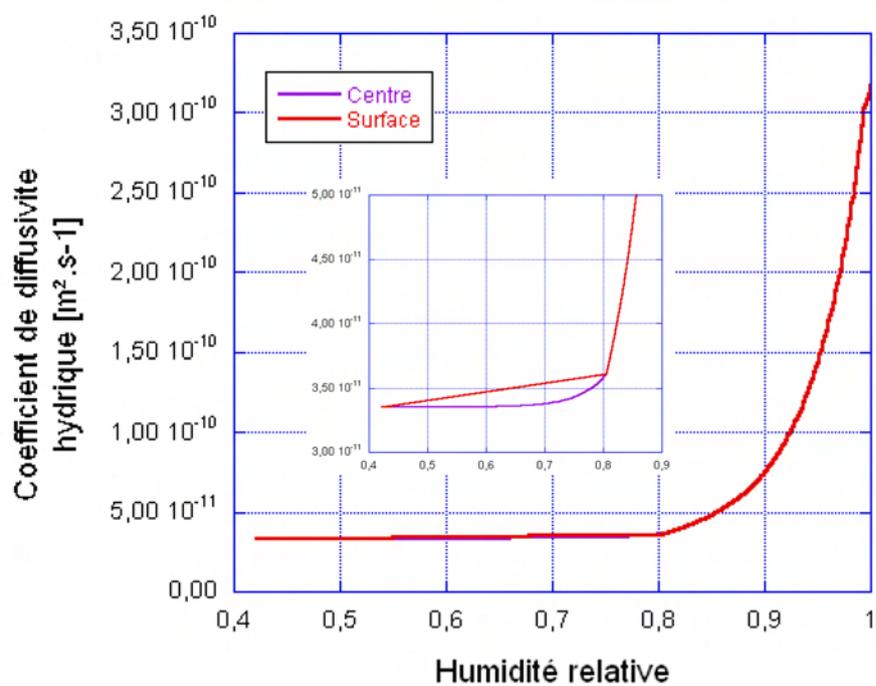


Figure 5.52 – Courbes d'évolution du coefficient de diffusion avec l'H.R. au cœur et à un point proche de la surface de l'éprouvette en anneau, formulation de référence

5.3.4 Exemples de phénomènes physiques pouvant être pris en compte par le modèle

Le fait de construire les évolutions des différentes propriétés physiques et mécaniques du matériau à partir de celles de la courbe de distribution des tailles de pores nous permet de donner un sens physique à plusieurs phénomènes qu'on rencontre durant la vie du matériau et dont la modélisation est souvent approchée par des expressions analytiques.

5.3.4.1 Dégazage de l'eau de gâchage

Parmi ces phénomènes, nous nous intéressons dans ce paragraphe au *dégazage* de l'eau de gâchage (dans le cas où elle ne l'est pas initialement) au très jeune âge. Ainsi, lors du gâchage et du malaxage des constituants initiaux du béton (mortier ou même pâte de ciment), nous avons un certain volume d'air qui est dissous dans l'eau de fabrication et dont la libération est contrôlée par la pression interstitielle dans les pores du matériau. La détermination de la quantité d'air dissoute dans l'eau suit l'équation suivante :

$$V_{degazage} = V \wr M_{air} \cdot \left(\frac{W_{ini} \cdot S_{aeg}}{M \wr M_{air}} \right) \quad (5.1)$$

avec $V \wr M_{air}$ Le volume molaire de l'air à 20 °C, $V \wr M_{air} = 24$ [l/mol].

$M \wr M_{air}$ La masse molaire de l'air, $M \wr M_{air} = 28,966$ [g/mol].

S_{aeg} La solubilité de l'air dans l'eau à 20 °C, $S_{aeg} = 24,4$ [g/m³].

Cette pression est elle-même commandée par les cinétiques d'hydratation et son évolution peut être décomposée en trois étapes (Amziane et al. [173] [174]) :

- La première étape consiste en une diminution progressive à deux vitesses de la pression interstitielle de sa valeur initiale correspondant à la pression hydrostatique gravitationnelle jusqu'à annulation. Cette annulation traduit l'instant où le matériau peut supporter son propre poids et donc l'instant de prise. Elle varie, en fonction du rapport E/C, entre 2,5 et 5 heures. Cette étape traduit le passage de l'état de suspension à l'état solide du matériau.
- Pendant la seconde phase, la pression capillaire de l'eau continue à diminuer et devient négative. La valeur maximale de cette dépression interstitielle est influencée par le rapport E/C et la hauteur de l'échantillon. Cette dépression traduit la création d'un squelette solide capable de se déformer et la présence d'un réseau poreux en conséquence. Ce sont ces mêmes forces qui sont derrière les déformations de retrait endogène et qui ont été analysées dans le paragraphe 1.3.3. C'est aussi durant cette phase que l'eau, mise sous tension, libère l'air dissous en elle et ajoute par conséquent un *volume poreux additionnel* à la porosité totale.

- La dernière étape traduit le retour de la pression capillaire à la valeur zéro. Ceci résulte de l'équilibre mécanique entre la pression initiale gravitationnelle et la dépression capillaire, aidé par la déformation du milieu.

Dans notre cas, l'instant d'activation de l'air dissous dans l'eau fait correspondre la pression capillaire générée à la pression atmosphérique de référence $P_{atm} \simeq 1 \text{ bar}$. Il est alors facile d'ajouter ce nouveau volume à la porosité totale et d'enchaîner les calculs par la détermination du nouveau rayon capillaire à partir de la distribution des tailles de pores.

Ce calcul a déjà été pris en compte lors des simulations numériques sur le béton et sur la pâte de ciment. Le saut engendré est alors visible aussi bien dans la porosité que les entités qui lui sont directement attachées. Les figures suivantes montrent cet effet sur la courbe d'évolution de la porosité 5.53 et du rayon des pores remplis du béton 5.54 ainsi que sur les courbes d'évolutions des pressions capillaires de la pâte de ciment 5.55.

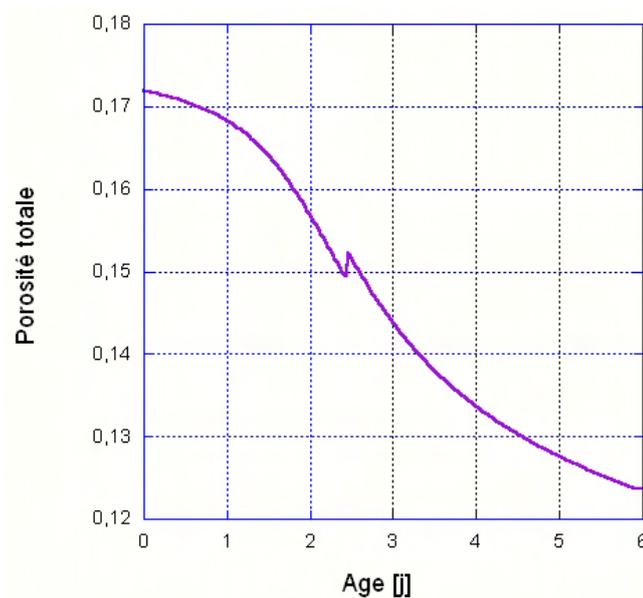


Figure 5.53 – Prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage au niveau de la porosité totale du béton

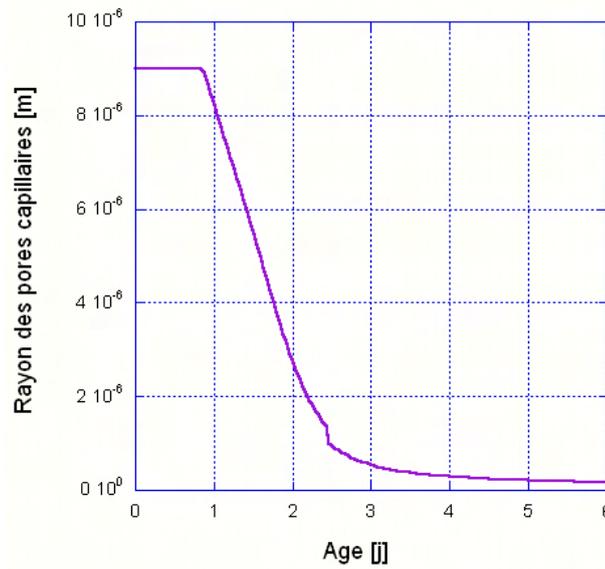


Figure 5.54 – Prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage au niveau du rayon des pores remplis du béton

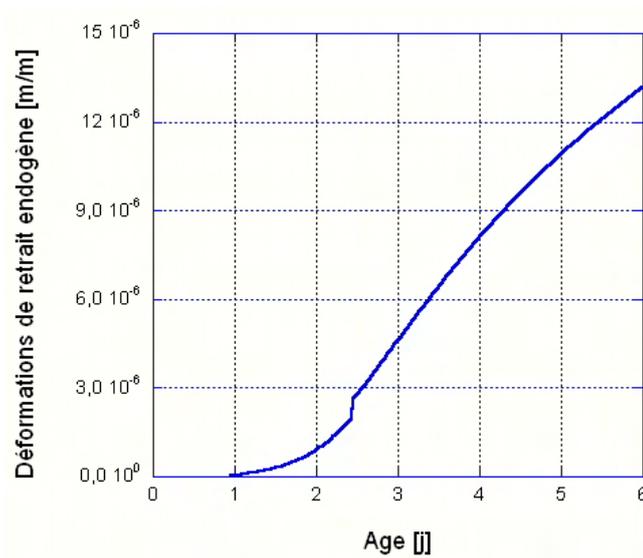


Figure 5.55 – Prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage au niveau des pressions capillaires totale et effective de la pâte de ciment

5.3.4.2 Isothermes de désorption

Le second exemple qui peut être traité par le modèle construit est la détermination des isothermes de désorption à un instant donné de l'hydratation. Il suffit pour cela d'arrêter l'hydratation à un moment choisi et de simuler l'action d'une humidité relative externe décroissante (éventuellement une teneur en eau équivalente externe décroissante) sur la réponse hydrique du matériau. Une fois le processus de diffusion opérationnel, il nous suffira d'attendre que l'équilibre hydrique s'établisse entre l'intérieur de l'échantillon et l'extérieur et de recueillir la quantité d'eau libre présente dans le matériau. L'avantage certain de passer par la modélisation est sans doute la possibilité d'accélérer l'équilibre en augmentant le coefficient de diffusion hydrique du matériau.

La figure 5.56 montre l'isotherme numérique de désorption obtenue avec notre modèle à 250j après le début de l'hydratation et l'isotherme expérimentale obtenue à 547j. Dans notre cas, l'hydratation est quasiment complète ce qui nous permet de comparer les résultats numériques et expérimentaux entre eux. Nous notons également que les courbes n'ont pas la même échelle à l'ordonnée d'où une comparaison cinétique seule. Par ailleurs, dans notre simulation, nous avons émis l'hypothèse que l'eau adsorbée dans la porosité des $C-S-H$ n'entre pas dans le processus diffusif (voir section 3.2.4.3). Cette hypothèse explique le seuil numérique de 42% pour l'humidité relative qui correspond, à la fin de la simulation, à la quantité d'eau restée dans la porosité des $C-S-H$. Ce seuil correspond d'ailleurs à la limite d'application du modèle des forces capillaires.

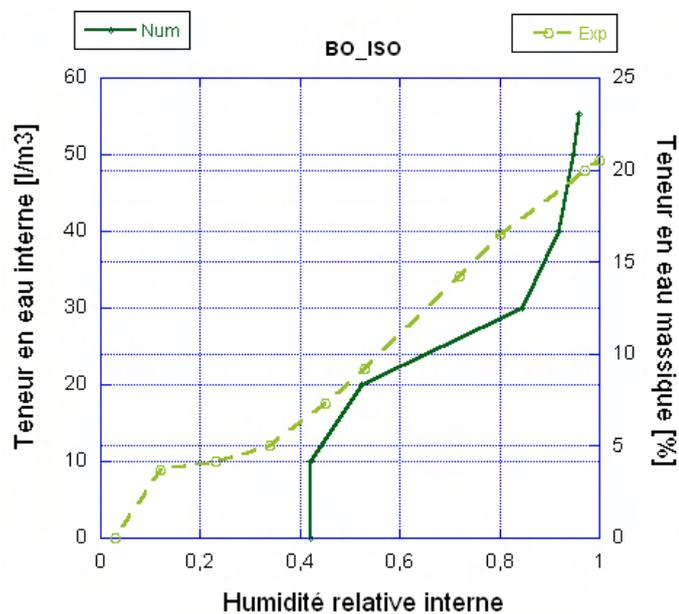


Figure 5.56 – Courbe numérique d'isotherme de désorption du béton à 250j après le début de l'hydratation (hydratation quasiment complète), teneur en eau en $[l/m^3]$ –Courbe expérimentale d'isotherme de désorption du béton à 547j, teneur en eau massique en [%] par unité de masse de pcd 'sèche' (ie à H.R. \approx 3%) contenue dans le matériau

5.4 Conclusion générale

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre les méthodes expérimentales qui nous permettent de définir et qualifier la majorité des paramètres de notre modèle de structuration et de déformations au jeune âge. L'identification portait aussi bien sur les principales cinétiques d'hydratation et de diffusion que sur les propriétés physiques et mécaniques qui en découlent. Une attention particulière a été apportée aux couplages qui existent entre ces parties et les techniques expérimentales d'identification et/ou vérification. Nous avons ainsi montré la pertinence de notre sous-modèle d'évolution de la distribution des tailles de pores au cours de la maturation du matériau.

Dans la seconde partie, nous avons simulé numériquement le comportement chimio-hydro-mécanique au jeune âge de deux matériaux cimentaires : un béton de formulation ordinaire B.O. et la pâte de ciment correspondante C.O. La simulation numérique par éléments finis nous a permis de retrouver les mêmes tendances de déformations et d'humidité relative que celles déterminées expérimentalement par Baroghel-Bouny [18].

Par la suite, nous avons entamé une étude paramétrique afin d'étudier l'influence des principaux paramètres entrant dans la formulation des pâtes de ciment/mortiers. À travers cette étude, nous étions en mesure de reproduire les principales tendances observées dans notre partie expérimentale et liées à l'introduction de certains paramètres comme les adjuvants réducteurs de retrait, l'air entraîné ou encore la nature du ciment.

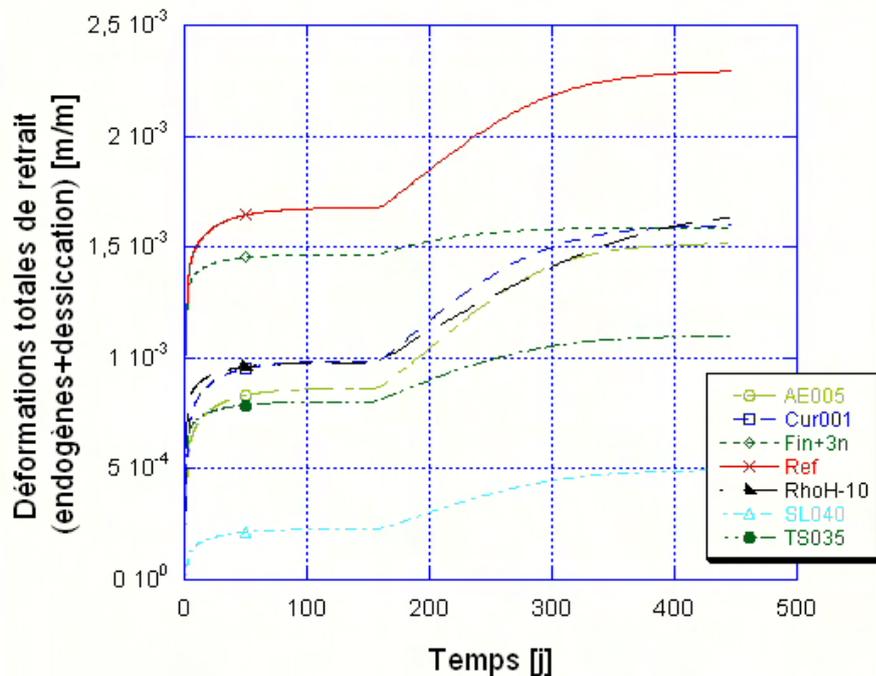


Figure 5.57 – Courbes numériques de l'évolution des déformations du retrait total en fonction des paramètres de formulation

En plus, nous avons la liberté et la possibilité d'aller au-delà de notre campagne expérimentale en nous intéressant à d'autres paramètres comme le rapport E/C, l'effet

de la texture des $C-S-H$, l'effet d'une cure interne ou encore l'effet d'ajout de granulats. Les simulations numériques ont été effectuées à la fois en condition endogène et en dessiccation afin de décorréler l'action de chaque paramètre sur les deux composantes du retrait. La figure 5.57 regroupe les évolutions des déformations totales en fonction des paramètres qui ont réellement un impact positif sur la diminution du retrait. Reste que dans cette étude nous n'avons pas considéré l'effet des fibres sur le retrait à cause de la complexité des phénomènes mis en jeu (effet sur la fissuration et le fluage non pris en compte dans notre modèle).

Finalement, quelques exemples d'application du modèle sont présentés comme la prise en compte du dégazage de l'eau de gâchage ou encore la détermination indirecte des isothermes de désorption.

Cependant, deux caractéristiques importantes n'ont pas été retenues et nécessitent une étude ultérieure. La première concerne la prise en compte du comportement visco-élastique au jeune âge, où le fluage (propre et de dessiccation) joue un rôle déterminant dans les déformations totales du matériau. La seconde est la porosité du béton de plage porale plus étendue que celle de la pâte de ciment. La différence de leur étendue s'explique par la présence de pores plus grossiers dans le béton et qui sont manifestement liés à la présence des granulats. Cette classe de taille de pores peut être négligée lors du calcul des déformations de retrait. Au contraire, elle doit être prise en compte dans la considération du fluage.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons cherché à travers ce mémoire à identifier et comprendre les principaux mécanismes qui ont lieu au jeune âge dans un matériau cimentaire et qui aboutissent par un concours de circonstances, mystérieux au départ, à la fissuration de l'ouvrage ou de l'élément de l'ouvrage qui en est constitué. Pour cela, il nous fallait suivre l'évolution du matériau cimentaire et de ses propriétés depuis le moment de sa fabrication jusqu'à sa mise en service en passant par les interactions avec le milieu extérieur.

La première étape était alors de s'informer sur l'évolution du matériau, d'un simple mélange de constituants jusqu'à un solide possédant des propriétés physiques, chimiques et mécaniques bien définies. En nous intéressant au processus d'hydratation et de son évolution au cours du temps, nous avons émis l'hypothèse que ce processus était au cœur du problème et que ses interactions avec d'autres processus au jeune âge, pouvaient nous donner quelques éléments de réponse. L'étape suivante était de relier la composante chimique de l'hydratation aux propriétés physiques et mécaniques du matériau, et d'en déduire l'origine et les cinétiques des variations volumiques observées à l'échelle macroscopique : ce fut l'introduction et l'analyse du retrait et du fluage. À la fin de cette étude, nous connaissions les manifestations extérieures (variations) et intérieures (répartition et structuration) du processus d'hydratation, et l'éventuel lien entre ces variations et le phénomène de fissuration qui peut apparaître au jeune âge.

À ce stade, il était alors nécessaire pour nous, de pouvoir caractériser ce lien de manière plus directe et précise. Le choix fut d'établir un protocole expérimental qui nous permettrait de quantifier l'évolution et l'impact des variations sur le risque de fissuration d'une formulation donnée. Après avoir passé en revue les différentes techniques expérimentales existantes et avoir analysé leurs systèmes de fonctionnement et leurs domaines d'application, nous nous sommes décidés à développer notre propre dispositif d'essai. Ce système héritait alors des qualités des précédents systèmes, mais pas de leurs défauts. L'idée de pouvoir interagir avec le matériau et de pouvoir contrôler ces variations au cours du temps nous paraissait comme la moindre des qualités pour l'analyse du phénomène de fissuration. Nous sommes alors partis sur la base des essais traditionnels de mesures du retrait à l'anneau et nous les avons couplés avec les essais de mesures du fluage en traction pour en ressortir un système de mesures de retrait totalement empêché innovant, qui porte le nom *d'anneau actif de retrait*. Passées les phases de conception et de validation, nous avons entrepris une

campagne expérimentale qui avait pour but d'étudier l'influence des paramètres de formulation sur le développement des déformations et des contraintes de retrait au jeune âge. Très vite, nous nous sommes rendu compte que la part viscoélastique des déformations était très importante à cet âge-là, et que la séparation des origines des déformations s'imposait comme une nécessité afin de comprendre l'impact et le rôle de chaque paramètre. Nous avons alors effectué une analyse mécanique uni-dimensionnelle en approchant le comportement du matériau par une chaîne rhéologique en série. Le résultat permettait de dissocier les déformations de retrait de celles non-linéaires, mais pas une décomposition approfondie de ces deux sous-composantes. En plus, le nombre important de paramètres entrant dans la formulation des mortiers et des bétons et leurs interactions respectives faisaient qu'il est était difficile d'isoler clairement les principaux facteurs agissant sur les évolutions des déformations endogènes et de dessiccation.

Nous nous sommes alors résolus à nous orienter vers une approche numérique du problème. L'idée était de qualifier l'action des principaux paramètres de formulation par le biais d'un modèle numérique simple. Ce dernier sera ainsi construit autour de descriptions phénoménologiques couplées dont les principaux paramètres peuvent être fournis par des essais expérimentaux classiques. Dans notre cas, nous nous sommes basés sur la description au niveau d'une représentation microstructurale du matériau de l'équilibre local des forces responsables du retrait. À l'aide d'un sous-modèle consacré à l'évolution de la distribution des tailles de pores au cours de l'hydratation, nous sommes parvenus à relier la porosité totale fournie par le modèle de Powers au calcul des déformations et contraintes de retrait. L'ajout d'une composante prenant en compte le processus diffusif dans la matrice du matériau nous a permis d'avoir accès à la fois aux déformations endogènes et de dessiccation. De plus, l'implantation numérique de l'ensemble du modèle dans un code de calcul type éléments finis nous a permis de tenir compte des effets de gradients en séchage qui sont une source importante de fissuration.

Subséquentement, l'identification et la validation de ce modèle de structuration et de déformations ont été réalisées sur des formulations 'tests' d'une pâte de ciment et d'un béton correspondant. Il apparaît alors clairement de la comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux que les déformations viscoélastiques au jeune âge sont trop importantes pour ne pas être prises en compte dans le modèle. D'autre part, une analyse paramétrique des principaux facteurs intervenant dans la formulation des matériaux cimentaires a été effectuée. Cette analyse avait pour but de valider le modèle construit par rapport à la campagne expérimentale menée. Parmi les facteurs clés agissant sur les déformations de retrait endogène et de dessiccation, il apparaissait bien que l'utilisation d'agents réducteurs de tensions superficielles ainsi que l'air entraîné permettaient une réelle diminution des déformations de retrait surtout en dessiccation. L'analyse nous a aussi permis de voir l'influence de quelques paramètres de texture des $C-S-H(m)$ sur la réponse en retrait.

En perspective, parmi les améliorations figure l'ajout d'une composante traitant des déformations viscoélastiques au jeune âge comme nous en avons pu voir l'influence lors de la validation du modèle numérique. Cette composante serait de

type fluage propre vieillissant et elle serait directement reliée à l'avancement des réactions d'hydratation (De Schutter [175] et [176]). Dans le cas de la dessiccation, nous pourrions aussi envisager l'adoption d'un modèle de fluage de dessiccation en traction qui profiterait au maximum de la configuration en retrait empêché de l'anneau actif de retrait. D'un autre côté, nous pourrions affiner le comportement au jeune âge de nos matériaux en considérant le gonflement initial mesuré par Barcelo et al. [177].

L'autre extension souhaitable dans un futur proche est l'utilisation d'un modèle de fissuration du béton qui nous permettrait de remplir un objectif important, à savoir la création d'un outil prédictif du risque de fissuration d'une formulation donnée. Ce modèle pourrait se baser sur le degré d'avancement des réactions d'hydratation comme il a été indiqué par De Schutter [178] et [179]. Il faudra dans ce cas nous orienter vers une description tri-dimensionnelle du problème en considérant l'anisotropie qui pourrait en résulter au niveau des déformations de retrait et de fluage de dessiccation notamment.

Nous pourrions aussi envisager l'adoption d'une meilleure description des cinétiques d'hydratation en couplant notre modèle mésoscopique à un modèle à description intégrée des cinétiques. Cette amélioration nous servirait entre autres à élargir le champ d'application du modèle aux matériaux incorporant des ajouts minéraux par exemple.

Il serait aussi souhaitable d'adopter une approche d'homogénéisation multi-échelles qui permettrait notamment de mieux prendre en compte la différence entre les pâtes de ciment, les mortiers et les bétons. Nous serions capables dans ce cas d'étudier l'influence de nouveaux paramètres de formulation par exemple l'effet de la qualité des granulats employés.

Finalement, l'approche basée sur la distribution des tailles des pores représente une perspective intéressante puisque nous pourrions l'exploiter pour l'étude des problèmes de carbonatation, de gel/dégel ou encore de la formation d'ettringite différée. Ces phénomènes ayant tous en commun le remplissage de la porosité, il suffirait alors d'adapter notre modèle à chaque cas en considérant essentiellement la nature du matériau formé, la cinétique de genèse et les interactions mécaniques avec les produits existants.

Bibliographie

- [1] E.M. Gartner J.M. Gaidis W.R. Grace and Co. *Materials Science of Concrete I*. J.P. Skalny, Ohio, 1989.
- [2] P.K Mehta. *Concrete : Structure, Properties, and Materials*. Prentice- Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [3] S. Diamond. A critical Comparaison of Mercury Porosimetry and Capillary Condensation Pore-Size Distributions of Portland Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.*, 1 :531–546, 1971.
- [4] A.M. Neville. *Properties of Concrete, 4th Edition*. Wiley & sons, New York, 1995.
- [5] P. Acker and F.-J. Ulm. Creep and Shrinkage of Concrete : Physical Origins and Pratical Measurements. *Nucl. Eng.and Des.*, 203 :143–158, 2001.
- [6] T. Knudsen. Effect of Sample Size on the Hydration of Water-Cured Cement Pastes. *Institute of Mineral Industry, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark*, pages 1–4, 1987.
- [7] P. Paulini. A Weighing Method for Cement Hydration. *9th Int. Cong. on the Chemistry of cement, New Delhi*, IV :248–254, 1992.
- [8] E. Tazawa S. Miyazawa and T. Kasai. Chemical Shrinkage and Autogenous Shrinkage of Hydrating Cement Paste. *Cem. Concr. Res.*, 25[2] :288–292, 1995.
- [9] P. Lura. autogenous Deformation and Internal Curing of Concrete. Thèse de doctorat, Technische Universiteit, Delft, Netherlands, 2003.
- [10] Japan Concrete Institute. Autoshrink'98. *Proceedings of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Committee Report*, Hiroshima, Japan, 1998.
- [11] R. Gagné I. Aouad J. Shen and C. Poulin. Development of a New Experimental Technique for the Study of the Autogeneous Shrinkage of Cement Paste. *RILEM Materials and Structures*, 32 :635–642, 1999.
- [12] O.M. Jensen and P.F. Hansen. A Dilatometer for Measuring Autogenous Deformation in Hardening Portland Cement Paste. *Mater. Structures*, 28[181] :406–409, 1995.

-
- [13] R. Springenschmid R. Breitenbü cher and M. Mangold. Development of the Cracking Frame and the Temperature-stress Testing Machine. *Therma Cracking in concrete at early age*, Edited by R. Springenschmid E & FN Spon, London :137–144, 1994.
- [14] W.J. Weiss W. Yang and S.P. Shah. Shrinkage Cracking of Restrained Concrete Slabs. *ASCE Journal of Engineering Mechanics*, 124[7] :765–774, 1998.
- [15] A. Haouas. la Fissuration des Chapes Mortiers : Élaboration d’un Protocole Expérimental d’Analyse. *Mémoire de D.E.A ’M.A.I.S.E’, ENS Cachan, France*, 2002.
- [16] V. Lamour A. Haouas M. Moranville and J. Lebourgeois. A New Technique for Characterization of Early-Age Cracking of Mortars. *Journées Annuelles du CEREM*, 2003.
- [17] Y. Xi Z. Bazant and H.M Jennings. Moisture Diffusion in Cementitious Materials : Part i & ii. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 1 :248–2, 1994.
- [18] V. Baroghel-Bouny. Caractérisation des pâtes de Ciment et des Bétons. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1994.
- [19] R.F. Feldman. Pore Structure, Permeability and Diffusivity as Related to Durability. *8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil*, I :336–356, 1986.
- [20] G. Ye K. van Breugel and A.L.A. Fraaij. Three-Dimensional Microstructure Analysis of Numerically Simulated Cementitious Materials. *Cem. Concr. Res.*, 33[2] :215–222, 2003.
- [21] E. J. Garboczi and D. P. Bentz. Multi-Scale Picture of Concrete and its Transport Properties : Introduction for Non-Cement Researchers. *NIST Internal Rapport*, 5900 :52 p., 1996.
- [22] R. Sierra. Contribution à l’Etude de l’Hydratation des Silicates Calciques Hydrauliques. *Rapport de recherche LCPC*, 39, 1974.
- [23] R.F. Feldman and P.J. Sereda. A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deducted from Sorption-Length Change and Mechanical Properties. *RILEM Materials and Structures*, 1[6] :509–519, 1968.
- [24] J.F. Daian and J.P Laurent. Structure Poreuse et Transport d’Humidite dans les Roches.
- [25] G.J. Verbreck and R.H. Helmuth. Structures and Physical Properties of Cement Paste. *Proc. The Vth Int. Symp. on the chemistry of cement, Tokyo*, III-1, 1968.
- [26] J. Skalny and J.F. Young. Mechanisms of Portland Cement Hydration. *Proceedings, 7th International Symposium Chemical of Cement, Paris, 1980*, 1[I/II] :3–45, 1980.

-
- [27] P. W. Brown E. Franz G. Frohnsdorff and H.F.W. Taylor. Analyses of the Aqueous Phase During Early C_3S Hydratation. *Cem. Concr. Res.*, 14[2] :257–262, 1984.
- [28] H.M. Jennings. Aqueous Solubility Relationships for two Types of Calcium Silicate Hydrate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[8] :614–618, 1986.
- [29] M. Regourd. Structure et Comportement des Hydrates de Ciments au Laitier. *Rapport Principal, 7ème congrès international de la chimie des ciments, Paris 1980*, 1[III] :2/9–26, 1980.
- [30] M. Regourd and E. Gauthier. Comportement des Ciments soumis au Durcissement Accéléré. *Annales ITBTP*, 387 :83–96, 1980.
- [31] I. Jawed J. Skalny. Surface Phenomena During Tricalcium Silicate Hydration. *J. Colloid Interface Sci.*, 85[1] :235–243, 1982.
- [32] J.B. Ings P.W. Brown and G. Frohnsdorff. Early Hydration of Large Crystals of Tricalcium Silicate. *Cem. Concr. Res.*, 13[6] :843–848, 1983.
- [33] J.F. Young H.S. Tong and R.L. Berger. Composition of Solutions in Contact With Hydrating tricalcium Silicate Pastes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 60[5-6] :193–198, 1977.
- [34] P. Fierens and J.P. Verhaegen. Hydration of Tricalcium Silicate in Paste-Kinetics of Calcium Ions Dissolution in the Aqueous Phase. *Cem. Concr. Res.*, 6[3] :337–342, 1976.
- [35] H.M. Jennings H. Taleb G. Frohnsdorff and J.R. Clifton. Interpretation of the Effects of Retarding Admixtures on Pastes of C_3S , C_3A plus Gypsum and Portland Ciment. *Proc. the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, FINEP, Rio de Janeiro, Bresil*, III :239–243, 1986.
- [36] H.N. Stein and J.M. Stevels. Influence of Silica on the Hydration of $3C_aO.S_iO_2$. *J. Appli. Chem.*, 14 :338–346, 1964.
- [37] I. Odler and H. Dorr. Early Hydration of Tricalcium Silicate-ii. The Induction Period. *Cem. Conc. Res.*, 9[3] :277–284, 1979.
- [38] E.M. Gartner and J.P. Skalny. Computation of Solubility Relationships for Hydrating Cement Systems. *the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, FINEP, Rio de Janeiro, Bresil*, III :244–250, 1986.
- [39] P. Longuet L. Burglen and A. Zelwer. La Phase Liquide du Ciment Hydratée. *Matériaux de Construction et de Travaux Publics*, 676 :35–41, 1973.
- [40] P. Longuet L. Burglen and A. Zelwer. La Phase Liquide du Ciment Hydratée. *Publication Technique CERILH*, 219, 1980.

-
- [41] M. Regourd H. Hornain E. Gautier and J. Volant. Caractérisation et activation thermique des ciments au laitier. *Rapport Principal, 7ème Congrès International de la chimie des ciments, Paris 1980*, 2[III] :106–111, 1980.
- [42] M. Avrami. *J. Chem. Phys.*, 7 :1103, 1939.
- [43] A.C. Faleiros T.N. Rabelo G.P. Thim and M.A.S. Oliveira. Kinetics of Phase Change. *Materials Research*, 3[3] :51–60, 2000.
- [44] P.W. Brown J.M. Pommersheim and G. Frohnsdorff. Kinetic modeling of hydration process. *Cements Research Progress 1983. Edt J.F. Young. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984*, Ch. 13, 1984.
- [45] P.D. Tennis and H.M. Jennings. A Model for Two Types of Calcium Silicate Hydrate in the Microstructure of Portland Cement Paste. *Cem. Concr. Res.*, 30[6] :855–863, 2000.
- [46] P.W. Brown. Effects of Particle Size Distribution on the Kinetics of Hydration of Tricalcium Silicate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[10] :1829–1832, 1989.
- [47] A. Bezjak and I. Jelenic. On the Determination of Rate Constants for Hydration Processes in Cement Pastes. *10[4]*, pages 553–563, 1980.
- [48] A.M. Ginstling and B.I. Brounshtein. *J. Appl. Chem. USSR Eng. Trans.*, 23 :1327, 1950.
- [49] P. Barnes and J. Bensted. *Structure and Performance of Cements*. Taylor & Francis, Routledge, 7625 Empire Drive, Florence, KY 41042, 2001.
- [50] V. Waller. Relations entre Composition des Bétons, Exothermie en cours de Prise et Résistance en Compression. Thèse de doctorat, ENPC, Paris, France, 1999.
- [51] T.L. Brown and H.E. LeMay. *Chemistry : The Central Science*. 4th Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, NJ 07458, 1988.
- [52] D. M. Roy and G. M. Idorn. Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars and Concrete. *Journal of the American Concrete Institute*, 79[6] :444–457, 1982.
- [53] N.J. Carino and H.S. Lew. The Maturity Method : From Theory to Application. *Proceedings of the 2001 Structures Congress & Exposition, May 2001 - Washington, D.C.*, American Society of Civil Engineers, Reston, Virginia, Peter C. Chang, Editor, 2001 :19, 2001.
- [54] I. Klur. Etude par R.M.N. de la Structure des Silicates de Calcium Hydratés. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, France, 1996.
- [55] S. Garrault and A. Nonat. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces : Experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17 :8131–8138, 2001.

-
- [56] C. Porteneuve. Caractérisation de Bétons par Résonance Magnétique Nucléaire : Application à l'Etude de l'Altération par l'Eau. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, France, 2001.
- [57] D.L. Kanto S. Brunauer and C.H. Weise. Development of Surface in the Hydration of Calcium Silicates II. *J. of Physical Chemistry*, 66 :1804–1809, 1962.
- [58] S. Kamali. Comportement et Simulation des Matériaux Cimentaires en Environnements Agressifs Lixiviation et Température. Thèse de doctorat, ENS Cachan, Cachan, France, 2003.
- [59] E. Guillon. Durabilité des Matériaux Cimentaires - Modélisation de l'Influence des équilibres Physico-chimiques sur la Microstructure et les Propriétés Mécaniques Résiduelles. Thèse de doctorat, LMT Cachan, Paris, France, 2004.
- [60] S. Mindess and J.F. Young. *Concrete*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981.
- [61] S. Diamond. Aspect of Concrete Porosity Revisited. *Cement and Concrete Research*, 29 :1181–1188, 1999.
- [62] K.K. Aligazaki and P.D. Cady. Air Content and Size Distribution of Air Voids in Hardened Cement Pastes Using the Thin Section-Analysis Method. *Cem. and Conc. Resea.*, 29[2] :273–280, 1999.
- [63] H. Le Chatelier. Sur le Changement de Volume qui Accompanye le Durcissement des Ciments. *Bulletin de la société de l'encouragement pour l'industrie nationale*, 5[5] :54–57, 1900.
- [64] T.C. Powers. Absorption of water by Portland Cement Paste During the Hardening Process. *Industrial and Engineering Chemistry*, 27[7] :790–794, 1935.
- [65] F.H. Wittmann. *On the Interaction of Gel Particules in Hydrating Portland Cement*. Hydration and Setting of Cements, ed. A. Nonat & J.C. Mutin, RILEM, E&FN Spon, London, 1992.
- [66] F. Schmidt-Döhl and F. Rostásy. Crystallization and Hydration Pressure or Formation Pressure of Solid Phases. *Cem. Conc. Res.*, 25[2] :255–256, 1995.
- [67] Y. Tezuka and al. Hydration Characteristics and Properties of Mixtures of Cement and High Content of Calcium. *Proc. Symp. on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Bresil*, II :323–329, 1986.
- [68] C. Vernet and G. Cadoret. Suivi en Continu de l'Evolution Chimique et Mécanique des BHP Pendant les Premiers Jours. *Les Bétons à Hautes Performances - Caractérisation, durabilité, applications*, Presse de ENPC, 1992.
- [69] L. Barcelo. Influence des Caractéristiques des Ciments sur la Structuration et le Comportement Dimensionnel des Matériaux Cimentaires au Jeune âge. Thèse de doctorat, LMT Cachan, Paris, France, 2001.

-
- [70] Ø Bjøntegaard. Thermal Dilation and Autogenous Deformation as Driving Forces to Self-induced Stresses in High Performance Concrete. Thèse de doctorat, NTNU Division of Structural Engineering, Trondheim, Norway, 1999.
- [71] S. Garcia Boivin. Retrait au Jeune âge du Béton - Développement d'une Méthode Expérimentale et Contribution à l'Analyse Physique du Retrait Endogène. Thèse de doctorat, LCPC, Paris, France, 2001.
- [72] M. Buil. Fissuration du Béton par Hydratation Localement Différée du Ciment. *Rapport de recherche LCPC*, 15, 1979.
- [73] P. Paulini. Reaction Mechanisms of Concrete Admixtures. *Cem. Concr. Res.*, 20[6] :910–918, 1990.
- [74] F. Benboudjema. Modélisation des Déformations Différées du Béton sous Sollicitations Biaxiales. Thèse de doctorat, Université Marne La Vallée, Paris, France, 2002.
- [75] M. Geiker and T. Knudsen. Chemical Shrinkage of Portland Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.*, 12[5] :603–610, 1982.
- [76] L.J. Parrott M. Geiker and al. Monitoring Portland Cement Hydration : Comparison of Methods. *Cem. Concr. Res.*, 20 :919–926, 1990.
- [77] H.E. Davis. Autogenous Volume Changes of Concrete. *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 40 :1103–1112, 1940.
- [78] O.M. Jensen and P.F. Hansen. Autogenous Deformation and Change of the Relative Humidity in Silica-fume Modified Cement Paste. *ACI Materials Journal*, 93[6] :539–543, 1996.
- [79] L. Divet. Étude des Réactions Sulfatiques Internes au Béton. Thèse de doctorat, CNAM Paris, Paris, France, 2001.
- [80] G.J. Verbeck. Carbonation of hydrated portland cement. *ASTM. Sp. Tech. Publ.*, 205 :17–36, 1958.
- [81] J.M. Chi R. Huang and C.C. Yang. Effect of Carbonation on Mechanical Properties and Durability of Concrete Using Accelerated Testing Method. *J. Marine Science and Technology*, 10[1] :14–20, 2002.
- [82] C. Hua P. Acker and A. Ehlacher. Analyses and Models of the Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste. *Cement and Concrete Research*, 25[7] :1457–1468, 1995.
- [83] H.M. Jennings J.J. Thomas J.J. Chen and D. Rothstein. *Handbook of Porous Solids - Cement Paste as a Porous Material, Chapter 6.11*. F. Schuth, K. Sing J. Weitkamp, Wiley-VCH, 2002.

-
- [84] R.J. Flatt. Dispersion Forces in Cement Suspensions. *Cement and Concrete Research*, 34[3] :399–408, 2004.
- [85] J. Hagymassy J.R. Brunauer and R.S. Mikhail. Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29[3] :485–491, 1969.
- [86] Z.P. Bazant. Thermodynamics of Hindered Adsorption and its Implications for Hardened Cement Paste and Concrete. *Cem. Concr. Res.*, 2 :1–16, 1972.
- [87] F.H. Wittman. Surface Tension, Shrinkage and Strength of Cement Paste. *RILEM Materials and Structures*, 1[6] :547–552, 1968.
- [88] F.H. Wittman. Deformations of Concrete at Variable Moisture Content. *Mechanics of Geomaterials : Rock - Concrete - Soils, John Wiley & Sons*, pages 425–459, 1985.
- [89] C.-L. Hwang and J.F. Young. Drying Shrinkage of Portland Cement Pastes i. Microcracking During Drying. *Cem. Conc. Res.*, 14 :585–594, 1984.
- [90] F.H. Wittmann and P.E. Roelfstra. Total Deformation of Loaded Drying Concrete. *Cem. Con. Res.*, 10 :601–610, 1980.
- [91] S. Thelandersson A. Martensson and O. Dahlblom. Tension Softening and Cracking in Drying Concrete. *Mater. Struct. RILEM*, 21 :416–424, 1988.
- [92] Z.P. Bazant and W.J. Raftshol. Effect of Cracking in Drying and Shrinkage Specimens. *Cem. Con. Res.*, 12 :209–226, 1982.
- [93] L. Granger J.M. Torrenti and G. Ithurralde. Delayed Behavior in Concrete Nuclear Power Plant Containments : Analysis and Modeling. *Creep and Shrinkage of Concrete, Proceedings of the 5th International RILEM Symposium, Barcelona, E&FN SPON, London*, pages 751–756, 1993.
- [94] L. Granger. Comportement Différé du Béton dans les Enceintes de Centrales Nucléaires Analyse et Modélisation. Thèse de doctorat, LCPC, Paris, France, 1996.
- [95] J. Bisschop P. Lura and J.G.M. van Mier. Shrinkage Microcracking in Cement-based Materials with Low Water-cement Ratio. *Concrete Science and Engineering*, 3 :151–156, 2001.
- [96] J. Bisschop. Drying Shrinkage Microcracking in Cment-based Materials. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, The Netherlands, 2002.
- [97] B. Bissonnette P. Pascale and M. Pigeon. Influence of Key Parameters on Drying Shrinkage of Cementitious Materials. *Cem. Conc. Resea.*, 29[10] :1655–1662, 1999.
- [98] F.X. Hubert N. Burlion and J.F. Shao. Drying of Concrete : Modelling of a Hydic Damage. *RILEM Materials and Structures*, 36 :12–21, 2004.

-
- [99] N. Burlion. Quelques Résultats sur le Couplage Séchage-Comportement Mécanique des Matériaux Cimentaires. *Mémoire de H.D.R., Lille*, 2004.
- [100] S. Boivin P. Acker S. Rigaud and B. Clavaud. Experimental Assessment of Chemical Shrinkage of Hydrating Cement Pastes. *Autogenous Shrinkage of Concrete E&FN spon, London*, pages 3–68, 1999.
- [101] B. Bissonnette J. Marchand J.P. Charron A. Delagrave and L. Barcelo. Early Age Behaviour of Cement-Based Materials. *Materials Science of Concrete, ed. S. Mindess & J. Skalny, Pub. by Am. Ceram. Soc.*, pages 243–327, 2001.
- [102] T.C. Powers and T.L. Brownyard. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Proc. American Concrete Institute*, 41 :101–132,249–336, 1946-1947.
- [103] E. Tazawa and S. Miyazawa. Influence of Cement and Admixture on Autogenous Shrinkage of Cement Paste Cement Paste. *Cem. Concr. Res.*, 25[2] :281–287, 1995.
- [104] H. Justnes E.J. Sellevold B. Reyniers and Co. The Influence of Cement Characteristics on Chemical Shrinkage. *Autogeneous Shrinkage of Concrete, E&Fn spon, London*, pages 71–80, 1999.
- [105] T. Knudsen. The Dispersion Model for the Hydration of Portland Cement- Part I : General Concepts. *cem. Concr. Res.*, 14 :622–630, 1984.
- [106] D.P. Bentz O.M Jensen K.K. Hansen and Co. Influence of Cement Particule Size Distribution on Early-age Autogeneous Strains and Stresses in Cement-based Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[1] :129–135, 2001.
- [107] M. Buil. Contribution à l'Etude du Retrait de la Pâte de Ciment Durcissante. *Rapport de Recherche des Laboratoires des Ponts et Chaussees, Paris, France*, 92, 1979.
- [108] A. Khajuria and P. Balaguru. Plastic Shrinkage Characteristics of Fiber Reinforced Cement Composites. *Proceedings of 4th RILEM International Symposium*, pages 82–90, 1992.
- [109] N. Banthia C. Yan and S. Mindess. Restrained Shrinkage Cracking in Fiber Reinforced Concrete - a Novel Test Technique. *Cement and Concrete Research*, 26[1], 1996.
- [110] R.W. Carlson and T.J. Reading. Model of Studying Shrinkage Cracking in Concrete Building Walls. *ACI Structures Journal*, 85[4] :395–404, 1988.
- [111] M. Grzybowski and S.P. Shah. Shrinkage Cracking of Fiber-reinforced Concrete. *ACI Materials Journal*, 87[2] :138–148, 1990.
- [112] R.N. Swamy and H. Starvides. Influence of Fiber-reinforcement on Restrained Shrinkage and Cracking. *ACI Journal Proceedings*, 76[3] :443–460, 1979.

-
- [113] R. Gagne R. Francois and P. Masse. Chloride Penetration Testing of Crcked Mortar Samples. *CONSEC '01 Third International Conference on Concrete Under Severe Conditions : Environment and Loading*, Edited by N. Banthia, K. Sakai and O.E.Gjorv, Vancouver, Canada :198–205, 2001.
- [114] W.J. Weiss. Prediction of Early-age Shrinkage Cracking in Concrete. Thèse de doctorat, Northwestern University, Evanston, Illinois, 1999.
- [115] A.B. Hossain and J. Weiss. Assessing Residual Stress Development and Stress Relaxation in Restrained Concrete Ring Specimens. *Cement and Concrete Composites*, 26[5] :531–540, 2004.
- [116] Z.P. Bazant A.B. Hauggaaed S. Baweja and F.J. Ulm. Microprestress-solidification Theory for Concrete Creep. i : Aging and Drying Effects. *J.E.M.*, 123[11] :1188–1194, 1997.
- [117] K. Kovler. Interdependence of Creep and Shrinkage for Concrete Under Tension. *J. of materials in civil engineering*, pages 96–101, 1995.
- [118] V. Lamour A. Haouas M. Moranville and R. Schell. New Technique for Characterization of Early-age Cracking of Mortars. *ACBM/RILEM Symposium "Advances in Concrete through Science and Engineering"*, 2004.
- [119] D.P. Bentz M.R. Geiker and K.K. Hansen. Shrinkage-reducing Admixtures and Early-age Desiccation in Cement Pastes and Mortars. *Cement and Concrete Research*, 31 :1075–1085, 2001.
- [120] N. Banthia M. Azzabi and M. Pigeon. Restrained Shrinkage Cracking in Fiber-reinforced Cementitious Composites. *Materials and Structures*, 26 :405–413, 1993.
- [121] V. Lamour M. Moranville and J. Chaignon. Effect of Low Volume Polypropylene Fibers on Early Age Cracking of Concrete. *Proc. of the 3rd International Conference on Construction Materials (ConMat05), Vancouver, Canada*, pages 325–332, 2005.
- [122] M-F. Modjabi. Caractérisation de la Fissuration des Bétons Auto-plaçants. Mémoire de DEA 'M.A.I.S.E.' - LMT, ENSC, Cachan, 2003.
- [123] J. Monge. Caractérisation et Modélisation de la Fissuration de Couches Minces en Mortier : Effet des Ajouts Minéraux. Mémoire de DEA 'M.A.I.S.E.' - LMT, ENSC, Cachan, 2004.
- [124] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Fourth Edition, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [125] F.-J. Ulm and O. Coussy. Couplings in Early-age Concrete : from Material Modeling to Structural Design. *Int. J. Solids Struct.*, 35[31-32] :4295–4311, 1998.

-
- [126] M. Cervera J. Oliver and T. Prato. A Thermo-Chemo-Mechanical Model for Concrete i : Hydration and Aging. *ASCE J. Eng. Mech.*, 125[9] :1018–1027, 1999.
- [127] G. De Schutter and L. Taerwe. General Hydration Model for Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement. *Cem. Con. Res.*, 25[3] :593–604, 1995.
- [128] P. Laplante. Mechanical Properties of Hardening Concrete : a Comparative Analysis of Ordinary and High Performance Concretes. *Res. Rep. LPC*, OA13, 1993.
- [129] H.J.H. Brouwers. The Work of Powers and Brownyard Revisited : Part 1. *Cement and Concrete Research*, 34 :1697–1716, 2004.
- [130] R.H. Mills. Factors Influencing Cessation of Hydration in Water Cured Cement Pastes. *Proc. Symp. on Structure of portland cement paste and concrete. Special Report*, 90 :406–424, 1966.
- [131] K.N. Mjörnell. Moisture Conditions in High Performance Concrete. Thèse de doctorat, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1997.
- [132] S. Brunauer and L.E. Greenberg. The Hydration of Tricalcium Silicate and Beta-Dicalcium Silicate at Room Temperature. *Bull. 152, Res. Lab. of Portland Cement Association, (reprinted from) Proc. 4th ISCC*, 1 :135–165, 1960.
- [133] A. Khelidj A. Loukili and G. Bastian. Etude Expérimentale du Couplage Hydro-Chimique dans les Bétons en cours de Maturation : Incidence sur les Retraits. *RILEM Materials and Structures*, 31 :588–594, 1998.
- [134] V. Baroghel-Bouny M. Mainguy T. Lassabatere and O. Coussy. Characterization and Identification of Equilibrium and Transfer Moisture Properties for Ordinary and High-Performance Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, 29 :1225–1238, 1999.
- [135] R. Witasse. Contribution à la Compréhension du Comportement d’une Coque d’Aéroréfrigérant Vieilli : Définition d’un État Initial, Influence des Effets Différés sous Sollicitations Hydromécaniques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, Lyon, France, 2000.
- [136] M. Mainguy. Modèles de Diffusion non-linéaires en Milieu Poreux. Application à la Dissolution et au Séchage des Matériaux Cimentaires. Thèse de doctorat, ENPC, Paris, France, 1999.
- [137] B. Gerard. Contribution des Couplages Mécanique-Chimie-Transfert dans la Tenue à Long Terme des Ouvrages de Stockage de Déchets Radioactifs. Thèse de doctorat, ENS Cachan, Paris, France, 1996.
- [138] G. Bastian and A. Khelidj. Propriétés Thermophysiques d’un Béton Fraîchement Coulé. *Bulletin de Liaison LPC*, 200 :25–35, 1995.

-
- [139] C. Moyne. Transferts Couplés Chaleur-Masse lors du Séchage : Prise en compte du Mouvement de la Phase Gazeuse. Thèse de doctorat, INPL Nancy, Nancy, France, 1987.
- [140] S. Mauran L. Rigaud and O. Coudeville. Application of the Carman-Kozeny Correlation to a High-Porosity and Anisotropic Consolidated Medium : The Compressed Expanded Natural Graphite. *Transport in Porous Media*, 43 :355–376, 2001.
- [141] B.H. Oh and S.Y. Jang. Prediction of Diffusivity of Concrete Based on Simple Analytic Equations. *Cement and Concrete Research*, 34 :463–480, 2004.
- [142] B. Perrin V. Baroghel Bouny and L. Chemloul. Méthodes de Détermination de la Diffusivité Hydrique de Pâtes de Ciment Durcies. *RILEM Materials and Structures*, 31 :235, 1998.
- [143] Z.P. Bazant and L.J. Najjar. Non linear Water Diffusion in non Saturated Concrete. *Materiaux et Construction*, 5[25] :3–20, 1972.
- [144] G. Hedenblad. The Use of Hg-porosity (mip) or Helium Porosity to Predict the Moisture Transport Properties of Hardened Cement Paste. *MRS-conference in Boston 1996. Published in Advanced Cement Based Materials (ACBM)*, 6, 1997.
- [145] R. Mensi P. Acker and A. Attolou. Séchage du Béton : Analyse et Modélisation. *Materials and Structures*, 21 :3–10, 1988.
- [146] A.M. Alvaredo and F.H. Wittmann. Shrinkage as Influenced by Strain Softening and Crack Formation. *Proceedings of the Fifth International RILEM Symposium on Creep and Shrinkage of Concrete, Barcelone 1993*, pages 103–113, 1993.
- [147] E.J. Garboczi and D.P. Bentz. Multiscale Analytical/Numerical Theory of the Diffusivity of Concrete. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 8 :77–88, 1998.
- [148] J.M. Torrenti L. Granger M. Diruy and P. Genin. Modélisation du Retrait du Béton en Ambiance Variable. *Revue Française de Génie Civil*, 1[4] :687–698, 1997.
- [149] A. Khelidj V. Baroghel-Bouny G. Bastian J. Godin and G. Villain. Détermination Expérimentale des Gradients Résultant d’une Interaction Hydratation-Séchage dans une Dalle en Béton. *Collection études et recherches des laboratoires des LPC - série Ouvrages d’Art*, 39, 2002.
- [150] L. Molina. Private Communication on Test Results Obtained at Swedish Cement and Concrete Institute. 1991.
- [151] O. Coussy. *Mechanics of Porous Continua*. John Wiley & Sons, Chichester, U.K., 1995.
- [152] B.A. Schrefler and W.G. Gray. Thermodynamic Approach to Effective Stress in Partially Saturated Porous Media. *Eur. J. Mech. A/Solids*, 20 :521–538, 2001.

-
- [153] D.P. Bentz M. Geiker and O.M. Jensen. On The Mitigation of Early Age Cracking. *International Seminar on Self-desiccation and Its Importance in Concrete Technology, Lund, Sweden*, June 2002.
- [154] M.A. Biot. General Theory of the Three-dimensional Consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12 :155–164, 1941.
- [155] D. Chen. Modélisation du Comportement Hydromécanique d'un Mortier sous Compression et Dessiccation. Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France, 2005.
- [156] A. Boumiz C. Vernet and F.C Tenoudji. Mechanical Properties of Cement Pastes and Mortars at Early Ages. Evolution with Time and Degree of Hydration. *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 3 :92–106, 1996.
- [157] G. De Schutter. Degree of Hydration Based Kelvin Model for the Basic Creep of Early-Age Concrete. *Materials and Structure*, 32 :260–265, 1999.
- [158] R. Lackner Ch. Pichler and H.A. Mang. Thermochemomechanics of Cement-based Materials at Finer Scales of Observation : Application to Hybrid Analyses of Shotcrete Tunnel Linings. *NATO Advanced Research Workshop (ARW), Bled, Slovenia, June 13-17, 2004*, 2004.
- [159] V. Baroghel-Bouny and T. Chaussadent. Pore Structure and Moisture Properties of Cement-Based Systems from Water Vapour Sorption Isotherms. *Proceedings of Materials Research Society, Fall Meeting, Boston*, 370 :245–254, 1995.
- [160] E.A.B. Koenders. Simulation of Volume Changes in Hardening Cement-based Materials. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1997.
- [161] G.C. Bye. *Portland Cement*. Thomas Telford Publishing, London, England, 1999.
- [162] R. Le Roy. Déformations Instantanées et Différées des Bétons à Hautes Performances. Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1996.
- [163] S. Diamond. Mercury Porosimetry an Inappropriate Method for the Measurement of Pore Size Distributions in Cement-based Materials. *Cement and Concrete Research*, 30 :1517–1525, 2000.
- [164] S. Diamond and D. Bonen. Microstructure of Hardened Cement Paste a New Interpretation. *J. Amer. Cer. Soc.*, 76[12] :2993–2999, 1993.
- [165] Z.P. Bazant and S. Prasannan. Solidification Theory for Concrete Creep. i Formulation - ii Verification and Application. *J. of Engrg. Mechanics*, 115[8] :1691–1725, 1989.

- [166] G. De Schutter and L. Taerwe. Towards a more Fundamental Non-Linear Basic Creep Model for Early-Age Concrete. *Magazine of Concrete Research*, 49[180] :195–200, 1997.
- [167] A.M. Neville W.H. Dilger and J.J. Brooks. *Creep of Plain and Structural Concrete*. Construction Press, London, 1983.
- [168] A. Berthollet. Contribution à la modélisation du béton vis-à-vis du vieillissement et de la durabilité : interaction des déformations de fluage et du comportement non-linéaire du matériau. Thèse de doctorat, INSA Lyon, Lyon, France, 2003.
- [169] D.S. Atrushi. Tensile and Compressive Creep of Early Age Concrete - Testing and Modelling. Thèse de doctorat, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2003.
- [170] C. Huet P. Acker and J. Baron. *Fluage et Autres Effets Rhéologiques Différées du Béton, dans Le "Béton Hydraulique"*. Presse de l'Ecole Nationale des Pont et Chaussées, Paris, France, 1983.
- [171] V. Baroghel-Bouny P. Mounanga A. Khelidj A. Loukili and N. Rafa. Autogenous Deformations of Cement Pastes part ii - W/C Effects Micro-Macro Correlations and Threshold Values. *Cem. Conc. Resea.*, 36 :123–136, 2006.
- [172] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London, England, 1997.
- [173] R. Andriamanantsilavo and S. Amziane. Maturation of Fresh Cement Paste within 1- to 10-m-large Formworks. *Cem. Conc. Resea.*, 34 :2141–2152, 2004.
- [174] S. Amziane. Setting Time Determination of Cementitious Materials Based on Measurements of the Hydraulic Pressure Variations. *Cem. Conc. Resea.*, 36 :295–304, 2006.
- [175] G. De Schutter and L. Taerwe. Fictitious Degree of Hydration Method for the Basic Creep of Early Age Concrete. *RILEM Materials and Structures*, 33 :370–380, 2000.
- [176] G. De Schutter. Applicability of Degree of Hydration Concept and Maturity Method for Thermo-Visco-Elastic Behaviour of Early Age Concrete. *Cement and Concrete Composites*, 26 :437–443, 2004.
- [177] L. Barcelo M. Moranville and B. Clavaud. Autogenous Shrinkage of Concrete : a Balance Between Autogenous Swelling and Self-desiccation. *Cem. Conc. Resea.*, 35[1] :177–183, 2005.
- [178] G. De Schutter. Modelling of early age thermal cracking in hardening concrete, including creep and softening behaviour. *Concrete Science and Engineering*, 3 :146–150, 2001.

- [179] G. De Schutter. Finite Element Simulation of Thermal Cracking in Massive Hardening Concrete Elements Using Degree of Hydration Based Material Laws. *Computers and Structures*, 80[27-30] :2035–2042, 2002.
- [180] H.M. Jennings and S.K. Johnson. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 :790–795, 1986.
- [181] P. Navi and C. Pignat. Simulation of Cement Hydration and the Connectivity of the Capillary Pore Space. *Advanced Cement Based Materials*, 4 :58–67, 1996.
- [182] K. Maekawa R.P. Chaube and T. Kishi. Coupled Mass Transport, Hydration and Structure Formation Theory for Durability Design of Concrete Structures. *Integrated Design and Environmental Issues in Concrete Technology*, K. Sakai, *E&FN SPON*, 1996.
- [183] K. Van Breugel. Simulation of Hydration and Formation of Structure in Hardening Cement-Based Materials. Thèse de doctorat, Delft University of Technology, The Netherlands, 1991.
- [184] D. P. Bentz and E. J. Garboczi. Percolation of Phases in a Three-dimensional Cement Paste Microstructural Model. *Cement and Concrete Research*, 21[2-3] :325–344, 1991.
- [185] G. Ye. Percolation of Capillary Pores in Hardening Cement Pastes. *Cem. Con. Res.*, 35 :167–176, 2005.
- [186] S. Brunauer I. Coler and M. Yudenfreund. The New Model of Hardened Portland Cement Paste. *Highway Reserach Record*, 328 :89–101, 1970.
- [187] S. Brunauer. A discussion of the helium flow results of R.F. Feldman. *Cem. Concr. Res.*, 2 :489–492, 1972.
- [188] R.F. Feldman. Assessment of Experimental Evidence for Models of Hydrated Cement Paste. *Highway Reserach Record*, 370 :8–24, 1972.
- [189] R.F. Feldman. The Flow of Helium into the Interlayer Spaces of Hydrated Portland Cement Paste. *Cem. Concr. Res.*, 1 :285–300, 1971.
- [190] R.F. Feldman and J.J. Jelli. Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Pastes for Mercury Intrusion Measurements. *Cem. and Conc. Resea.*, 21 :297–308, 1991.
- [191] S. Diamond and Y. Wang. An Approach to Quantitative Image Analysis for Cement Pastes. *Mater Res Soc Proc*, 370 :23–32, 1995.
- [192] R.A. Cook. Fundamentals of Mercury Intrusion Porosimetry and its Application to Concrete Materials Science. Thèse de doctorat, Cornell University, 1991.
- [193] D.N. Winslow and S. Diamond. A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland Cement. *J. Mater. (ASTM)*, 5 :564, 1970.

- [194] E.P. Barrett L.G. Joyner and P.P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. i - Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 :373–380, 1951.
- [195] R.F. Feldman. Sorption and Length-Charge Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement. *Vth Int. Symp. on the Chemistry of cement*, III :23, 1968.
- [196] W.P. Halperin J.Y. Jehng and Y.Q. Song. Application of Spin-Spin Relaxation to Measurement of Surface Area and Pore Size Distributions in a Hydrating Cement Paste. *Magn. Reson. Imaging*, 12[2] :169–173, 1994.
- [197] J.J. Thomas H.M. Jennings and A.J. Allen. The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. *Concrete Science and Engineering*, 1 :45–64, 1999.
- [198] R. Maggion. Etude de l'Evolution Microtexturale de Pâtes de Silicate Tricalcique Hydraté. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France, 1992.
- [199] J.F. Quinson. *Thermochimica Acta*, 21, 1977.
- [200] V. Morin. Etude de la Transition de Solidification de Matériaux par Méthodes Ultrasonores. Thèse de doctorat, Université Paris VII, Paris, France, 1999.
- [201] G. Pandraud. Etude Expérimentale et Théorique de Microcaloducs en Technologie Silicium. Thèse de doctorat, INSA Lyon, Lyon, France, 2004.
- [202] F.H. Wittman. On the Action of Capillary Pressure in Fresh Concrete. *Cement and Concrete Research*, 6 :49–56, 1976.
- [203] G.A. Martynov. Structural Component of Disjoining Pressure. *Colloid. Journal*, 62[3] :348–354, 2004.

Annexe A

MODÈLES MICROSCOPIQUES

Ces modèles se basent sur la description à l'échelle des particules des cinétiques et des processus de formation de la microstructure au cours d'hydratation, plus connus sous le nom de 'modèles de cinétiques de particules intégrées' (traduction de 'integrated particle kinetics model'). L'idée principale de ce type de modèles est de représenter les constituants de base du ciment par des formes géométriques simples (sphères, carrés...) et de les décomposer en unités élémentaires qui interagissent entre-elles. Jennings et Johnson [180] étaient parmi les premiers à utiliser une telle approche en décrivant les grains sphériques par leurs centre et rayon, ce qui correspond au cœur non-hydraté et les couches d'hydratation.

Navi et Pignat [181] se sont basés sur cette même méthode, mais en prenant en compte les effets des contacts inter-granulaires sur le taux d'hydratation. Leur simulation de l'hydratation des grains de ciments supposait une distribution sphérique de ceux-ci. En considérant un développement radial des grains hydratés, ils étaient en mesure de générer une microstructure en 3D du matériau. Leur calcul ne prend cependant en compte que l'hydratation du C_3S et la formation des silicates de calcium hydratés et la portlandite correspondants. D'un autre côté, ce modèle néglige la migration des réactifs et des produits, sauf pour le cas des CH , indépendamment de l'accessibilité de l'eau.

Meakawa et al. [182], se sont eux aussi basés sur une description sphérique des grains de ciment dans leur modèle appelé *DUCOM*¹. Ce modèle présente le désavantage de ne considérer qu'une seule taille des grains, mais les résultats fournis en terme de degré d'hydratation semblent être proches de ceux obtenus expérimentalement. Ce modèle permet aussi de calculer certaines propriétés de durabilité du matériau qui sont directement liées à ce degré d'hydratation (perméabilité et diffusivité hydriques par exemple).

Dans la continuité de ces modèles, nous trouvons aussi le modèle *HYMOSTRUC* développé par van Breugel à l'université technologique de Delft [183]. Ce dernier se base aussi sur une description sphérique des grains de ciment, mais incorpore leur étendue granulaire. C'est un modèle capable de prédire l'hydratation du matériau sous différentes conditions externes (adiabatique, isotherme...) et de prendre en compte l'effet des contacts inter-granulaires sur la microstructure formée (Fig. A.1).

¹DUrability Models of COncrete, <http://concrete.t.u-tokyo.ac.jp/en/demos/ducom/>

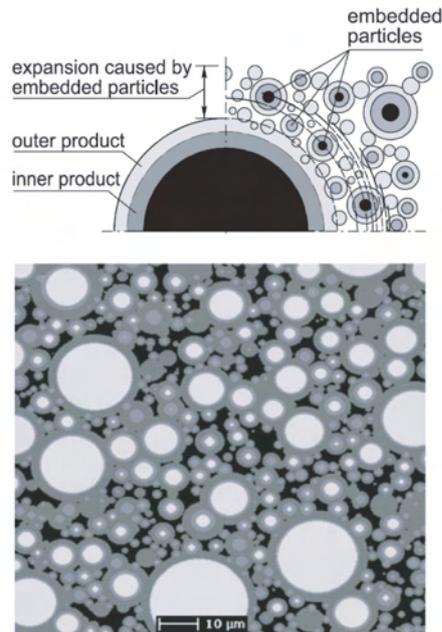


Figure A.1 – Simulation de la microstructure d’une pâte de ciment avec le modèle HYMOSTRUC (rapport $E/C=0,3$; âge : 14 jours; degré d’hydratation $\alpha = 0,63$). Haut : Processus de croissance et grains de ciment incorporés. Bas : microstructure simulée. D’après Ye, Breugel et Fraaij [20]

Le modèle du *NIST*² développé par Bentz et Garboczi [184] reprend ces mêmes principes, mais en remplaçant les formes simples par les géométries réelles des constituants en se basant sur la numérisation d’images de la microstructure obtenues au MEB. Le processus d’hydratation s’effectue sur trois étapes consécutives : 1) dissolution du matériau à partir de la surface originale des grains de ciment 2) diffusion à travers l’espace poreux disponible 3) réaction proprement dite avec l’eau et autres espèces solides ou dissoutes pour former les produits de l’hydratation. Chacune de ces étapes a été simulée en utilisant des règles de cellules automatées et en suivant les lois des réactions chimiques. Les cellules élémentaires utilisées sont de la taille d’1 pixel ce qui correspond dans la vraie microstructure à un VER d’1 μm^2 . Le degré d’hydratation est quant à lui défini d’une manière directe comme étant la fraction du ciment hydraté. La figure suivante A.2 montre les étapes successives de l’hydratation du C_3S du ciment en 2D. Les différentes couleurs correspondent aux constituants de la pâte hydratée.

Ces modèles restent cependant limités par la taille des voxels qui définissent le VER de la microstructure. Ainsi, dans le modèle du NIST, le voxel correspond sur l’échelle réelle à 1 μm^3 , ce qui sous-estime les pores de diamètres inférieurs. De même, Navi et al. [181] ont montré, en utilisant différents clusters de calcul allant de 2 à 10 μm , que la connectivité dépendait fortement de cette taille. Seul dans le modèle HYMOSTRUC la résolution a pu être descendue au-dessous de 0,5 μm . Cette réduction avait pour effet de faire diminuer le seuil de percolation du réseau poreux capillaire à des

²Acronyme du National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, E.U.A.

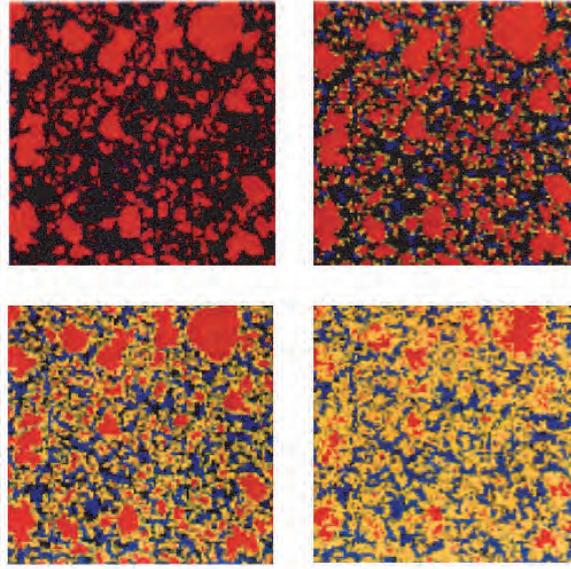


Figure A.2 – Les étapes successives de l’hydratation du C_3S du ciment en 2D. Les degrés d’hydratation sont : H-G 0, H-D 20%, B-G 50%, B-D 87%. Rouge=ciment unhydre, Bleu=CH, Jaune= $C-S-H$ et Noir=porosité. D’après Garboczi et al. [21]

valeurs plus réalistes, mais elle faisait augmenter d’un autre côté le temps de calcul (Ye [185]). Nous remarquons aussi que la plupart de ces modèles n’arrivent pas à prendre en compte l’état et la position de l’eau dans l’espace poreux pendant l’hydratation (sauf peut-être le modèle du NIST qui permet de tenir en compte numériquement du séchage [119]). D’autre part, l’utilisation de ces modèles nécessite un temps et une puissance de calcul considérables pour simuler le développement de la microstructure et les propriétés physiques associées. Sans oublier le fait que les résultats fournis ne sont exploitables qu’à un niveau microscopique alors que le problème de fissuration tel que nous l’avons vu précédemment nécessite la prise en compte de plusieurs échelles d’observations allant de celle des réactions chimiques jusqu’à l’échelle de la structure. Pour toutes ces considérations, la description des processus d’hydratation se fera plutôt avec des modèles macroscopiques voir mésoscopiques à la manière des modèles présentés dans le paragraphe suivant.

Annexe B

DISTRIBUTION DE L'EAU DANS LA PÂTE DE CIMENT HYDRATÉE

L'eau de la pâte de ciment hydratée peut se présenter sous différentes formes selon l'échelle d'observation et l'élément associé. Sa localisation et son état sont les principaux paramètres qui influencent le développement des propriétés mécaniques et physiques du béton.

En ce qui concerne sa distribution dans la pâte de ciment en général, et dans l'unité élémentaire des $C-S-H$ en particulier, plusieurs modèles ont été développés à partir des mesures de surface spécifique BET ¹ par adsorption d'eau et par adsorption d'azote. Parmi ces modèles, nous citerons notamment celui de Brunauer et al. [186, 187] qui s'oppose à celui de Feldman et al. [188]. La controverse porte sur la quantité de l'eau interfeuille qui pour les premiers, est assez grande et part d'une manière réversible dans les expériences de désorption-adsorption, alors que dans le second modèle cette eau est peu présente et elle part irréversiblement pendant la première désorption. Notons que l'une et l'autre de ces hypothèses tentent d'interpréter la grande différence obtenue dans la mesure de la surface spécifique par les deux méthodes citées.

R. Sierra [22] a tenté de répondre à cette controverse en s'appuyant sur d'autres techniques expérimentales telles que l'ATG, la RMN du proton, l'IR et l'absorption diélectrique. Il en a déduit une nouvelle répartition de l'eau dans l'unité structurale des $C-S-H$ en la faisant relier à trois feuillets du solide. L'eau ainsi associée se trouve sous trois formes distinctes selon leurs énergies de liaison avec le solide (figure B.1) :

– *L'eau hydroxylique*

Elle est constituée d'hydroxyles OH^- qui sont liés soit à des atomes Si soit à des atomes Ca et qui font partie intégrante du solide. Ces molécules sont situées sur les deux faces des feuillets. L'eau ainsi combinée représente environ 23% du poids du ciment qui a réagi et possède une densité moyenne de 1,2. Toutes ces caractéristiques font d'elle un composant très stable qui ne s'évapore qu'assez

¹Acronyme de S. Brunauer, P. Emmett et E. Teller. Méthode d'analyse par adsorption de gaz utilisée pour la détermination des superficies de surfaces (par calcul de l'aire d'une monocouche).

difficilement et qu'en portant le $C-S-H$ à haute température.

– *L'eau zéolitique ou interfeuillet*

Cette eau n'est pas combinée chimiquement dans la structure des $C-S-H$ mais elle est retenue entre les feuillet par le biais de ponts hydrogène avec les hydroxyles. Elle est directement liée au taux d'humidité du béton qui une fois au-dessous de 30%, provoque son évaporation. La densité moyenne de cette eau est de l'ordre de 1.

– *L'eau interlamellaire ou externe ou adsorbée*

Elle est située entre les lamelles et sa liaison avec le solide se fait à l'aide des liaisons hydrogène. Cette eau y est présente sous forme structurée et a une densité moyenne de 1. L'arrangement moléculaire vient du fait que ces lamelles exercent un champ de forces sur l'eau présente dans les espaces interlamellaires à faibles dimensions. Reste qu'une grande partie de cette eau adsorbée peut être retirée facilement si le degré d'humidité du milieu devient inférieur à 50%. Notons que cette perte d'eau est en grande partie responsable du retrait de la pâte de ciment.

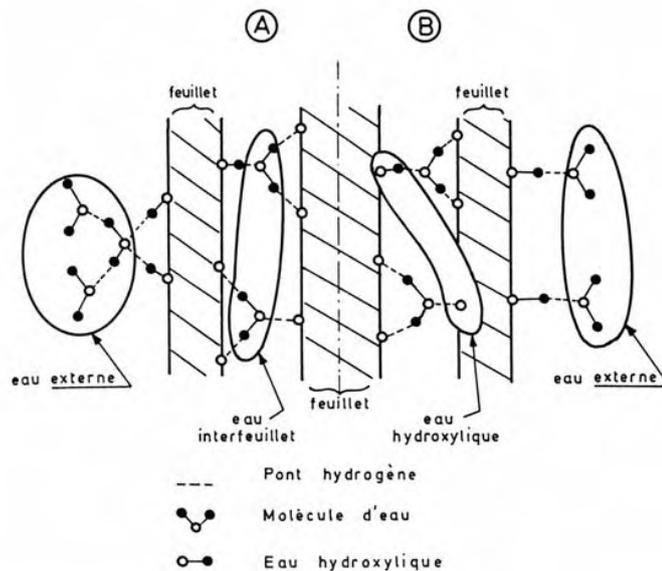


Figure B.1 – Schéma de la répartition de l'eau dans l'unité structurale des $C-S-H$, d'après Sierra[22]

Nous pouvons ajouter à ces trois catégories, qui sont directement attachées à l'unité représentative des $C-S-H$, une autre forme d'eau qui est plus globale. Elle décrit le surplus d'eau qui n'a pas pu réagir avec le ciment. Cette espèce est appelée *eau capillaire* et selon la taille des pores qui la contiennent, elle peut être plus ou moins libre en raison de l'intensité des forces de surface. Nous distinguons dans cette classe d'eau :

– *L'eau libre*

L'eau libre se trouve dans les capillaires les plus gros (diamètre $> 0,05\mu m$) et son départ ne cause pas de changement de volume important vu les faibles tensions engendrées.

– *L'eau non libre*

Cette eau est contenue dans les pores de faibles diamètres (allant de $0,05\mu m$ à $5nm$) et elle y est retenue grâce aux fortes tensions capillaires qui ont lieu. Son évaporation se manifeste lorsque le degré d'humidité interne descend en dessous de 90% et elle est immédiatement suivie par un fort retrait.

Le modèle présenté traitant uniquement de la structuration de l'unité élémentaire des *C-S-H*, R. Sierra [22] a proposé un autre modèle, basé sur Feldman et Sereda [23, 189], pour expliquer l'assemblage de ces particules élémentaires entre elles. Dans cette nouvelle conception (Fig. B.2), l'auteur incorpore son modèle d'eau structurée (Fig. B.1) dans un modèle plus global où il impose une texturation de l'espace solide. Cette texturation se manifeste surtout au niveau des lamelles par la création de liaisons comparées à des soudures. Ceci explique la subsistance de la cohésion même en cas de saturation de la pâte par l'eau [72].

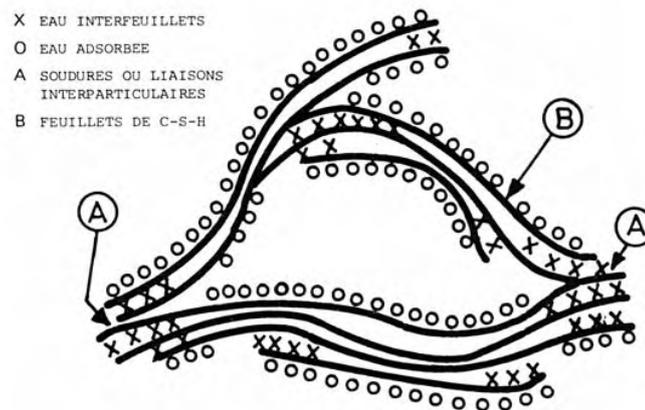


Figure B.2 – Représentation schématique des feuillets de *C-S-H*, modèle de Feldman et Sereda[23], revu par Sierra[22]

Annexe C

MÉTHODES D'INVESTIGATION DE LA TAILLE DES PORES

Nous exposons dans ce paragraphe les outils expérimentaux les plus utilisés pour la détection et la qualification de la distribution de la taille des pores dans un matériau cimentaire.

C.1 La porosimétrie par intrusion mercure

Elle est de loin la méthode de détection la plus utilisée. Son succès repose sur la simplicité d'utilisation et la rapidité de la réponse obtenue. Verbeck et Helmuth [25] étaient les premiers à appliquer cette méthode au matériau cimentaire. La procédure consiste à prendre un petit échantillon représentatif de la matrice du matériau préalablement séché afin d'évacuer tout fluide des pores. Il est par la suite pesé et installé dans une chambre sous vide où on injecte du mercure tout autour de l'échantillon. Étant donné que le mercure ne mouille pas les matériaux cimentaires spontanément, il n'envahit les pores vides qu'une fois qu'une pression lui est appliquée. Une pression en paliers progressifs est alors appliquée, et l'intrusion du mercure est enregistrée à chaque étape. Les pas d'injection et le volume introduit constituent ainsi les données premières pour le calcul de la distribution de la taille des pores. À noter que cette méthode permet une reproductibilité assez bonne des résultats. Cependant, les données brutes obtenues doivent être conjuguées à un modèle approprié afin d'obtenir la distribution porale. Le modèle usuel est celui d'un système de pores cylindriques où chacun d'entre eux est entièrement et équitablement accessible par la surface extérieure de l'échantillon, et par conséquent au mercure environnant. L'utilisation alors de l'équation de Washburn permet d'avoir le diamètre des pores cylindriques intrus à chaque pas de pression :

$$d = -\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad (\text{C.1})$$

avec d le diamètre des pores, σ la tension de surface du mercure, θ l'angle de contact entre le mercure et le solide et P la pression appliquée.

Malgré les avantages cités ci-dessus, l'injection mercure présente quelques inconvé-

nients qui sont notamment liés au modèle d'analyse et la procédure de préparation. Ainsi, le séchage préalable (combiné éventuellement avec un dégazage) peut conduire à des modifications irréversibles dans la microstructure du matériau (départ définitif de l'eau interfeuillelet d'où repositionnement des feuillettes de $C-S-H$ et par conséquent raffinement des pores à ce niveau, d'après Feldman [190])). D'un autre côté, il n'y a aucune distinction au niveau de la géométrie d'intrusion dans la mesure où le modèle confond aussi bien le déplacement dans un cylindre long et continu que celui dans des pores multiples de même diamètre, mais plus courts. D'un autre côté, une hypothèse principale du modèle est la forme cylindrique des pores. Or dans le matériau cimentaire hydraté, les pores sont rarement cylindriques et ils présentent pour la plupart des convolutions (Diamond et Wang [191]).

Le modèle repose aussi sur l'hypothèse de l'accessibilité équitable et équivalente de tous les pores de l'extérieur. Cette condition n'est cependant pas toujours vérifiée dans le cas des matériaux cimentaires à cause notamment de l'effet *bouteille d'encre*. Comme nous pouvons le voir sur la figure C.1, « si pour pénétrer dans un "gros" pore de diamètre R , le mercure doit d'abord traverser un pore de diamètre r plus petit, l'intrusion n'aura lieu que lorsque la pression aura atteint la valeur $P(r)$ prévue par la Loi de Laplace pour le pore le plus petit et les deux pores seront alors envahis simultanément et non pas séquentiellement. Le volume pénétré dans les deux pores sera donc intégralement affecté à la seule classe de pore r . Cet effet est à l'origine d'un biais systématique en porosimétrie au mercure : les classes de pores les plus gros voient leurs volumes sous-estimés alors, qu'au contraire, on surestime les volumes des classes les plus fines. Dans ce sens, on peut considérer que la porosimétrie au mercure n'est en fait qu'une méthode de détermination de la *distribution des diamètres d'entrée de pores* » (extrait de Daian et al. [24], mêmes conclusions chez Cook [192] et Diamond et al. [164]).

En plus de cet effet "bouteille d'encre", il faut savoir que la plupart des pores n'ont pas d'interface directe avec l'extérieur ce qui ne les rend accessibles que par les chemins interconnectés à l'intérieur.

Nous noterons aussi l'incapacité de la méthode à détecter les pores isolés comme les bulles d'air de même que la nanoporosité du gel ($d < 2\text{ nm}$) et la mésoporosité ($d > 0,2\mu\text{m}$) (d'après Diamond [163] [61]). Cette limitation est en rapport avec la pression maximale que peut fournir l'appareil de mesure. En effet, c'est cette pression qui détermine le *rayon minimal* de pore exploitable par la méthode.

Finalement, il est intéressant de savoir que les courbes de distribution de taille des pores présentent systématiquement un *diamètre seuil apparent*. Ce seuil correspond à une pression (inversement proportionnelle au diamètre selon l'équation C.1) de percolation au-dessous de laquelle une très petite intrusion dans l'échantillon est enregistrée, et immédiatement au-dessus la plus grande part d'intrusion prend place (phénomène remarqué par Winslow et Diamond dès 1970 [193]). Ceci constitue cependant un avantage dans la mesure où ce seuil, et la porosité totale enregistrée, peuvent être utilisés comme paramètres de comparaison entre différents matériaux (Diamond [163]).

Malgré les défauts et les limitations de l'injection mercure, la méthode reste l'une des meilleures dans la mesure où elle permet l'obtention d'une gamme assez étendue de tailles de pores.

Un exemple de distribution de taille de pores obtenue avec cette méthode est donné

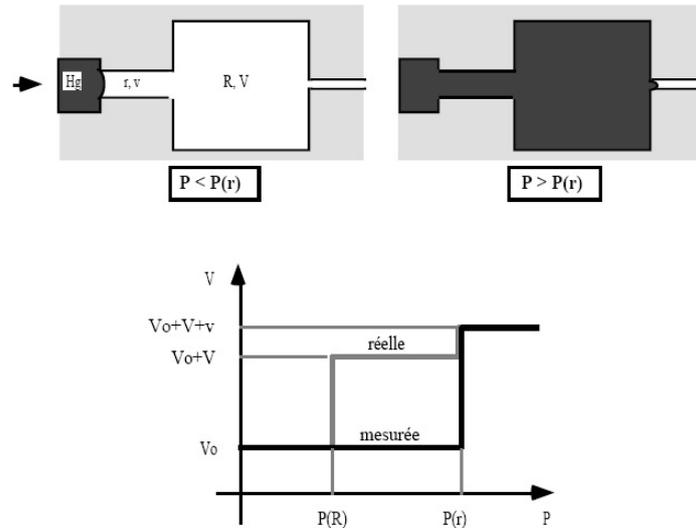


Figure C.1 – Effet de bouteille d'encre, distribution réelle et mesurée (Daian et al. [24])

par Verbeck et Helmuth [25] dans la figure C.2. Nous noterons que les pics enregistrés correspondent à des classes de pores.

C.2 Porosimétrie par adsorption-désorption/intrusion à l'eau

Cette technique est semblable à celle décrite précédemment, mais dans ce cas le fluide mouillant est l'eau au lieu du mercure. En partant du matériau sec pour arriver à l'état de saturation (et inversement), la gamme de l'humidité relative peut être partagée en une série d'équilibres successifs dans un environnement contrôlé. Ces équilibres sont atteints soit par pressions d'injection soit par succions capillaires. L'intrusion à l'eau, en plus des inconvénients cités ci-haut pour le mercure, présente le risque de changer la microstructure du matériau en faisant réagir le ciment anhydre restant avec l'eau introduite. Cet effet s'atténue cependant avec l'âge du matériau d'où l'efficacité de la méthode pour des matériaux déjà durcis.

Pour ce qui est de la technique d'adsorption-désorption, la D.T.P. est déduite du modèle de Barrett, Joyner et Halenda (méthode B.H.J.) [194] obtenues avec les isothermes de sorption/désorption (voir Baroghel-Bouny [18]). Au cours de cette technique, un cycle de séchage/réhumidification est appliqué au matériau ce qui peut engendrer une désorption-réadsorption de l'eau interfeuillet des $C-S-H$ comme l'a suggéré Feldman [195] [190].

À noter que cette technique peut fonctionner avec d'autres fluides ou gaz tels que le nitrogène, l'hélium ou encore l'azote.

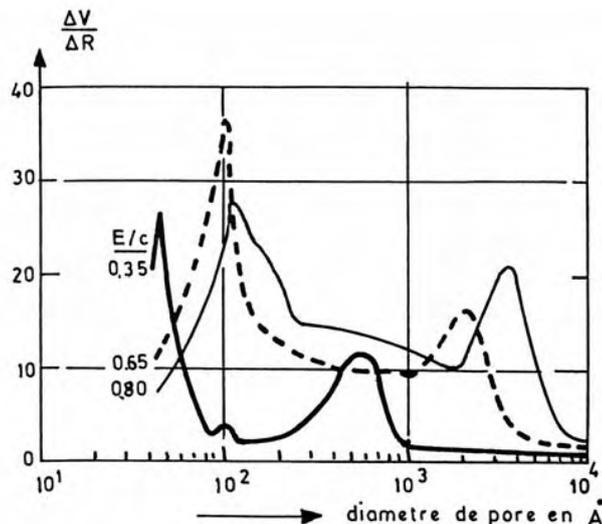


Figure C.2 – Courbes de distribution de la porosité pour des pâtes de ciment à divers $\frac{E}{C}$, d'après Verbeck et Helmuth[25]

C.3 L'analyse d'image

Les techniques précédentes permettaient de caractériser essentiellement la porosité capillaire et une partie des pores des hydrates si la porosité est connectée. Elles sont par conséquent incapables de détecter les pores isolés et les gros pores. Pour cela, il faut s'orienter vers les techniques d'analyse d'images qui permettent de telles observations. Parmi ces techniques, nous trouvons la microscopie optique et la microscopie électronique. La première constitue un moyen d'observation direct et fournit des indications portant sur la porosité grossière isolée dans le matériau. La seconde, beaucoup plus précise, permet d'avoir à fort grossissement, les pores microscopiques et à faible grossissement une porosité mésoscopique qui peut atteindre les $15 \mu m$.

Le recours à la microscopie électronique (à transmission ou à balayage) nécessite cependant un traitement particulier des données afin d'avoir la distribution en question. Il s'agit en premier lieu de travailler sur une section plane et polie. L'image primaire obtenue est ensuite "seuillée" ¹ pour obtenir une image binaire (en noir et blanc, respectivement les pores et le solide). La dernière étape est le traitement numérique de l'image binaire afin d'obtenir les rayons de pores présents dans l'image (méthode morphologique basée sur un algorithme d'ouverture. Pour plus de précisions, se référer à Daian et al [24] et Diamond [61]).

Ces modèles présentent néanmoins le désavantage de travailler et de fournir des résultats en 2D seulement. Le passage à une distribution en volume nécessitera la connaissance de la géométrie réelle des pores, mais des approximations peuvent être obtenues en supposant des géométries simples (en sphères par exemple). Notons au passage que la technique d'investigation basée sur la M.E.B. est très adaptée à l'étude du caractère fractal de la porosité (voir Diamond [61]).

¹Partitionnement et numérisation de l'image en plusieurs classes de niveaux en gris

C.4 La Résonance Magnétique Nucléaire du proton

L'eau se présente comme un excellent fluide pour ce type d'essai dans la mesure où les protons d'hydrogène alignent facilement leurs spins nucléaires ² avec un champ magnétique extérieur appliqué à l'échantillon. Dans le cas des matériaux poreux remplis d'eau, cas des matériaux cimentaires, la R.M.N. tire avantage du fait que les interactions des spins entre l'eau et les parois solides sont plus importantes que celles dans la phase fluide. Ainsi, la réponse du matériau est sensible au rapport surface/volume de la porosité.

En substituant le champ magnétique statique extérieur à un champ de radiofréquence oscillant, on observe deux processus distincts de retour à l'équilibre caractérisés par deux temps de relaxation : relaxation transversale et longitudinale. C'est cette dernière composante qui servira pour la détermination de la distribution porale du matériau, en s'appuyant sur un certain nombre de modèles d'analyse. Pour plus d'explications, voir les travaux de Halperin et al. [196] et la thèse de Porteneuve [56].

C.5 Autres méthodes

En complément des techniques évoquées ci-dessus, il existe d'autres méthodes expérimentales de caractérisation de la distribution porale du matériau. Certaines de ces méthodes fournissent en plus des informations sur la texture de la porosité telles que la rugosité, les dimensions fractales ou encore la surface spécifique (Jennings et al. [197]). Parmi elles, nous citerons la diffusion aux petits angles des neutrons S.A.N.S et des rayons 'X' S.A.X.S (voir thèse de Maggion [198]), la thermoporométrie (Quinson [199]) et les mesures par ultrasons (Morin [200]).

²Moment cinétique créé par le mouvement de rotation de l'électron sur lui-même

Annexe D

MÉCANISMES GÉNÉRAUX DES FORCES MACROSCOPIQUES DE RETRAIT

D.1 Pression capillaire

La zone d'interface qui sépare la phase liquide de la phase vapeur est considérée d'épaisseur nulle lorsque les phénomènes sont étudiés d'un point de vue macroscopique. Cependant, à une échelle inférieure, cette zone possède une certaine épaisseur finie qui est de l'ordre de quelques couches moléculaires. Sachant que les interactions sur les molécules de l'interface sont beaucoup plus importantes de la part des molécules du liquide que de celles de la vapeur, ces molécules d'interfaces vont être par conséquent exclusivement attirées par les molécules du liquide. L'interface prend alors la forme ayant la surface minimale ¹. Pour augmenter cette surface d'une valeur $dS = ldx$, il est nécessaire d'amener de nouvelles molécules vers l'interface, c.-à-d. d'une zone où les attractions sont fortes vers une zone où elles le sont moins, il faut donc effectuer un travail $\delta W = Fdx$. La tension de surface est alors définie comme :

$$\sigma = \frac{\delta W}{\delta S} = \frac{F}{l} \quad (\text{D.1})$$

La tension de surface correspond à une propriété d'un fluide. Elle permet de calculer la valeur de la force s'exerçant sur une interface courbe. En notant $Rc1$ le rayon initial perpendiculaire à la direction x , $Rc1'$ celui perpendiculaire à la direction y et $Rc2$ et $Rc2'$ les rayons finaux de courbure de la surface respectivement perpendiculaires à ces deux directions, (voir figure D.1), l'énergie nécessaire pour augmenter cette surface vaut :

$$dE = \sigma \cdot (ydx + xdy) = \sigma \cdot \left(xy \frac{dr}{Rc1} + xy \frac{dr}{Rc1'} \right) \quad (\text{D.2})$$

En égalisant cette énergie à celle fournie par les forces de pression :

¹Description adaptée de Pandraud [201]

$$dE = PdV = (P_{ext} - P_{int}) \cdot xydr \quad (D.3)$$

Soit alors au final :

$$P_{ext} - P_{int} = \sigma \cdot \left(\frac{1}{Rc1} + \frac{1}{Rc1'} \right) \quad (D.4)$$

Dans le cas où d'une géométrie sphérique, comme celle qu'on peut avoir dans un pore capillaire de rayon unique r , nous aurons $Rc1 = Rc1'$ et $Rc2 = Rc2'$ ce qui permet d'écrire :

$$P_{ext} - P_{int} = \frac{2 \cdot \sigma}{Rc1} \quad (D.5)$$

Cette équation n'est autre que celle de *Kelvin-Laplace* qui est valable pour toute interface courbe. Il ressort alors de cette équation que la courbure de l'interface crée une différence de pression entre la phase liquide et la phase gazeuse : la pression capillaire. Cette pression est d'autant plus grande que la courbure elle-même est plus élevée.

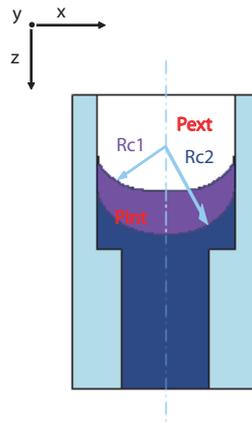


Figure D.1 – Surface d'interface dans un pore

D.2 Tension superficielle

Lorsqu'une goutte est déposée sur une paroi plane, deux cas sont possibles. Dans le premier, elle s'étale sans limites, géant ainsi un *mouillage parfait*. Dans le second cas, le mouillage est partiel, et la goutte ne s'étale que jusqu'à une ligne de contact triple, où sont en contact les phases solide, liquide et vapeur. Sur cette ligne, l'angle entre l'interface liquide-vapeur et l'interface liquide-solide est appelé angle de contact α . Si l'angle de contact est supérieur à 90° , la surface est dite non-mouillante ou hydrophobe (dans le cas de l'eau).

Sur chaque interface s'exerce alors une force de tension, appelée *tension superficielle*

dont l'intensité est liée à la tension de surface entre les deux phases considérées. Cette force agit sur la ligne de contact triple telle montrée dans la figure D.2.

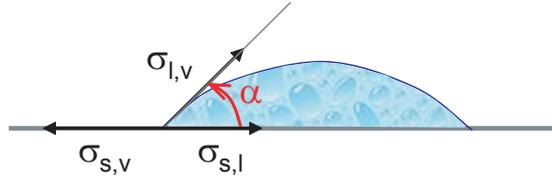


Figure D.2 – Tensions superficielles de contact s'appliquant à une goutte

À partir de là, il est facile d'écrire le bilan des forces de tension appliquées à ces trois phases :

$$\sigma_{s,v} = \sigma_{s,l} + \sigma_{l,v} \cdot \cos \alpha \quad (\text{D.6})$$

Il apparaît alors que si les forces de tensions sont connues, l'angle de contact à une valeur unique qui dépend de la nature des phases constituantes le système. D'un autre côté, en posant $\sigma_{l,v} \iff \sigma_l$ et $\sigma_{s,v} = \sigma_s$, nous pouvons écrire cette équation en fonction des contraintes appliquées directement aux phases :

$$\sigma_s = \sigma_{s,l} + \sigma_l \cdot \cos \alpha \quad (\text{D.7})$$

Nous notons alors que la dépression dans le liquide implique une force de compression sur le solide qui équilibre le système.

Wittman en 1968 [87], puis en 1976 et 1985 [202] [88] a proposé une approche empirique du problème de retrait par variation de la tension superficielle. Cette approche est basée sur l'équation de Bangham (1937) qui relie la variation linéaire du système à l'énergie superficielle du solide.

D.3 Pression de disjonction

Dans le film adsorbé, les forces de pression fixant les molécules de fluide sur la paroi sont les forces d'attraction du type Van der Waals. Ces forces entraînent une diminution de la pression du liquide. La pression de disjonction est alors définie comme le saut de pression entre la vapeur et le liquide (Derjaguin et Obuchov 1936 et Derjaguin 1955) :

$$\Pi_d = P_v - P_l \quad (\text{D.8})$$

Ces forces d'attraction sont telles que plus les molécules du fluide sont proches de la paroi, plus elles sont importantes. En écrivant l'équilibre local en terme de force de Van der Waals W et de l'épaisseur du film adsorbée δ :

$$\Pi_d = -\frac{dW}{d\delta} \quad (\text{D.9})$$

Sachant que W peut s'écrire :

$$W(\delta) = \frac{-H_a}{12\pi\delta^2} \quad (\text{D.10})$$

Nous obtenons alors :

$$\Pi_d(\delta) = \frac{-H_a}{6\pi\delta^3} \quad (\text{D.11})$$

avec H_a est la constante de Hamaker du fluide. Notons que pour une épaisseur plus grande du film ($\delta > 100 - 150 \text{ \AA}$), le terme δ^3 est remplacé par un terme δ^4 dans l'équation (Martynov, 2000 [203]).

La pression de disjonction, donnée par l'équation précédente résulte de la somme de différents effets, structurels ou électromagnétiques. Or, dans le cas de l'eau, les forces d'attraction sont différentes puisqu'il s'agit d'un liquide dipolaire. Il faut tenir compte dans ce cas des forces électrostatiques qui deviennent importantes. Ce sont des forces répulsives fournies par les interactions entre les molécules d'eau adsorbées aux interfaces ou situées dans le film. Une équation du type logarithmique est alors préférée à la relation précédente, comme celle utilisée par Holm et Goplen (1979) :

$$\Pi_d = \rho_l \cdot \frac{\bar{R}}{M} \cdot T_i \cdot \ln(a \cdot \delta^b) \quad (\text{D.12})$$

où a et b sont des coefficients déterminés expérimentalement (Derjaguin et Zorin, 1957). Cependant, vu que ces coefficients sont directement liés à la nature du substrat et du gaz entourant, les données expérimentales dans le cas des pâtes de ciments sont quasi-inexistantes.

Notons au final que la pression capillaire due à la courbure du ménisque est inexistante dans le film adsorbé et la pression de disjonction est négligeable dans le film intrinsèque. Il existe cependant une zone intermédiaire, appelée *microrégion* dans laquelle les deux phénomènes coexistent en même temps. Cette zone se situe ainsi entre la zone du film adsorbé, où la courbure est nulle ($K = 0$), et le ménisque intrinsèque, où la courbure est constante ($K = 1/rc$) et possède une courbure variable. À la limite entre cette microrégion et le ménisque intrinsèque, l'angle formé par le film de liquide et la paroi est l'angle de contact apparent α (Pandraud [201]). La pression capillaire s'écrit dans ce cas :

$$P_{cap} = \frac{\sigma}{r} + \frac{H_a}{6\pi\delta^3} \quad (\text{D.13})$$

La pression dans le liquide dépend ainsi de la courbure du ménisque et de l'épaisseur du liquide. Sa valeur est alors variable dans la microrégion, car un gradient de pression est nécessaire pour assurer un flux de matière secondaire du film intrinsèque vers la

microrégion, pour permettre de remplacer les molécules évaporées (d'après Pandraud [201]).

Annexe E

PARAMÈTRES DU MODÈLE DE DIFFUSION

Paramètres du modèle de Bazant (voir section 3.2.4.3) :

- E.1 : Evolution du paramètre de diffusion alpha en fonction du rapport E/C
- E.2 : Evolution du paramètre de diffusion beta en fonction du rapport E/C
- E.3 : Evolution du paramètre de diffusion gamma en fonction du rapport E/C

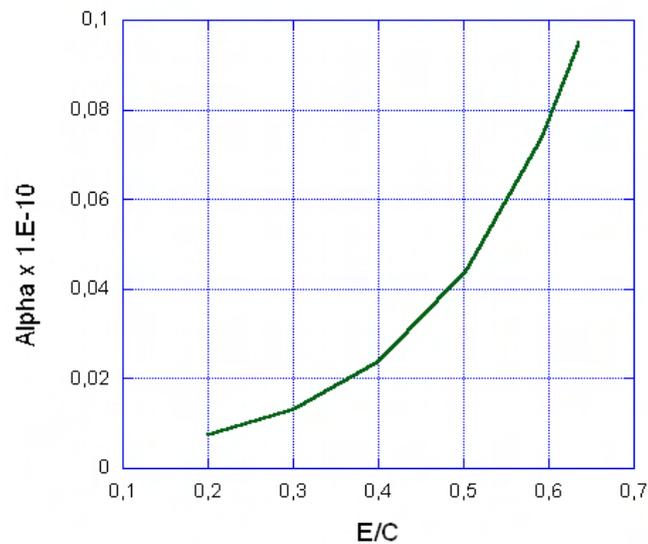


Figure E.1 – Evolution du paramètre de diffusion α en fonction du rapport E/C

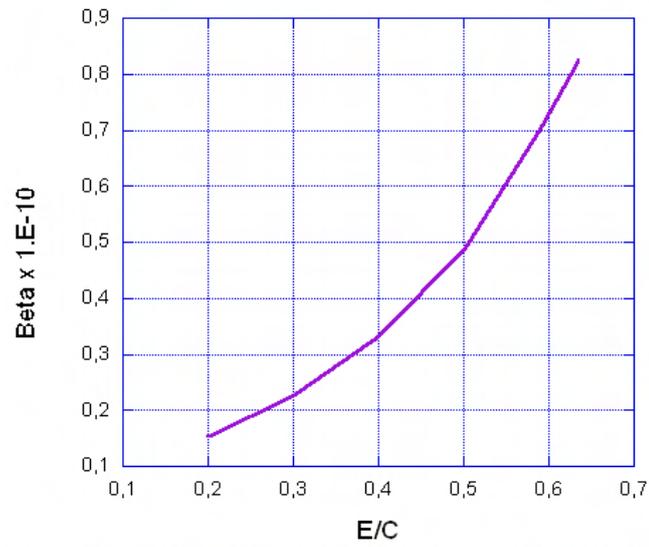


Figure E.2 – Evolution du paramètre de diffusion β en fonction du rapport E/C

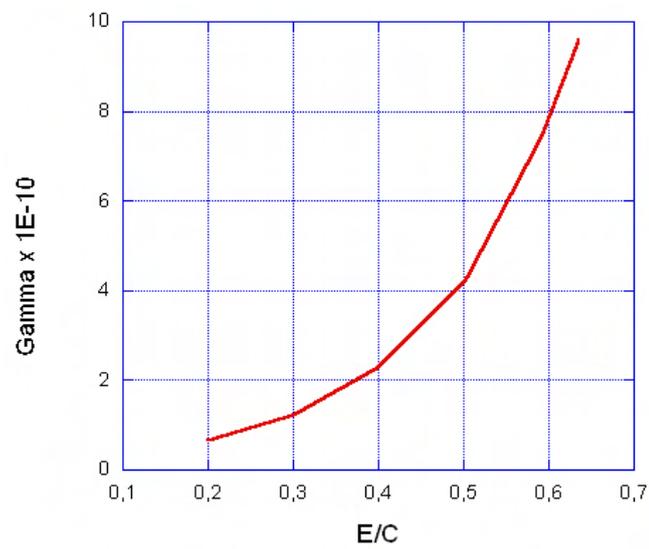


Figure E.3 – Evolution du paramètre de diffusion γ en fonction du rapport E/C

Annexe F

CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX D'IDENTIFICATION ET DE VALIDATION

F.1 Ciment

Le ciment employé pour la confection des deux matériaux de l'étude (B.O. et C.O.) est un ciment CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 (CPA 55 HTS en ancienne appellation) à forte teneur en silice qui provient de l'usine LAFARGE du Teil. Les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont données dans les tableaux suivants.

Ce ciment présente par ailleurs une surface spécifique S_s égale à $3116 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mesurée au perméabilimètre à air BLAINE selon la norme NF P 15-442. Il possède également un diamètre médian égal à $15,2 \mu\text{m}$ déterminé à partir d'analyse granulométrique au Laser [18].

F.2 Caractéristiques physiques des matériaux

Les gravillons utilisés pour la confection du béton sont sous forme concassée et de type calcaire du Boulonnais. Le calcaire dur qui les compose présente une résistance à la compression de l'ordre de $140 \sim 180 \text{ MPa}$ et un coefficient de Los Angeles entre 16 et 22. Ils possèdent un indice de sphéricité avoisinant les 0,33 pour la classe 12,5/20 et une porosité volumique totale égale à 1,71% (mesurée au porosimètre à mercure Carlo ERBA de la division B.C.O.A. du L.C.P.C). En ce qui concerne le sable, il s'agit d'un sable roulé silico-calcaire de Bernières-sur-Seine.

Le tableau F.3 récapitule les masses volumiques des différents constituants utilisés ainsi que celles des matériaux cimentaires obtenus à l'état initial -frais- et après durcissement -matériau sec- (obtenue par porosimétrie à mercure).

F. CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX D'IDENTIFICATION ET DE
VALIDATION

Constituants		Teneur [en %]
Silice soluble	SiO_2	23,44
Alumine	Al_2O_3	2,74
Oxyde de titane	Ti_2O_2	0,15
Oxyde de ferrique	Fe_2O_3	2,50
Oxyde de calcium	CaO	66,20
Oxyde de magnésium	MgO	0,80
Oxyde de sodium	Na_2O	0,43
Oxyde de potassium	K_2O	0,43
Oxyde de manganèse	MnO	0,03
Anhydride sulfurique	SO_3	2,04
Chlore des chlorures		Traces
Soufre des sulfures		0,00
Perte au feu ($H_2O + CO_2$)		1,11
Total		99,87
Résidu insoluble AFNOR P 15-461		0,08
Indice d'hydraulicité		0,39
Anhydride carbonique	CO_2	0,81
Chaux libre	CaO_l	0,53

Table F.1 – Composition chimique du ciment obtenue par fusion alcaline [%], Baroghel-Bouny [18]

Constituants	Teneur [en %]
C_3S	57,28
C_2S	23,98
C_3A	3,03
C_4AF	7,59
Gypse	4,39
Carbonates	1,84
CaO_l	0,53
Total	98,64

Table F.2 – Composition potentielle d'après la formule de BOGUE [%], Baroghel-Bouny [18]

Constituants/Matériau	Masse volumique [$Kg.m^{-3}$]
Gravillon	2680
Sable	2650
Ciment	3168
Béton frais	2461
Béton durci (sec)	2400*
Pâte de ciment durcie (sèche)	2020*

Table F.3 – Masses volumiques des constituants du béton, de la pâte de ciment et du béton frais obtenu [$Kg.m^{-3}$], Baroghel-Bouny [18] (les valeurs marquées par * correspondent à des masses volumiques apparentes)

Annexe G

RÉSULTATS DES SIMULATIONS NUMÉRIQUES DU COMPORTEMENT CHIMIO-HYDRO-MÉCANIQUE DE LA PÂTE DE CIMENT CO ET DU BÉTON BO

G.1 Composantes endogènes

Figures :

G.1 : Evolution du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du CO au cours du temps

G.2 : Evolution des fractions volumiques des produits et réactifs des réactions d'hydratation du CO au cours du temps

G.3 : Courbe numérique de l'évolution du rayon des pores remplis d'eau au cours de la maturation du CO

G.4 : Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective de CO en endogène

G.5 : Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total au cours de la maturation du CO

G.6 : Courbes expérimentale et numérique de l'évolution de l'humidité relative interne du matériau CO au cours de maturation et sous condition endogène

G.7 : Points expérimentaux et numériques de l'évolution du module d'élasticité du CO au cours du temps

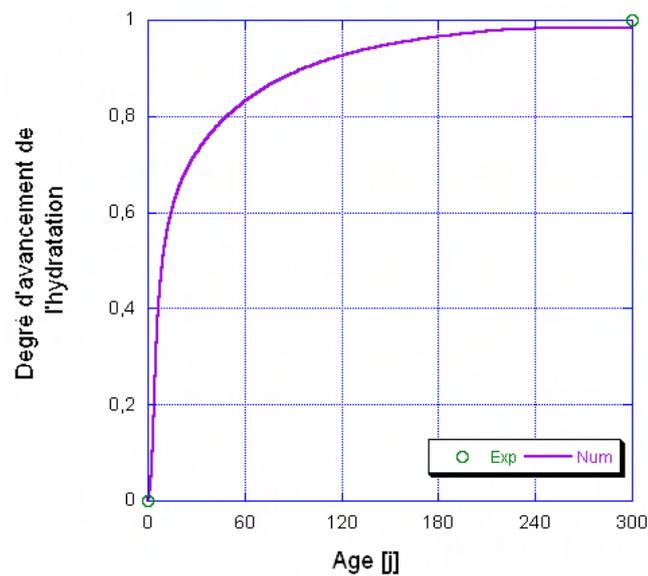


Figure G.1 – Evolution du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du CO au cours du temps

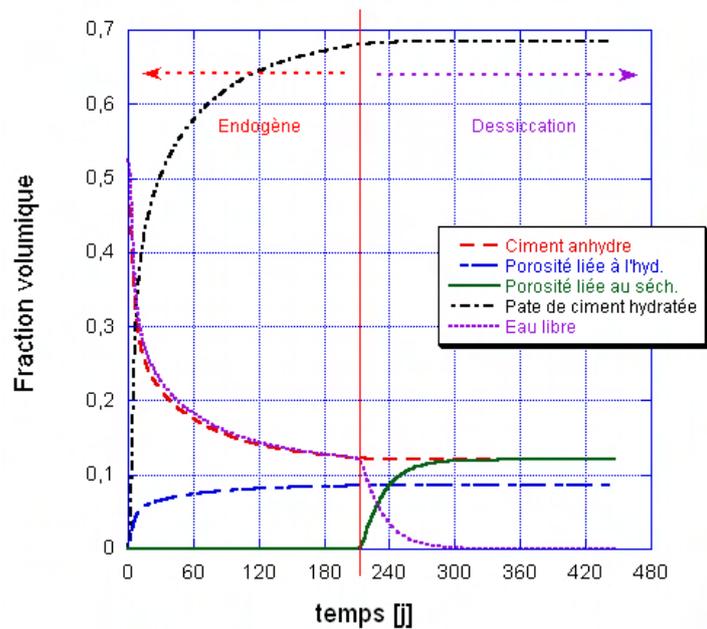


Figure G.2 – Evolution des fractions volumiques des produits et réactifs des réactions d'hydratation du CO au cours du temps

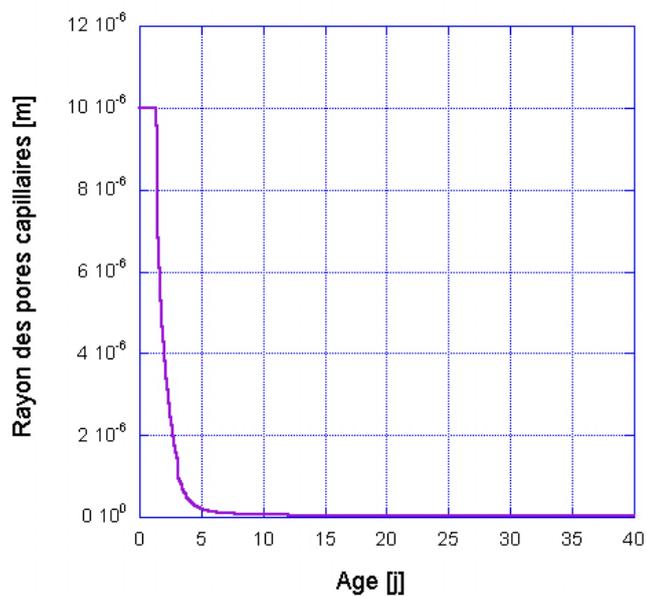


Figure G.3 – Courbe numérique de l'évolution du rayon des pores remplis d'eau au cours de la maturation du CO

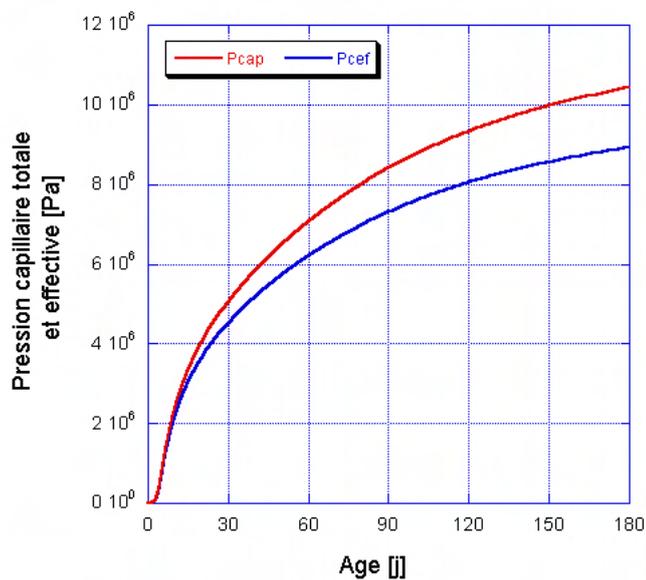


Figure G.4 – Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective de CO en endogène

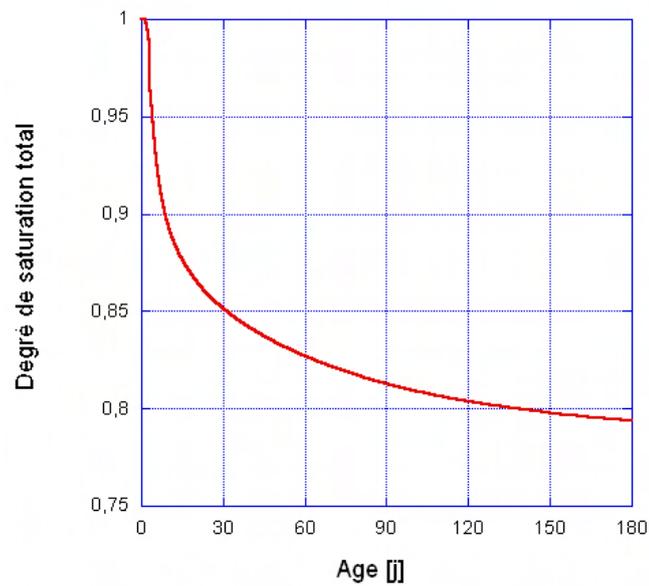


Figure G.5 – Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total au cours de la maturation du CO

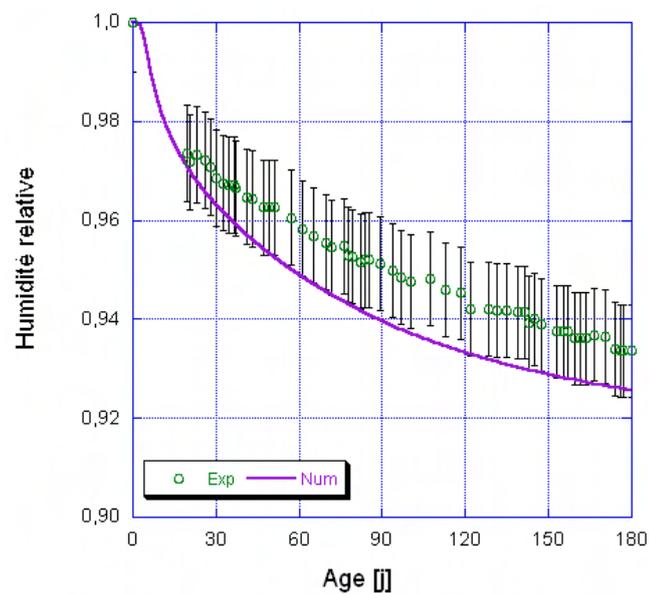


Figure G.6 – Courbes expérimentale et numérique de l'évolution de l'humidité relative interne du matériau CO au cours de maturation et sous condition endogène

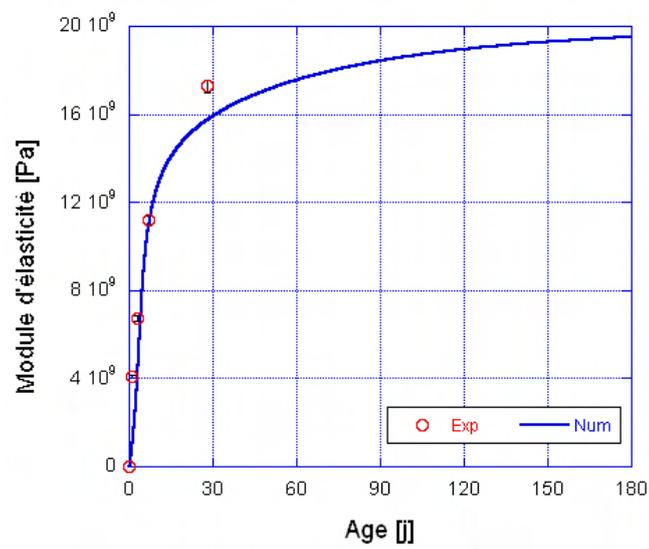


Figure G.7 – Points expérimentaux et numériques de l'évolution du module d'élasticité du CO au cours du temps

G.2 Composantes de dessiccation

Figures :

G.8 : Courbe d'évolution de l'humidité relative interne de la pâte de ciment de l'état protégé jusqu'à dessiccation

G.9 : Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective au cours de la maturation et du séchage du CO

G.10 : Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total en condition endogène et en dessiccation pour la pâte de ciment

G.11 : Confrontation résultats numériques/expérimentaux de l'évolution des déformations de dessiccation en fonction de l'humidité relative interne du CO

G.12 : Évolution de la perte en masse relative de l'éprouvette de P.C. au cours du séchage du matériau

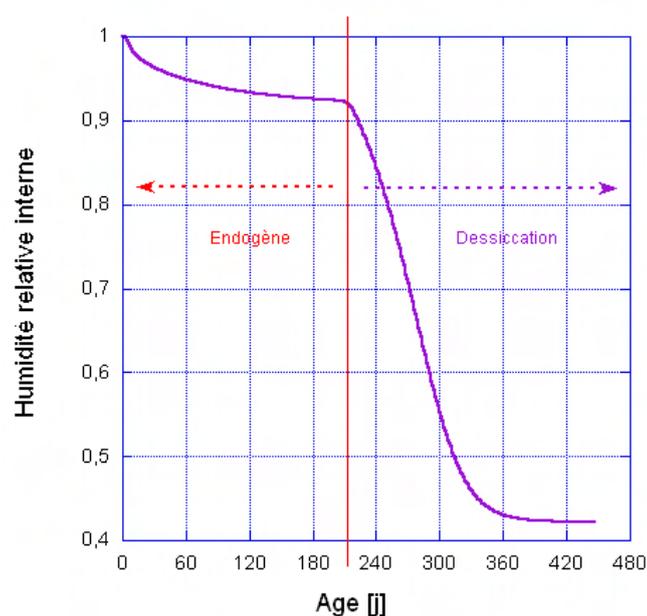


Figure G.8 – Courbe d'évolution de l'humidité relative interne de la pâte de ciment de l'état protégé jusqu'à dessiccation

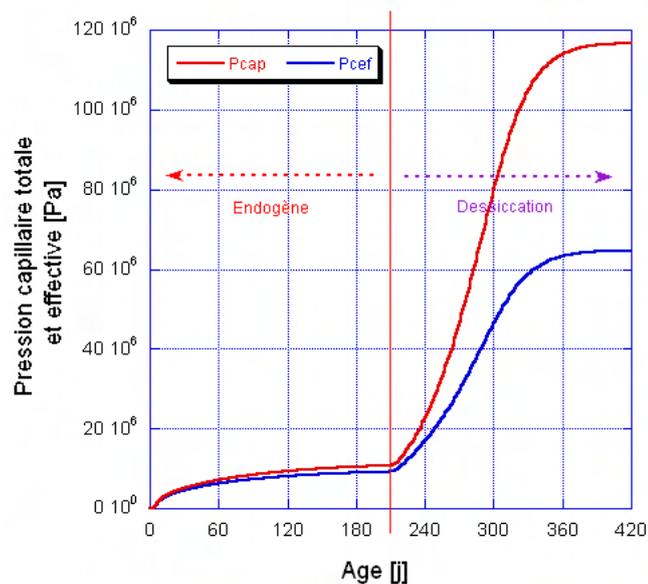


Figure G.9 – Courbe numérique de l'évolution des pressions capillaires totale et effective au cours de la maturation et du séchage du CO

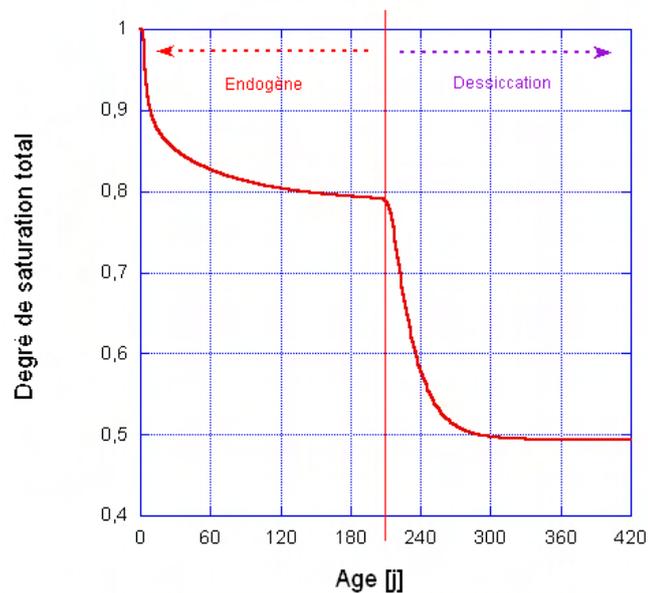


Figure G.10 – Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation total en condition endogène et en dessiccation pour la pâte de ciment

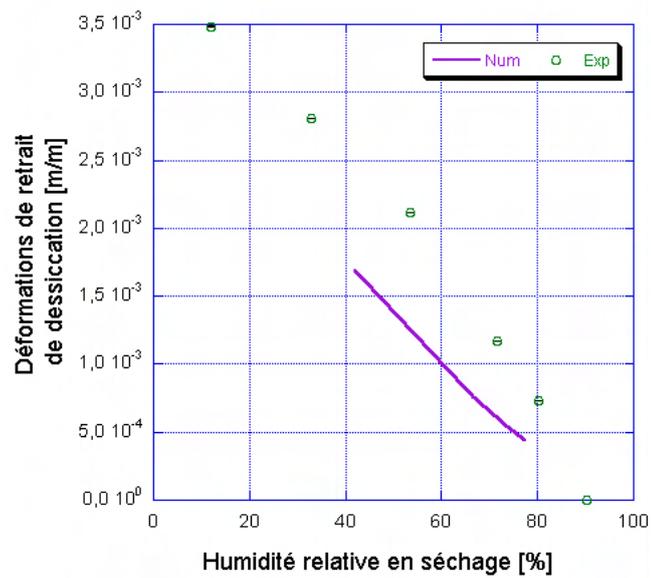


Figure G.11 – Confrontation résultats numériques/expérimentaux de l'évolution des déformations de dessiccation en fonction de l'humidité relative interne du CO

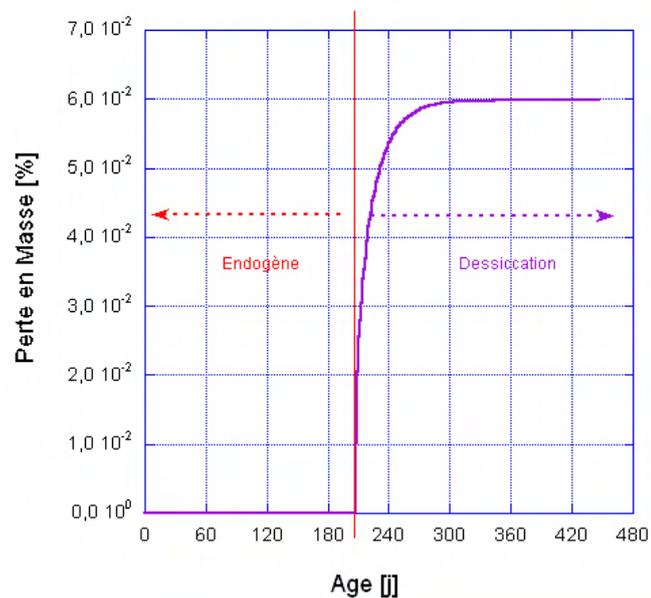


Figure G.12 – Évolution de la perte en masse relative de l'éprouvette de P.C. au cours du séchage du matériau

G.3 Quelques courbes de comparaison entre le comportement du béton et de la pâte de ciment

Figures :

G.13 : Comparaison entre les évolutions du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du BO et du CO au cours du temps

G.14 : Comparaison entre les évolutions des humidités relatives du BO et du CO au cours du temps

G.15 : Comparaison entre les évolutions des teneurs en eau libre du BO et du CO au cours du temps

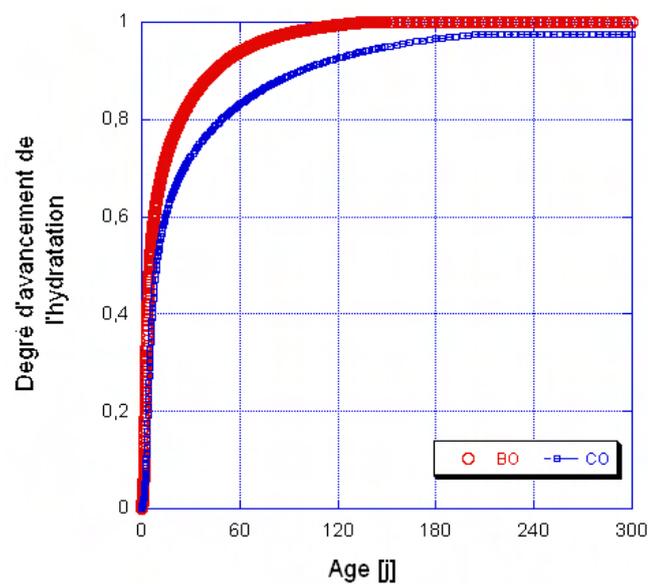


Figure G.13 – Comparaison entre les évolutions du degré d'avancement global des réactions d'hydratation du BO et du CO au cours du temps

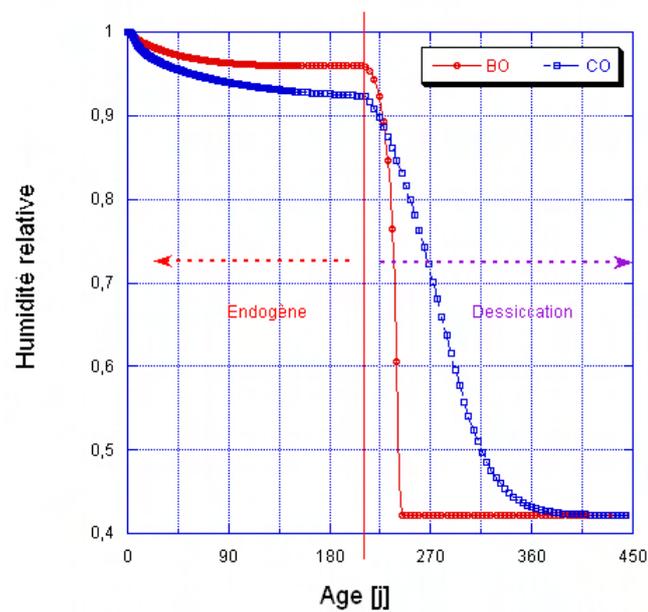


Figure G.14 – Comparaison entre les évolutions des humidités relatives du BO et du CO au cours du temps

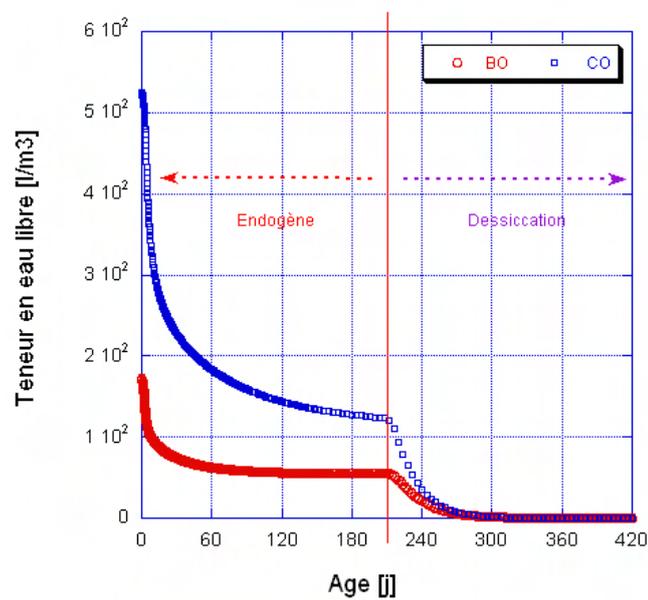


Figure G.15 – Comparaison entre les évolutions des teneurs en eau libre du BO et du CO au cours du temps