HAL
open science

Fissuration des mortiers en couches minces - Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation

Joachim Monge

To cite this version:

Joachim Monge. Fissuration des mortiers en couches minces - Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation. Sciences de l'ingénieur [physics]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. Français. NNT : . tel-00256911

HAL Id: tel-00256911

https://theses.hal.science/tel-00256911

Submitted on 18 Feb 2008

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN

Présentée par

JOACHIM MONGE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN

domaine

MÉCANIQUE- GÉNIE MÉCANIQUE - GÉNIE CIVIL

Sujet de thèse :

Fissuration des Mortiers en Couches Minces - Effets de l'Hydratation, du Séchage et de la Carbonatation

Thèse soutenue à Cachan le 20/12/2007 à 14h devant le jury composé de :

A. AÏT MOKTHAR	Professeur, Université de La Rochelle	Rapporteur
D. BROUSSAUD	Conseiller scientifique, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
G. DE SCHUTTER	Professeur, Université de Ghent	Rapporteur
A. KHELIDJ	Professeur, Université de Nantes	Examinateur
M. MORANVILLE	Professeure, ENS de Cachan	Directrice de thèse
B. RUOT	Ingénieur, CSTB	Invité

Laboratoire de Mécanique et Technologie
ENS Cachan / CNRS / Université Paris 6 / PRES Universud Paris
61, avenue du Président Wilson, F-94235 CACHAN CEDEX

Table des matières

Table des matières i

Liste des tableaux v

Table des figures vii

Remerciements 1

Résumé 3

Introduction générale 5

I État de l'art 7

1 Étude des phénomènes chimiques et physiques agissant sur le comportement des mortiers 9

1 Introduction 11
2 L'hydratation 11
2.1 Hydratation du C_3A 11
2.2 Hydratation du C_3S 12
3 Microstructure et porosité 13
3.1 Microstructure des C-S-H 13
3.2 Classification de la porosité 15
4 Variations volumiques dûes à l'hydratation 17
4.1 Le retrait endogène 18
4.2 Le retrait thermique 19
5 Conséquences de l'exposition aux conditions extérieures 19
5.1 Le retrait plastique 19
5.2 Le retrait de dessiccation 20
5.3 Le retrait de carbonatation 22
5.4 Couplage hydratation-séchage 24
6 Comportement viscoélastique et mécanique vieillissant des mortiers 25
6.1 Évolution du module d'élasticité 25
6.2 Le fluage propre 26

6.3 Le fluage de dessiccation ou effet « Pickett » 27
7 Influence des adjuvants 28
7.1 Agents anti-retrait 28
7.2 Éthers de cellulose 29
7.3 Latex 30
7.4 Chaux 34
8 Conclusions de l'étude bibliographique 35

II Étude expérimentale du comportement à la fissuration des mortiers en couches minces 37

2 Conception de l'essai à l'anneau adapté aux couches minces 39
1 Introduction 41
2 Les dispositifs expérimentaux de retrait empêché existants 41
2.1 Essais linéiques 41
2.2 Essais en plaques 42
2.3 Essais à l'anneau 43
3 Conception du banc d'essai pour les couches minces 46
3.1 Introduction 46
3.2 Analyse paramétrique pour l'optimisation de l'épaisseur de l'anneau . . 46
3.3 Les anneaux lisses et crantés 47
3.4 Instrumentation 47
3.5 Mise en euvre de l'anneau en mortier 48
4 Essais réalisés en parallèle 49
4.1 Conditions aux limites de séchage 49
4.2 Mesure de la perte en masse 49
4.3 Mesure du retrait endogène par l'essai RAJA 50
4.4 Mesure du retrait libre de dessiccation 50
4.5 Mesure du module d'Young dynamique 51
5 Validation de l'essai 52
5.1 Détermination des rigidités théoriques des anneaux laiton 52
5.2 Essais sur mortiers industriels 53
5.3 Modélisation 1D de l'essai à l'anneau 55
5.4 Influence de la rugosité du support sur la fissuration 56
5.5 Analyse 1D du fluage dans l'essai à l'anneau 59
5.6 Influence de la rugosité du support sur le coefficient de fluage 61
6 Conclusions 63

3 Influence des adjuvants organiques et minéraux sur la fissuration au jeune âge 65
1 Introduction 67
2 Caractérisation du mortier CEReM 67
2.1 Composition, mise en oeuvre et propriétés à l'état frais 67
2.2 Retrait empêché à l'anneau 68
2.3 Comportement hydrique, retrait libre et retrait endogène 69
2.4 Comportement mécanique 72
2.5 Microstructure 72

2.6 Distribution de la taille des pores 73
3 Incorporation d'ajouts organiques et minéraux dans le mortier CEReM 76
3.1 Composition 77
3.2 Influence sur la fissuration 77
3.3 Influence sur les autres propriétés 78
3.4 Interprétation des phénomènes 82
4 Conclusions 84

4 Influence de la carbonatation sur la fissuration 85
1 Introduction 86
2 Matériaux et outils d'investigation 86
2.1 Formulation du mortier CEReM3 86
2.2 Conditionnement des échantillons 88
2.3 Chronologie et déroulement des essais 90
3 Campagne expérimentale 91
3.1 Evolution du front de carbonatation 91
3.2 Suivi de la carbonatation par ATG 92
3.3 Observation de la microstructure après carbonatation 93
3.4 Retrait empêché à l'anneau 94
3.5 Suivi du retrait libre et de la perte en masse 95
3.6 Fluage en compression 96
3.7 Discussion autour des résultats 98
4 Conclusions 99

5 Influence du temps de démoulage sur la fissuration au jeune âge 101
1 Introduction 102
2 Caractérisation du nouveau mortier CEReM 102
2.1 Composition et propriétés à l'état frais du mortier CEReM2 102
2.2 Microstructure 103
3 Campagne expérimentale 104
3.1 Retrait empêché à l'anneau 104
3.2 Comportement hydrique, retrait libre et retrait endogène 105
3.3 Évolution de la porosité au cours de l'hydratation 107
4 Conclusions 107

III Modélisation macroscopique du retrait 109

6 Prise en compte du couplage hydratation-séchage pour la modélisation du retrait de dessiccation 111
1 Introduction 113
2 Modélisation de l'hydratation 113
2.1 Analyse de l'existant 113
2.2 Aspect thermique et identification de l'affinité chimique 116
3 Modélisation de la distribution poreuse au cours de l'hydratation 119
3.1 Introduction 119
3.2 Une distribution log-normale 119

3.3 Calcul de l'isotherme 126
4 Modélisation du séchage 127
4.1 Problème diffusif 127
4.2 Conditions aux limites de séchage 128
5 Modélisation du couplage hydratation-séchage 129
5.1 Influence du séchage sur l'hydratation 129
5.2 Influence de l'hydratation sur le séchage 129
5.3 Identification de l'hydroactivation 130
5.4 Validation du modèle sur les mesures de pertes en masse 132
5.5 Avancement de la réaction d'hydratation 133
6 Modélisation des déformations de retrait 134
6.1 Mécanismes à l'échelle de la microstructure 134
6.2 Définition du degré de saturation 135
6.3 Homogénéisation aux déformations macroscopiques 135
6.4 Identification du module d'élasticité 137
6.5 Simulation de l'influence du temps de démoulage sur le retrait de dessiccation 139
7 Conclusions 139

Conclusion générale **141**

Perspectives **143**

Bibliographie **145**

IV Annexes **153**

A Détermination du module d'Young des anneaux métalliques par un essai de compression sur la tranche **155**

B Caractéristiques des constituants employés dans le mortier CEReM **159**

C Détermination du degré d'avancement de la réaction d'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique associée à la méthode de maturité **163**

D Détermination et évolution des paramètres du modèle de distribution de la taille des pores au cours de l'hydratation **167**

Liste des tableaux

1.1 Classification de la porosité selon la norme IUPAC 15

2.1 Calcul numérique des déformations en fonction de l'épaisseur de l'anneau laiton 47
2.2 Calcul de la rigidité théorique des différents anneaux laiton 53
2.3 Identification des paramètres du modèle rhéologique 63

3.1 Temps d'apparition de la fissure et contraintes maximales atteintes juste avant fissuration pour le mortier CEReM 69
3.2 Résistances maximales à la flexion et à la compression obtenues sur éprouvettes $4\times4\times16$ cm pour le mortier CEReM 72
3.3 Résultats d'essais de porosimétrie par intrusion de mercure 80
3.4 Caractéristiques mécaniques des différents mortiers CEReM adjuvantés 81

A.1 Valeurs du module d'Young des différents anneaux 157

B.1 Composition minéralogique du ciment calculé avec la formule de Bogue modifiée par Taylor 160
B.2 Composition minéralogique du ciment HTS déterminée par DRX, tiré de (Bonneau 1997 [134]) 160

Table des figures

1.1 Allure typique des courbes de dégagement de chaleur et d'ions calcium en solution lors de l'hydratation d'une phase pure de C_3S 12
1.2 Représentation de la structure en feuillets des C-S-H, tirée de (Feldman et Sereda 1968 [9]) 14
1.3 Image en électrons rétrodiffusés d'une pâte de ciment, tirée de (Diamond 2006 [14]). A : grain de ciment anhydre, B : inner-C-S-H, C : outer-C-S-H, D : monosulfoaluminate ou AF_m 15
1.4 Représentation des deux types de C-S-H, Low Density (LD) à gauche et High Density (HD) à droite, tirée de (Thomas et Jennings 2006 [18]) 16
1.5 Grain de Hadley originel découvert par Hadley dans sa thèse, tiré de (Diamond 1999 [19]) 17
1.6 Schéma illustrant la contraction Le Chatelier 18
1.7 Schéma représentant un ménisque ainsi que la couche d'eau adsorbée dans un pore capillaire 22
1.8 Schéma illustrant le mécanisme responsable du retrait de carbonatation proposé par Powers, tiré de (Mauroux 2007 [31]) 23
1.9 Schéma simplifié du processus de polymérisation des C-S-H lors de la carbonatation, tiré de (Mauroux 2007 [31]) 23
1.10 Évolution du retrait de carbonatation en fonction de l'humidité relative extérieure, tiré de (Houst 1992 [35]) 24
1.11 À gauche : évolution du degré d'hydratation en fonction de la distance à la face séchée, à droite : gradient du degré d'hydratation en fonction de la distance à la face séchée, tiré de (Khelidj et coll. 1998 [36]) 25
1.12 Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la maturité d'un béton classique, tiré de (Kanstad et coll. 2003 [43]) 26
1.13 Schéma représentant le mécanisme du fluage à long terme proposé par Bažant (Bažant et coll. 1997 [45]), représenté par Benboudjema (Benboudjema 2002 [44]) 27
1.14 c : film d'éther de cellulose autour d'une bulle d'air observé en électrons secondaires dans un mortier frais cryosublimé, d : formation d'un film d'éther de cellulose entre deux bulles d'air observé au microscope à lumière polarisée dans une pâte de filler, tiré de (Jenni et coll. 2005 [55]) 30

1.15 À gauche : mortier (E/C = 0,8) avec ajout d'un éther de cellulose de type MHPC à 0,1 % de la masse totale sèche, à droite : le même mortier sans ajout d'éther de cellulose 30
1.16 Schéma du phénomène de floculation des latex, tiré de la thèse de Goto (Goto 2006 [57]) 31
1.17 Schéma des principes de stabilisation des latex, tiré de la thèse de Goto (Goto 2006 [57]) 31
1.18 Modèle simplifié d'hydratation d'un mortier adjuvanté de latex proposé par Ohama (Ohama 1998 [56]) 32
1.19 A : film de polymère observé en éléctrons secondaires dans un mortier modifié à l'EVA (P/C = 10 %) après 5h d'attaque à l'acide chlorhydrique et 3h à l'acide fluorhydrique, B : pontage du film de polymère à l'intérieur d'une cavité dans un mortier modifié à l'EVA (P/C = 20 %) ayant subi le même traitement, tiré de (Afridi et coll. 2003 [58]) 33
1.20 À gauche : déformation de fluage au cours du temps pour 3 mortiers (P/C = 10%) : ○ sans adjuvant, △ modifié avec PAE, □ modifié avec SBR, à droite : coefficient de fluage pour les 3 mortiers, tiré de (Ohama 1998 [56]) 34

2.1 Vue générale d'un dispositif de retrait empêché linéique, avec à droite : l'échantillon pour la mesure de retrait libre et à gauche : l'échantillon dont le retrait est bloqué, tiré de (Altoubat et Lange 2003 [65]) 41
2.2 Schéma d'un dispositif de retrait empêché sur plaque, tiré de (Banthia et coll. 1996 [66]) 42
2.3 Schéma d'un dispositif de retrait empêché sur plaque, tiré de (Détriché 1978 [67]) 43
2.4 Schéma du dispositif à l'anneau actif de retrait, tiré de (Haouas 2007 [73]) . . . 44
2.5 Schéma du dispositif de retrait empêché à l'anneau en polymère asservi, tiré de (Messan 2006 [75]) 44
2.6 Diagramme des contraintes radiales et orthoradiales induites par l'essai à l'anneau passif 45
2.7 Vue générale d'un essai à l'anneau passif pour mortier, après fissuration 45
2.8 Schéma simplifié de l'essai à l'anneau passif et des caractéristiques géométriques imposées 46
2.9 Photos de l'anneau lisse et de l'anneau cranté et schéma de principe de l'anneau cranté 47
2.10 Schéma de principe de l'anneau instrumenté 48
2.11 Protocole de mise en oeuvre des anneaux mortier 48
2.12 Comparaison des conditions aux limites de séchage entre l'anneau mortier et les éprouvettes 2×4×16 cm 49
2.13 Vue générale et schéma de principe de l'essai RAJA 50
2.14 Vue générale et schéma de principe de la mesure de retrait libre de dessiccation 51
2.15 Schéma idéalisé pour la détermination de la contrainte résiduelle à l'interface entre l'anneau mortier et l'anneau laiton, tiré de (Hossein et Weiss 2004 [72]) . 52
2.16 Schéma récapitulatif des caractéristiques géométriques et matériaux, nécessaires au calcul de la contrainte résiduelle 53
2.17 Évolution des déformations de l'anneau (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) des mortiers industriels notés B et C 54
2.18 Modélisation 1D de l'essai à l'anneau 55

2.19 Évolution des déformations des anneaux lisse et cranté (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) du mortier industriel noté B 57
2.20 Évolution du module d'Young dynamique (à gauche) et du retrait libre (à droite) du mortier noté B 58
2.21 Évolution des déformations élastiques et non linéaires pour chaque anneau laiton (à gauche), et du rapport entre les deux (à droite), pour le mortier noté B . . 58
2.22 Modèle de Kelvin-Voigt pour le fluage propre selon De Schutter (De Schutter 1999 [80]) 59
2.23 Comparaison entre le modèle proposé 2.17 et les valeurs expérimentales obtenues par mesures ultrasonores 60
2.24 Modélisation 1D de l'essai à l'anneau intégrant le modèle de Kelvin-Voigt . . . 61
2.25 Comparaison entre le modèle de l'Eurocode 2 et les mesures expérimentales de retrait libre du mortier noté B 62
2.26 Comparaison entre les déformations mesurées à l'anneau et les prédictions du modèle 1D proposé 62

3.1 Tableau récapitulatif de la composition, de la préparation et du conditionnement du mortier CEReM 67
3.2 Photo d'un aéromètre à mortier 68
3.3 Évolution des déformations de l'anneau laiton (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) dans le mortier CEReM 68
3.4 Évolution du retrait libre et de la perte en masse du mortier CEReM 70
3.5 Évolution des déformations endogènes du mortier CEReM mesurées avec l'essai RAJA 70
3.6 Influence de l'ajout d'éther de cellulose sur le temps de précipitation de la portlandite mesuré par conductivité thermique 71
3.7 Observation en électrons seccondaires d'un échantillon de mortier CEReM, ○ $Ca(OH)_2$, △ C-S-H, □ porosité capillaire 72
3.8 Schéma simplifié illustrant la diminution de l'épaisseur de la couche d'inner-C-S-H en présence d'ajouts minéraux, imaginé par (Lawrence et coll. 2003 [82]) . 73
3.9 Schématisation de l'effet « bouteille d'encre » dans la mesure par intrusion de mercure, tiré de (Daian et Laurent [85]) 74
3.10 Diagramme d'état de l'eau 75
3.11 Caractérisation de la distribution poreuse du mortier CEReM par intrusion de mercure 76
3.12 Tableau récapitulatif des différentes formulations testées et de leurs caractéristiques à l'état frais 77
3.13 Évolution des déformations de l'anneau (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) du mortier CEReM et des mortiers CEReM adjuvantés 78
3.14 Évolution de la perte en masse (a) et du retrait libre (b), (c) du mortier CEReM et des mortiers CEReM adjuvantés 79
3.15 Caractérisation de la distribution poreuse par intrusion de mercure du mortier CEReM et des mortiers CEReM adjuvantés 80
3.16 Superposition des répartitions des gammes de taille des pores des mortiers CEReM adjuvantés 81
3.17 Représentation à l'échelle mesoscopique, des mécanismes de déformation du squelette rigide induits par les dépressions capillaires 83

4.1 Courbes granulométriques du filler calcaire et du filler siliceux utilisées pour formuler le mortier CEReM 87
4.2 Tableau comparatif des formulations CEReM, CEReM2 et CEReM3 87
4.3 Évolution des déformations de l'anneau de mortier CEReM3 démoulé à 7 jours 88
4.4 Schéma des conditions de température et d'humidité relative dans l'enceinte lors du prétraitement 89
4.5 Vue générale des différents essais réalisés en parallèle dans l'enceinte de carbonatation 90
4.6 Chronologie de la campagne expérimentale 91
4.7 Progression du front de carbonatation après chaque étape de carbonatation à 3 % puis à 100 % de concentration en CO_2 91
4.8 ATG et diagramme DTG (plage 400 - 950 ° C) du mortier CEReM3, démoulé à 1 jour, à la fin du prétraitement et de la seconde étape de carbonatation 92
4.9 Images en électrons secondaires de la consommation progressive des cristaux de portlandite après 9 jours lors de la première phase de carbonatation (à gauche le mortier non carbonaté) 93
4.10 Images en électrons secondaires de la modification d'aspect du gel de C-S-H après 9 jours lors de la première phase de carbonatation (à gauche le mortier non carbonaté) 94
4.11 Évolution des déformations de l'anneau du mortier CEReM3 démoulé à 1 jour durant les 3 phases de conditionnement 94
4.12 Évolution du retrait libre et de la perte en masse du mortier CEReM3 durant les 3 phases de conditionnement 95
4.13 Schéma de l'essai de fluage en compression 96
4.14 Évolution des déformations de fluage du mortier CEReM3 durant les 3 phases de conditionnement 97
4.15 Profils des taux de saturation avant et après 14 jours en carbonatation accélérée (5 % de CO_2) pour un béton ordinaire (40 MPa), tiré de (Thiery 2005 [90]) . . 99

5.1 Tableau comparatif des formulations CEReM et CEReM2 102
5.2 Images en électrons secondaires d'un échantillon de mortier CEReM2, ○ $Ca(OH)_2$, △ C-S-H, ◇ AF_t, X filler calcaire $CaCO_3$ 103
5.3 Images en électrons secondaires d'un échantillon de mortier CEReM2, □ porosité capillaire, ♯ film d'éther de cellulose, ○ $Ca(OH)_2$, △ C-S-H, ◇ AF_t 103
5.4 Évolution des déformations de l'anneau (a) et de la contrainte résiduelle induite (b) du mortier CEReM2 démoulé à 1, 2, 3 et 7 jours 104
5.5 Histogramme du temps d'apparition des fissures dans les essais à l'anneau en fonction du temps de début de séchage pour le mortier CEReM2 105
5.6 Évolution du retrait libre et de la perte en masse du mortier CEReM2 106
5.7 Évolution des déformations endogènes du mortier CEReM2 mesurées avec l'essai RAJA 106
5.8 Caractérisation de l'évolution de la distribution poreuse du mortier CEReM2 par intrusion de mercure, au cours de l'hydratation 107

6.1 (a) : exemple de microstructure numérique générée avec le modèle CEMHYD3D, tiré de (Bentz 1997 [100]), (b) : exemple de microstructure numérique générée avec le modèle HYMOSTRUC, tiré de (Van Breugel 2004 [101]), (c) : exemple d'hydratation d'un millier de grains de C_3S avec le modèle de l'EPFL, tiré de (Pignat et coll. 2005 [102]) 114
6.2 Évolution du taux d'hydratation en fonction du degré d'hydratation au jeune âge pour une phase pure de C_3S hydraté à 23 ° C et avec un rapport E/C de 0,5, tiré de (Gartner et coll. 2001 [103]) 115
6.3 Comparaison entre modèle (équation 6.8) et points expérimentaux obtenus par calorimétrie semi-adiabatique de l'affinité totale (A) et de l'affinité chimique normalisée (B) du mortier CEReM2 118
6.4 Allures des courbes de distribution normale (à gauche) et log-normale (à droite) 120
6.5 Méthode graphique de détermination des paramètres du modèle de distribution de la taille des pores 121
6.6 Méthode graphique de détermination des paramètres du modèle sur le mortier CEReM2 122
6.7 Validation du modèle sur la distribution poreuse du mortier CEReM2 obtenue par intrusion de mercure 125
6.8 Courbes numériques d'isothermes d'adsorption en fonction de l'avancement de l'hydratation calculées avec le modèle de distribution de taille des pores 126
6.9 Illustration des différents types de transfert dans la porosité en fonction de l'humidité relative, tiré de (Baroghel-Bouny 1994 [15]) 127
6.10 Représentation schématique de l'impact de l'hydratation sur le ralentissement des cinétiques de diffusion 130
6.11 Comparaison du degré final d'hydratation modélisé et obtenu expérimentalement (sources diverses) avec le modèle d'hydroactivation proposé (équation 6.24) 131
6.12 Comparaison entre les pertes en masse du mortier CEReM2 séché à diverses échéances, données par le modèle et l'expérience 132
6.13 Cartographies du degré d'avancement de l'hydratation à 28 jours, dans un quart d'éprouvette 2×4×16 de mortier CEReM2 soumis à la dessiccation à 1, 2, 3 et 7 jours 133
6.14 Représentation schématique des forces capillaires et des tensions superficielles, tirée de (Haouas 2007 [73]) 134
6.15 Représentation schématique de la pression appliquée au squelette solide, tirée de (Haouas 2007 [73]) 136
6.16 Comparaison du module d'élasticité obtenu par mesures ultrasonores avec les prévisions du modèle de De Schutter (équation 6.43), pour le mortier CEReM2 en conditions endogènes 137
6.17 Comparaison du module d'élasticité obtenu par mesures ultrasonores avec les prévisions du modèle proposé, pour le mortier CEReM2 soumis à la dessiccation à 1 jour 138
6.18 Cartographie du module d'Young à 28 jours dans un quart d'éprouvette 2×4×16 de mortier CEReM2 soumis à la dessiccation à 2 jours 138
6.19 Courbes numériques d'évolution du retrait libre de dessiccation dans un quart d'éprouvette 2×4×16 de mortier CEReM2 soumise à la dessiccation à 1, 2 et 3 jours 139

6.20 Schéma possible d'une configuration de mesure de champs par correlation d'images de l'anneau en mortier 143

A.1 Montage pour la caractéristion du module d'Young des anneaux métalliques . . 155
A.2 Évolution des déformations et de la force appliquée au cours de l'essai de compression sur anneau 156

B.1 Caractéristiques du ciment utilisé dans le mortier CEReM 159
B.2 Caractéristiques du sable utilisé dans le mortier CEReM 161
B.3 Caractéristiques du filler calcaire utilisé dans le mortier CEReM 162

C.1 Schéma d'un calorimètre semi-adiabatique, tiré de la norme AFNOR NF P 15-436 (AFNOR 1988 [109]) 163
C.2 Détail du calcul de la chaleur d'hydratation pour les premières échéances . . . 164
C.3 Température à l'intérieur du calorimètre et chaleur d'hydratation du mortier CEReM2 165
C.4 Évolution du degré d'avancement en fonction du temps équivalent (isotherme 20 ° C) 165

D.1 Évolution des moyennes et des écarts-types des trois classes de porosité avec le degré d'avancement de l'hydratation 168
D.2 Évolution des poids des trois classes de porosité avec le degré d'avancement de l'hydratation 168

Remerciements

Ce travail a été réalisé pour sa plus grande partie au Laboratoire de Mécanique et Technologie (LMT) de Cachan et en collaboration avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB).

Mes premiers remerciements iront à madame Micheline MORANVILLE, tout d'abord pour avoir dirigé ce travail, mais également pour ses qualités humaines formidables, son soutien permanent et son immense (le mot est presque faible) expérience dont j'ai eu l'honneur de profiter à de nombreuses reprises. Je tiens également à remercier chaleureusement monsieur Vincent LAMOUR qui a encadré ce travail, notamment pour la confiance et l'indépendance qu'il m'a accordées mais également pour ses conseils avisés et l'orientation qu'il a su donner à la thèse dans les moments critiques. Cette thèse n'aurait jamais pu aboutir sans sa contribution.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury. Tout d'abord, à monsieur Karim AÏT MOKHTAR, Professeur à l'Université de La Rochelle, et à monsieur Geert DE SCHUTTER, Professeur à l'Université de Ghent, pour avoir accepté de rapporter cette thèse et pour les remarques pertinentes qu'ils ont apportées au manuscrit. Ensuite, à monsieur Abdelhafid KHELIDJ, Professeur à l'Université de Nantes pour avoir assumé la lourde responsabilité de présider le jury. Enfin, à monsieur Daniel BROUSSAUD pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de ces trois années, mais également pour m'avoir fait le plaisir de l'examiner en tant que membre du jury.

Ce travail a été suivi dans le cadre du Consortium d'Etudes et de Recherche sur les Mortiers (CEReM). J'en profite pour remercier monsieur Bertrand RUOT pour avoir accepté de faire partie du jury, pour son aide précieuse, ses conseils avisés et sa sympathie. Je remercie également madame Christine GILLIOT qui, même si elle n'a pas pu assister à la soutenance, a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt et m'a toujours encouragé. J'en profite également pour remercier monsieur Grégory PARMENT pour son aide lors des essais RAJA réalisés au CSTB (dans la bonne humeur et sur fond de métal). Enfin, je remercie tous les membres du CEReM, autant pour leur participation active lors des réunions que pour les discussions informelles qui ont pu permettre de faire avancer le schmilblick.

Je tiens également à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Je pense notamment à monsieur Mickaël THIERY, Chargé de recherche au LCPC, pour sa contribution lors des essais de porosimétrie au mercure. Je remercie également monsieur Farid BENBOUDJEMA, Maitre de conférences à l'ENS de Cachan, pour sa gentillesse et son aide

dans l'utilisation de Castem. Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans l'aide de monsieur Adnan HAOUAS, Docteur de l'ENS de Cachan, qui a toujours été très disponible dès que le besoin s'en faisait sentir. Je remercie également monsieur Gérard BERNIER, Maitre de conférences à l'ENS de Cachan, qui m'a accueilli dans son laboratoire de Génie Civil et m'a toujours laissé faire mes manips comme je le souhaitais et dans de bonnes conditions.

La fin de ma thèse et notamment la préparation de la soutenance s'est déroulée alors que je commençais à travailler au sein du CTG et je tiens à ne pas oublier de remercier monsieur Vincent WALLER de m'y avoir accueilli, monsieur Laurent NACHBAUR de ne pas m'avoir surchargé de travail et de m'avoir permis de préparer ma soutenance dans d'excellentes conditions et tous mes nouveaux collègues du soutien qu'ils m'ont apporté dès mon arrivée.

Enfin, je tiens tout particulièrement à saluer tous les thésards du LMT avec qui j'ai pu lier des liens d'amitié. Sans eux et leur bonne humeur, les moments passés au labo n'aurait pas eu la même saveur. Je pense en premier lieu à Hellie (premier soutien moral autour des pauses café), mais également à la « clique du midi » composée entre autres de : Serge, Denys, Yann et Jad, les « rhéologues » Abdel et Rachid, les « nouveaux » : Thomas et Matthieu et les « stagiaires » : Aurélia et Jiao. Par ailleurs, les réunions du CEReM auraient été beaucoup plus ternes sans la présence de Pierre à qui j'adresse ici un petit clin d'oeil.

Ma reconnaissance ira aussi à mes parents, à ma soeur, à mes amis et à Emeline pour leur amour et leur soutien dans les moments difficiles.

Résumé

L'objectif de la thèse est d'identifier à l'échelle locale les phénomènes physiques et chimiques liés aux variations volumiques (tensions capillaires, échauffement, hydratation, dessiccation, carbonatation) afin de prévoir le risque de fissuration sur une géométrie d'enduit donnée.

À l'échelle de la structure, l'essai à l'anneau développé depuis deux ans au LMT permet de reproduire en laboratoire les conditions thermo-hydro-mécaniques réelles imposées au mortier lors de son état de service. Ainsi, les couplages entre les phénomènes peuvent être identifiés de manière expérimentale (retrait de dessiccation, altération par carbonatation, interaction hydratation-séchage, etc.). Une campagne expérimentale sur deux mortiers industriels a permis d'adapter et de valider l'essai pour les couches minces (10 mm d'épaisseur). Par ailleurs, un modèle incrémental a été proposé afin de découpler les déformations d'origines élastiques des déformations non-linéaires liées au fluage et à la microfissuration du matériau.

Dans un second temps, des investigations ont été menées afin de caractériser l'effet de paramètres de formulations (organiques et minéraux), de la carbonatation et du temps de démoulage sur un mortier modèle formulé par le CEReM. Cette dernière étude a révélé la prédominance du couplage hydratation/séchage sur l'évolution des contraintes et la macro-fissuration du mortier et la nécessité de la modélisation pour la quantification d'un tel phénomène.

La dernière partie du travail concerne le développement d'un modèle numérique par éléments finis « micro-macro » qui permet de prévoir les évolutions des propriétés hydriques, physiques et mécaniques du matériau. A travers celui-ci, nous proposons une nouvelle représentation de la distribution poreuse du mortier basée sur une somme de 3 sous-distributions comprenant la porosité des C-S-H internes et externes (« inner » et « outer » products) et la porosité capillaire. Une nouvelle loi d'hydro-activation est également utilisée pour traduire l'interaction entre hydratation et dessiccation. Le modèle est implanté dans le code de calcul Castem2001 et a été validé sur les résultats de pertes en masse et de retrait libre du mortier CEReM.

Introduction générale

Enduits de façade ou enduits de réparation, chapes auto-lissantes ou colles à carrelage, les mortiers ont connu un essor important ces dernières années en France avec environ 3 millions de tonnes produites chaque année. Composés à partir de liants hydrauliques : ciment, chaux ou d'un mélange des deux (mortiers bâtards), ce sont des systèmes rendus complexes par l'incorporation de nombreux adjuvants organiques et minéraux, dont les effets, bénéfiques et parfois antagonistes, ne sont pas encore totalement compris.

C'est dans ce contexte, en 2003, sous l'impulsion de Franck Vallée et du CSTB[1], qu'a été fondé le CEReM[2]. L'objectif principal de ce consortium est de créer une synergie de compétences, autour d'industriels européens et mondiaux (cimentiers, adjuvantiers et producteurs de mortiers) et de laboratoires de recherche. Ceci afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interactions entre les différents composés de ce matériau et leurs conséquences à l'échelle macroscopique. Dans un premier temps, le consortium s'est structuré en 7 groupes de travail (WG[3]) différents. Ceci a permis l'aboutissement de deux travaux de thèse en 2006, soutenus par Tania Goto et Jérémie Pourchez sur respectivement, les interactions entre latex et ciment et sur les interactions entre éthers de cellulose et ciment. Dans un souci de transversalité et de coordination entre les différents laboratoires, une composition générique de mortier appelée « mortier CEReM », commune à tous les groupes de travail, mais néanmoins adaptable, a été proposée par le comité. De la même façon, un mode opératoire de fabrication du mortier a été établi.

L'étude décrite dans ce mémoire s'inscrit dans la problématique posée par le quatrième groupe de travail (WG 4). Elle traite de la fissuration d'une couche mince de mortier sur son support. Ce type d'endommagement peut apparaître à différents stades de maturité du mortier, pour différentes raisons et dans la majeure partie des cas, sous l'action de sollicitations complexes et fortement corrélées. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fissuration au jeune âge. Celle-ci intervient peu de temps après la mise en service. Son apparition est provoquée par le couplage entre des phénomènes intrinsèques inévitables et des sollicitations extérieures non maitrisables. Par la suite, nous nous sommes attachés à caractériser le phénomène de vieillissement naturel de tout matériau à base cimentaire : la carbonatation, afin de comprendre son impact sur la fissuration à un âge plus avancé.

[1]Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
[2]Consortium pour l'Études et la Recherche sur les Mortiers
[3]Working Groups

Ceci nous a amené à étudier, dans un premier temps, les mécanismes liés à l'hydratation des matériaux cimentaires, leurs caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques, ainsi que l'impact d'adjuvants couramment utilisés dans l'industrie des mortiers. Nous avons ainsi pu dresser une synthèse bibliographique qui fait l'objet de la première partie de cette thèse.

Dans la seconde partie du mémoire, nous présentons différentes études expérimentales. La première a consisté à développer un essai de retrait empêché, basé sur l'essai dit à l'anneau et adapté aux couches minces de mortier. Ce dispositif expérimental a ensuite été validé sur des mortiers industriels. Un modèle rhéologique a ensuite été développé afin d'obtenir des informations sur les déformations non linéaires induites lors de l'essai. Différentes campagnes expérimentales ont alors été réalisées pour caractériser la fissuration au jeune âge et particulièrement l'effet de paramètres de formulation sur celle-ci. Par la suite, c'est la fissuration à plus long terme qui a retenu toute notre attention et a abouti au développement d'un nouvel essai de caractérisation du retrait empêché de carbonatation. Enfin, nous nous sommes focalisés sur l'impact du temps de démoulage sur le développement des contraintes liées au retrait gêné.

Dans la dernière partie de ce mémoire, une modélisation macroscopique du retrait de dessiccation a été utilisée afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant au jeune âge. C'est notamment l'interaction entre l'hydratation et le séchage qui a particulièrement motivé ce travail. En effet, ce couplage doit être pris en compte pour les matériaux aux temps de séchage courts, qui ont fait l'objet de cette recherche.

Première partie

État de l’art

Chapitre 1

Étude des phénomènes chimiques et physiques agissant sur le comportement des mortiers

Dans ce premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique des mécanismes d'hydratation pour les matériaux cimentaires en général. Nous nous intéressons à leur microstructure, à leur porosité, ainsi qu'à leurs variations volumiques. L'étude du séchage et de ses conséquences sur l'hydratation, a été menée afin de rendre compte d'un fort couplage au jeune âge, pour les mortiers auxquels nous nous intéressons dans ce travail. Par la suite, nous examinons l'effet d'adjuvants divers sur quelques propriétés importantes des mortiers afin de mieux comprendre les interactions entre les différents composés de ce matériau complexe.

Sommaire

1 Introduction **11**

2 L'hydratation **11**

2.1 Hydratation du C_3A 11

2.2 Hydratation du C_3S 12

3 Microstructure et porosité **13**

3.1 Microstructure des C-S-H 13

3.2 Classification de la porosité 15

4 Variations volumiques dûes à l'hydratation **17**

4.1 Le retrait endogène 18
4.2 Le retrait thermique 19
5 Conséquences de l'exposition aux conditions extérieures 19
5.1 Le retrait plastique 19
5.2 Le retrait de dessiccation 20
5.3 Le retrait de carbonatation 22
5.4 Couplage hydratation-séchage 24
6 Comportement viscoélastique et mécanique vieillissant des mortiers 25
6.1 Évolution du module d'élasticité 25
6.2 Le fluage propre 26
6.3 Le fluage de dessiccation ou effet « Pickett » 27
7 Influence des adjuvants 28
7.1 Agents anti-retrait 28
7.2 Éthers de cellulose 29
7.3 Latex 30
7.4 Chaux 34
8 Conclusions de l'étude bibliographique 35

1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré à une revue bibliographique non exhaustive sur le processus d'hydratation des matériaux cimentaires. Cette étude constitue une base de connaissance de la microstructure et de son développement au cours de l'hydratation. Elle nous aide à comprendre les mécanismes chimiques et physiques mis en jeu dès les premiers instants après la mise en oeuvre. Elle nous permet également d'être averti des conséquences de l'exposition aux conditions extérieures, qui peuvent difficilement être contrôlées lors de l'application du mortier. Pour finir, l'analyse de l'effet de plusieurs adjuvants sur les principales propriétés des mortiers est discutée et contribue à une meilleure compréhesion des phénomènes observés lors de la campagne expérimentale.

2 L'hydratation

Lorsque l'on évoque la réaction d'hydratation des matériaux cimentaires, on fait référence, en réalité, à de nombreux processus chimiques et physiques, faisant intervenir tous les composés du ciment. Le clinker en est le composé majoritaire lorsqu'on s'intéresse à un ciment Portland (type CEM I), mais, du gypse est également introduit lors de sa fabrication afin de réguler la prise. Les quatres composés principaux du clinker sont : le silicate tricalcique noté C_3S, le silicate bicalcique ou C_2S, l'aluminate tricalcique C_3A et l'aluminoferrite tetracalcique C_4AF. En présence d'eau, ces composés vont réagir et former les principaux hydrates de la pâte de ciment, à savoir : le silicate de calcium hydraté ou C-S-H, la portlandite $Ca(OH)_2$, le trisulfoaluminate de calcium appelé aussi ettringite (noté AF_t) et le monosulfoaluminate (noté AF_m).

D'un point de vue purement chimique, deux théories se sont très longtemps opposées pour tenter d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de la réaction d'hydratation. Henri Le Chatelier (Le Chatelier 1887 [1]), dans sa thèse, généralisa une théorie de l'hydratation pour tous les liants hydrauliques à partir de résultats obtenus sur du gypse. Le système anhydre, mis en contact avec l'eau, doit se dissoudre et sursaturer la solution. La différence de solubilité entre l'hydrate et le composé anhydre, fait précipiter les hydrates, ce qui provoque une réduction de la concentration en ions dissous dans la solution. Ce mécanisme peut ainsi se repéter dans le temps et l'enchevêtrement progressif des cristaux, explique le phénomène mécanique de durcissement. Michaelis (Michaelis 1909 [2]), quant à lui, défendait une théorie qualifiée de colloïdale ou topochimique. Celle-ci s'appuie sur le fait que les produits d'hydratation se forment sur le grain anhydre, formant un gel quasiment insoluble, sorte de barrière autour du grain de ciment.

Il semblerait que les deux théories puissent s'appliquer à différents moments de l'hydratation et pour différents hydrates. Dans le cas des C-S-H notamment, la germination et la croissance s'opère aussi bien à partir de la solution interstitielle, qu'à proximité du grain de ciment (Garrault et Nonat 2001 [3]). De surcroît, de nombreuses recherches sont encore menées sur ce sujet car tous les phénomènes ne sont pas encore totalement élucidés.

2.1 Hydratation du C_3A

En l'absence de gypse, l'hydratation du C_3A est extrêmement rapide, exothermique et perturbe l'hydratation des silicates. Il s'en suit un phénomène de prise très rapide, empêchant la mise en oeuvre du matériau. Pour remédier à cela, les cimentiers incorporent systématiquement du gypse dans la composition de leur ciment. Ainsi, la réaction des aluminates avec le sulfate

contenu dans le gypse, forme de l'ettringite (AF_t), qui précipite en masse autour du grain de C_3A et inhibe sa dissolution. Celle-ci, une fois le gypse totalement consommé, se décompose pour former du monosulfoaluminate (AF_m).

2.2 Hydratation du C_3S

Nous nous focaliserons dans ce paragraphe sur l'hydratation du silicate tricalcique, l'hydratation du silicate bicalcique étant simplement différente par sa stoechiométrie et par sa cinétique beaucoup plus lente. Les différentes étapes de l'hydratation du C_3S peuvent être visualisées sur les courbes de dégagement de chaleur ou d'analyse des ions Ca^{2+} en solution (voir figure 1.1).

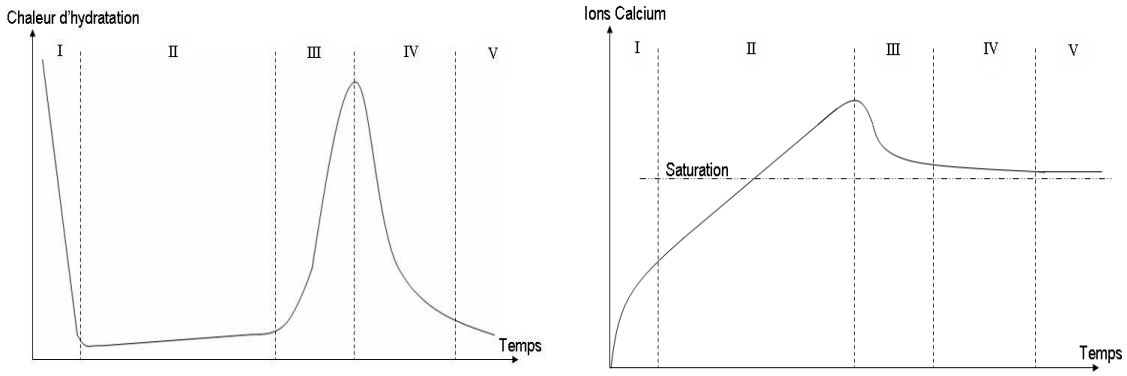


FIG. 1.1: Allure typique des courbes de dégagement de chaleur et d'ions calcium en solution lors de l'hydratation d'une phase pure de C_3S

Les cinq étapes mises en évidence dans la figure 1.1 sont chronologiquement, I : la réaction initiale, II : la période d'induction, III : La phase d'accélération, IV : la phase de décélération, V : la réaction finale (Skalny et Young 1980 [4]).

- *La réaction initiale*. Lors du contact entre les grains de C_3S et l'eau, il se produit une réaction quasi-instantanée et fortement exothermique, provoquant un premier pic de dégagement de chaleur. Cette première réaction consomme moins de 1 % de C_3S. La RMN[1] du proton et la spectrométrie de photoélectrons montrent un site d'échange continuels entre solide et solution, qui s'enrichit peu à peu en ions Ca^{2+} et OH^- (dissolution congruente du C_3S). Un premier hydrate est alors formé, son rapport Ca/Si est voisin de 1 (Regourd 1980 [5]). Il forme alors une fine couche de quelques nanomètres autour du grain, qui n'est pas observable au microscope électronique, baptisé C-S-H (M) par Jennings (Jennings 1989 [6]).

- *La période d'induction*. Pendant cette période de quelques heures, la réaction d'hydratation évolue très lentement. Cette étape permet notamment le transport du béton ou du mortier avant qu'il ne fasse prise. Le rapport Ca/Si au niveau de la couche d'hydrate augmente jusqu'à atteindre une valeur approximative de 2 (Regourd 1980 [5], Jennings 1989 [6]). La fin de cette période est caractérisée par la précipitation quasi simultanée de $Ca(OH)_2$ et d'un C-S-H plus fibreux (C-S-H (S) selon Jennings). Les études plus récentes sur l'hydratation se basent plutôt sur l'influence des phénomènes de sursaturation de la solution pour expliquer le phénomène (Barret et coll. 1986 [7]). Il semble, entre autres,

[1] Résonance Magnétique Nucléaire

que la germination hétérogène des C-S-H à la surface des grains de C_3S puisse être à l'origine de cette période d'induction (Garrault 1998 [8]).

- *La phase d'accélération*. Selon Jennings (Jennings 1989 [6]), la précipitation des C-S-H (S) est contrôlée par la précipitation de la portlandite. Or, en présence de cette nouvelle forme de C-S-H, la couche initiale de C-S-H (M) va se dissoudre pour reformer des C-S-H (S) et ainsi faciliter la dissolution du C_3S, ce qui accélère la réaction. Cette hypothèse est en accord avec le fait qu'on observe des cristaux de $Ca(OH)_2$ en contact avec les C-S-H. Selon d'autres auteurs, c'est la croissance libre des C-S-H qui est le moteur de cette phase, qui est d'autant plus rapide que les hydrates vont croître parallèlement au grain anhydre et finir par le recouvrir totalement (Garrault et Nonat 2001 [3]).
- *La phase de décélération*. Lorsque la surface du grain anhydre est entourée d'hydrates, la diffusion des réactants à travers cette couche dense devient plus lente, ce qui se traduit par un ralentissement de la réaction d'hydratation.
- *La réaction finale*. Pendant cette période qui va permettre au béton de mûrir et à ses caractéristiques d'atteindre leurs valeurs maximales en terme de résistance ou de durabilité, la microstructure continue de se densifier. Les C-S-H ainsi que les cristaux de portlandite continuent de se former et de remplir la porosité. La cinétique de cette période de diffusion contrôlée est généralement modélisée de manière globale, bien que tous les mécanismes physico-chimiques ne soient pas encore tous compris.

Notons que l'hydratation de phases pures de C_3S reste globalement inchangée en présence de C_3A et de gypse. On peut, par conséquent, considérer que ce comportement correspond par analogie à celui d'un ciment Portland (a fortiori un ciment riche en C_3S).

3 Microstructure et porosité

Lorsque l'on s'intéresse à la microstructure de matériaux aussi hétérogènes que les matériaux cimentaires, on aborde un domaine à la fois extrêmement riche et complexe. Modestement, dans cette partie, nous nous intéressons seulement au C-S-H qui est le principal composant de la pâte de ciment hydratée, afin de comprendre sa structure au niveau microscopique et nanoscopique. Par la suite, l'étude de la porosité, nous le verrons tout au long de ce travail, est indispensable pour des matériaux tels que les bétons et les mortiers, afin de comprendre leurs comportements à l'échelle macroscopique.

3.1 Microstructure des C-S-H

3.1.1 À l'échelle moléculaire et nanométrique

Le C-S-H est un hydrate de nature chimique assez complexe, dont la structure atomique n'a pas encore été entièrement résolue. Son rapport C/S varie aux alentours de 1,7 dans une pâte de ciment mûrie. Les C-S-H pouzzolaniques, formés à partir de la réaction entre la portlandite et la fumée de silice, qui est introduite comme adjuvant minéral dans les bétons, ont un rapport C/S inférieur. A l'échelle moléculaire, le modèle structural de la tobermorite est considéré comme le plus proche de celui des C-S-H, avec une répartition en feuillets d'ions calcium reliés entre eux par des groupements silicates. La figure 1.2 montre le modèle proposé par Feldman et

Sereda pour illustrer cette structure en feuillets. La RMN du silicium (RMN ^{29}Si) a permis de caractériser la connectivité de ces groupements entre atomes de silicium.

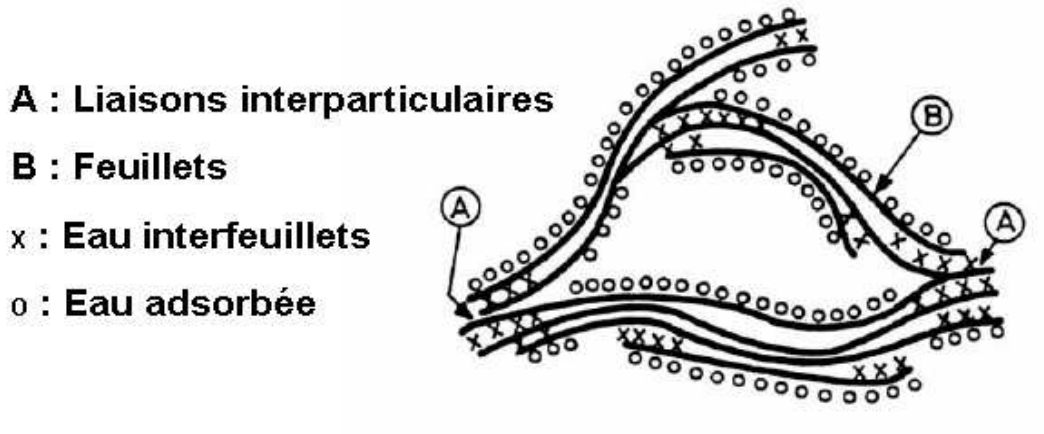


FIG. 1.2: Représentation de la structure en feuillets des C-S-H, tirée de (Feldman et Sereda 1968 [9])

3.1.2 À l'échelle micrométrique

Si l'on s'intéresse à leur microstructure à une échelle plus grossière, l'observation des C-S-H dans une pâte de ciment hydratée rend compte de deux textures distinctes. L'une à l'aspect plutôt dense à proximité du grain de ciment et l'autre plus fibreuse et plus dispersée. Ces différences de textures sont généralement associées à une différence de densité (mesurée par nanoindentation), de rapport C/S ou de degré de polymérisation. Plusieurs auteurs proposent donc de séparer les C-S-H en deux catégories distinctes : les C-S-H externes (ou outer products (Op) en anglais) et les C-S-H internes (ou inner products (Ip) en anglais) (Scrivener 1984 [10], Richardson 2000 [11]). D'autres s'inspirent de ces observations, tel Jennings (Jennings 2004 [12]) qui identifie deux types d'accessibilité à la porosité des hydrates par des essais d'adsorption d'azote et les qualifie de C-S-H (LD) (pour Low Density) et les C-S-H (HD) (pour High Density). Citons également Constantinides et Ulm (Constantinides et Ulm 2007 [13]) qui constatent également deux densités différentes, mais cette fois, grâce à des essais de nanoindentation.

Par soucis de synthèse, dans la suite du rapport, nous avons choisi de qualifier ces deux types de C-S-H par les dénominations « inner-C-S-H » et « outer-C-S-H ».

Les outer-C-S-H se forment dans les pores remplis d'eau et ont une texture fibreuse plus ou moins fine selon l'espace disponible pour la croissance, tandis que les inner-C-S-H se densifient autour du grain anhydre avec une morphologie plus homogène. La figure 1.3 illustre bien cette différence flagrante d'aspect.

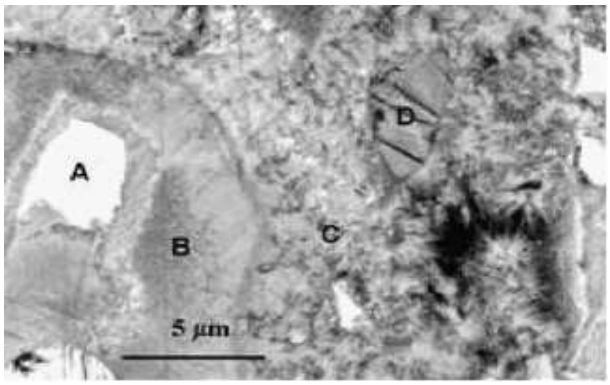


FIG. 1.3: Image en électrons rétrodiffusés d'une pâte de ciment, tirée de (Diamond 2006 [14]). A : grain de ciment anhydre, B : inner-C-S-H, C : outer-C-S-H, D : monosulfoaluminate ou AF_m

Divers modèles ont été établis afin de rendre compte des différences de densité et d'adsorption d'eau ou d'azote de ces deux couches d'hydrates. Jennings (Jennings 2004 [12]) propose, à partir d'une approche colloïdale, de représenter les hydrates par des amas de sphères de 2 nm de diamètre. Ces nodules peuvent floculer selon deux modes pour former les (HD) C-S-H (HD pour High density en anglais) et les (LD) C-S-H (LD pour low density en anglais). Par calcul inverse, le modèle permet d'estimer les densités respectives des deux systèmes d'hydrates. Celui-ci donne respectivement des valeurs de 1930 kg/m^3 et 2130 kg/m^3 pour les masses volumiques saturées des (HD) et (LD) C-S-H et de 1440 kg/m^3 et 1750 kg/m^3 pour les masses volumiques sèches.

3.2 Classification de la porosité

Bien qu'on admette que les porosités globales d'un BHP ou d'un mortier à fort rapport E/C, comme ceux que nous étudierons par la suite, soient très éloignées, tous les matériaux cimentaires, possèdent des gammes de porosité qui s'étalent sur différentes échelles. Ainsi, la distribution poreuse du matériau est composée d'une porosité dépendante de la composition et de la répartition granulaire (capillaires, interface pâte de ciment-granulat appelée aussi auréole de transition ou ITZ[2] en appellation anglo-saxone), du malaxage ou d'adjuvants entraineurs d'air (air entraîné et air occlus), mais également d'une porosité intrinsèque relative aux hydrates (et particulièrement au gel de C-S-H).

Une classification de la porosité est proposée dans la norme IUPAC[3] (tableau 1.1).

type	taille du pore : *r (Å)*
macropore	$r \geq 500$
mesopore	$20 \leq r \leq 500$
supermicropore	$7 \leq r \leq 20$
ultramicropore	$r \leq 7$

TAB. 1.1: Classification de la porosité selon la norme IUPAC

[2]Interfacial Transition Zone
[3]International Union of Pure and Applied Chemistry

Cependant, cette classification est très peu respectée et au vu des synthèses variées trouvées dans la littérature sur ce sujet, il semble bien difficile de distinguer clairement ces différentes porosités. En effet, les frontières entre celles-ci varient beaucoup d'un auteur à l'autre. Néanmoins, nous les avons classées de la manière suivante, en choisissant délibérément des intervalles d'échelles assez larges :

– La porosité du gel de C-S-H (entre 0,1 et 50 nm environ). D'après Powers, cette porosité est intrinsèque au gel de C-S-H et sa valeur se situe autour de 28 %. D'après Baroghel-Bouny (Baroghel-Bouny 1994 [15]), certains modèles de la littérature différencient les pores inter-cristallites des pores intra-cristallites. Les premiers sont situés entre les particules de gel tandis que les seconds sont extrêmement petits (quelques Angströms) et situés à l'intérieur même des particules. Toujours d'après Baroghel-Bouny, la frontière entre ces deux porosités est assez floue et n'a jamais été clairement établie. Toutefois, le modèle de Feldman et Sereda (Feldman et Sereda 1968 [9]) propose de représenter ces deux types de porosité. Sur la figure 1.2, on remarque les espaces fins entre les feuillets (porosité intra-cristallites) et les vides créés par l'empilement désordonné de ces derniers (porosité inter-cristallites).
  L'étude par RMN du proton réalisée par Porteneuve (Porteneuve 2001 [16]) a permis d'affiner la description de cette gamme de porosité. Elle a montré que pour des pores inférieurs à 5 nm, on se siturait plutôt dans la gamme des pores inter lamellaires. Tandis que pour des pores compris entre 5 et 10 nm, il s'agirait davantage de défauts d'empilement des cristallites. Les pores compris entre 10 et 50 nm, quant à eux, résulteraient de lacunes de crsitallites.
  La nécessité d'expliquer certains constats d'expérience a poussé d'autres auteurs à modéliser la structure des C-S-H et de ce fait la porosité inter-cristallites. C'est le cas de Jennings (Jennings 2000 [17]) qui, avec sa représentation des amas d'hydrates par des sphères de 2 nm de diamètre (cf. paragraphe 3.1.2), tente d'expliquer les importantes dispersions dans les mesures de surfaces spécifiques par adsoprtion d'eau ou d'azote. La porosité des C-S-H (LD) serait perméable à l'azote alors que celle des C-S-H (HD) demeurerait inaccessible comme l'illustre la figure 1.4.

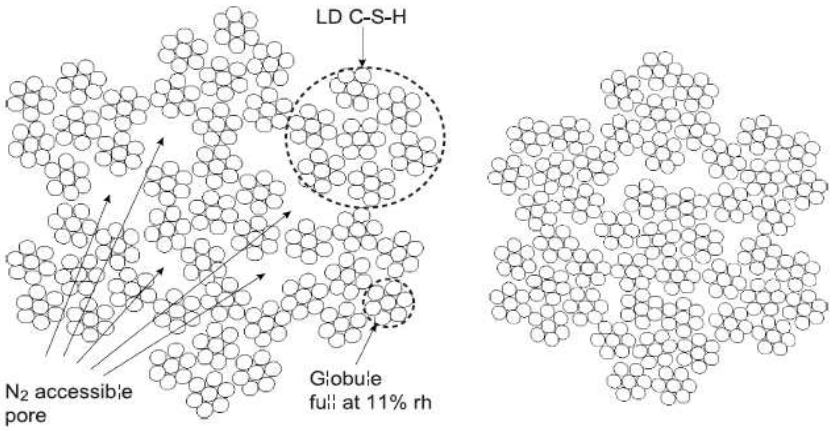


FIG. 1.4: Représentation des deux types de C-S-H, Low Density (LD) à gauche et High Density (HD) à droite, tirée de (Thomas et Jennings 2006 [18])

– La porosité capillaire (entre 50 nm et 10 μm). On a tendance à regrouper dans cette

catégorie une très large gamme de dimensions de pores, notamment à cause de la dispersion importante des résultats de porosité obtenus avec différentes techniques expérimentales (porosimétrie par intrusion de mercure, adsortpion d'azote ou diffusion aux petits angles). Ils sont généralement décrit comme les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte fraiche (Baroghel-Bouny 1994 [15]). Au fur et à mesure de l'hydratation, cette porosité est comblée par la formation des produits de la réaction. Ainsi, elle n'est donc pas intrinsèque au matériau et est sensible aux paramètres tels que la compacité granulaire où le rapport E/C. Dans les bétons à hautes ou très hautes performances, on retrouve par conséquent beaucoup moins de pores capillaires et ceux-ci ont un mode poreux décalé vers les plus petits pores par rapport à un béton ordinaire.
On recense également dans cette catégorie les grains de Hadley, découverts par le scientifique du même nom. Cette porosité correspond au vestige de l'espace occupé par le grain de ciment après sa dissolution totale, laissant une coquille composée d'inner-C-S-H vide. Une illustration de cette porosité est présentée en figure 1.5.

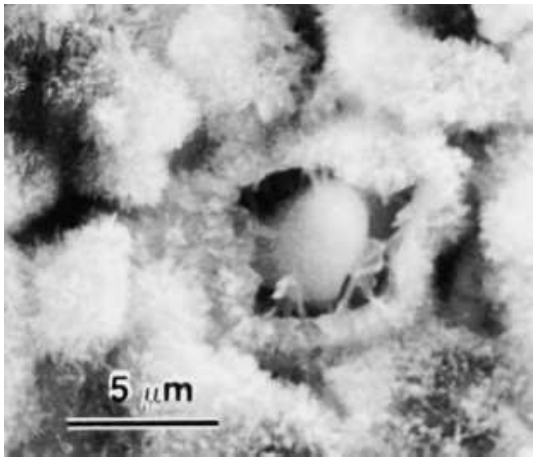


FIG. 1.5: Grain de Hadley originel découvert par Hadley dans sa thèse, tiré de (Diamond 1999 [19])

– La porosité grossière (entre 10 μm et 1 mm environ). Dans cette gamme de porosité, on retrouve les vides ou bulles d'air entrainé lors du malaxage, ainsi que la porosité liée à l'auréole de transition. Cette dernière, dont les dimensions des pores se situent entre 20 et 50 nm, est très dépendante du rapport E/C et de la compacité du matériau. Ainsi, cette auréole n'existe quasiment pas dans un béton à haute ou très haute performance. La porosité induite par l'air entrainé est quant à elle très dépendante de la méthode de malaxage et d'adjuvants tels que les entraineurs d'air ou différents polymères pouvant être introduits dans la composition du matériau (cf. paragraphe 7).

4 Variations volumiques dûes à l'hydratation

Lorsqu'un échantillon est protégé de toute dessiccation, on parle alors de conditions endogènes, il subit des variations volumiques uniquement liées à la réaction d'hydratation. Celles-ci sont principalement de deux natures, une est d'origine chimique et l'autre est un processus purement physique.

4.1 Le retrait endogène

4.1.1 Mécanismes

La contraction Le Chatelier : C'est au début du siècle dernier, qu'Henri Le Chatelier mit en évidence la célèbre contraction qui porte désormais son nom. Lors de la réaction d'hydratation du ciment, le volume des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes de ciment anhydre et de l'eau consommée. Cette diminution globale est de l'ordre de 8 à 10 % pour une pâte de ciment et elle est aussi bien dûe à des phénomènes entrainant plutôt une contraction (hydratation du C_3S ou du C_2S) qu'un gonflement (C_3A et gypse formant de l'ettringite ou du monosulfoaluminate)(Barcelo 2001 [20]). Notons que cette diminution de volume absolu (qui prend seulement en compte les volumes des phases liquides et solides) ne se traduit pas systématiquement par une diminution de volume apparent de l'éprouvette (Tazawa et coll. 1945 [21]), mais par un gonflement parfois comme l'a constaté Le Chatelier. En effet, si l'échantillon est placé dans l'eau, la diminution de volume absolu peut être compensée par la pénétration de celle-ci dans les capillaires.

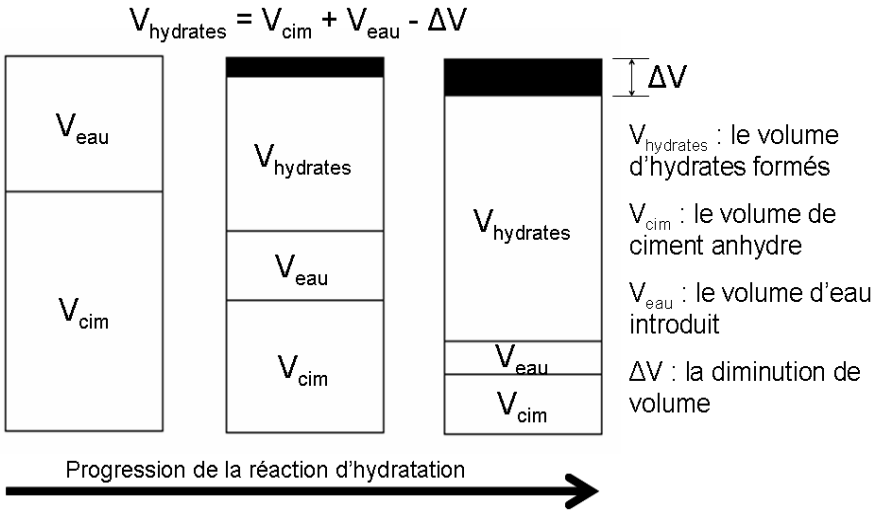


FIG. 1.6: Schéma illustrant la contraction Le Chatelier

L'autodessiccation : La conséquence physique de ces mécanismes chimiques (hydratation et contraction Le Chatelier) est appellée autodessiccation. Elle se produit dans des conditions isothermes et sans échange hydrique entre l'éprouvette et le mileu extérieur. Rapidement, la rigidification du squelette d'hydrates s'oppose à la contraction et créée une dépression de l'eau dans les pores qui provoque un changement de phase liquide/vapeur, c'est l'autodessiccation (Hua 1992 [22]). Le réseau gazeux ainsi formé conduit à la création d'interfaces liquide/gaz qu'on appelle plus communément ménisques, synonymes de tensions capillaires (nous y reviendrons en paragraphe 5.2 lorsque nous évoquerons les forces responsables du retrait de dessiccation). Il en résulte la mise en compression du squelette solide qui provoque un retrait.

4.1.2 Facteurs influents

Le rapport E/C est un paramètre clé dans la résultante des déformations causées par le retrait endogène. Plus ce rapport est faible, plus l'amplitude et la cinétique de ce retrait sera

importante. A contrario, les mortiers et bétons à fort rapport E/C ne subissent quasiment pas de déformations de retrait endogène mais un glonflement dans les premiers instants de l'hydratation. L'hypothèse généralement avancée pour expliquer une telle différence de comportement est que la diminution d'humidité relative interne causée par l'autodessiccation est non seulement plus rapide mais plus intense lorsque la porosité est fine. La théorie de Kelvin Laplace que nous développons dans la suite du mémoire (cf. paragraphe 5.2) prédit alors une réduction de la taille des ménisques, donc des dépressions capillaires plus importantes qui conduisent à un retrait plus conséquent.

D'après Mounanga (Mounanga 2003 [23]), la température a également un effet important sur la cinétique et l'amplitude des déformations endogènes, notamment sur la contraction Le Chatelier.

On rajoutera que dans les bétons traditionnels ainsi que dans les mortiers à fort rapport E/C, les déformations endogènes sont négligeables devant celles induites lors du séchage (Davis 1940 [24]).

4.2 Le retrait thermique

le retrait thermique est dû à un gradient thermique important entre le coeur d'une structure, où règne une température élevée et la peau exposée à l'air ambiant. Par conséquent, il est d'autant plus important que la pièce (pile de pont, barrage, bloc de fondation etc.) est massive. La réaction d'hydratation exothermique est la cause inévitable de montée en température du béton ou du mortier, mais on peut également invoquer les conditions climatiques ainsi que les traitements thermiques qui sont parfois effectués sur les ouvrages. Toutefois, la réaction d'hydratation produit suffisamment de chaleur pour induire des montées en température allant jusqu'à $80^{\circ}C$ au coeur d'une pièce en béton. Des fissures apparaissent lorsque la contraction opérée en peau et opposée à la dilatation au centre de la pièce, engendre des contraintes dépassant la limite en traction du béton. Par ailleurs, ce problème se pose d'autant plus dans le cas des reprises de bétonnage pour lesquelles la contraction est gênée par la rigidité de la pièce déjà coulée et cause une fissuration localisée plus profonde mais également plus espacée. Pour les structures en couches minces de mortier, ce type de retrait est négligeable devant ceux présentés par la suite.

5 Conséquences de l'exposition aux conditions extérieures

Lorsque l'on soumet un échantillon aux conditions climatiques externes (température et humidité relative principalement), des échanges thermiques, hydriques et chimiques se produisent entre celui-ci et le milieu extérieur. Ces échanges sont la cause de variations volumiques conséquentes de l'échantillon provoquant parfois la fissuration à plusieurs échelles (micro ou macro) de l'élément.

5.1 Le retrait plastique

Le retrait plastique est le premier à se manifester car il a lieu avant la prise. Il est la conséquence d'une différence de flux entre l'eau évaporée à la surface du béton et l'eau ressuée, particulièrement pendant la période de pré-prise lorsque le matériau est encore déformable et que le flux d'eau ressuée diminue fortement. La contraction du solide provoque une fissuration

peu profonde en surface. De nombreux paramètres influencent la cinétique et l'amplitude de ce retrait, citons par exemple la contraction Le Chatelier, le ressuage, le taux d'évaporation ou la taille des pores (Turcry 2004 [25]).

Ce retrait peut assez facilement être évité en protégeant la surface du béton de tout séchage brutal avant la prise.

5.2 Le retrait de dessiccation

Le retrait de dessiccation ou retrait de séchage est la conséquence directe de l'évaporation de l'eau vers l'extérieur du matériau. Il est donc entièrement dépendant des conditions en température, vent et humidité relative extérieure. L'évaporation de l'eau sous forme vapeur et sa diffusion au travers de la structure va quant à elle, dépendre de la distribution de la taille des pores et de leur connectivité au sein du matériau, mais également de la dimension de l'échantillon et de la taille de la surface exposée au séchage.

Différentes forces sont responsables du retrait et il est encore aujourd'hui impossible d'établir une théorie unifiée pouvant expliquer le phénomène sur toute la plage d'humidité relative. Néanmoins, on peut classer ces forces en trois grandes catégories, chacune étant plus ou moins prédominante à une certaine échelle et pour une plage d'humidité relative interne donnée, grâce aux travaux de synthèse de Baroghel-Bouny (Baroghel-Bouny 1994 [15]) :

- HR $<$ 40 % : variation d'énergie superficielle du solide. Sur toute la surface solide du réseau poreux, un film d'eau plus ou moins épais est adsorbé. L'énergie superficielle du solide notée γ augmente lorsque l'humidité relative diminue. Cette augmentation est contrebalancée par une contraction de la surface spécifique du solide. Dans le cas de matériau à grande surface spécifique comme la pâte de ciment, les déformations induites sont macroscopiques. Wittmann (Wittmann 1968 [26]) a proposé une modélisation analytique de ces déformations en utilisant la relation de Bangham (1.1), qui exprime le gonflement du solide dû à l'adsorption d'eau :

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda.(\gamma_0 - \gamma) \tag{1.1}$$

  Avec :
  - $\frac{\Delta l}{l}$: gonflement linéique dû à l'adsorption d'eau
  - γ : L'énergie superficielle du solide, avec eau adsorbée [J.m^{-2}]
  - γ_0 : L'énergie superficielle du solide, sans eau adsorbée [J.m^{-2}]
  - λ : Constante dépendante du matériau [J^{-1}.m^2]

- 40 % $<$ HR $<$ 70-80 % : variation de la pression de disjonction. L'action de cette pression est très bien illustrée par l'expérience de Splittgerber qui est citée comme référence par de nombreux auteurs comme : (Wittmann 1972 [27]) ou (Buil 1979 [28]). Elle consiste à mettre en contact une très fine lamelle de quartz sur un support en quartz. Pour une humidité relative proche de zéro, les deux surfaces sont en contact. Lorsque l'humidité relative augmente aux alentours de 50 %, l'eau se condense entre les deux surfaces et les écarte grâce à des effets couplés des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques et des interractions stériques. L'écartement mesuré augmente avec l'humidité relative. Dès lors, on comprend que le retrait est simplement la conséquence de la chute d'humidité relative, diminuant ainsi la capacité de la résultante des différentes forces appelée pression de dis-

jonction, à écarter les parois des pores. Cette théorie est bien en accord avec l'expérience alors que la théorie de la capillarité prévoirait une attraction entre les deux surfaces.
La variation de pression peut s'exprimer de la manière suivante (1.2) :

$$\Delta P_d = \frac{RT\rho_{eau}}{M_{eau}} \ln h \tag{1.2}$$

Avec :
- ΔP_d : variation de pression de disjonction
- R : La constante des gaz parfaits égale à 8,314 [J.K.mol^{-1}]
- T : La température [K]
- ρ_{eau} : La masse volumique de l'eau [kg.m^{-3}]
- M_{eau} : La masse molaire de l'eau [kg.mol^{-1}]
- h : L'humidité relative interne [%]

Selon Hua (Hua 1992 [22]), pour des humidités relatives élevées (entre 70 et 100 %), ce phénomène est négligeable devant le troisième que l'on va exposer maintenant : la dépression capillaire.

– 70-80 % $<$ HR $<$ 100 % : La variation de la dépression capillaire. On doit cette approche macroscopique à Freyssinet, qui l'exposa dans sa thèse (cité par Buil 1979 [28]). Lorsque l'humidité relative au sein du matériau décroit, que ce soit la conséquence de l'auto-dessiccation ou d'un séchage extérieur, il se forme des ménisques à l'interface entre eau liquide et gaz. Il apparaît ainsi une différence de pression entre ces deux phases qu'on appelle dépression capillaire. Cette dépression augmente avec la diminution de l'humidité relative interne. Ce mécanisme est représenté par deux équations, celle de Kelvin (1.3) et celle de Laplace (1.4) :

$$\Delta P_{cap} = P_{gaz} - P_{liquide} = -\frac{RT\rho_{eau}}{M_{eau}} \ln h \tag{1.3}$$

$$\Delta P_{cap} = P_{gaz} - P_{liquide} = \frac{2\sigma_{l-v}\cos\theta}{r_p} \tag{1.4}$$

Avec :
- ΔP_{cap} : La variation de pression capillaire [Pa]
- P_{gaz} : La pression du gaz [Pa]
- $P_{liquide}$: La pression du liquide [Pa]
- σ_{l-v} : La tension superficielle de l'interface liquide/vapeur [N.m^{-1}]
- θ : L'angle de mouillage [radian]
- r_p : Le rayon du pore [m]
- h : L'humidté relative [%]

Il est possible d'étendre cette loi à des humidités relatives plus faibles en prenant en compte l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface des hydrates. Celle-ci peut être directement reliée à l'humidité relative par la relation empirique définit par Badmann et coll. (Badmann et coll. 1981 [29]) :

$$ep_{ads} = 3,95 - 1,89 \ln(-\ln h) \tag{1.5}$$

Où l'épaisseur ep_{ads} est exprimée en $\AA$. On parle alors de théorie de Kelvin Laplace modifiée. La figure 1.7 illustre cette théorie.

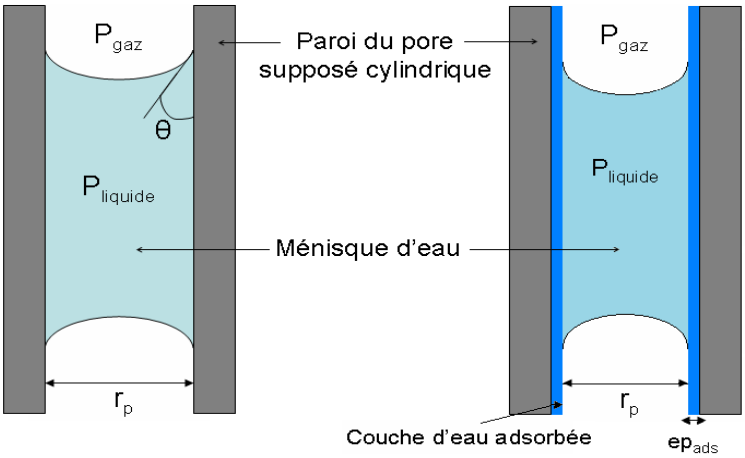


FIG. 1.7: Schéma représentant un ménisque ainsi que la couche d'eau adsorbée dans un pore capillaire

5.3 Le retrait de carbonatation

Dans des conditions normales de température et d'humidité relative, la portlandite $Ca(OH)_2$, réagit avec le dioxyde de carbone dissous pour former du carbonate de calcium et de l'eau. La réaction simplifiée est généralement notée comme suit (1.6) :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O \tag{1.6}$$

La chaux est le composé dont la réaction de carbonatation est la plus rapide mais gardons à l'esprit que les C-S-H et les aluminates réagissent également avec le CO_2 pour former du carbonate de calcium et un gel de silice dans le cas des C-S-H et des carboaluminates dans le cas des aluminates. La réaction de carbonatation des C-S-H peut s'écrire sous cette forme (1.7) :

$$C_xS_yH_z + xH_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + ySiO_2.tH_2O + (x-t+z)H_2O \tag{1.7}$$

Powers (Powers 1962 [30]) a été le premier à proposer une explication pour ce retrait. Selon lui, celui-ci serait la conséquence directe d'une augmentation de la compressibilité de la pâte dûe à la dissolution de la portlandite cristalisée dans des régions comprimées. La figure 1.8 tiré du travail bibliographique de Mauroux (Mauroux 2007 [31]) illustre cette supposition.

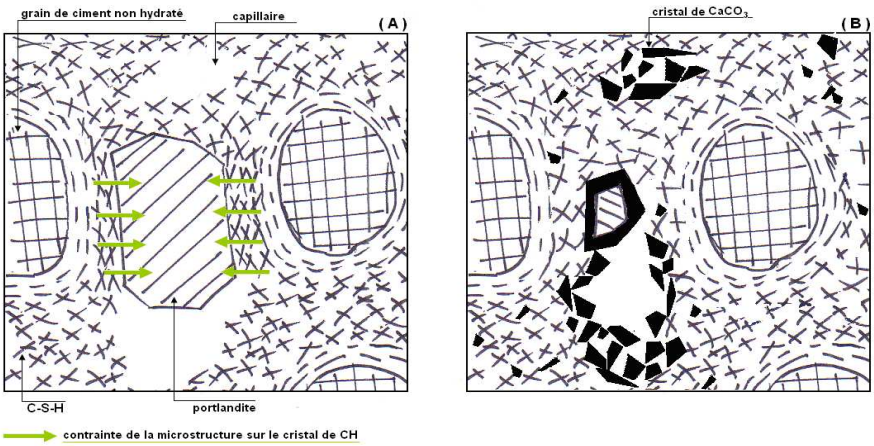


FIG. 1.8: Schéma illustrant le mécanisme responsable du retrait de carbonatation proposé par Powers, tiré de (Mauroux 2007 [31])

Cette hypothèse a été maintes fois remise en question, notamment par Swenson et Sereda (Swenson et Sereda 1968 [32]) dont les résultats montrent que le retrait de carbonatation augmente même si l'on diminue la quantité de chaux libre dans un échantillon de pâte de ciment. Ils concluent donc que le retrait de carbonatation devrait être aussi bien la cause de la carbonatation de la portlandite, que de la carbonatation de la chaux combinée dans les C-S-H.

Cette approche semble être de plus en plus adoptée puisque certains auteurs (Chen et coll. 2006 [33]) préfèrent le terme de retrait de décalcification à celui de carbonatation car le deuxième ne serait qu'un cas particulier du premier. En effet, la décalcification et la modification des C-S-H par la carbonatation (diminution du rapport C/S passant de 1,7 à 1,3 environ) produirait un retrait de "polymérisation". La couche d'ions Ca^{2+} de l'interfeuillet étant partiellement dissoute, un excès de charge négative subsisterait et serait compensé par la formation de groupements silanols Si-OH. Le pontage de groupements siloxanes Si-O-Si résultant aurait tendance à rapprocher les chaînes et à créer un retrait. La disparition de la couche de calcium entre les feuillets pourrait également expliquer la réorganisation structurale des C-S-H. La figure 1.9 illustre ce processus.

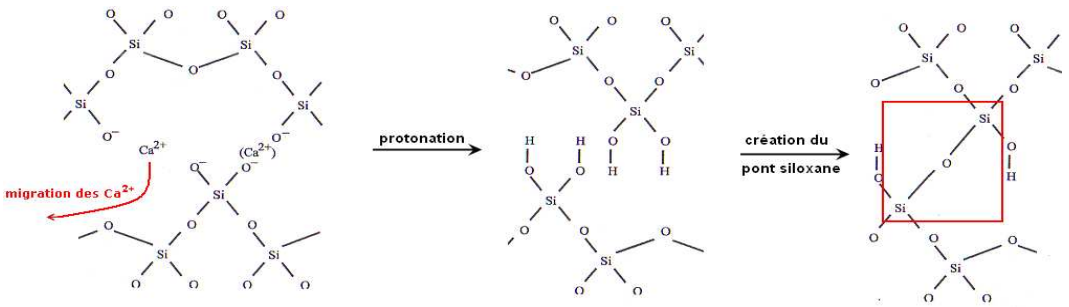


FIG. 1.9: Schéma simplifié du processus de polymérisation des C-S-H lors de la carbonatation, tiré de (Mauroux 2007 [31])

Matsushita et coll. (Matsushita et coll. 2004 [34]) ont étudié le retrait de carbonatation de la tobermorite dont le modèle structural est souvent comparé à celui des C-S-H. Ils ont observé un changement dans la structure des silicates et globalement une polymérisation progressive se traduisant par un retrait. Ils constatent que la décomposition des chaînes débute à 20 % de la

carbonatation et que la polymérisation est importante pour une carbonatation de 50-60 %. Or le retrait de carbonatation commence lorsque la carbonatation est au minimum égale à 20 % et s'intensifie à 50-60 %. Ils montrent ainsi qu'il existe une forte corrélation entre les deux phénomènes.

Par ailleurs, un troisième mécanisme pourrait être aussi à l'origine d'un retrait de la pâte. La réaction de carbonatation provoque un relargage d'eau dans la porosité, entrainant une augmentation locale de l'humidité relative. Or, l'hystérésis entre la sorption de cette eau et sa désorption par séchage, devrait conduire à un retrait par effet de cycle. Cette hypothèse n'a jamais été clairement exposée, bien qu'elle puisse probablement en partie expliquer certains constats expérimentaux.

D'une manière générale, les auteurs s'accordent sur le fait que ce retrait est maximal pour des humidités relatives situées dans la plage 50 % à 65 %, correspondant à une diffusivité optimale du CO_2 gazeux et une réaction à l'état liquide avec les hydrates, comme le montre la figure 1.10

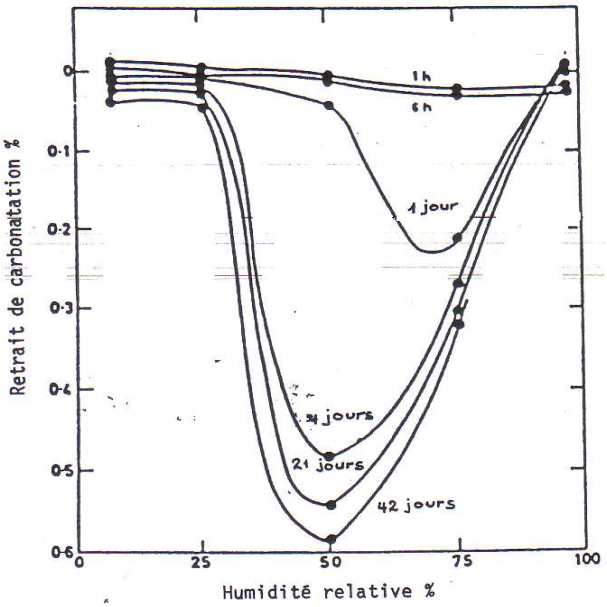


FIG. 1.10: Évolution du retrait de carbonatation en fonction de l'humidité relative extérieure, tiré de (Houst 1992 [35])

5.4 Couplage hydratation-séchage

Le processus d'hydratation des matériaux cimentaires est un mécanisme qui évolue rapidement durant les premiers jours, qui se stabilise ensuite et évolue très lentement pendant une longue période. Dans le cas d'un ciment Portland, c'est l'hydratation du composé C_2S qui prend le relais du C_3S et se poursuit pendant plusieurs semaines. Lorsqu'on se situe au jeune âge, dans la première semaine après la mise en oeuvre du matériau, l'exposition aux conditions extérieures conduit bien souvent à une interaction entre le processus d'hydratation encore en cours et l'évaporation de l'eau par séchage. Ce couplage est d'autant plus pénalisant que le matériau est poreux et conséquemment que la diffusion de l'eau à travers celui-ci est rapide. Outre le retrait de dessiccation que nous avons évoqué précedemment comme conséquence directe de l'évaporation de l'eau libre du matériau, le séchage prématuré d'un échantillon conduit

inéluctablement à un gradient de degré d'hydratation dans celui-ci. Khelidj et coll. (Khelidj et coll. 1998 [36]) ont identifié ce phénomène expérimentalement en séchant, 2 jours après coulage, des éprouvettes de mortier de rapport E/C : 0,45. La figure illustre clairement l'évolution de ce gradient de degré d'hydratation.

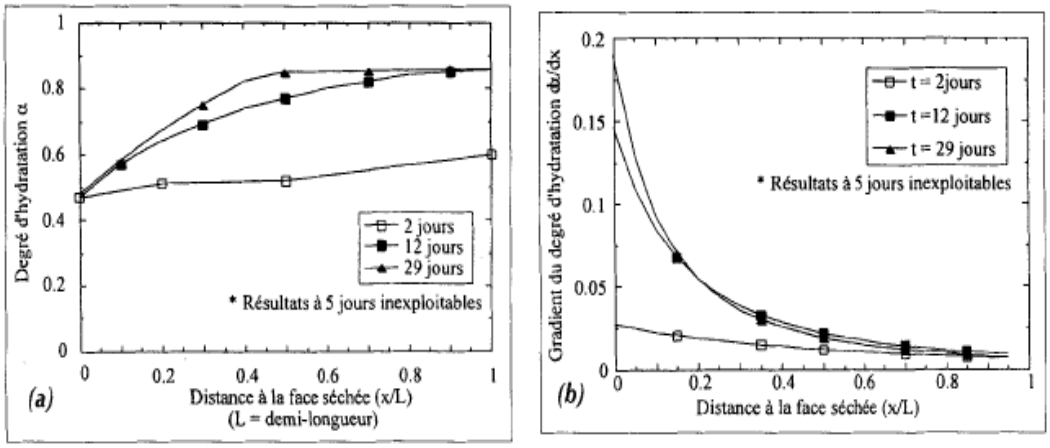


FIG. 1.11: À gauche : évolution du degré d'hydratation en fonction de la distance à la face séchée, à droite : gradient du degré d'hydratation en fonction de la distance à la face séchée, tiré de (Khelidj et coll. 1998 [36])

Cette différence dans l'avancement de la réaction entre la peau et le coeur de l'éprouvette a pour conséquence : d'une part un gradient de propriétés mécaniques et de résistance à la traction provoquant une fissuration en surface, d'autre part une porosité plus grossière accessible au bord de l'éprouvette, qu'on imagine notamment être un chemin privilégié pour la pénétration d'ions agressifs. Dans la pratique, un produit de cure est parfois appliqué sur la surface exposée pendant quelques jours après la prise. Mais souvent, dans le cas de mortiers à fort rapport E/C, comme ceux que nous étudierons dans la suite de ce mémoire, leur forte porosité implique une diffusion très rapide de l'eau vers l'extérieur. Ainsi, le processus de séchage devient suffisament rapide pour perturber l'hydratation et ce, même au coeur de la structure.

6 Comportement viscoélastique et mécanique vieillissant des mortiers

6.1 Évolution du module d'élasticité

L'évolution de la microstructure des matériaux cimentaires est contrôlée par la réaction d'hydratation. La cristallisation et la germination progressive des hydrates (principalement les C-S-H) forment un chemin de percolation qui indique la prise du matériau (Torrenti et coll. 2005 [37]). Puis, la matrice cimentaire se densifie tant que l'hydratation se poursuit. Au niveau macroscopique, cela se traduit par la rigidification du mortier et l'évolution de ses propriétés mécaniques au cours du temps.

Beaucoup d'auteurs proposent donc de relier les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires au degré d'hydratation (noté α) ou au degré d'avancement de la réaction (noté ξ) (Granger 1995 [38], De Schutter et Taerwe 1996 [39] ou Waller 1999 [40]). L'évolution du

module d'Young est généralement modélisée par une fonction en racine n-ième d'une exponantielle. Par ailleurs, la réaction d'hydratation est thermo-activée, c'est-à-dire qu'elle est accélérée avec l'augmentation de la température. Les conditions expérimentales permettant de caractériser l'avancement de l'hydratation (cf. annexe C) se déroulant dans des conditions de température différentes des conditions réelles du matériau, il est nécessaire de prendre en compte ce décalage par un temps équivalent. Cette méthode de calcul des propriétés mécaniques au cours du temps est appelée maturité (Waller et coll. 2004 [41], De Schutter 2004 [42]). Plus de détails seront fournis dans la suite du mémoire (cf. chapitre 6 paragraphe 2.2). Un exemple de modélisation d'évolution des propriétés mécaniques est donnée en figure 1.12.

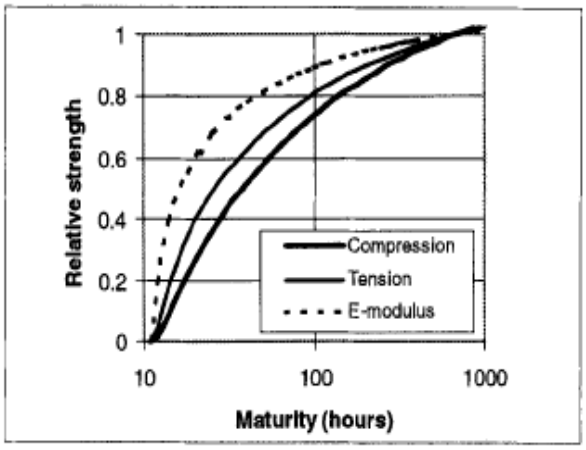


FIG. 1.12: Évolution des propriétés mécaniques en fonction de la maturité d'un béton classique, tiré de (Kanstad et coll. 2003 [43])

Une fois le matériau durci, il subit différentes contraintes. Nous avons parlé jusqu'à présent des déformations liées au retrait, conséquences directes de l'hydratation ou du séchage du mortier. Mais, lorsqu'une contrainte extérieure est appliquée au matériau et de manière constante au cours du temps, celui-ci subit une déformation élastique instantanée et une déformation différée supplémentaire appelée fluage.

6.2 Le fluage propre

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un élément en béton ou en mortier, de manière constante au cours du temps, qu'elle soit d'origine externe ou interne, elle engendre des déformations additionnelles au retrait et à la simple réponse élastique du matériau. Ces déformations différées sont le résultat d'un mécanisme global connu sous le nom de fluage. Mais, comme nous allons le voir, ce mécanisme trouve certaines de ses origines dans le processus d'hydratation.

6.2.1 Mécanismes

La composante de fluage que l'on appelle fluage propre se produit en condition endogène. De nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène, mais encore aujourd'hui il reste mal compris. Benboudjema (Benboudjema 2002 [44]) a décrit dans sa thèse les différents mécanismes trouvés dans la littérature et permettant d'expliquer le phénomène.

Tout d'abord, l'eau semble être l'élément majeur pouvant être à l'origine du fluage propre. En effet, aussi bien les bétons secs (dont quasiment toute l'eau a été évaporée) que les bétons

traités thermiquement ou les bétons à très hautes performances, ne subissent que très peu de déformations dûes au fluage. Ensuite, il est nécessaire de distinguer le fluage à court terme qui intervient assez rapidement après le chargement (quelques jours) et le fluage à plus long terme caractérisé par une cinétique plus lente.

Pour le fluage à court terme, de nombreux mécanismes sont supposés en être la cause. Celui qui semble le plus probable, au vu des résultats expérimentaux, est la migration de l'eau adsorbée dans la porosité capillaire. Cette diffusion surfacique dans les couches adsorbées résulte d'un transfert des molécules d'eau et à un déséquilibre thermodynamique local qui entraînent une déformation du squelette solide.

En ce qui concerne le fluage à plus long terme, la théorie qui semble faire l'unanimité est le glissement entre les feuillets de C-S-H (Bažant et coll. 1997 [45], Ulm et coll. 1999 [46]). Cette hypothèse va dans le sens de plusieurs observations expérimentales, notamment de substitution de l'eau dans l'échantillon par du méthanol. Ce dernier s'adsorbe physiquement sur les feuillets de C-S-H et facilite le glissement entre eux, le fluage mesuré est alors plus important. Un schéma illustrant le phénomène est représenté en figure 1.13.

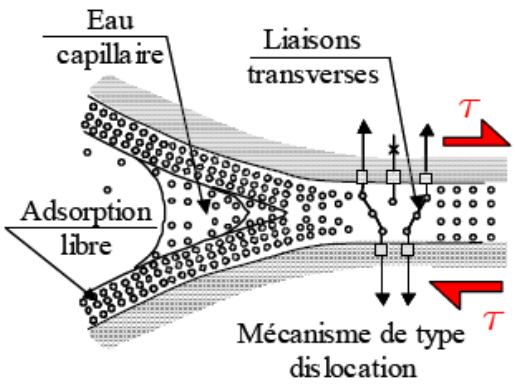


FIG. 1.13: Schéma représentant le mécanisme du fluage à long terme proposé par Bažant (Bažant et coll. 1997 [45]), représenté par Benboudjema (Benboudjema 2002 [44])

6.3 Le fluage de dessiccation ou effet « Pickett »

Au paragraphe précédent, nous avons évoqué la part de fluage qui s'opère sur un échantillon qui n'est pas soumis à un séchage. À présent, si cet échantillon subit une contrainte mécanique constante et conjointement une dessiccation, il accusera une déformation beaucoup plus importante. Or, nous avons pourtant souligné précédemment qu'un béton préalablement séché ne fluait pratiquement pas. Ce paradoxe a été mis en évidence expérimentalement par Pickett (Pickett 1942 [47]), qui a donné son nom au phénomène.

Comme pour le fluage propre, parmi les nombreux mécanismes tentant d'expliquer ces observations, aucun ne fait encore l'unanimité pour les spécialistes du domaine (Benboudjema 2002 [44]). De plus, il est difficile de découpler tous les phénomènes liés au comportement non linéaire des matériaux cimentaires. C'est pourquoi, le fluage de dessiccation peut s'expliquer en partie par des effets structuraux, liés à la fissuration du béton induite par le séchage et le chargement mécanique. Cependant, cette approche macroscopique ne suffit pas à expliquer entièrement l'effet Pickett (Bažant et coll. 1997 [45], Benboudjema 2001 [48]). En effet, une part de fluage intrinsèque associée à la physico-chimie, doit également en être la cause.

Malgré la difficulté de découplage des phénomènes de fluage propre et de dessiccation, certains auteurs ont montré que les deux phénomènes n'étaient pas totalement liés. Parmis les processus invoqués pour interpréter le phénomène et détaillés dans (Benboudjema 2002 [44]), citons :

- La relaxation de micro-précontraintes entre les parois des pores (glissement des feuillets), proposée par Bažant (Bažant et coll. 1997 [45]), qui explique aussi le fluage propre à long terme (voir paragraphe 6.2.1)
- Les contraintes accumulées dans la porosité du gel de C-S-H qui, lorsque l'eau est évaporée, sont relaxées et redistribuées dans le squelette solide (Brooks 2001 [49])
- La variation du rayon de courbure des ménisques, conséquence de la variation volumique de l'échantillon soumis à un chargement extérieur, qui provoque une augmentation des pressions capillaires (Kovler 2001 [50])

7 Influence des adjuvants

Dans ce paragraphe, c'est l'influence de différents ajouts sur les propriétés chimiques, physiques ou mécaniques des matériaux cimentaires qui est étudiée en détail. Depuis bien longtemps, la volonté d'optimisation des propriétés des matériaux cimentaires a poussé les formulateurs à incorporer divers adjuvants organiques ou minéraux dans leur composition. Cette course à la performance s'est traduite par des formulations de mortiers de plus en plus complexes et riches de ces différents ajouts (chaux, ultrafines, polymères etc.). Les adjuvants que nous avons choisi d'approfondir correspondent à ceux que nous avons utilisés dans la composition de certains mortiers élaborés pour cette étude.

7.1 Agents anti-retrait

7.1.1 Définition

Les agents anti-retraits sont des adjuvants permettant de réduire le retrait de séchage et le gauchissement d'éléments en béton ou en mortier. Ce sont généralement des dérivés d'alcool de type neopentyl glycol $(CH_2)_2$-C-$(CH_2OH)_2$, introduits à l'eau de gâchage dans des proportions pouvant aller de 0,1 à 0,75 % de la masse totale du béton ou du mortier. Leur principale action est de diminuer la tension superficielle de l'eau afin de limiter la formation de ménisques lors de la dessiccation ou de l'autodessiccation. Il existe assez peu d'études sur l'impact de cet adjuvant sur l'hydratation ou sur la microstructure des mortiers. Par contre, certains auteurs ont publié des résultats sur l'influence de tels produits sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'échelle macroscopique.

7.1.2 Influence des agents anti-retrait sur les propriétés physiques et mécaniques

Les auteurs s'accordent sur le fait que cet adjuvant diminue significativement le retrait de séchage. Des essais de retrait libre ont été réalisés par Folliard et Berke (Folliard et Berke 1997 [51]) et ont montré une diminution de l'ordre de 30 à 40 % du retrait libre sur des prismes de 75 x 75 x 285 mm et pouvant aller jusu'à 50 % pour des bétons avec fumée de silice. Des essais à l'anneau ont également été réalisés et un retard à la fissuration d'environ 88 % a été observé. Ces mêmes auteurs ont constaté une légère diminution de la résistance à la compression et du module d'Young avec l'utilisation de cet adjuvant. La diminution de la tension superficielle de

l'eau permettant de limiter les tensions capillaires, est l'hypothèse la plus citée pour expliquer les diminutions de retrait observées. Néanmoins, d'autres effets ont été mentionnés par certains auteurs. Ribeiro et coll. (Ribeiro et coll. 2006 [52]) ont étudié l'influence de ce type d'ajout sur la distribution poreuse de mortiers. Des essais de succion capillaires et de perméabilité à l'oxygène ont permis d'identifier une modification du réseau poreux. Un effet purement physique dû à l'évaporation plus lente de l'adjuvant, laisserait un film adosrbé sur la paroi des capillaires les plus fins, modifiant en conséquence les énergies de surface des parois de pores. Le retrait lié aux pressions de disjonction en serait donc réduit. Bentz et coll. (Bentz et coll. 2001 [53]) ont, quant à eux, observé une moins bonne uniformité du front de séchage avec en parallèle un diminution de la perte en masse globale d'éprouvettes de pâte de ciment. Une diminution du retrait d'autodessiccation a également été constatée.

7.2 Éthers de cellulose

7.2.1 Définition

Les éthers de cellulose sont régulièrement employés dans l'industrie des mortiers pour leurs excellentes propriétés de rétention d'eau. La réduction des transferts hydriques entre un mortier et son support est un enjeu majeur qui garantit la bonne adhérence entre les deux matériaux. Par ailleurs, ce type d'adjuvant augmente la viscosité du mortier et permet de faciliter sa mise en oeuvre, particulièrement dans le cas où le produit doit être lissé verticalement (enduit de parement, mortier de réparation...).

Il existe différents types d'éther de cellulose mais les deux principales molécules utilisées sont le méthyle hydroxyéthyle cellulose (MHEC) et le méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC).

7.2.2 Influence des éthers de cellulose sur l'hydratation

D'une manière générale et même s'ils sont ajoutés en faible quantité (0,02 à 0,5 % du poids total), les éthers de cellulose ont tendance à retarder significativement la prise. Cependant, les mécanismes à l'origine de ce retard ont été, jusqu'à récemment, très peu étudiés. Pourchez (Pourchez 2006 [54]) a analysé en détail l'interraction entre cet adjuvant et la matrice cimentaire. Ses conclusions montrent que les retards d'hydratation observés, suite à l'ajout d'éthers de cellulose, ne peuvent pas être expliqués par leur dégradation en milieu alcalin. La dissolution des phases anhydres du ciment ne semble pas non plus perturbée. En conséquence, il semblerait que les éthers de cellulose aient un effet inhibiteur sur la germination/croissance des hydrates (C-S-H et portlandite).

7.2.3 Les éthers de cellulose dans la microstructure

Les éthers de cellulose sont généralement ajoutés sous forme de poudres plus ou moins fines (granulométrie comprise entre 1 et 0,1 mm) solubles dans l'eau. Après mélange et malaxage des constituants, ceux-ci vont former un film de polymère très fin, discontinu et dispersé dans toute la matrice minérale. La tendance de l'éther de cellulose à coalescer et à former des films a été observé par Jenni et coll. (Jenni et coll. 2005 [55]) (figure 1.14) et également par Pourchez (Pourchez 2006 [54]). De surcroît, il semble que ces polymères se placent préférentiellement à l'interface entre l'eau et l'air. Cette propriété a pour conséquence directe de stabiliser les bulles d'air entrainé et, de ce fait, de les empêcher de remonter à la surface. On retrouve généralement

plus d'air entrainé dans un mortier contenant un éther de cellulose, bien que cela dépende également du type de molécule utilisé.

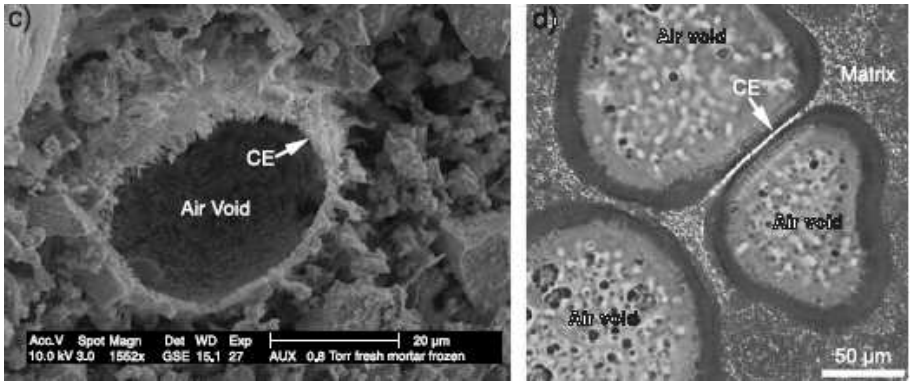


FIG. 1.14: c : film d'éther de cellulose autour d'une bulle d'air observé en électrons secondaires dans un mortier frais cryosublimé, d : formation d'un film d'éther de cellulose entre deux bulles d'air observé au microscope à lumière polarisée dans une pâte de filler, tiré de (Jenni et coll. 2005 [55])

Une observation à l'oeil nu d'un mortier adjuvanté d'éther de cellulose (type MHPC) et du même mortier non adjuvanté, permet de rendre compte de l'impact de cet adjuvant sur la distribution du réseau de bulles d'air (voir photo en figure 1.15).

FIG. 1.15: À gauche : mortier (E/C = 0,8) avec ajout d'un éther de cellulose de type MHPC à 0,1 % de la masse totale sèche, à droite : le même mortier sans ajout d'éther de cellulose

7.3 Latex

7.3.1 Définition et utilisation pour les mortiers

Dans ce paragraphe, il nous sera difficile d'exposer de manière exhaustive toutes les variétés de béton ou de mortier incorporant du latex, tant elles sont variées en type de latex et en proportion introduite dans le mélange. On essayera principalement de donner quelques propriétés générales des mortiers modifiés au latex. Deux types de produits contiennent fréquemment ce type d'adjuvant : les mortiers colles et les enduits d'isolation thermique extérieure.

D'un point de vue pratique, les latex utilisés comme adjuvants dans les mortiers se présentent souvent sous la forme de poudres dispersées, qui sont mélangées à sec avec les constituants (sable, ciment et éventuellement fines). Après malaxage, ils se ré-émulsifient et se redispersent dans la matrice cimentaire (Ohama 1998 [56]). Ils peuvent également être dispersés dans une phase aqueuse et introduits avec l'eau du malaxage.

Les latex sont des particules colloïdales, subissant le mouvement Brownien, qui ont tendance à s'agréger et à floculer (Goto 2006 [57]). La figure 1.16 illustre le phénomène de floculation des particules dans la phase aqueuse.

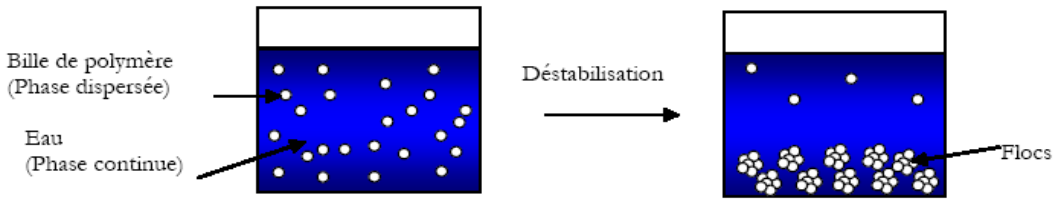


FIG. 1.16: Schéma du phénomène de floculation des latex, tiré de la thèse de Goto (Goto 2006 [57])

Aussi, il est nécessaire de stabiliser la supsension colloïdale en maintenant les particules éloignées les unes des autres par deux méthodes :

- En chargeant les particules électrostatiquement (par des groupements sulfates SO_4^{2-}, sulfonates SO_3^- ou carboxyliques COO^-), c'est le système de stabilisation électrostatique
- En leur associant des polymères hydrophiles, c'est le système de stabilisation stérique

La figure 1.17 représente les deux types de stabilisation.

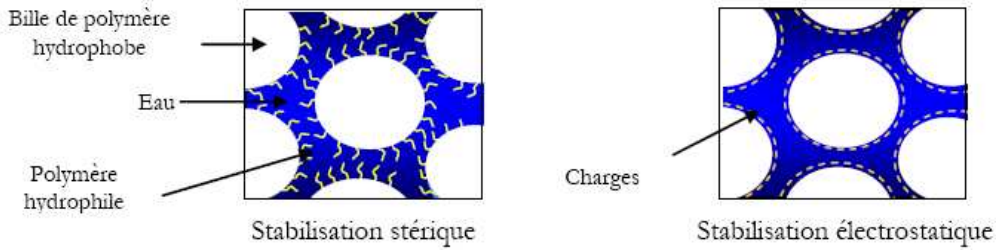


FIG. 1.17: Schéma des principes de stabilisation des latex, tiré de la thèse de Goto (Goto 2006 [57])

Les interactions entre ciment et latex semblent dépendantes, du moins en partie, du type de stabilisation utilisé. Des études ont été menées en ce sens par Goto (Goto 2006 [57]).

Les latex sont introduits dans la composition des mortiers industriels depuis bien longtemps. En effet, le premier brevet a été déposé par Lefébure en 1924. Depuis les années 60, leur utilisation s'est largement étendue. Parmi les propriétés que l'on cherche à améliorer avec ce type d'adjuvant, on peut citer : l'adhérence du mortier sur son support, l'ouvrabilité ou encore la plasticité. Différents types de molécules sont utilisés dans l'industrie des mortiers :

- Les copylmères de polyvinyle éthylène-acétate (EVA)
- Les acétates de polyvinyle (PVA)
- Les copolymères styrène-butadiène (SBR)

– Les esters polyacrylique (PAE)

pour notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à une molécule, il s'agit des polyvinyle éthylène-acétate (EVA). Nous en utiliserons plus tard dans la composition de certains mortiers. Plus d'informations sur les propriétés des autres molécules pourront être trouvées dans les travaux pré-cités.

7.3.2 Interaction entre ciment et latex à l'échelle microscopique

D'une manière générale, Ohama (Ohama 1998 [56]) résume de façon simple le principe d'hydratation d'un mortier adjuvanté de latex. Il décrit le phénomène comme la succession de l'hydratation des grains de ciment, couplé avec la formation d'un film de polymère généré par la coalescence des particules de latex et la polymérisation de celles-ci. Il en résulte ce qu'on pourrait appeller une co-matrice composée d'hydrates autour desquels s'est formée une membrane de polymère. Des réactions chimiques peuvent également se produire à la surface des granulats siliceux ou encore avec la ions Ca^{2+} de la portlandite, ce qui améliore globalement les propriétés de la co-matrice. La figure 1.18 présente le modèle simplifié, développé par Ohama, d'hydratation d'un mortier adjuvanté de latex.

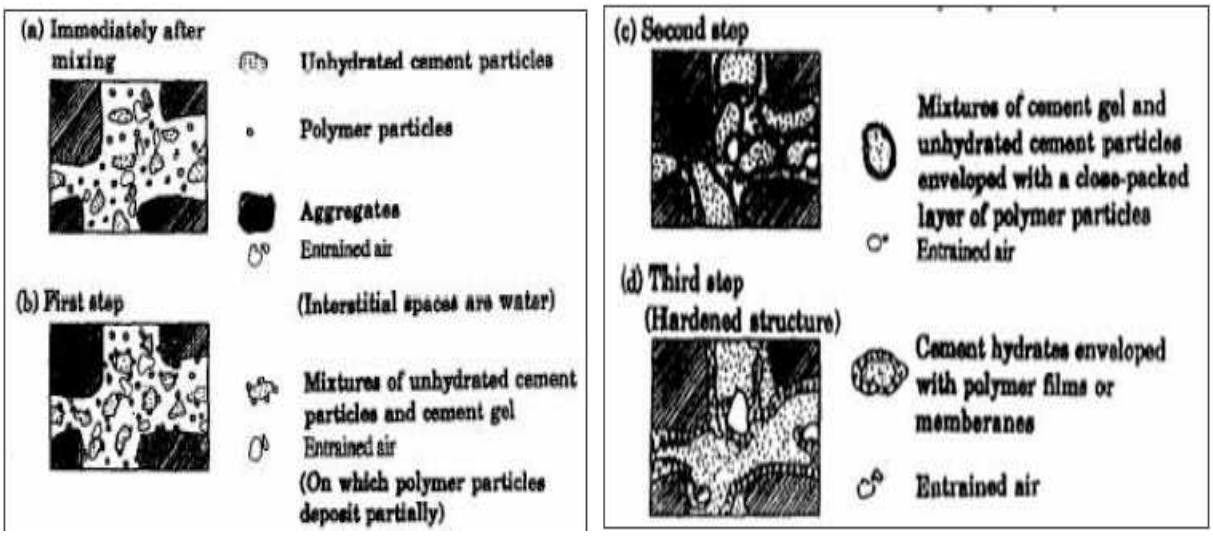


FIG. 1.18: Modèle simplifié d'hydratation d'un mortier adjuvanté de latex proposé par Ohama (Ohama 1998 [56])

L'observation en électrons secondaires de la microstructure de mortiers adjuvantés avec des latex EVA, confirme bien la formation d'une co-matrice et le dévelopement du film de polymère à l'intérieur de celle-ci. La figure 1.19 témoigne par des images prises au MEB[4] par Afridi et coll. (Afridi et coll. 2003 [58]), de cet agencement particulier.

[4]Microscope Electronique à Balayage

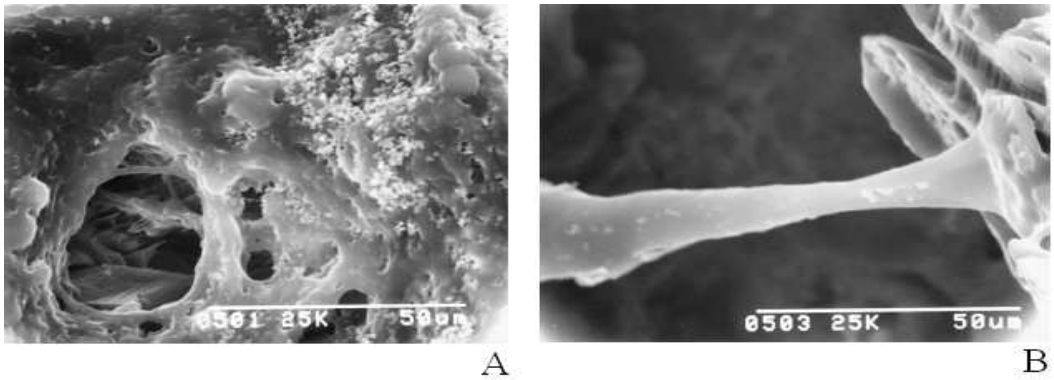


FIG. 1.19: A : film de polymère observé en éléctrons secondaires dans un mortier modifié à l'EVA (P/C = 10 %) après 5h d'attaque à l'acide chlorhydrique et 3h à l'acide fluorhydrique, B : pontage du film de polymère à l'intérieur d'une cavité dans un mortier modifié à l'EVA (P/C = 20 %) ayant subi le même traitement, tiré de (Afridi et coll. 2003 [58])

Des méthodes plus poussées comme la microscopie électronique à transmission ont permis d'approfondir ces hypothèses. Silva et coll. (Silva et coll. 2005 [59]) ont étudié, grâce à cette technique, l'hydratation de phases pures de C_3S en présence d'EVA. Ils concluent à l'hydrolyse[5] du composé EVA en milieu alcalin qui l'invite à s'adsorber plus facilement sur les grains de C_3S. Les anions issus de l'hydrolyse peuvent même réagir avec les ions Ca^{2+} des C-S-H ou de la portlandite pour former des composés organo-métalliques. Les C-S-H peuvent ainsi voir leur rapport C/S diminuer quelque peu.

7.3.3 Influence des latex sur les propriétés mécaniques

D'une manière générale, une augmentation de la résistance à la traction des mortiers adjuvantés de latex est constatée (Ohama 1998 [56], Goto 2006 [57], Pascal 2002 [60]). La formation de la co-matrice et l'observation au MEB, de ponts de film de polymère au niveau des microfissures et des vides (voir figure 1.19B), permet de l'expliquer à l'échelle de la microstructure. Pour une meilleure localisation du film de latex dans la microstructure, une attaque à l'acide chlorydrique est préalablement effectuée sur l'échantillon à analyser. Pascal (Pascal 2002 [60]) a largement contribué au développement de cette méthode, et à une meilleure compréhension des phénomènes, en étudiant l'influence d'ajout de latex sur les propriétés mécaniques de mortiers.

En ce qui concerne la résistance à la compression, celle-ci est très peu influencée par la présence de latex. En outre, les auteurs observent parfois une légère diminution de cette dernière qui peut être dûe au ramollissement du matériau (Goto 2006 [57]).

La rigidité du mortier est également modifiée par l'ajout de latex bien que cela dépende fortement de la quantité introduite. Pour des taux supérieurs à 10 %, la diminution est significative. Dans de telles proportions, la co-matrice se comporte davantage comme un composite hydrates-polymère.

[5]L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau

7.3.4 Influence des latex sur les autres propriétés

Outre l'ouvrabilité dont on obtient une amélioration avec l'utilisation de latex, la capacité de rétention d'eau est aussi une propriété des mortiers modifiés. Selon Ohama (Ohama 1998 [56]), c'est l'action des polymères hydrophiles qui en est à l'origine. Comme pour les éthers de cellulose, c'est le départ d'eau, du mortier vers son support, qui peut ainsi être limité.

Il existe peu d'études concernant la répercussion d'emplois de latex sur le retrait ou le fluage. Néanmoins, toujours selon le même auteur, le retrait de séchage est globalement légèrement diminué avec l'emploi de polymères, même si cela dépend du type de polymère et bien entendu du ratio P/C[6]. En revanche, le coefficient de fluage de mortiers modifiés avec du latex est très largement diminué (d'un facteur 2) par rapport à un mortier classique (voir figure 1.20).

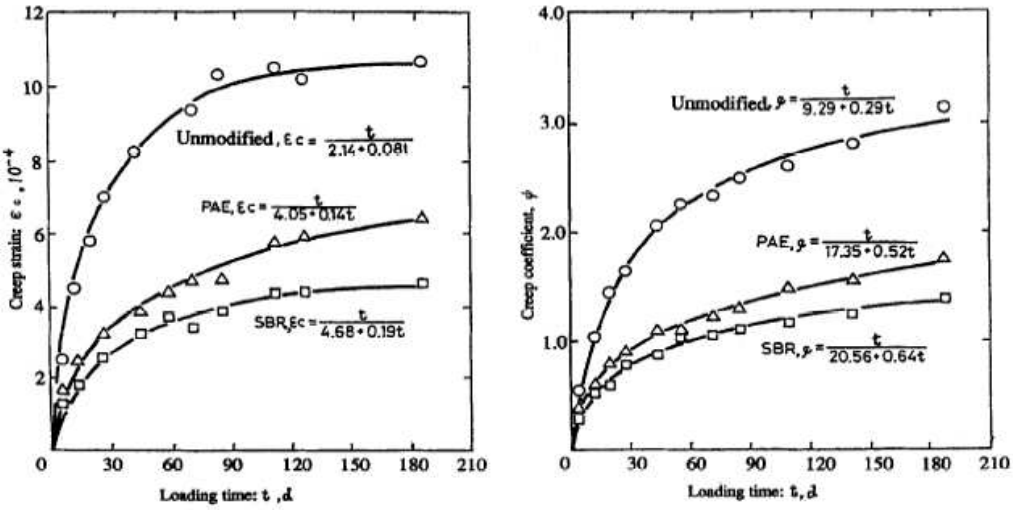


FIG. 1.20: À gauche : déformation de fluage au cours du temps pour 3 mortiers (P/C = 10%) : ○ sans adjuvant, △ modifié avec PAE, □ modifié avec SBR, à droite : coefficient de fluage pour les 3 mortiers, tiré de (Ohama 1998 [56])

7.4 Chaux

7.4.1 Définition

La chaux est un terme générique couramment employé pour désigner un grand nombre de produits : chaux vive, chaux aérienne ou chaux hydraulique. La chaux vive CaO est obtenue par décarbonatation du calcaire à partir de 600 ° C. Elle peut par la suite être éteinte en pulvérisant de l'eau dessus pour obtenir de la chaux éteinte $Ca(OH)_2$. La cuisson d'un calcaire quasiment pur donne de la chaux aérienne dont l'indice d'hydraulicité[7] est inférieur à 0,1. La présence d'argile dans le calcaire apporte, lors de la cuisson, les silicates et aluminates qui constituent les éléments hydrauliques et permet la fabrication de la chaux appelée hydraulique (indice d'hydraulicité compris entre 0,14 et 0,5).

La prise de la chaux hydraulique peut s'effectuer dans l'eau, tandis que la chaux aérienne, si elle n'est pas mélangée à du ciment, ne peut faire prise qu'en se carbonatant au contact de

[6]Rapport entre quantité de polymère P et quantité de ciment C

[7]l'indice d'hydraulicité i correspond au rapport des quantités des composants acides sur les composants basiques : $i = \frac{SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3}{CaO+MgO}$

l'air ambiant.

Nous nous intéresserons uniquement dans cette partie à la chaux aérienne utilisée comme ajout dans les mortiers qu'on appelle alors mortiers bâtards. La proportion de chaux introduite est extrêment variable selon le type d'application (de 5 à 50 % par rapport au ciment). Ces types de mortiers, souvent utilisés pour l'isolation extérieure, ont l'avantage d'être imperméables aux eaux de ruissellement. En effet, la couche de calcite formée par carbonatation de la chaux forme généralement une barrière protectrice en comblant la porosité en peau de l'enduit.

7.4.2 Influence de la chaux sur quelques propriétés des mortiers

Précisons que les données bibliographiques sur les mortiers modifiés à la chaux sont assez maigres. Néanmoins, nous nous attachons à en faire une synthèse dans ce paragraphe.

L'excellent pouvoir de rétention d'eau de la chaux est bien connu des formulateurs. Green et coll. (Green et coll. 1999 [61]) ont pu quantifier cette capacité en effectuant des essais de désorption dans une cellule de filtration. Les auteurs ont montré d'excellentes capacités de rétention d'eau pour des mélanges chaux/sable par rapport à des mortiers de ciment.

En ce qui concerne la microstructure, Gleize et coll. (Gleize et coll. 2003 [62]) ont observé au MEB, une modification de la morphologie des C-S-H, dans des mortiers à fort rapport E/C, en présence de chaux aérienne. Les trois types de morphologie caractéristiques des C-S-H, à savoir : les C-S-H fibreux (type I), les C-S-H réticulés (type II) et les C-S-H en amas de sphères (type III) ont été localisés dans le mortier témoin alors que seul le type III a été retrouvé dans le mortier modifié à la chaux. Parallèlement, les cristaux de portlandite semblent moins présents et moins bien cristallisés.

8 Conclusions de l'étude bibliographique

Cette synthèse bibliographique pose les bases de notre étude. Tout d'abord, elle nous permet de rappeler les principes de base des mécanismes d'hydratation de tout matériau cimentaire. C'est une étape indispensable pour la bonne compréhension de tous les phénomènes qui lui sont associés et que nous avons caractérisés et modélisés dans ce travail. Nous nous intérressons ensuite à la microstructure et à la porosité de la pâte de ciment. Ces caractéristiques sont directement liées aux variations volumiques subies par le matériau tout au long de son état de service. En effet, nous avons choisi de traiter le problème de la fissuration des couches minces en considérant une des causes principales : les contraintes induites par le retrait gêné du mortier sur son support. De surcroît, lorsque le mortier est mis en oeuvre, il est exposé dès son plus jeune âge à des conditions environnementales sévères. C'est tout particulièrement l'effet de la dessiccation et son interaction avec le mortier en cours de maturation qui est au coeur de la problématique de cette thèse. Le dernier point abordé dans ce chapitre concerne l'incorporation d'adjuvant dans la composition des mortiers et leurs effets sur les différentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Il est en effet nécessaire de considérer l'influence de ces produits lorsque l'on s'intéresse à des matériaux dont la composition en contient parfois plusieurs.

Deuxième partie

Étude expérimentale du comportement à la fissuration des mortiers en couches minces

Chapitre 2

Conception de l'essai à l'anneau adapté aux couches minces

Dans ce second chapitre, nous présentons la conception et la validation d'un essai de retrait empêché adapté aux couches minces de mortier. Cet essai est basé sur le test à l'anneau déjà largement utilisé dans la littérature pour caractériser le comportement de matériaux cimentaires vis à vis de la fissuration. Une modélisation unidimensionnelle simple est également proposée afin de quantifier les déformations non linéaires induites dans l'éprouvette lors de l'essai.

Sommaire

1 Introduction 41

2 Les dispositifs expérimentaux de retrait empêché existants 41

2.1 Essais linéiques 41

2.2 Essais en plaques 42

2.3 Essais à l'anneau 43

3 Conception du banc d'essai pour les couches minces 46

3.1 Introduction 46

3.2 Analyse paramétrique pour l'optimisation de l'épaisseur de l'anneau . . . 46

3.3 Les anneaux lisses et crantés 47

3.4 Instrumentation 47

3.5 Mise en euvre de l'anneau en mortier 48

4 Essais réalisés en parallèle 49

4.1 Conditions aux limites de séchage 49
4.2 Mesure de la perte en masse 49
4.3 Mesure du retrait endogène par l'essai RAJA 50
4.4 Mesure du retrait libre de dessiccation 50
4.5 Mesure du module d'Young dynamique 51
5 Validation de l'essai 52
5.1 Détermination des rigidités théoriques des anneaux laiton 52
5.2 Essais sur mortiers industriels 53
5.3 Modélisation 1D de l'essai à l'anneau 55
5.4 Influence de la rugosité du support sur la fissuration 56
5.5 Analyse 1D du fluage dans l'essai à l'anneau 59
5.6 Influence de la rugosité du support sur le coefficient de fluage 61
6 Conclusions 63

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la réalisation d'un nouvel essai de caractérisation du retrait empêché d'une couche mince de mortier. L'essai à l'anneau, déjà très largement utilisé en France et dans le monde, est un essai non conventionnel permettant à la fois d'analyser le comportement d'un matériau cimentaire vis à vis de la fissuration et de caractériser le retrait empêché endogène ou de dessiccation. Cette partie décrit la conception, la réalisation ainsi que la méthodologie de cet essai adapté aux couches minces de mortiers.

2 Les dispositifs expérimentaux de retrait empêché existants

Avant de nous intéresser plus particulièrement aux essais à l'anneau, il convient, tout d'abord, d'introduire les différentes techniques permettant la caractérisation du retrait empêché. Celles-ci ont été développées dans le but d'identifier la contrainte se développant dans le matériau, lorsque les déformations de retrait qu'il subit, sont délibérément gênées. Ceci est réalisé à l'aide d'un dispositif asservi ou non, associé à un système de mesure des déformations de l'éprouvette. Plusieurs géométries d'échantillons sont possibles, avec leurs avantages et leurs limites, et servent à l'étude des différents retraits.

2.1 Essais linéiques

Ce type d'essai consiste à maintenir la longueur d'un échantillon constante, en compensant la déformation à l'aide d'une presse asservie à l'une de ses extrêmités. Des mesures de retrait libre sont réalisées en parallèle sur le même type d'échantillon, dont l'extrêmité est cette fois-ci, libre de se déplacer. Il existe également des systèmes couplés, pour lesquels, la mesure de retrait libre est réalisée juste avant que la presse ne ramène l'échantillon à sa position initiale. Quelques utilisations de ce genre de dispositif pourront être trouvés dans la littérature, notamment dans (Paillère et coll. 1989 [63], Bloom et Bentur 1995 [64] ou encore Altoubat et Lange 2003 [65]). Une photo de dispositif de retrait empêché linéique est présentée en figure 2.1.

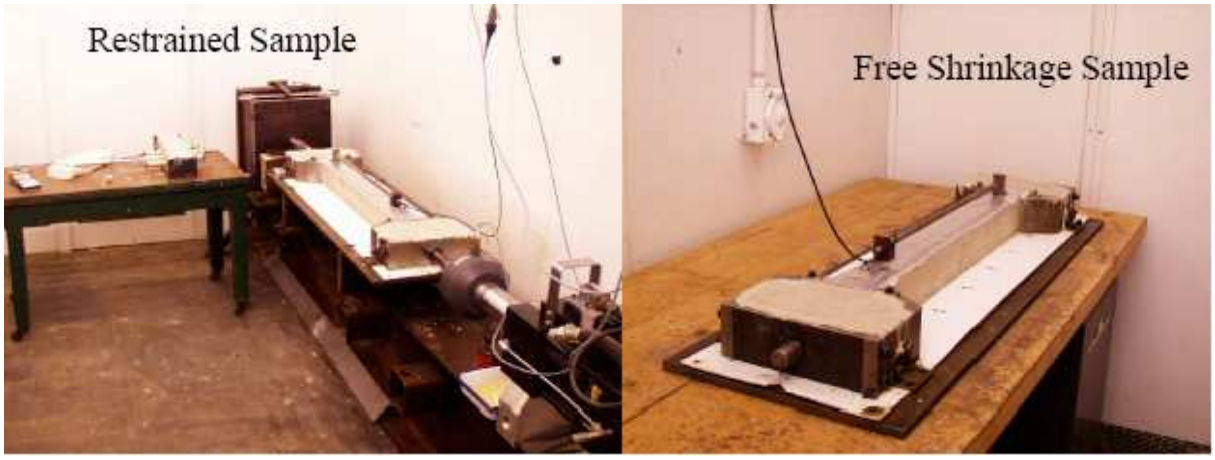


FIG. 2.1: Vue générale d'un dispositif de retrait empêché linéique, avec à droite : l'échantillon pour la mesure de retrait libre et à gauche : l'échantillon dont le retrait est bloqué, tiré de (Altoubat et Lange 2003 [65])

Le principal inconvénient de ce type d'essai est que d'une part, il nécessite un système d'asservissement complexe. D'autre part le blocage mécanique ne peut s'exercer qu'après la prise du matériau. Ce paramètre doit en outre, être déterminé au préalable afin de définir le moment où l'on débute l'essai. Enfin, la question de l'accroche demeure centrale puisqu'elle conditionne la distribution des contraintes dans le mortier, ainsi que les effets de bords éventuels dus à la géométrie des éprouvettes.

2.2 Essais en plaques

Dans ce type de configuration, l'échantillon est assimilé à une dalle dont les déformations sont soit restreintes sur tous les côtés, soit gênées par frottement au fond du moule. Banthia et coll. (Banthia et coll. 1996 [66]), désireux de reproduire les conditions réelles de retrait restreint d'une reprise de bétonnage, ont développé un essai en coulant l'éprouvette sur un support de béton mûri, dont la surface est rendue plus rugueuse par l'ajout manuel de granulats. Un schéma du dispositif est décrit en figure 2.2.

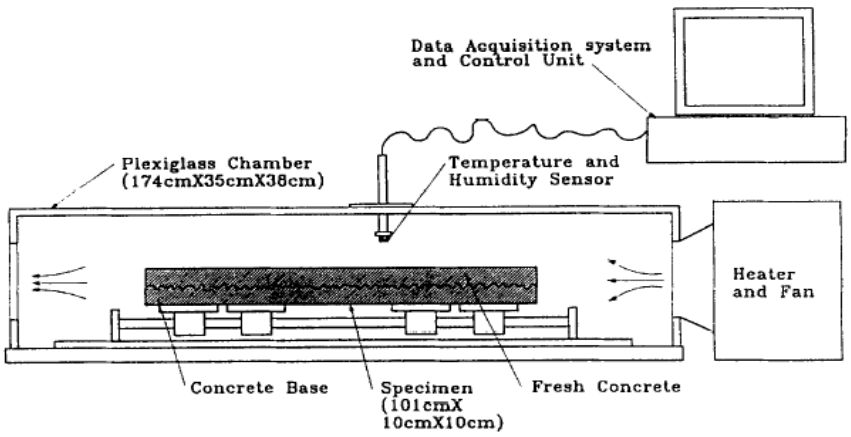


FIG. 2.2: Schéma d'un dispositif de retrait empêché sur plaque, tiré de (Banthia et coll. 1996 [66])

Détriché (Détriché 1978 [67]) a également choisi ce type de géométrie pour caractériser le retrait de couches minces de mortier dans un moule équipé de grilles d'ancrage reliées à des capteurs de déplacement. Un schéma du dispositif est présenté en figure 2.3.

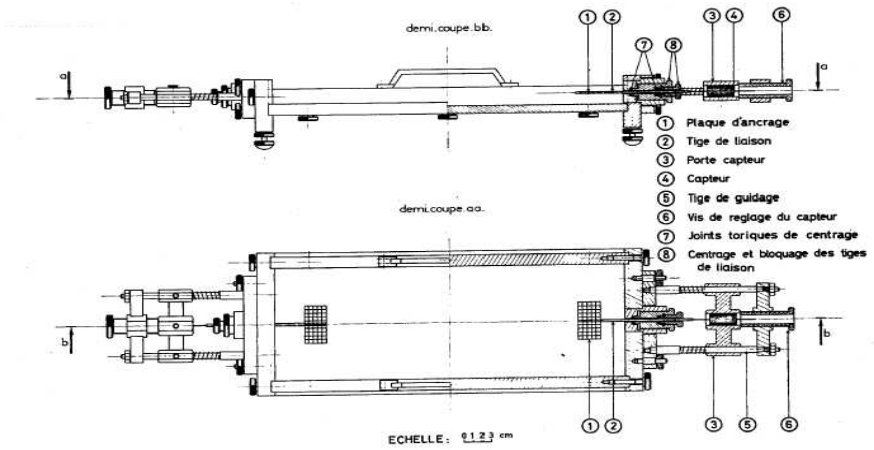


FIG. 2.3: Schéma d'un dispositif de retrait empêché sur plaque, tiré de (Détriché 1978 [67])

2.3 Essais à l'anneau

2.3.1 Définition

Il y a plusieurs années déjà, les échantillons en forme d'anneau ont été remis au gout du jour afin d'observer la fissuration d'un anneau de béton coulé autour d'un noyau rigide métallique (généralement en acier). Ils ont été largement utilisés par les chercheurs depuis. A l'origine, l'essai ne permettait de connaître que l'âge de fissuration sans pour autant accéder à la contrainte induite par le retrait gêné. Le système a ensuite été instrumenté et les dimensions optimisées afin de pouvoir mesurer les déformations de l'anneau métallique, notamment grâce aux travaux de Paillère et Serrano (Paillère et Serrano 1976 [68]) et plus tard de Swamy et Starvides (Swamy et Starvides 1979 [69]). Puis, l'idée d'accéder à la contrainte induite dans le matériau a poussé Grzybowski et Shah (Grzybowski et Shah 1989 [70]) à placer des jauges de déformations sur la surface de l'éprouvette. Enfin, Weiss et Shah (Weiss et Shah 2002 [71]) ont utilisé une approche de type mécanique de la rupture pour caractériser l'influence de la géométrie et notamment l'épaisseur de l'anneau en béton sur la fissuration.

Cette configuration d'essai présente de nombreux avantages, notamment le fait que la restriction du retrait de l'éprouvette est auto-générée par la géométrie et ne nécessite pas de système complexe de chargement.

Par ailleurs, les travaux récents de Hossein et Weiss (Hossein et Weiss 2004 [72]) ont montré que ce type d'essai permettait d'accéder simplement à la contrainte résiduelle maximale, induite à l'interface entre l'anneau métallique et l'éprouvette, par un calcul analytique simple (développé au paragraphe 4.1).

Plus particulièrement, on distingue deux configurations d'essai, que l'on qualifiera par la suite d'anneaux actifs et d'anneaux passifs. Ceux-ci différent par leur vocation à respectivement, totalement compenser les déformations ou à les gêner partiellement.

2.3.2 Anneaux actifs

Un essai de ce type a été mis au point par Haouas (Haouas 2007 [73]) dans le cadre de sa thèse. C'est un compromis entre les essais à l'anneau que l'on trouve classiquement dans la littérature et un dispositif de blocage asservi compensant toute déformation de l'éprouvette. Il est composé d'un anneau cylindrique en laiton fermé à ses extrêmités haute et basse autour

duquel est coulé un anneau de mortier ou de béton. Les déformations de retrait de l'éprouvette sont neutralisées par une pression interne à l'intérieur de l'anneau métallique, qui est régulée en fonction des déformations, par un système d'acquisition composé de jauges extensiométriques collées sur la surface interne du dispositif. Un schéma de principe est proposé en figure 2.4.

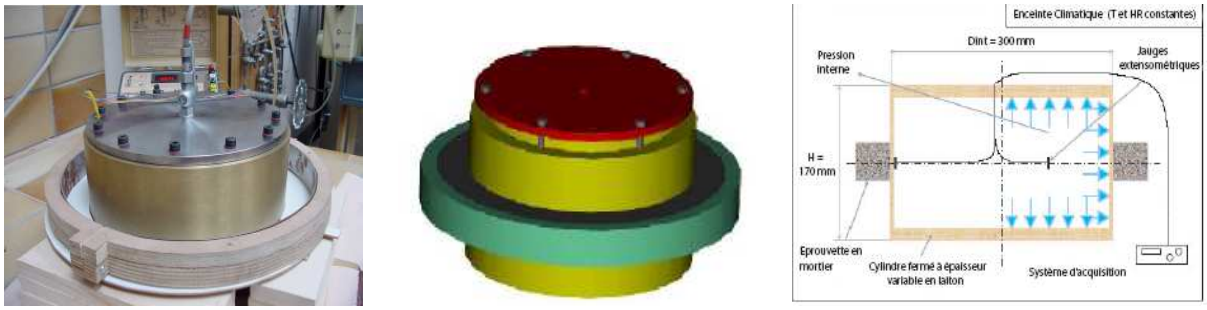


FIG. 2.4: Schéma du dispositif à l'anneau actif de retrait, tiré de (Haouas 2007 [73])

Plus de détails sur la conception de l'essai pourront être trouvés dans les références suivantes (Haouas 2007 [73]) et (Lamour et coll. 2004 [74]).

Une alternative à l'utilisation d'un anneau métallique a été proposée par Messan (Messan 2006 [75]). Il s'agit cette fois de couler l'anneau en mortier autour d'un noyau en polymère quasi-incompressible chargé verticalement sur sa surface supérieure par une presse. Les déformations dûes au retrait de l'échantillon sont ansi transmises à la cellule d'effort de la machine qui maintient le noyau fixe. La figure 2.5 illustre le procédé.

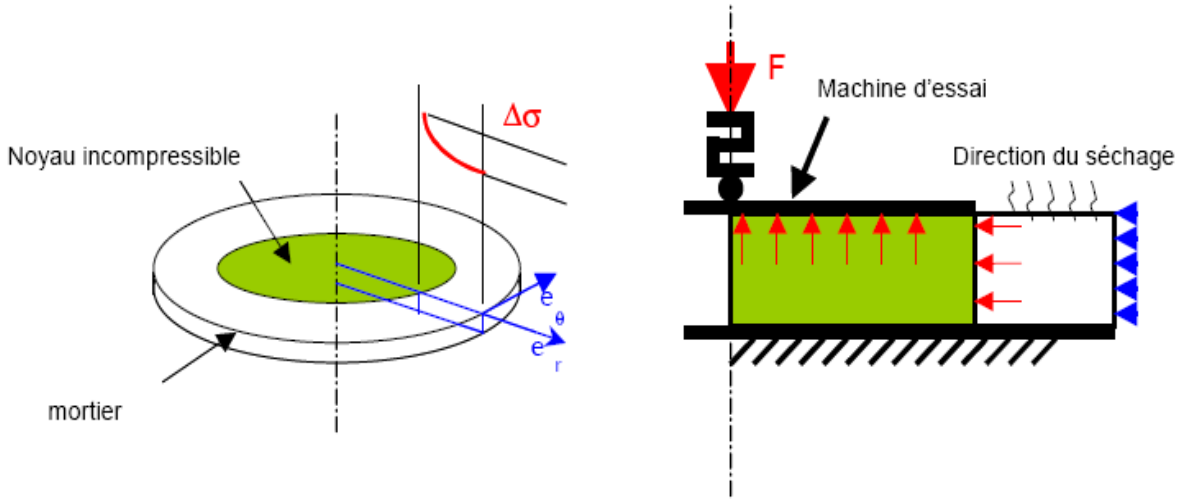


FIG. 2.5: Schéma du dispositif de retrait empêché à l'anneau en polymère asservi, tiré de (Messan 2006 [75])

2.3.3 Anneaux passifs

Ce type d'essai est celui qui a été retenu pour notre étude. Il s'agit d'utiliser un anneau métallique mince, suffisamment rigide pour empêcher le retrait du matériau, mais se déformant

raisonablement pour enregistrer, à l'aide de jauges extensiométriques collées sur sa surface interne, des déformations de l'ordre d'une centaine de μm/m environ. Lorsque le mortier subit un retrait (de séchage notamment), l'anneau métallique empêche partiellement sa déformation. Il en résulte le développement d'une contrainte orthoradiale de traction dans l'éprouvette de mortier, dont la valeur maximale se situe à l'interface entre les deux anneaux (voir figure 2.6). Les dimensions du dispositif (300 mm de diamètre) ont été optimisées afin de garantir un état de contrainte quasi-uniforme dans l'épaisseur et sur la circonférence. Pour cette raison, le laiton, qui minimise le frottement avec l'éprouvette, a été choisi comme matériau constitutif de l'anneau métallique.

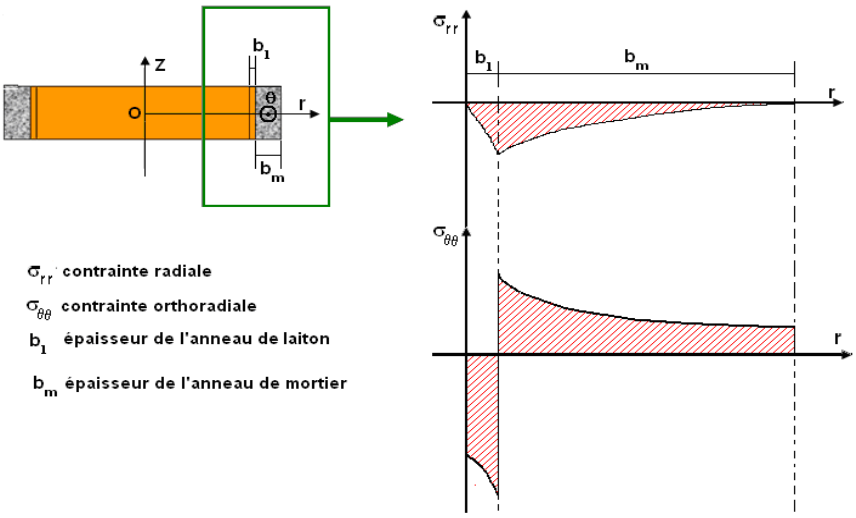


FIG. 2.6: Diagramme des contraintes radiales et orthoradiales induites par l'essai à l'anneau passif

Ce genre d'essai est privilégié au sein de notre laboratoire pour sa facilité de conception et d'instrumentation. Les études précédemment réalisées sur des éprouvettes de plus grande épaisseur (mortiers et bétons, voir figure 2.7) nous ouvraient donc la voie pour la réalisation du même genre de dispositif adapté aux couches minces

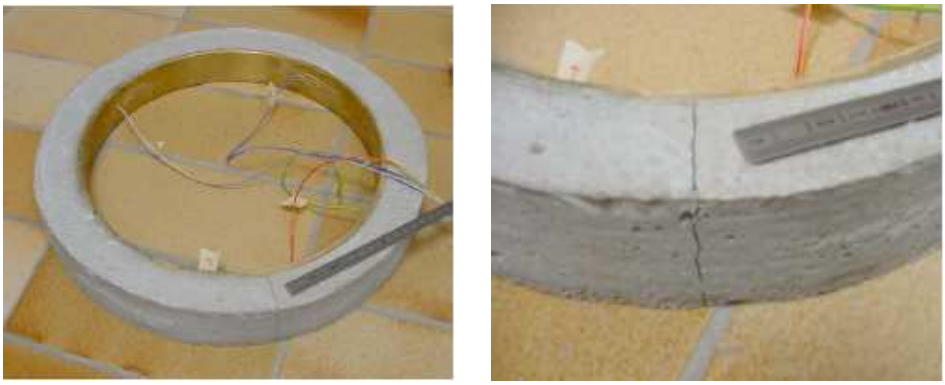


FIG. 2.7: Vue générale d'un essai à l'anneau passif pour mortier, après fissuration

3 Conception du banc d'essai pour les couches minces

3.1 Introduction

L'objectif principal de notre étude est de caractériser le comportement au jeune âge d'une structure mince en mortier. Utilisé comme enduit de parement monocouche ou comme chape auto-lissante, ce matériau est généralement mis en oeuvre sur une fine épaisseur (environ 10 mm). Par conséquent, la conception de notre essai de retrait empêché doit prendre en compte l'épaisseur particulièrement faible de l'éprouvette de mortier et les déformations qui lui sont associées. Par soucis de clarté, nous dénommerons l'anneau en laiton et l'éprouvette de mortier dans toute la suite du manuscrit respectivement « anneau laiton » et « anneau mortier ».

3.2 Analyse paramétrique pour l'optimisation de l'épaisseur de l'anneau

Afin d'adapter l'essai aux couches minces, il est nécessaire de déterminer l'épaisseur optimale de l'anneau laiton afin de pouvoir mesurer une déformation significative dûe au retrait. En effet, ce type d'essai était préalablement utilisé au laboratoire pour des épaisseurs plus importantes (40 mm d'épaisseur de mortier). Grâce à une simulation sur le code de calcul par éléments finis CAST3M (développé au CEA), la déformation mesurée est calculée en fonction de l'épaisseur de l'anneau, des caractéristiques mécaniques et de l'épaisseur du mortier. La figure 2.8 présente un schéma simplifié de la géométrie de l'essai souhaitée.

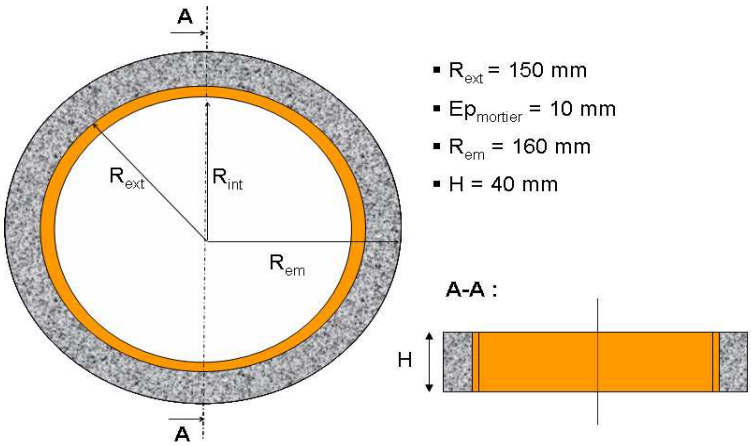


FIG. 2.8: Schéma simplifié de l'essai à l'anneau passif et des caractéristiques géométriques imposées

Les caractéristiques du mortier sont choisies en première approximation : E = 10 GPa, $\nu = 0{,}2$ et les déformations prévues dans celui-ci sont de l'ordre de $\varepsilon = 1000.10^{-6}$ (cette valeur est choisie arbitrairement et correspond à une valeur moyenne obtenue avec ce type de matériau). Pour l'anneau laiton les caractéristiques sont : E = 103 GPa et $\nu = 0{,}3$ (données fabricant). Le rayon intérieur (R_{int}) et l'épaisseur de l'anneau laiton (Ep_{laiton}) sont déterminés de façon optimale afin de mesurer une déformation de l'ordre de $\varepsilon = 100.10^{-6}$. Cette valeur cible est un bon compromis afin d'obtenir une bonne sensibilité de l'anneau laiton tout en étant conscient que les mesures sont effectuées avec une précision de plus ou moins 5.10^{-6} (précision des jauges). Le modèle utilisé est de type élastique isotrope. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.1 :

Ep_{laiton}	ε_{anneau}
4	$63{,}7.10^{-6}$
3	$79{,}7.10^{-6}$
2	$106{,}5.10^{-6}$
1	$161{,}1.10^{-6}$

TAB. 2.1: Calcul numérique des déformations en fonction de l'épaisseur de l'anneau laiton

Au vu des résultats obtenus avec la simulation, l'épaisseur optimale de laiton correspondante à la mesure des déformations souhaitée est de 2 mm. Les autres dimensions telles que le diamètre et la hauteur de l'anneau (300 mm et 40 mm) ont été conservées par rapport aux essais déjà réalisés sur plus grande épaisseur, garantissant un état quasi-uniforme des contraintes dans une section de l'anneau mortier.

3.3 Les anneaux lisses et crantés

Afin d'étudier l'effet de la rugosité du support sur lequel le mortier est mis en oeuvre, un nouveau type d'anneau a été conçu, celui-ci est baptisé anneau « cranté ». Il se présente sous la forme d'un anneau lisse en laiton, sur lequel plusieurs crans très rapprochés sont usinés. De cette manière, l'accroche du mortier sur son support est recréée artificiellement. L'épaisseur moyenne (2 mm) est conservée en réalisant les crans entre les épaisseurs 1,75 mm et 2,25 mm. Un schéma de principe est présenté en figure 2.9

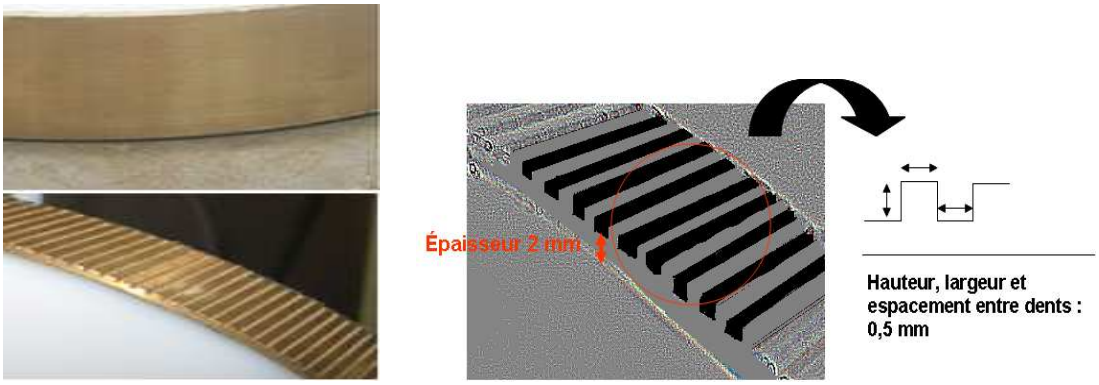


FIG. 2.9: Photos de l'anneau lisse et de l'anneau cranté et schéma de principe de l'anneau cranté

3.4 Instrumentation

L'instrumentation des anneaux est réalisée en quart de pont de Wheastone comprenant 3 jauges (notées J1, J2 et J3). Deux des trois jauges sont collées sur la face interne de l'anneau laiton à 180 ° l'une de l'autre (voir figure 2.10). La troisième est placée sur une petite cale en laiton non chargée mécaniquement. Celle-ci permet d'enregistrer uniquement les déformations d'ordre thermique. Toutes les jauges ont la même précision qui est de l'ordre de $\pm$ 5 μm/m. L'ensemble est relié à un système d'acquisition, piloté par ordinateur à l'aide du logiciel « Labview ». L'enregistrement des mesures est paramètrable par l'utilisateur, généralement une mesure est enregistrée toutes les 10 minutes.

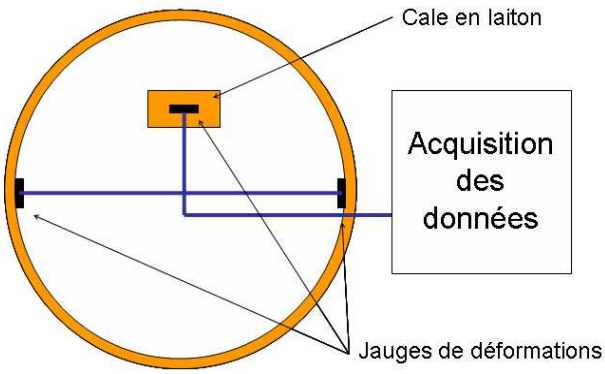


FIG. 2.10: Schéma de principe de l'anneau instrumenté

3.5 Mise en euvre de l'anneau en mortier

Le protocole de mise en oeuvre des anneaux mortier est illustré sur la figure 2.11. Il se déroule de la manière suivante :

- Le moule est positionné autour de l'anneau laiton afin de pouvoir couler une épaisseur de mortier de 10 ou 20 mm (étape 1 sur la figure 2.11). L'épaisseur de coulage étant très faible et les possibilités de vibration du matériau assez limitée, les mortiers utilisés pour nos essais doivent être suffisamment fluides, voir autonivelants pour certains d'entre eux. Des couvercles en PEHD peuvent être placés sur l'anneau laiton afin de protéger les jauges d'éventuelles projections de mortier. Ces couvercles ne sont pas fixés et ne modifient pas la rigidité du dispositif.
- Les anneaux mortier sont ensuite protégés de tout séchage par du film de polyane garantissant une humidité relative proche de 100 %. Ce temps de cure humide peut varier selon les études (étape 2 sur la figure 2.11).
- Les conditions extérieures (température et humidité relative) sont contrôlées par une chambre climatique ventilée. Cette dernière est capable de réguler la température et l'humidité relative quasi-uniformément avec une précision de $\pm$ 2 °C et de $\pm$ 5 % respectivement (étape 3 sur la figure 2.11).

FIG. 2.11: Protocole de mise en oeuvre des anneaux mortier

4 Essais réalisés en parallèle

Parallèlement aux essais de retrait empêché à l'anneau, un certain nombre de mesures annexes est nécessaire afin de mieux appréhender le comportement du mortier. Pour cela, des éprouvettes linéiques sont réalisées afin de pouvoir mesurer la perte en masse, le retrait libre et le module d'Young dynamique.

4.1 Conditions aux limites de séchage

Les anneaux mortier sont soumis à la dessiccation sur leurs trois faces libres (l'une des faces est en contact avec le laiton). Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec la perte en masse ou le retrait libre, il est nécessaire de réaliser des éprouvettes linéiques dont la géométrie se rapproche le plus possible des conditions aux limites de séchage de l'anneau. En conséquence, des éprouvettes de dimensions 2×4×16 cm sont utilisées pour les mesures de perte en masse et de retrait libre, tandis que des éprouvettes 4×4×16 cm servent pour la caractérisation mécanique du mortier. Celles-ci sont conservées dans le même environnement que les anneaux mortier. La figure 2.12 schématise les conditions aux limites de séchage de l'anneau mortier et d'une éprouvette linéique pour le retrait libre.

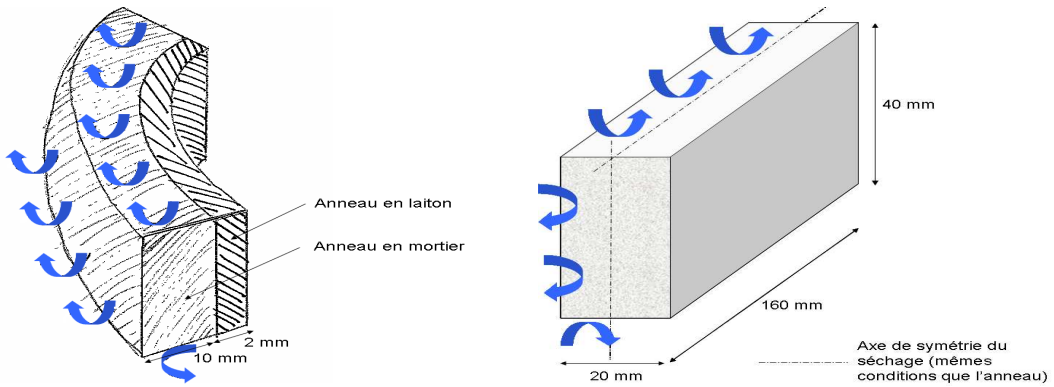


FIG. 2.12: Comparaison des conditions aux limites de séchage entre l'anneau mortier et les éprouvettes 2×4×16 cm

4.2 Mesure de la perte en masse

Après démoulage, trois éprouvettes linéiques 2×4×16 cm sont régulièrement pesées à l'aide d'une balance de précision au centième de gramme. Ceci nous permet de calculer la perte en masse moyenne dûe à la dessiccation à partir de ces trois mesures. Le calcul est effectué en pourcentage par rapport à la masse initiale de l'éprouvette (cf. équation 2.1).

$$\Delta m = 100 \times \frac{(m_{ini} - m(t))}{m_{ini}} \tag{2.1}$$

Avec :

- Δm (%) le pourcentage de perte en masse
- m_{ini} la masse initiale de l'éprouvette avant dessiccation [g]
- m(t) la masse mesurée à l'instant t [g]

4.3 Mesure du retrait endogène par l'essai RAJA

Bien que cette mesure ne soit pas l'objet principal de notre étude, un banc expérimental dénommé « RAJA », développé au CSTB, est utilisé pour caractériser le retrait endogène de certains mortiers. Principalement, il permet de s'assurer que les déformations produites par ce retrait sont assez faibles pour être négligées dans le cas de produits à fort rapport E/C. Cet essai consiste à couler une dalle trapézoidale de mortier de 50 cm de long, 7 cm de large sur sa grande base et 3 cm de haut, dans un moule en acier recouvert de deux couches de film de polyane et entre deux cales en plexiglass equipées d'inserts. Le mortier est ensuite recouvert d'une couche de polyane pour le protéger de toute dessiccation. La déformation longitudinale de cette longue éprouvette est mesurée à l'aide de deux capteurs LVDT[1] placés aux extrêmités, palpant les inserts pris dans le mortier. Une vue et un schéma de l'essai sont présentés en figure 2.13.

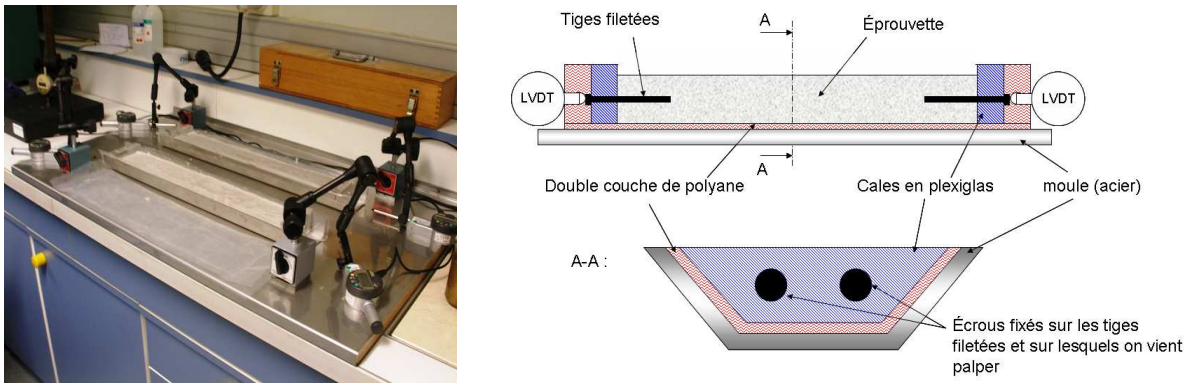


FIG. 2.13: Vue générale et schéma de principe de l'essai RAJA

Pour mesurer une déformation avec cet essai, le mortier doit durant son retrait tirer sur les inserts qui entraînent les deux cales en plexiglass sur lesquelles sont positionnés les capteurs. Par conséquent, ce sont principalement les déformations dûes à l'autodessiccation qui peuvent être enregistrées, car le mortier doit avoir atteint une rigidité suffisante. Cependant, un gonflement peut être enregistré avant prise en condition endogène. Les frottements sont fortement limités par la double couche de polyane qui permet un glissement entre les deux feuilles. Notons qu'avec cet essai, il est également possible de caractériser un retrait de dessiccation au très jeune âge. Gardons à l'esprit que ce type de dispositif n'est pas le mieux adapté pour caractériser avec précision le retrait endogène. On préfèrera notamment des systèmes plus performants comme celui développé par Gagné et coll. (Gagné et coll. 1999 [76]) par exemple. Néanmoins, il nous permettra d'obtenir des informations complémentaires et de confirmer les hypothèses émises concernant la faiblesse de ces déformations pour les mortiers étudiés dans ce travail.

4.4 Mesure du retrait libre de dessiccation

Comme pour les essais de perte en masse, trois éprouvettes de dimensions 2×4×16 cm sont utilisées pour mesurer le retrait libre de dessiccation. Il s'agit d'estimer les déformations longitudinales dûes au séchage de l'éprouvette ponctuellement et au cours du temps à l'aide d'un capteur LVDT comme illustré en figure 2.14.

[1] Linear Variable Differential Transformer

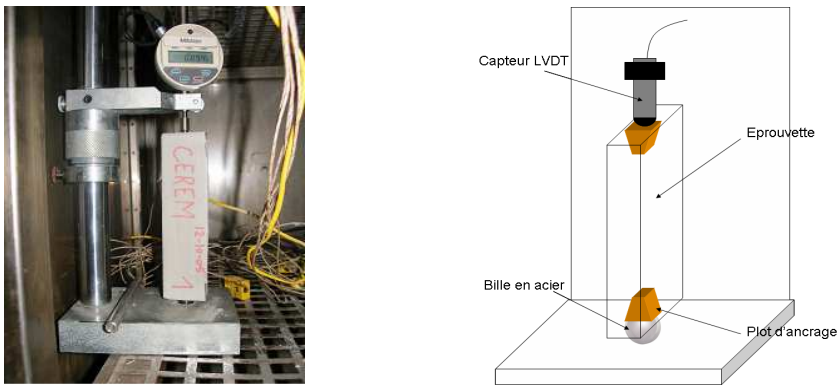


FIG. 2.14: Vue générale et schéma de principe de la mesure de retrait libre de dessiccation

La moyenne des déformations est calculée à partir des trois mesures. Ces dernières sont déterminées de la même façon que la perte en masse, en tenant compte de la longueur initiale de l'éprouvette (cf. équation 2.2).

$$\varepsilon_{retraitlibre} = 10^6 \times \frac{(\varepsilon_{ini} - \varepsilon(t))}{\varepsilon_{ini} + l_{ini}} \tag{2.2}$$

Avec :

- $\varepsilon_{retraitlibre}$ le retrait libre de dessiccation de l'éprouvette [μm/m]
- ε_{ini} la valeur initiale lue sur le capteur pour la première mesure
- ε(t) la valeur mesurée à l'instant t
- l_{ini} la longueur initiale de l'éprouvette égale à 160 mm

4.5 Mesure du module d'Young dynamique

La mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores au travers d'une éprouvette de mortier de dimensions 4×4×16 cm est un moyen de connaître le module d'Young dynamique du matériau au cours du temps. Pour cela, la vitesse de propagation d'ondes longitudinales et transverales, émises et reçues par deux transducteurs ultrasonores, est mesurée à l'aide d'un logiciel dédié. Ceci nous permet de déduire simplement le module d'Young dynamique et le coefficient de Poisson du matériau en supposant que celui-ci est élastique, homogène et isotrope, à l'aide des formules suivantes :

$$\nu = \frac{(V_l^2 - 2V_t^2)}{2(V_l^2 - V_t^2)} \tag{2.3}$$

$$E = \rho V_t^2 \left(\frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \right) \tag{2.4}$$

Avec :

- ν le coefficient de Poisson du mortier
- E le module d'Young dynamique du mortier [Pa]
- ρ la masse volumique du mortier [kg.m^{-3}]
- V_l et V_t respectivement les vitesses d'ondes longitudinales et transversales [m.s^{-1}]

Plus de détails sur ce genre de techniques pourront être trouvés dans les travaux de Boumiz (Boumiz 1995 [77]).

5 Validation de l'essai

5.1 Détermination des rigidités théoriques des anneaux laiton

L'essai à l'anneau permet d'obtenir des informations qualitatives sur les propriétés d'un matériau à fissurer. Mais, il peut également permettre d'accéder à la contrainte résiduelle qui se développe dans le matériau, à l'interface entre celui-ci et l'anneau laiton, en tenant compte des effets de relaxation de contraintes. Pour cela, il faut considérer l'anneau mortier comme un cylindre auquel est appliquée une pression uniforme sur toute sa surface interne. L'anneau laiton, au contraire, est vu comme un cylindre dont la même pression est exercée sur sa surface externe (voir figure 2.15). Hossein et Weiss (Hossein et Weiss 2004 [72]) ont proposé une approche analytique simple pour calculer cette contrainte.

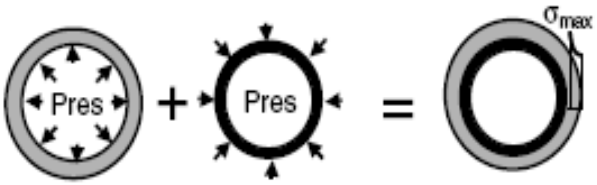


FIG. 2.15: Schéma idéalisé pour la détermination de la contrainte résiduelle à l'interface entre l'anneau mortier et l'anneau laiton, tiré de (Hossein et Weiss 2004 [72])

La pression résiduelle est définie à l'interface entre mortier et laiton comme la pression nécessaire pour appliquer une contrainte équivalente à la déformation mesurée de l'anneau laiton (enregistrée grâce aux jauges collées sur sa surface interne). En terme d'équation, nous pouvons traduire cela de la manière suivante pour notre essai (cf. équation 2.5).

$$P_{residuelle}(t) = -\varepsilon_{anneau}(t).E_{laiton}.\frac{R_{ext}^2 - R_{int}^2}{2R_{ext}^2} \tag{2.5}$$

Avec :

- $P_{residuelle}$(t) est la pression résiduelle à l'interface au cours du temps [MPa]
- ε_{anneau}(t) est la déformation de l'anneau en laiton mesurée au cours du temps par les jauges [μm/m]
- E_{laiton} est le module d'Young statique du laiton [MPa]
- R_{ext} et R_{int} sont respectivement les rayons extérieur et intérieur de l'anneau en laiton [mm]

La contrainte résiduelle maximale se situe à l'interface entre mortier et laiton. On peut la relier simplement à la pression résiduelle en tenant compte de la géométrie du système (cf équation 2.6).

$$\sigma_{residuelle-max}(t) = P_{residuelle}(t).\frac{R_{ext}^2 + R_{extm}^2}{R_{extm}^2 - R_{ext}^2} \tag{2.6}$$

Avec :

- $\sigma_{residuelle-max}$(t) est la contrainte résiduelle maximale à l'interface au cours du temps [MPa]
- R_{extm} est le rayon extérieur de l'anneau en mortier [mm]

Par conséquent, on peut calculer la contrainte maximale résiduelle développée dans le mortier directement en fonction de la déformation de l'anneau laiton enregistrée par les jauges et des caractéristiques géométriques et matériaux, détaillées dans la figure 2.16. Ce qui nous permet de relier contrainte et déformation par une rigidité théorique de l'anneau notée K (cf. équation 2.7).

$$\sigma_{residuelle-max}(t) = K.\varepsilon_{anneau}(t) \tag{2.7}$$

Avec K :

$$K = E_{laiton}.\frac{R_{ext}^2 + R_{extm}^2}{R_{extm}^2 - R_{ext}^2}.\frac{R_{ext}^2 - R_{int}^2}{2R_{ext}^2} \tag{2.8}$$

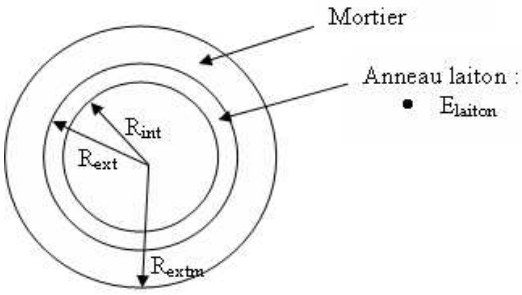


FIG. 2.16: Schéma récapitulatif des caractéristiques géométriques et matériaux, nécessaires au calcul de la contrainte résiduelle

Il nous reste donc à déterminer, pour chaque anneau laiton dont nous disposons (deux anneaux lisses et un anneau cranté), sa rigidité théorique. Pour cela, nous avons dû déterminer pour chaque anneau laiton son module d'Young statique réel par un essai de compression simple sur la tranche (cf. Annexe A pour les détails de cet essai et les calculs réalisés). Ainsi, pour les 3 anneaux laiton notés $A1_{lisse}$, $A2_{lisse}$ et A_{crante}, nous trouvons les valeurs de rigidité K données dans le tableau 2.2.

	$A1_{lisse}$	$A2_{lisse}$	A_{crante}
K (GPa)	18,519	19,73	9,59

TAB. 2.2: Calcul de la rigidité théorique des différents anneaux laiton

5.2 Essais sur mortiers industriels

Afin de valider notre essai, deux mortiers industriels, l'un plutôt basique et l'autre plus performant, sont testés. Le premier enjeu est d'arriver à reproduire avec l'essai à l'anneau, la différence de comportement, préalablement connue, des deux matériaux. Pour cela, nous disposions de deux produits auto-lissants pour chapes, fournis par un industriel membre du CEReM. Les compositions (quantité de ciment, rapport E/C etc.) ne nous ont pas été données dans le détail. Le premier mortier (noté B) est une composition plutôt basique alors que l'autre (noté C) est un mélange ternaire contenant du ciment sulfo-alumineux. Ce type de ciment est réputé pour compenser le retrait au jeune âge par un gonflement ettringétique.

La mise en oeuvre des mortiers s'est déroulée dans les mêmes conditions. Après 5 minutes de malaxage, ces derniers sont coulés dans leurs moules respectifs puis protégés de tout séchage par un film de polyane pendant 24h. Suite à cette brève cure, les deux anneaux sont décoffrés puis exposés à un séchage dans l'enceinte climatique à 23 ± 2 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative. L'évolution de la déformation des anneaux laiton et de la contrainte induite dans l'anneau mortier est présentée en figure 2.17. La déformation mesurée correspond à la moyenne enregistrée sur les deux jauges. La contrainte est calculée à partir de cette déformation moyenne.

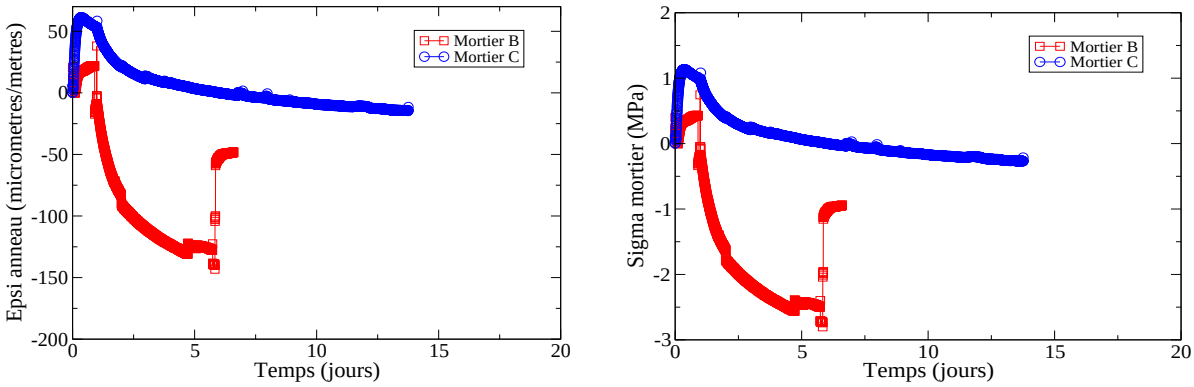


FIG. 2.17: Évolution des déformations de l'anneau (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) des mortiers industriels notés B et C

Suivons de manière chronologique l'évolution des courbes pour ces deux mortiers :

- Entre 0 et 1 jour : Durant cette période, alors que les deux anneaux mortier sont encore dans leurs moules à l'abri du séchage, un gonflement est observé. Celui-ci se traduit par une évolution positive de la déformation de l'anneau laiton (traction) qui indique que le mortier, bien accroché à son support, subit un gonflement. Cette expansion, pour le mortier B, d'environ 20 μm/m, peut être considérée comme assez faible. Au contraire, le gonflement du mortier C, entraînant une déformation de l'anneau de 50 μm/m, est plus conséquent. En effet, le mortier C contient du sulfo-alumineux, dont l'hydratation est extrêmement rapide et dont le principal hydrate est l'éttringite, produit qui contrôle l'expansion. Les propriétés expansives de l'éttringite sont accentuées en présence d'une forte concentration en chaux (Peysson 2005 [78]), qui doit être présente dans notre mortier (composition ternaire).
- Entre 1 et 6 jours : Au bout d'un jour, les deux anneaux mortier sont démoulés et placés dans l'enceinte climatique contrôlée en température et en humidité relative. Une légère variation est observée à cet instant sur les deux courbes, elle est provoquée par la variation thermique brutale en peau de l'échantillon. Par la suite, les contraintes résiduelles dans les deux matériaux évoluent très différemment. Celles induites dans le mortier B évoluent rapidement et atteignent rapidement une valeur critique à 6 jours, occasionnant une macro-fissuration de l'échantillon (fissure traversante de l'anneau en mortier de l'ordre du millimètre). Cette fissuration est matérialisée sur la courbe par la brutale variation de déformation qu'elle engendre. Elle peut ensuite être constatée de visu sur l'anneau mortier. A l'opposé, le mortier C subit des déformations non linéaires beaucoup plus importantes (fluage ou micro-fissuration) qui se traduisent par une relaxation de contraintes conséquentes et une stabilisation de la contrainte résiduelle progressive.
- Après 6 jours et jusqu'à la fin de l'essai : Seules les déformations pour le mortier C sont encore enregistrées puisque le mortier B n'est plus solidaire de l'anneau laiton. Ces

déformations tendent à se stabiliser après 2 semaines. Ce temps nous servira ainsi de base, traduisant un comportement correct vis à vis de la macro-fissuration, pour nos futures études.

5.3 Modélisation 1D de l'essai à l'anneau

Une modélisation 1D simplifiée de l'essai à l'anneau à l'aide d'une chaîne rhéologique en parallèle, peut apporter des informations quantitatives sur les déformations non linéaires développées dans le mortier (fluage, micro-fissuration). Elle peut permettre notamment, de caractériser la propriété d'un mortier à relâcher plus ou moins les contraintes engendrées par le retrait empêché. Cette modélisation a déjà été utilisée par Lamour et coll. (Lamour et coll. 2005 [79]) afin d'étudier l'impact de microfibres sur les déformations viscoélastiques de mortiers. Pour notre étude, elle nous permettra d'identifier les répercussions de la rugosité de l'anneau laiton (anneau lisse et cranté) sur les déformations non linéaires développées au jeune âge au cours de l'essai. Cette chaîne est représentée de la manière suivante (voir figure 2.18).

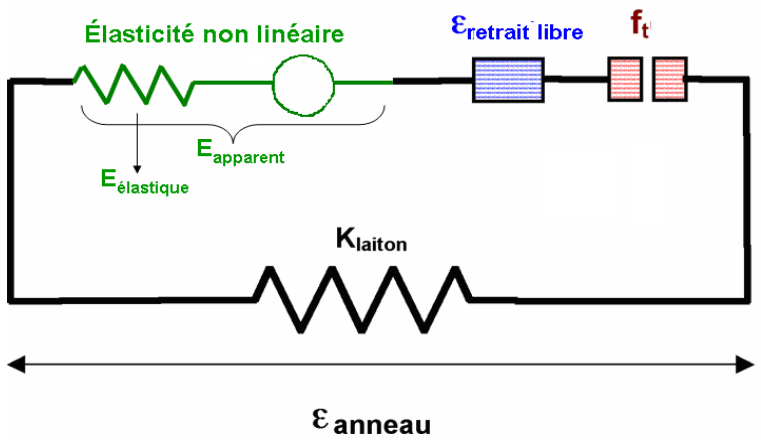


FIG. 2.18: Modélisation 1D de l'essai à l'anneau

La représentation de l'essai par ce modèle implique quelques hypothèses :
- L'anneau est supposé infiniment grand, ce qui impose un champ de contraintes de traction uniaxiales uniforme dans une section de mortier donnée.
- Les sections de mortiers restent droites et orthoradiales après déformation.
- Les conditions extérieures de séchage des éprouvettes linéiques et de l'anneau mortier doivent être identiques. Pour cela, des éprouvettes de dimensions 2×4×16 cm sont utilisées pour la mesure du retrait libre afin d'obtenir les mêmes conditions de séchage que l'anneau en couche mince de section 1×4 cm (voir paragraphe 4.1).
- Les effets de gradients de degré d'hydratation sur une section de mortier soumis au séchage ne sont pas pris en compte.

De cette manière, nous pouvons écrire l'équilibre des contraintes dans la chaîne rhéologique (cf. équation 2.9).

$$d\sigma = d\sigma_{laiton} + d\sigma_{mortier} = 0 \tag{2.9}$$

À partir des relations vues précedemment (cf. paragraphe 5.1), on peut également écrire les équations de comportement pour l'anneau laiton et l'anneau mortier, d'après l'équation 2.7 :

$$d\sigma_{laiton} = K.d\varepsilon_{anneau} \tag{2.10}$$

et en élasticité (cf. équation 2.11) :

$$d\sigma_{mortier} = E_{mortier}.d\varepsilon_{elastique} \tag{2.11}$$

On détermine ainsi $d\varepsilon_{elastique}$ en remplaçant dans l'équation 2.9 :

$$d\varepsilon_{elastique} = -K.\frac{d\varepsilon_{anneau}}{E_{mortier}} \tag{2.12}$$

Les déformations totales mesurées avec l'anneau laiton sont la somme des déformations élastiques, de retrait libre et viscoélastiques comme le fluage et la micro-fissuration. On peut traduire cela en équation (cf. équation 2.13).

$$d\varepsilon_{anneau} = d\varepsilon_{elastique} + d\varepsilon_{retraitlibre} + d\varepsilon_{nonlineaires} \tag{2.13}$$

Il nous reste à isoler la partie des déformations viscoélatiques que l'on veut calculer (cf. équation 2.14).

$$d\varepsilon_{nonlineaires} = d\varepsilon_{anneau} - d\varepsilon_{retraitlibre} - d\varepsilon_{elastique} \tag{2.14}$$

Puis à intégrer et à remplacer les déformations élastiques qu'on a déterminées dans l'équation 2.13 (cf. équation 2.15).

$$\varepsilon_{nonlineaires} = \varepsilon_{anneau} - \varepsilon_{retraitlibre} + K.\int_{24h}^{t} \frac{d\varepsilon_{anneau}}{E_{mortier}(t)} \tag{2.15}$$

Avec pour récapituler :

- $\varepsilon_{nonlineaires}$: les déformations non linéaires que l'on cherche à déterminer
- ε_{anneau} : les déformations de l'anneau laiton mesurées au cours du temps par les jauges
- $\varepsilon_{retraitlibre}$: les déformations de retrait libre mesurées sur une éprouvette linéique (voir partie sur le retrait libre)
- K : la rigidité théorique de l'anneau laiton déterminée en pararagraphe 2.1
- $E_{mortier}$: le module d'Young dynamique du mortier déterminé expérimentalement par mesures ultrasonores

Il est important de noter que le calcul de ces déformations est effectué après démoulage du matériau, c'est-à-dire après 24h dans notre cas. En effet, les mesures de retrait libre nécessite un durcissement suffisant du matériau. De la même façon, l'anneau mortier ne peut être démoulé plus tôt et le gonflement ou le retrait endogène ne sont pas pris en compte dans notre calcul. Pour considérer ces deux phénomènes, il est nécessaire de suivre l'évolution du module d'Young et du retrait libre au très jeune âge.

5.4 Influence de la rugosité du support sur la fissuration

Cette approche nous a conduit, dans un premier temps, à quantifier l'importance des déformations viscoélastiques au jeune âge dans notre essai et, dans un second temps, à étudier

l'influence de la rugosité de l'anneau laiton sur celles-ci. Pour cela, deux anneaux de mortier noté B (lisse : $A2_{lisse}$ et cranté : A_{crante}) sont coulés en parallèle. Les déformations mesurées ainsi que les contraintes induites dans le mortier pour chaque anneau sont présentées en figure 2.19.

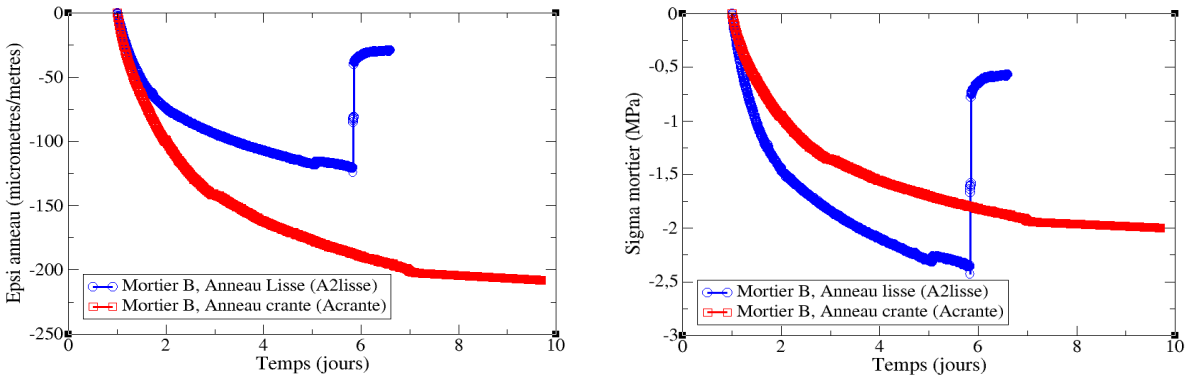


FIG. 2.19: Évolution des déformations des anneaux lisse et cranté (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) du mortier industriel noté B

En premier lieu, il apparaît que les déformations mesurées sur l'anneau cranté sont quasiment deux fois plus importantes que sur l'anneau lisse. Le calcul des rigidités des deux anneaux avait souligné une différence importante (cf. paragraphe 5.1), qui justifie en partie cet écart dans les déformations. Néanmoins, le calcul des contraintes résiduelles induites dans le mortier met en évidence un accroissement plus faible des contraintes dans le mortier appliqué sur l'anneau laiton cranté. Ceci est certes dû, en partie, au degré de blocage moins important de l'anneau laiton de plus faible rigidité (ici l'anneau cranté), mais pas seulement. Alors qu'une macro-fissure se révèle dès 6 jours sur le mortier accroché à l'anneau laiton lisse, aucune n'apparaît sur le mortier appliqué sur le support rugueux artificiel. Dès lors, il devient intéressant de calculer la part de déformations non linéaires qui se développent dans chacun des échantillons, afin de rendre compte d'un fluage et d'une micro-fissuration qui peuvent certainement permettre une relaxation des contraintes de traction dans le matériau.

Pour les besoins du calcul, il est nécessaire de suivre en parallèle l'évolution du retrait libre et du module d'Young dynamique depuis le démoulage du matériau. L'évolution du module d'Young dynamique a été déterminé par des mesures ponctuelles de propagation d'ondes ultrasonores au travers d'une éprouvette 4×4×16 cm (cf. paragraphe 4.5 pour plus de détails sur la technique). Le retrait libre a été identifié par des mesures ponctuelles sur éprouvettes 2×4×16 cm (cf. paragraphe 4.4 pour une présentation du dispositif de mesure). Les résultats sont regroupés dans la figure 2.20

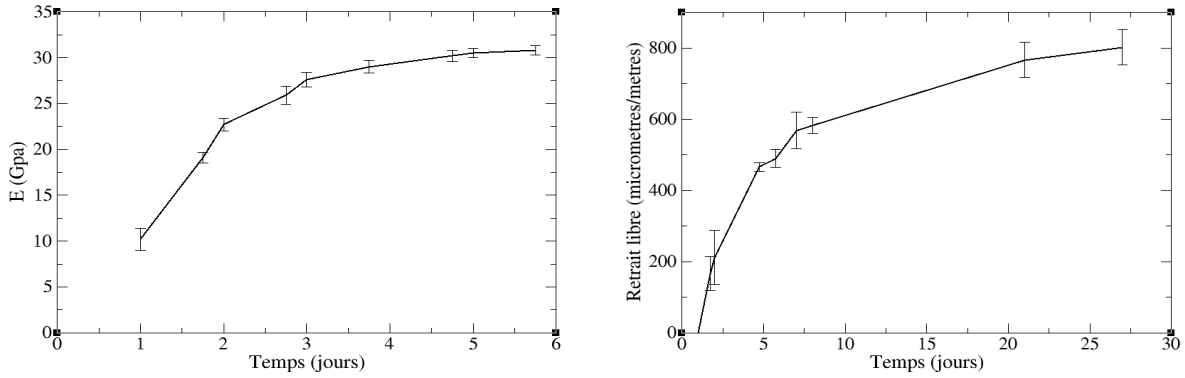


FIG. 2.20: Évolution du module d'Young dynamique (à gauche) et du retrait libre (à droite) du mortier noté B

La figure 2.21 contient les courbes de déformations non linéaires et élastiques des deux anneaux laiton, au cours du temps, calculées grâce à l'équation 2.15. Elle présente également l'évolution du rapport entre les déformations élastiques et non linéaires pour chacun des anneaux. Le calcul a été réalisé sur 6 jours à partir du jour de démoulage et aux points pour lesquels la valeur du module d'Young et du retrait libre était connue. Ceci a permis de suivre l'évolution des déformations jusqu'à la fissuration de l'échantillon appliqué sur l'anneau lisse.

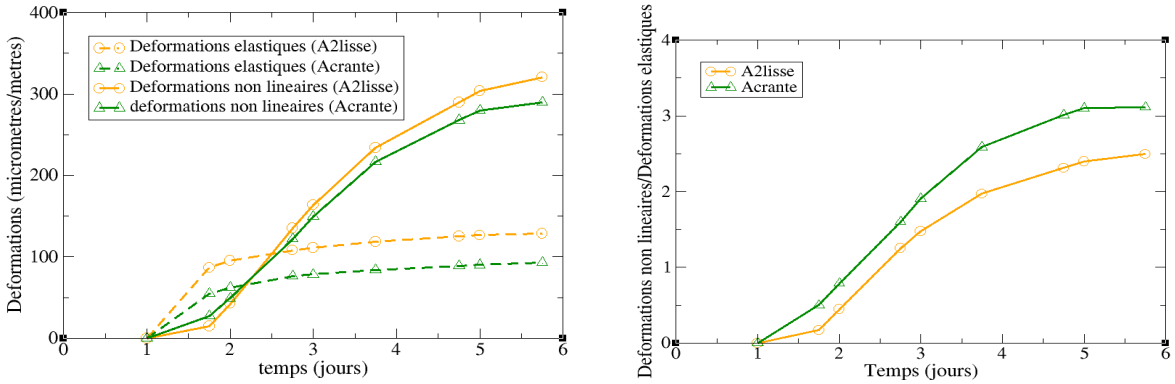


FIG. 2.21: Évolution des déformations élastiques et non linéaires pour chaque anneau laiton (à gauche), et du rapport entre les deux (à droite), pour le mortier noté B

L'analyse des déformations élastiques et non linéaires, décorrélées par le calcul simplifié unidimensionel, met en évidence un certain nombre de phénomènes. Tout d'abord, il semble que très rapidement, la part des déformations non linéaires surpasse nettement celle des déformations élastiques et atteigne plus du double de la valeur de cette dernière après quelques jours. Ce premier constat démontre l'importance des déformations viscoélastiques comprenant le fluage propre, le fluage de dessiccation ainsi que la micro-fissuration au jeune âge dans notre essai. Ensuite, la comparaison entre anneaux lisse et anneaux cranté laisse entrevoir une différence de comportement du matériau. Alors que les déformations non linaires semblent comparables de prime abord, le rapport entre ces déformations et les déformations élastiques indique une relaxation des contraintes plus importante pour l'anneau cranté. On peut penser que le mortier accroché au support dentelé a subi une micro-fissuration, qu'on pourrait qualifier de diffuse autour de l'échantillon. Le relâchement des contraintes résultant permet d'éviter la macro-fissuration. Au contraire, sur l'anneau lisse, la fissure du mortier se propage à l'endroit où la résistance est

la plus faible.

5.5 Analyse 1D du fluage dans l'essai à l'anneau

Nous avons vu qu'avec un modèle rhéologique simple, au prix de quelques hypothèses simplificatrices, il était possible de quantifier la part des déformations non linéaires induites lors d'un essai à l'anneau. Une seconde approche, basée à nouveau sur un modèle rhéologique, peut être utilisée pour simuler nos résultats en incluant le modèle de Kelvin-Voigt. Celui-ci est traditionnellement représenté par un ressort linéaire de Hooke et un amortisseur linéaire de Newton en parallèle. De Schutter (De Schutter 1999 [80]) a proposé d'utiliser ce modèle pour représenter la déformation de fluage propre au jeune âge en y associant en série le module d'Young du matériau comme on peut le voir sur la figure 2.22. Cette approche permet d'inclure un aspect cinétique de fluage par rapport à la précédente.

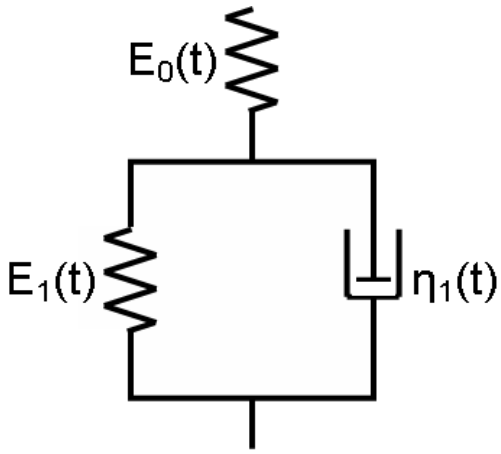


FIG. 2.22: Modèle de Kelvin-Voigt pour le fluage propre selon De Schutter (De Schutter 1999 [80])

Nous proposons d'adapter ce modèle afin d'étudier l'effet de fluage de dessiccation en traction dans l'essai à l'anneau. Cette analyse prend en compte à la fois les effets du fluage et de la micro-fissuration liés au séchage au jeune âge du mortier. On notera l'incrément de ces déformations dans le modèle comme : $d\varepsilon_{fluage+microf}$

Dans sa modélisation, De Schutter propose une évolution des différents paramètres en fonction du degré d'avancement de la réaction d'hydratation. La connaissance de la composition du ciment est indispensable pour déterminer ce paramètre expérimentalement. Il est donc impossible à déterminer dans notre cas car la composition du mortier B est tenue secrète. L'approche a été simplifiée en faisant évoluer les paramètres en fonction du temps. Par analogie avec le modèle de De Schutter, l'histoire du module d'Young au cours du temps est représenté par une fonction puissance (cf. équation 2.17).

$$E_0(t) = E_{0\infty}.\left(\frac{t-t_s}{t_f-t_s}\right)^a \tag{2.16}$$

Avec :

- $E_{0\infty}$ la valeur finale du module d'Young, prise à 6 jours et égale à 31 GPa dans notre cas
- t_s et t_f le temps de début de mesure (ici 1 jour) et le temps final correspondant à E_∞ (ici 6 jours)

- a paramètre identifié sur nos essais, égal à 0,1948

Le modèle identifié sur nos résultats expérimentaux est présenté en figure 2.23.

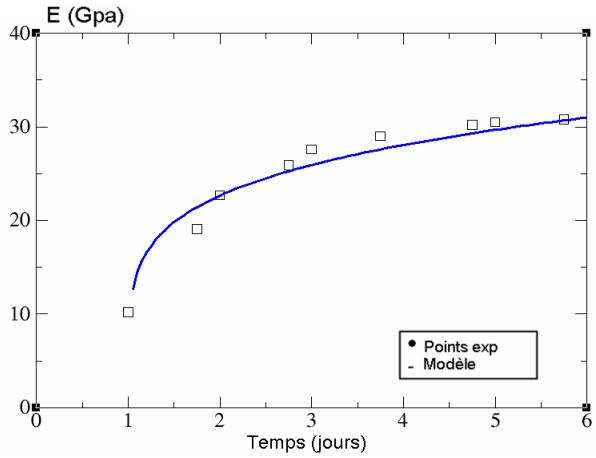


FIG. 2.23: Comparaison entre le modèle proposé 2.17 et les valeurs expérimentales obtenues par mesures ultrasonores

Pour l'évolution de $E_1(t)$, nous avons choisi une loi de la même forme que $E_0(t)$:

$$E_1(t) = E_{1\infty}.\left(\frac{t-t_s}{t_f-t_s}\right)^b \tag{2.17}$$

$E_{1\infty}$ et b sont les paramètres à identifier sur nos essais. Cette étude permet entre autres de comparer les coefficents de fluage obtenus avec les deux types d'anneaux. On peut définir ce coefficient final comme le rapport entre :

$$\phi = \frac{E_{0\infty}}{E_{1\infty}} \tag{2.18}$$

Le temps caractéristique τ s'écrit comme :

$$\tau = \frac{\eta_1}{E_1} \tag{2.19}$$

Si l'on insère l'élément décrit ci-dessus à la chaîne rhéologique précédemment utilisée pour simuler l'essai à l'anneau unidimensionnel, on obtient le modèle présenté dans la figure 2.24.

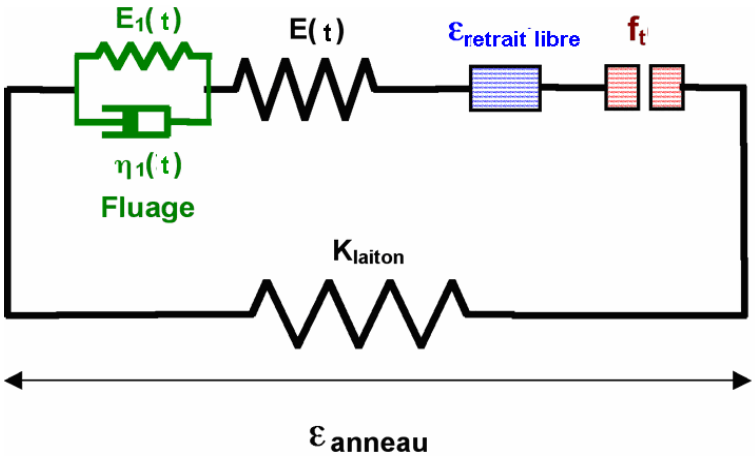


FIG. 2.24: Modélisation 1D de l'essai à l'anneau intégrant le modèle de Kelvin-Voigt

Comme pour la modélisation présentée en 2.3, les hypohèses posées précédemment doivent s'appliquer. Les déformations totales mesurées avec l'anneau sont désormais la somme des déformations élastiques, de retrait libre et de fluage propre. En terme d'équation, cela se traduit par la relation :

$$d\varepsilon_{anneau} = d\varepsilon_{elastique} + d\varepsilon_{retraitlibre} + d\varepsilon_{fluage+microf} \tag{2.20}$$

Un calcul incrémental est effectué en prenant les paramètres du modèle rhéologique (E_0, E_1 et η_1) constant pour un petit incrément de temps. La résolution de l'équation du premier degré donne pour chaque incrément les expressions couplées reliant la déformation de l'anneau et la contrainte développée. Ces équations peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta\varepsilon_{anneau}(t_n) = \frac{\left(\frac{\sigma_{mortier}(t_n)}{E_1}\left(1-\exp(-\Delta t/\tau)\right)\right) + \Delta\varepsilon_{retraitlibre}}{1+\frac{K}{E_0}} \tag{2.21}$$

$$\sigma_{mortier}(t_{n+1}) = \sigma_{mortier}(t_n) - K.\Delta\varepsilon_{anneau}(t_n) \tag{2.22}$$

Ce type de modèle est facilement implantable dans un logiciel type tableur numérique afin de réaliser un calcul en parallèle de la contrainte et de la déformation au pas d'avant.

5.6 Influence de la rugosité du support sur le coefficient de fluage

Dans le paragraphe précédent, nous avons identifié l'évolution du module d'Young du mortier B. Pour affiner le calcul, l'évolution du retrait libre est identifiée à l'aide d'une loi de l'Eurocode 2 (EN 1992-1-1 2004 [81]). La figure 2.25 présente l'évolution du retrait libre du mortier noté B.

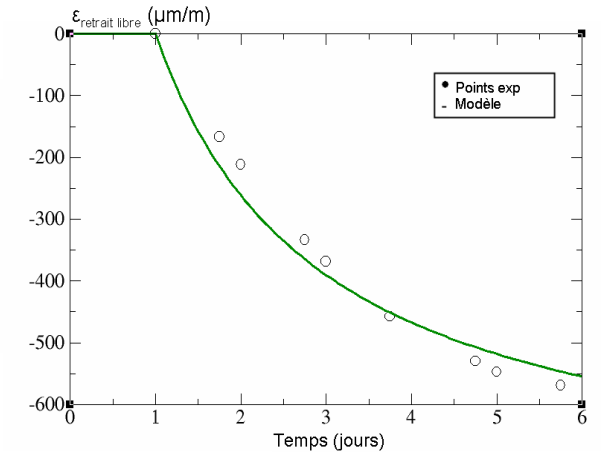


FIG. 2.25: Comparaison entre le modèle de l'Eurocode 2 et les mesures expérimentales de retrait libre du mortier noté B

Une bonne concordance entre le modèle et les points expérimentaux est observée. A présent, nous pouvons utiliser l'algorithme de résolution présenté dans le paragraphe précédent (cf. équations 2.21 et 2.22), afin d'identifier les déformations enregistrées lors de l'essai à l'anneau. La figure 2.26 présente la comparaison du modèle avec les points expérimentaux.

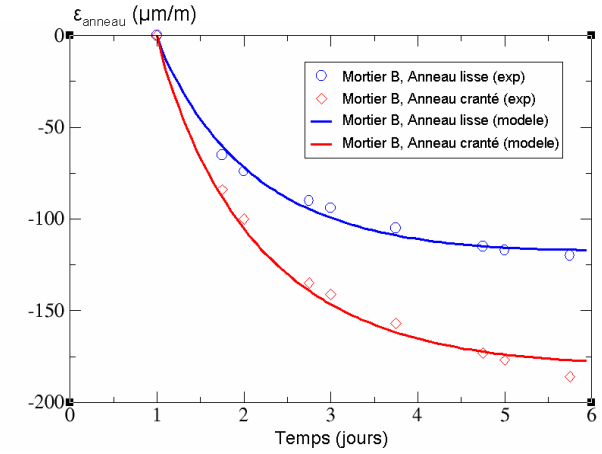


FIG. 2.26: Comparaison entre les déformations mesurées à l'anneau et les prédictions du modèle 1D proposé

Le modèle parvient à reproduire fidèlement le comportement du mortier soumis à un séchage à 1 jour sur l'anneau lisse et sur l'anneau cranté. Il est à présent intéressant de comparer les paramètres du modèle utilisés dans les deux cas.

L'identification des paramètres du modèle est présentée dans le tableau 2.3.

On remarque tout d'abord que la cinétique de fluage n'est pas influencé par la rugosité du support, puisque le temps caractéristique est le même pour les deux anneaux. Par contre, l'amplitude des déformations viscoélastiques semble dépendante du type d'anneau utilisé. On observe environ 20 % de déformations de fluage en plus dans le cas de l'anneau cranté. Ceci peut être expliqué par la répartition plus homogène de la micro-fissuration autour de l'anneau lorsque le support est plus rugueux.

	$A2_{lisse}$	A_{crante}
K (GPa)	19,73	9,59
τ (h)	1000	1000
b	1	1
$E_{1\infty}$ (GPa)	1,8	1,5
ϕ	17,22	20,67

TAB. 2.3: Identification des paramètres du modèle rhéologique

6 Conclusions

Dans ce second chapitre, nous avons détaillé la conception et la validation d'un nouvel essai de retrait empêché pour les couches minces de mortier. L'analyse de l'existant nous a permis de définir une géométrie d'essai en anneau car elle nous semble la plus commode et la plus performante pour obtenir des informations quantitatives sur les contraintes développées dans le mortier avant fissuration. Nous avons également développé une méthode simple pour calculer les déformations non linéaires induites par ce type d'essai et qui est adaptable à toute sorte de matériau cimentaire. Celle-ci se base sur une modélisation unidimensionnelle de l'essai et permet un calcul incrémental des déformations liées au fluage et à la micro-fissuration. Cette approche est un outil comparatif efficace pour caractériser l'effet de paramètres de formulation ou de conditions aux limites sur le matériau. Elle est également une aide supplémentaire à l'interprétation des phénomènes observés avec l'essai.

Chapitre 3

Influence des adjuvants organiques et minéraux sur la fissuration au jeune âge

Dans ce troisième chapitre, nous étudions l'effet d'adjuvants organiques et minéraux sur la fissuration d'une couche mince de mortier par des essais de retrait à l'anneau dont la conception a été développée au chapitre 2. Des essais complémentaires de caractérisation du mortier CEReM et des différents mortiers adjuvantés sont également menés afin de mieux appréhender les phénomènes observés.

Sommaire

1 Introduction 67

2 Caractérisation du mortier CEReM 67

2.1 Composition, mise en oeuvre et propriétés à l'état frais 67

2.2 Retrait empêché à l'anneau 68

2.3 Comportement hydrique, retrait libre et retrait endogène 69

2.4 Comportement mécanique 72

2.5 Microstructure 72

2.6 Distribution de la taille des pores 73

3 Incorporation d'ajouts organiques et minéraux dans le mortier CEReM . . . 76

3.1 Composition 77

3.2 Influence sur la fissuration 77

3.3 Influence sur les autres propriétés 78

3.4 Interprétation des phénomènes 82

4 Conclusions 84

1 Introduction

Une des études proposées par le CEReM concernait l'étude de paramètres de formulation sur le risque de fissuration d'une couche mince de mortier. Trois principaux adjuvants ont été sélectionnés dans ce but. Le premier est un agent anti-retrait dont le principal effet est de réduire la tension superficielle de l'eau. Le second est un polymère de type latex traditionellement ajouté aux mortiers industriels pour améliorer la rhéologie. Le dernier est un ajout minéral de type chaux aérienne. L'essai à l'anneau a été utilisé pour comparer l'effet de ces différents ajouts.

2 Caractérisation du mortier CEReM

2.1 Composition, mise en oeuvre et propriétés à l'état frais

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction de ce mémoire, l'étude détaillée dans ce chapitre, est menée dans un contexte particulier. Dans un souci de transversalité entre les différents groupes de travail, le CEReM a choisi de proposer une composition basique de mortier à tous les laboratoires. Celle-ci correspond à une formulation proche d'un produit pour façade, enduit sur une faible épaisseur.

Le mortier a la particularité d'être très fluide du fait de son fort rapport E/C. Cette propriété permet de le mettre en oeuvre facilement dans un moule de faible épaisseur. L'utilisation d'un éther de cellulose permet d'éviter la ségrégation en augmentant sensiblement la viscosité de la pâte.

La composition, le mode de préparation et de conditionnement sont récapitulés dans la figure 3.1. Plus de détails sur les constituants sont fournis en annexe (cf. annexe B).

		Descriptif	Quantité (à la tonne)
Constituants	Ciment	CEM I 52,5 R HTS (Usine du Teil)	300 kg
	Sable	DU 0,1/0,35 mm (quartz)	650 kg
	Filler calcaire	BL 200 (D50% = 6,5 µm)	50 kg
	Ether de cellulose	MHPC (0/0,26 mm)	2,7 kg
Préparation	Mélange des poudres	• Ordre d'ajout des constituants : mélanges des poudres fines (ciment + filler + éther), puis incorporation avec le sable dans le bol du malaxeur	
	Malaxage de la pâte	• Eau dans poudre • Malaxeur de laboratoire (EN 196-1) - vitesse lente (30s) • Raclage du bol • Malaxeur de laboratoire (EN 196-1) - vitesse lente (1min et 30s)	
	Nature du moule	PEHD (poly éthylène haute densité)	
	E/C	1	
Conditionnement	Temps de démoulage	Variable selon l'étude	
	Température	20°C ou 23 °C selon l'étude (contrôlée dans une chambre climatique ventilée)	
	Humidité	50 % ou 65% HR selon l'étude (contrôlée dans une chambre climatique ventilée)	
	Procédure	• Conditionnement humide des éprouvettes à 99% HR par du film de polyane • Puis démoulage à différentes échéances et stockage dans la chambre climatique	

FIG. 3.1: Tableau récapitulatif de la composition, de la préparation et du conditionnement du mortier CEReM

Des mesures de masse volumique et d'air entraîné sont réalisées, juste après malaxage, à l'aide d'un aéromètre à mortier (voir figure 3.2). L'air entraîné dans le matériau, à l'état frais, correspond environ à 7,6 % du volume total. La masse volumique, déterminée en pesant le contenu du récipient d'1 L, est d'environ 1790 kg.m^{-3}.

FIG. 3.2: Photo d'un aéromètre à mortier

2.2 Retrait empêché à l'anneau

Trois essais à l'anneau sont effectués afin de caractériser le comportement du mortier CEReM vis à vis de la fissuration. Afin de garantir la reproductibilité de l'essai, deux tests sont menés en parrallèle sur les anneaux laiton lisses A1$_{lisse}$ et A2$_{lisse}$. Les échantillons sont protégés du séchage pendant 2 jours par du film de polyane, puis démoulés et placés dans l'enceinte climatique à 23 $\pm$ 2 °C et 50 $\pm$ 5 % d'humidité relative (cf. chapitre 2, paragraphe 3.5 pour plus de détails sur le protocole de l'essai à l'anneau). Un troisième essai est réalisé plus tard en démoulant le mortier à environ 3 jours, afin de comparer l'effet du temps de cure humide sur le comportement à la fissuration. Les résultats comprenant les déformations mesurées sur les anneaux (moyenne sur les deux jauges) et les contraintes résiduelles maximales induites dans le mortier sont regroupés dans la figure 3.3.

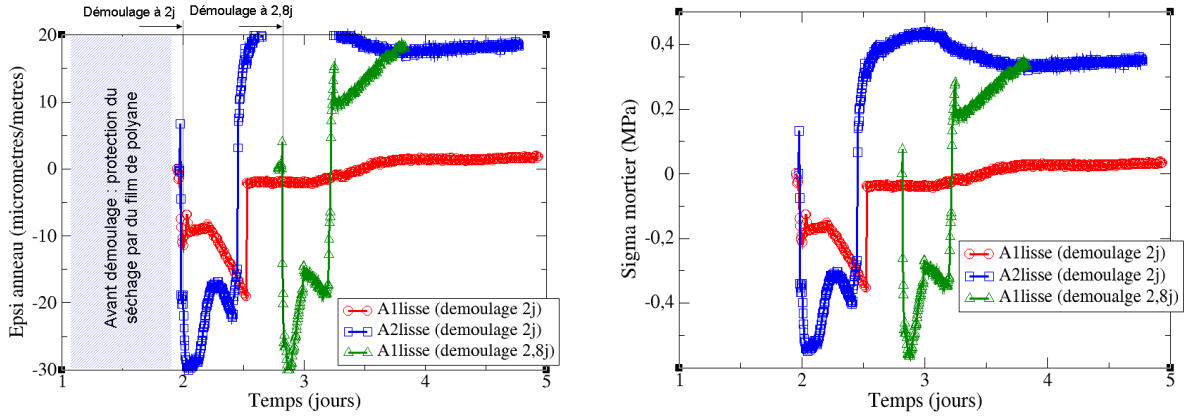


FIG. 3.3: Évolution des déformations de l'anneau laiton (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) dans le mortier CEReM

Tout d'abord, les déformations endogènes enregistrées pendant la phase de cure humide (voir figure 3.3) sont délibérément masquées sur les courbes. En effet, celles-ci sont très faibles et donc fortement perturbées par les erreurs liées à la précision des jauges. La caractérisation du retrait endogène du mortier sera étudiée par la suite (cf. paragraphe 2.3). Au moment du

décoffrage, à 2 jours et à 2,8 jours, une chute brutale de la déformation est observée pour les trois anneaux. Cette déformation parasite n'a pas été observée pour les mortiers industriels étudiés précédemment (cf. chapitre 2, paragraphe 5.2). L'hypothèse la plus vraisemblable est que cet abaissement soudain de la valeur des déformations, est causé par un léger choc thermique dû à la différence de température à la surface de l'anneau mortier, avant et après démoulage. Ceci a pour conséquence la contraction brusque de celui-ci. S'ensuit alors, une remise à l'équilibre plus ou moins lente, caractérisée par un gonflement sur les courbes, avant le début du retrait de séchage. Puis, la fissuration intervient subséquemment après quelques heures et pour une valeur de la contrainte assez faible. Elle est matérialisée sur les courbes par le brusque relâchement des déformations et de la contrainte induite. La fissure observée est traversante et désolidarise totalement les deux anneaux, empêchant toute poursuite de la mesure et marquant la fin de l'essai.

Le tableau 3.1 récapitule les temps de fissuration après décoffrage mesurés avec l'essai à l'anneau, ainsi que les valeurs des contraintes maximales atteintes au moment de la fissuration pour le mortier CEReM.

	$A1_{lisse}$ (démoulage à 2 jours)	$A2_{lisse}$ (démoulage à 2 jours)	$A1_{lisse}$ (démoulage à 2,8 jours)
Temps de fissuration (h) à $\pm$ 1 h	13	10	10
Contraintes maximales (MPa)	0,37	0,44	0,32

TAB. 3.1: Temps d'apparition de la fissure et contraintes maximales atteintes juste avant fissuration pour le mortier CEReM

Nous remarquons que l'essai est assez reproductible à quelques heures près. Ensuite, il est intéressant de noter que le temps de démoulage de l'anneau mortier à 2 ou 2,8 jours, semble avoir peu d'influence sur le temps d'apparition de la fissure. De la même façon, la contrainte maximale de rupture varie assez peu. Les principales informations que nous pouvons retirer de ce premier essai de caractérisation du mortier CEReM est que, d'une part, la fissuration du matériau intervient très rapidement après le début du séchage, et que d'autre part cette fissuration apparaît pour une valeur assez faible de la contrainte.

2.3 Comportement hydrique, retrait libre et retrait endogène

Comme décrit au chapitre précédent (cf. chapitre 2, paragraphe 4), des essais complémentaires sont systématiquement réalisés, afin de caractériser le comportement hydrique du matériau. Celui-ci est généralement identifié en reportant les mesures de retrait libre en fonction de la perte en masse des éprouvettes. Ces courbes sont tracées en figure 3.4 et correspondent à la moyenne caluclée sur trois éprouvettes.

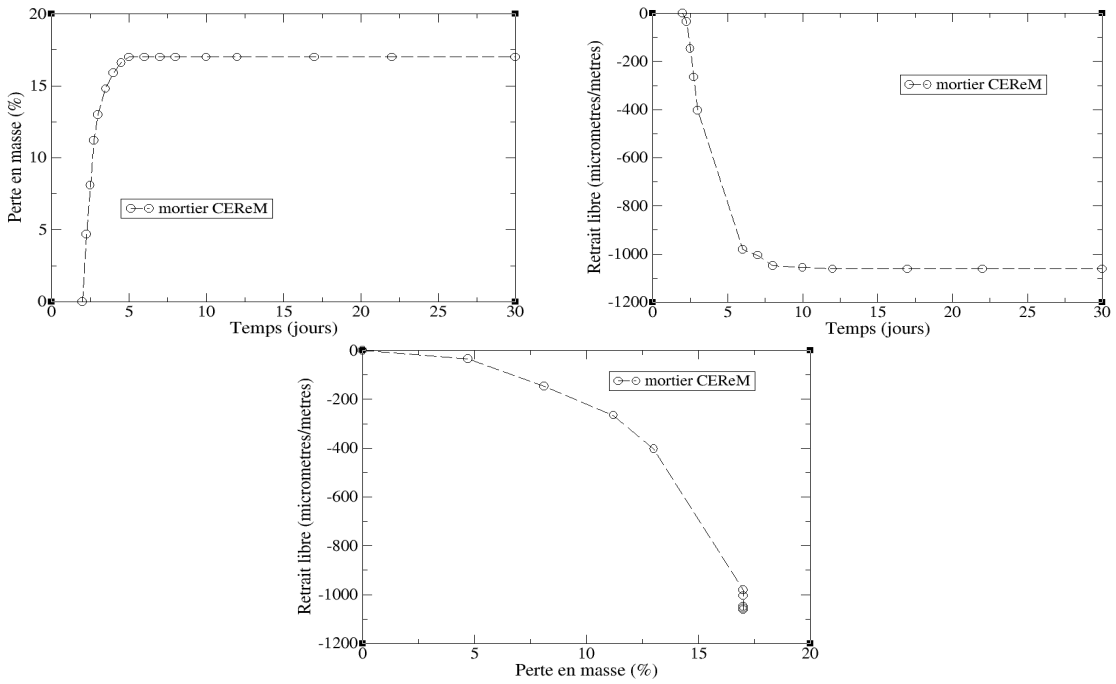


FIG. 3.4: Évolution du retrait libre et de la perte en masse du mortier CEReM

Pour le mortier CEReM, une cinétique de perte en masse très rapide est observée. Après 3 jours de séchage sévère, nous constatons que les échantillons ont perdu 17 % de leur masse, ce qui est relativement important. La forte porosité du matériau est en partie à l'origine de cette forte diffusivité hydrique. Par ailleurs, au moment du décoffrage, le mortier n'est probablement pas totalement hydraté et la porosité est, en conséquence, plus grossière à ce stade. La cinétique de retrait libre de dessiccation est également très rapide, sa valeur atteint rapidement les 800 μm/m, avant de se stabiliser autour de 1000 μm/m après deux semaines. Si l'on reporte ces deux mesures dans le même graphique, l'une en fonction de l'autre, on observe un comportement bi-linéaire classique, correspondant à l'effet de la micro-fissuration de séchage qui accélère la perte en eau de l'éprouvette (Benboudjema 2002 [44]).

Les résultats de l'essai RAJA en condition endogène sont exposés en figure 3.5.

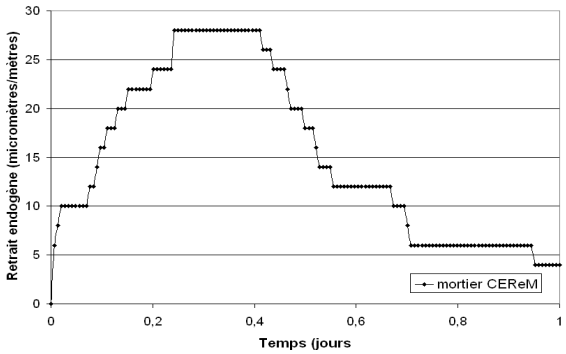


FIG. 3.5: Évolution des déformations endogènes du mortier CEReM mesurées avec l'essai RAJA

Deux phases différentes sont identifiées. La première correspond à un gonflement entre 0 et 0,4 jours. Ce gonflement est souvent observé dans la littérature lors de mesures linéiques de retrait endogène (Mounanga 2003 [23]). Plusieurs explications sont généralement évoquées. La première est plutôt d'origine chimique. C'est la précipitation d'ettringite primaire qui pourrait être à l'origine d'un léger gonflement (Barcelo 2001 [20]). Pour notre mortier, il est peu probable que ça soit le cas puisque le ciment utilisé contient très peu de C_3A (cf. annexe B). Le ressuage est une autre raison parfois invoquée. En effet, l'eau à la surface du mortier peut être réabsorbée progressivement par capillarité au fur et à mesure du durcissement du mortier et ainsi provoquer un gonflement. Cette hypothèse est plus envisageable pour notre essai car le mortier CEReM contient une grande quantité d'eau. Une dilatation purement thermique n'est pas non plus à exclure. Effectivement, rappelons que le ciment utilisé est un CEM I 52,5 R dont la chaleur d'hydratation est asssez importante.

La seconde phase est un retrait qui apparaît après le durcissement du matériau. Ce retrait est probablement d'origine physique et correspond aux déformations d'autodessiccation. Sa valeur est très faible (30 μm/m environ). Le fort rapport E/C ainsi que la présence d'éther de cellulose peut expliquer les faibles déformations de retrait chimique observées. En effet, comme nous l'avons décrit antérieurement, la quantité d'eau initiale est un facteur influent sur les déformations liées à l'hydratation (cf. chapitre 1, paragraphe 4.1.2). De plus, des essais de conductimétrie réalisés pour nous par Pourchez à l'Ecole des Mines de Saint Etienne, ont montré que l'éther de cellulose induisait un retard sur le temps de précipitation de la portlandite et perturbait l'hydratation (voir figure 3.6). La mesure est effectuée sur un petit échantillon de ciment et d'eau dans un rapport liquide/solide de 0,2 auquel l'adjuvant est introduit dans un rapport massique de 2 % par rapport au ciment. Cette technique est un moyen comparatif simple pour étudier l'impact d'adjuvants sur l'hydratation du C_3S. Plus de détails pourront être trouvés dans la référence (Pourchez 2006 [54]).

En résumé, retenons que les déformations endogènes du mortier CEReM sont très négligeables devant celles induites par le séchage.

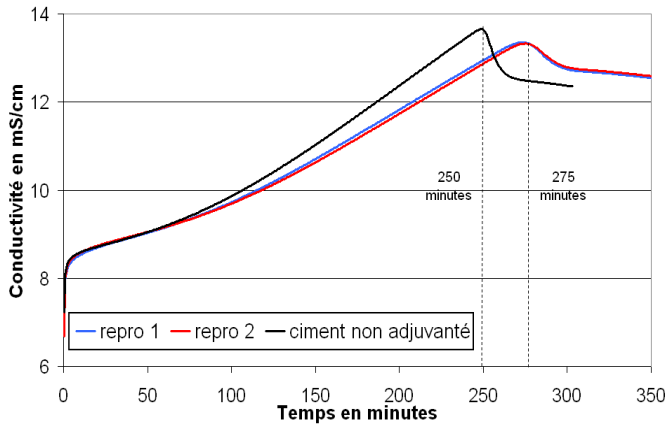


FIG. 3.6: Influence de l'ajout d'éther de cellulose sur le temps de précipitation de la portlandite mesuré par conductivité thermique

2.4 Comportement mécanique

Des essais de caractérisation mécanique sont réalisés sur des éprouvettes 4×4×16 cm, démoulées à 2 jours et conditionnées de la même façon que les anneaux. Ils permettent de déterminer les résistances à la flexion et à la compression du mortier CEReM. Le tableau 3.4 présente les valeurs moyennes de résistances mécaniques maximales obtenues pour ce mortier.

	Résistance compression (MPA)	Résistance flexion (MPa)
à 8 jours	8	3,35
à 28 jours	8,5	3,5

TAB. 3.2: Résistances maximales à la flexion et à la compression obtenues sur éprouvettes 4×4×16 cm pour le mortier CEReM

D'après les résultats, les caractéristiques mécaniques du mortier CEReM semblent assez faibles. La mesure du module d'Young dynamique par technique ultrasonore donne une valeur d'environ 7 GPa. Plusieurs facteurs sont à l'origine de ces performances plutôt médiocres. D'une part la quantité d'eau initialement introduite est très importante, conduisant à une forte porosité capillaire. De plus, un volume conséquent d'air est entraîné lors du malaxage. Enfin, l'emploi de l'éther de cellulose a tendance à stabiliser les bulles d'airs et à empêcher l'évacuation de celles-ci après mise en oeuvre. Ces observations nous poussent à étudier plus en détail la porosité du matériau, en utilisant des techniques plus performantes, afin de confirmer les hypothèses émises jusqu'ici.

2.5 Microstructure

La microstructure du mortier est observée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). L'analyse est réalisée sur une surface de fracture d'un échantillon préalablement hydraté pendant plusieurs semaines, puis sèché sous vide et métallisé au carbone. La technique s'appuie sur la détection, par un capteur, des électrons secondaires éjectés de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons primaires émis par le canon du microscope. Provenant des couches superficielles, la quantité d'électrons secondaires captée est très sensible aux variations de surface de l'objet observé et permettent donc d'obtenir d'excellentes informations sur la topographie de l'échantillon. La figure 3.7 contient des images de la microstructure du mortier CEReM, prises à l'aide de cette technique.

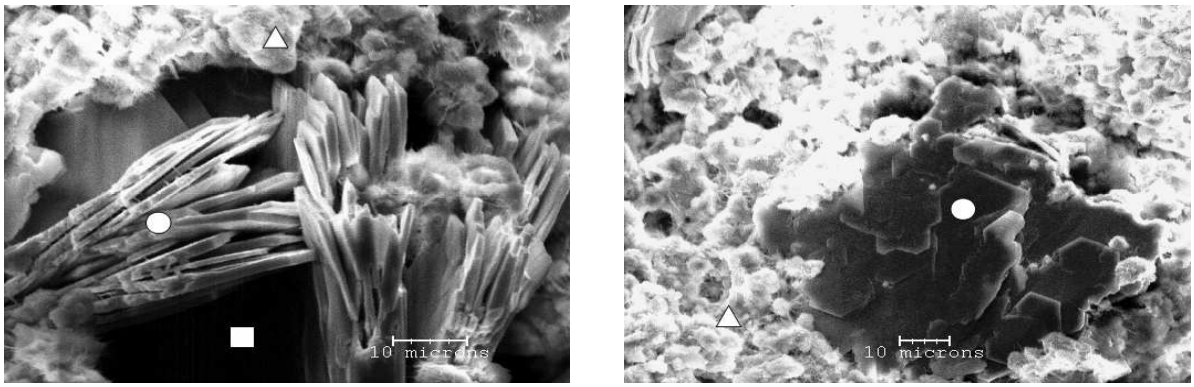


FIG. 3.7: Observation en électrons seccondaires d'un échantillon de mortier CEReM, ○ $Ca(OH)_2$, △ C-S-H, □ porosité capillaire

L'exploration de la microstructure révèle une porosité capillaire relativement importante, à l'intérieur de laquelle se situe très souvent des empilements de cristaux hexagonaux caractéristiques de portlandite (voir figure 3.7). La grande quantité de cristaux de $Ca(OH)_2$ retrouvée peut être expliqué tout d'abord par la qualité du ciment utilisé. En effet, celui-ci contient une grande quantité de C_3S qui, en s'hydratant, va former cet hydrate. Par ailleurs, la présence du filler calcaire dans la composition peut également favoriser cette cristalisation. En effet, de nombreux auteurs tels Lawrence et coll. (Lawrence et coll. 2003 [82]) ont montré une accélération de l'hydratation provoquée par la présence d'ajouts minéraux. L'hypothèse avancée est que la couche d'inner-C-S-H formée autour du grain est moins épaisse en présence de filler et facilite la diffusion des phases anhydres. Autour des amas de portlandite, on remarque clairement sur l'image de droite, la co-matrice formée par le gel de C-S-H et les petits cristaux de calcite du filler. Sharma et coll. (Sharma et coll. 1999 [83]) ont quantifié cette augmentation de présence de portlandite par DRX[1].

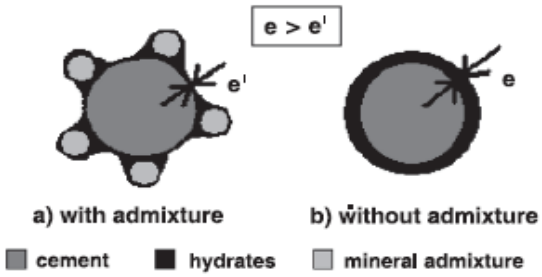


FIG. 3.8: Schéma simplifié illustrant la diminution de l'épaisseur de la couche d'inner-C-S-H en présence d'ajouts minéraux, imaginé par (Lawrence et coll. 2003 [82])

2.6 Distribution de la taille des pores

2.6.1 Description de la méthode de mesure

Afin d'obtenir des données plus quantitatives sur la distribution poreuse du mortier CEReM, un essai de porosimétrie par intrusion de mercure a été mené. Cet outil d'investigation permet de caractériser la structure meso et macroporeuse du mortier. Elle se base sur le caractère non mouillant du mercure auquel on applique une pression de plus en plus élevée afin de le faire pénétrer dans le réseau poreux de plus en plus fin. Le volume de mercure introduit est mesuré à chaque palier de pression et on obtient ainsi la courbe cumulée de volume introduit en fonction de la pression appliquée. Le calcul du rayon du pore introduit se base sur l'équation de Washbrurn :

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg}\cos\theta}{P_{Hg}} \tag{3.1}$$

Avec :
- r_p le rayon de la classe de pore envahie
- σ_{Hg} la tension superficielle du mercure égale à 0,480 $N.m^{-1}$
- θ l'angle de contact entre le mercure et la surface solide égal à 141,3 °

[1]Diffraction des rayons X

- P_{Hg} : la pression appliquée [Pa]

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique qui présente quelques artéfacts. De ce fait, elle est très souvent critiquée dans la littérature (Diamond 2000 [84]). Tout d'abord, la pression élevée, exercée par le mercure, peut endommager les pores et conduire à une erreur d'estimation de leurs dimensions. Ensuite, le modèle utilisé par Washburn pour calculer le rayon d'entrée des pores, repose sur des hypothèses assez fortes. Les pores sont supposés cylindriques et accessibles de la même manière au mercure. Ceci est loin d'être le cas dans les matériaux cimentaires. Enfin, il est important de préciser que l'intrusion de mercure permet d'accéder au rayon d'entrée des pores plutôt qu'au rayon réel (Daian et Laurent [85]). En effet, si un pore de grande dimension n'est accessible au mercure qu'en traversant un plus petit pore, la mesure comptabilisera le volume total d'intrusion des deux pores pour l'incrément de pression correspondant seulement à celui de plus petite taille. Cela conduit inévitablement à une surestimation de la porosité fine devant la porosité grossière. Cet effet appelé « bouteille d'encre » est illustré sur la figure 3.9.

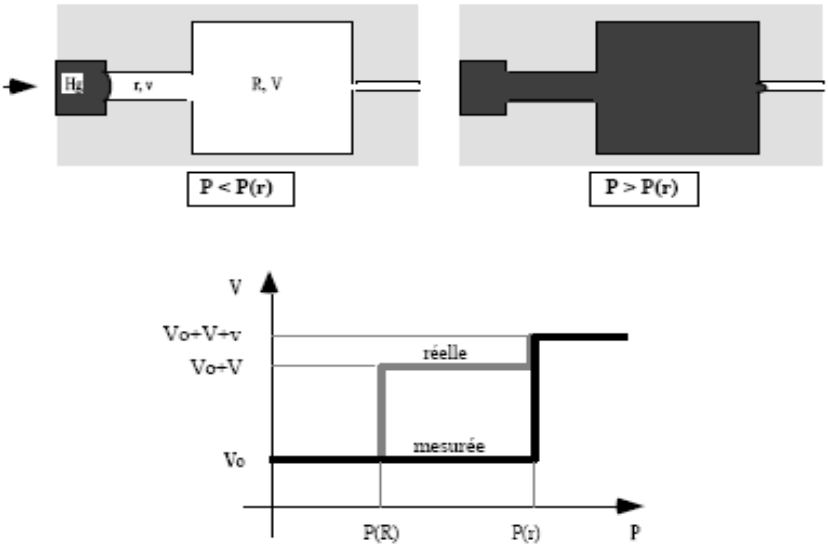


FIG. 3.9: Schématisation de l'effet « bouteille d'encre » dans la mesure par intrusion de mercure, tiré de (Daian et Laurent [85])

Néanmoins, la porosimétrie par intrusion de mercure se révèle être une méthode très utile pour caractériser la distribution de taille des pores des matériaux cimentaires. Elle présente l'avantage d'être assez simple à mettre en place, donne des mesures très reproductibles et peut caractériser une large gamme de pores (de 6 μm/m à 3,8 nm pour les appareils où la pression peut atteindre 200 MPa et jusqu'à 1,5 nm pour ceux où la pression peut atteindre 400 MPa). Par ailleurs, elle reste un très bon moyen de comparaison des différents modes poreux, de détection du raffinement de porosité au cours de l'hydratation et de détermination du rayon seuil au dessus duquel la plus grande part d'intrusion de mercure a lieue (Wild 2001 [86]).

2.6.2 Préparation des échantillons

Avant toute mesure, un séchage de l'échantillon doit être effectué afin que l'ensemble du réseau poreux soit accessible au mercure. Plusieurs techniques sont possibles. Les plus courantes sont le séchage en étuve à 60 ° C puis 105 ° C, le séchage sous vide et la cryosublimation[2]. Au cours des différents essais de caractérisation de la porosité menés tout au long de l'étude, deux ont été préférés.

- Le séchage sous vide : il consiste à placer des échantillons de petites tailles dans un dessiccateur en présence de gel de silice pour une durée d'environ une semaine (durée suffisante pour évaporer entièrement l'eau libre contenue dans un échantillon d'1 à 2 cm^3).
- La cryosublimation : elle consiste simplement à sublimer l'eau contenue dans les pores de l'échantillon, c'est-à-dire à opérer un changement d'état solide-gaz. Pour cela il est nécessaire de soumettre, à un échantillon de quelques cm^3 représentatif du mortier, plusieurs étapes illustrées sur la figure 3.10.

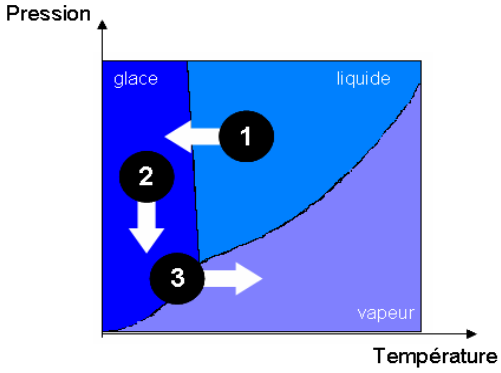


FIG. 3.10: Diagramme d'état de l'eau

1. L'échantillon est plongé pendant quelques minutes dans un récipient calorifugé contenant de l'azote liquide (T = -195,8 ° C) à la pression atmosphérique. L'eau passe de l'état liquide à l'état solide (glace)
2. L'échantillon est placé dans le cryostat sous vide (T = -53 ° C) en présence de gel de silice pendant 3 jours environ
3. L'échantillon se réchauffe. Sous vide, la glace se transforme directement en vapeur (sublimation)

Néanmoins, la technique de cryosublimation semble la mieux adaptée à l'étude des matériaux cimentaires. En effet, elle n'a pratiquement pas d'impact défavorable sur la microstructure (Gallé 2001 [87], Korpa et Trettin 2006 [88]).

2.6.3 Distribution poreuse du mortier CEReM

Les essais ont été réalisés au CERIB[3] avec un porosimètre capable d'appliquer une pression maximale de 200 MPa. Les échantillons sont hydratés pendant deux semaines, puis séchés sous

[2]appelée aussi lyophilisation ou encore Freeze-drying en anglais
[3]Centre d'Etudes et de Recherche de l'Industrie du Béton

vide. Les résultats permettent de tracer le volume envahi par le mercure en fonction du rayon des pores accessibles $V_p = f(r_p)$ (appelé courbe d'intrusion de mercure) ainsi que la distribution des volumes poreux en fonction des dimensions de pores $\Delta V_p/\Delta \lg R_p = f(r_p)$. Ces deux courbes sont représentées en figure 3.11.

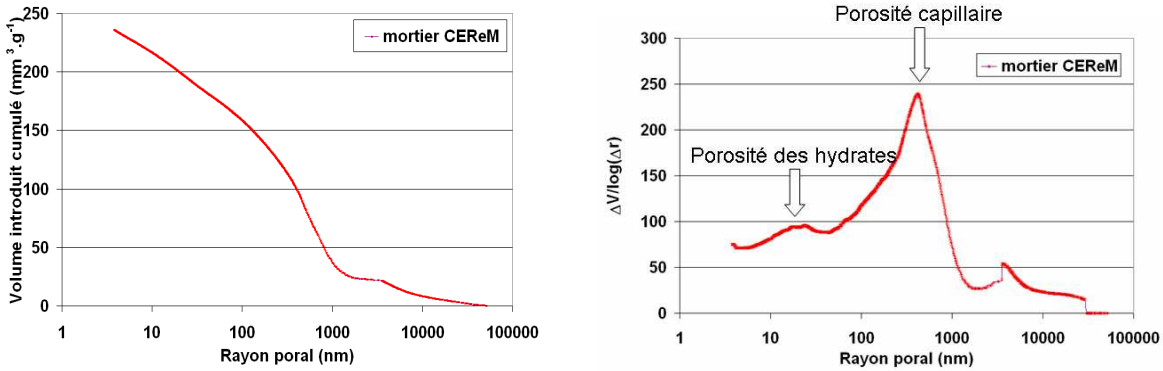


FIG. 3.11: Caractérisation de la distribution poreuse du mortier CEReM par intrusion de mercure

Si l'on observe la courbe de distribution des volumes poreux (à droite sur la figure 3.11), on remarque la présence de deux pics caractéristiques. Le premier, centré vers 20 nm, est de faible intensité. Il correspond à l'espace poral lié à l'achitecture des amas d'hydrates, équivalant au réseau poreux résiduel après formation des outer-C-S-H. Cette porosité est intrinsèque au matériau comme nous l'avons vu précedemment dans la revue bibliographique (cf. chapitre 1, paragraphe 3.2). Le second mode poreux se situe aux alentours des 200 nm, il est attribué à l'espace poral situé initialement entre les grains de ciment hydraté et qui est révélé lors du départ d'eau par dessiccation. Son importance signale une vaste porosité capillaire pour notre mortier. Par ailleurs ce pic est traditionnellement situé aux alentours de 100 nm pour les bétons classiques. Le décalage observé provient sans doute du fort rapport E/C de notre mortier.

De surcroît, il est possible de déduire de la courbe d'intrusion de mercure (à gauche sur la figure 3.11), l'évolution de la valeur de la porosité cumulée envahie par le mercure. Celle-ci est égale à 37,6 % en fin d'essai, ce qui représente une valeur très importante.

En résumé, nous pouvons retenir que le mortier CEReM est un mortier très poreux et dont le principal mode se situe dans la porosité capillaire.

3 Incorporation d'ajouts organiques et minéraux dans le mortier CEReM

L'étude expérimentale menée sur le mortier CEReM nous a permis de nous familiariser avec différentes techniques. A présent, l'objectif de la première étude menée sur ce matériau est de caractériser l'influence d'ajouts organiques et minéraux, sélectionnés par les membres du CEReM, afin de mieux comprendre leurs impacts sur la fissuration au jeune âge, et de tenter de comprendre leurs modes d'action en utilisant les moyens expérimentaux pré-cités.

3.1 Composition

Plusieurs adjuvants utilisés par les industriels formulateurs de mortiers, ont été sélectionnés afin d'étudier leur influence sur la fissuration au jeune âge. Les premiers types d'adjuvants sont d'origine organique. Ce sont des agents « anti-retrait non expansif » de type poly-glycol qui sont introduits sous forme liquide à l'eau de gâchage et qui agissent sur la tension superficielle de l'eau (cf. chapitre 1, paragraphe 7.1). Deux produits utilisant la même molécule mais de marques différentes sont choisis. Les mortiers sont notés par la suite SRA1 et SRA2. L'autre adjuvant organique est un latex EVA (cf. chapitre 1, paragraphe 7.3 pour plus de détails sur ce type de latex) et introduit dans la composition du mortier avec un rapport polymère/ciment (P/C) égal à 5 %, la composition est dénommée EVA. Enfin, le dernier type d'adjuvant testé est d'origine minéral, il s'agit de chaux aérienne ajoutée dans la composition notée CH dans un rapport massique de 8 % par rapport au ciment. La figure 3.12 récapitule les différentes formulations testées.

	CEM I 52,5 R HTS	DU 0,1/0,35 mm (quartz)	BL 200 (D50% = 6,5 µm)	MHPC (0/0,26 mm)	Agent anti-retrait Eclipse™	Agent anti-retrait Sika Control™	Latex EVA	Chaux aérienne	Air entraîné (%)	Masse volumique (kg/m³)
CEReM	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t	2,7 kg/t					7,6	1790
SRA1	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t	2,7 kg/t	6 kg/t				6,4	1800
SRA2	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t	2,7 kg/t		6 kg/t			5,8	1850
EVA	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t	2,7 kg/t			15 kg/t		7,4	1770
CH	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t	2,7 kg/t				24 kg/t	5,4	1850

FIG. 3.12: Tableau récapitulatif des différentes formulations testées et de leurs caractéristiques à l'état frais

D'une manière générale, nous ne remarquons pas de modification significative des propriétés du mortier CEReM modifiés avec les différents adjuvants si ce n'est une très légère baisse de l'air entraîné mesuré sur les mortiers SRA2 et CH.

3.2 Influence sur la fissuration

Plusieurs essais à l'anneau sont réalisés afin d'étudier l'impact des différents adjuvants sur la fissuration du mortier CEReM. Dans un souci de clarté, les résultats ne présentent, sur la figure 3.13, qu'un essai représentatif pour chaque formulation. Toutes les courbes sont normalisées afin de ne pas prendre en compte la chute de déformations dûe au démoulage du mortier. Par conséquent, le zéro est réalisé quelques instants après le démoulage des anneaux, au moment où les déformations de l'anneau en laiton passent en compression.

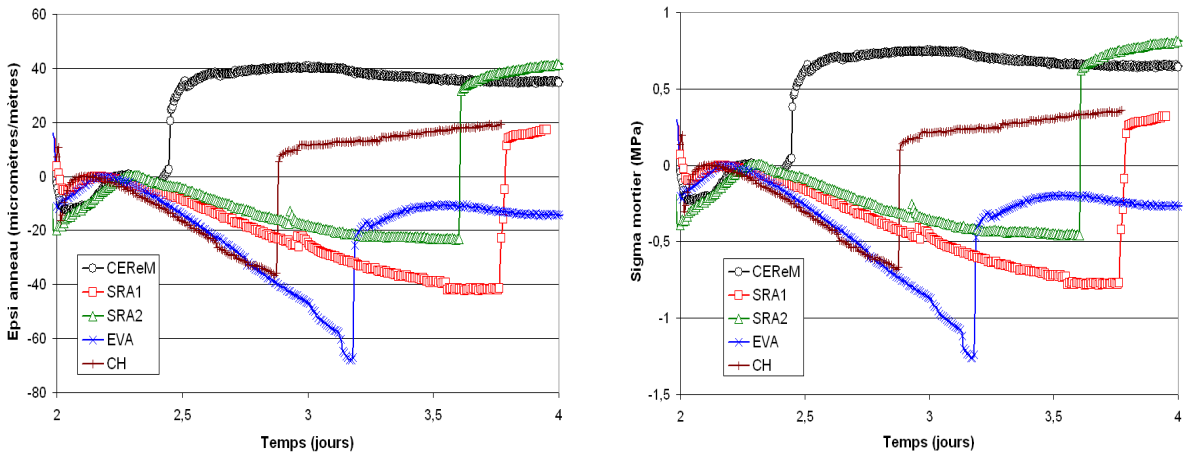


FIG. 3.13: Évolution des déformations de l'anneau (à gauche) et de la contrainte résiduelle induite (à droite) du mortier CEReM et des mortiers CEReM adjuvantés

Comme on pouvait s'y attendre, les deux agents anti-retrait semblent avoir une influence quasi-similaire sur le comportement à la fissuration, les deux marques utilisant le même type de molécule. Celle-ci agit sur les tensions superficielles et diminue significativement le retrait. Malgré une fissuration survenant relativement tôt (après environ 40 h de dessiccation), on constate que ce sont les adjuvants qui permettent de retarder la fissuration le plus efficacement. Le retard mesuré est d'environ 400 % pour le SRA1 et de 365 % pour le SRA2, ce qui est considérable par rapport aux résultats trouvés sur des mortiers plus résistants dans la littérature (cf. chapitre 1, paragraphe 7.1).

En ce qui concerne les deux autres mortiers (CH et EVA), leur cinétique de retrait paraît comparable. Cela laisse à penser que bien qu'ils parviennent à retarder la fissuration, ces deux adjuvants ne modifient pas outre mesure le retrait libre du mortier. Notons que les déformations enregistrées sur l'anneau de mortier EVA avant fissuration sont deux fois plus importantes que sur les autres mortiers. Dans ce cas, soit la résistance à la traction du mortier a sensiblement augmenté, soit c'est la viscoélasticité du matériau qui a été améliorée par l'ajout du polymère. Afin de confirmer ou d'infirmer cette série d'hypothèses, intéressons nous aux autres propriétés du mortier pouvant mieux expliquer l'action des différents adjuvants.

3.3 Influence sur les autres propriétés

3.3.1 Perte en masse et retrait libre

Les cinétiques de perte en masse et de retrait libre de tous les mortiers sont mesurées sur des éprouvettes linéiques de dimensions 2×4×16 cm. Les résultats sont exposés en figure 3.14.

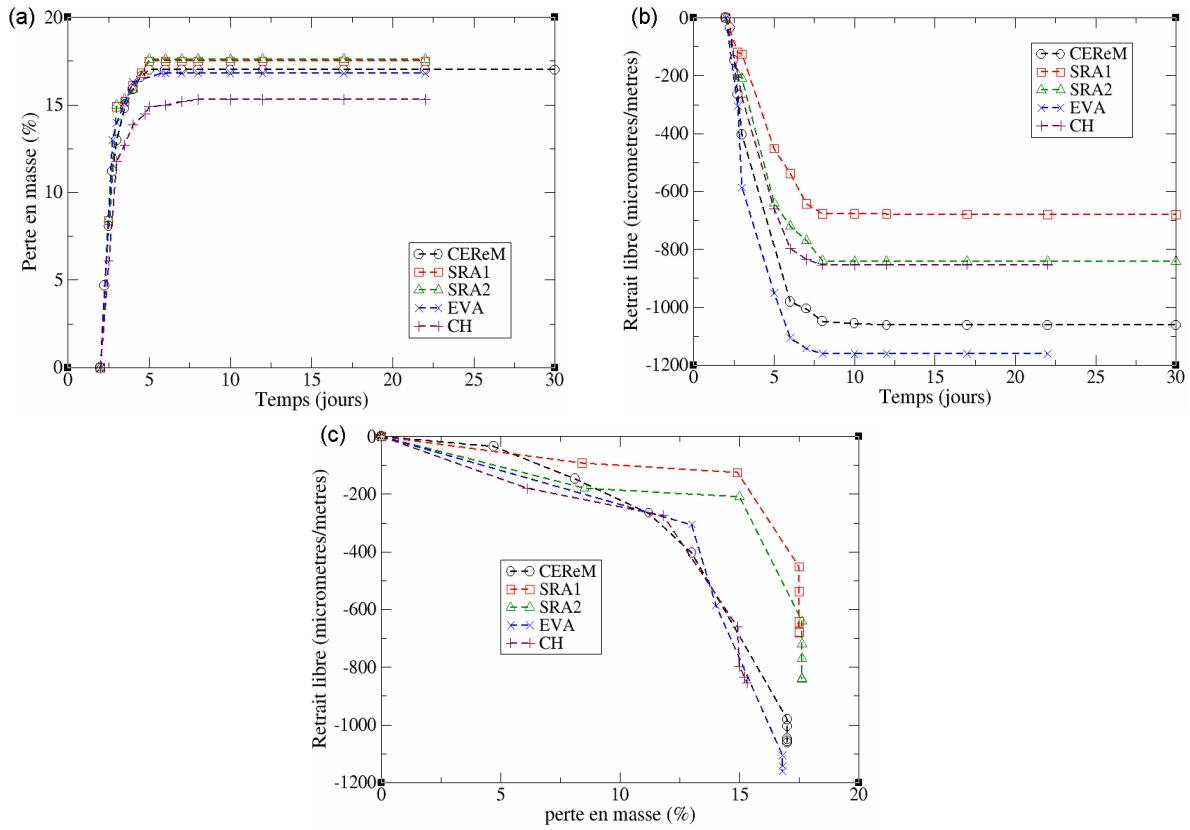


FIG. 3.14: Évolution de la perte en masse (a) et du retrait libre (b), (c) du mortier CEReM et des mortiers CEReM adjuvantés

En premier lieu, nous constatons que seul le mortier CH possède une cinétique de perte en masse différente des autres mortiers (a). Celle-ci est légèrement moins rapide et se stabilise à une valeur finale moins importante que celle du mortier CEReM. Ceci nous enseigne que davantage d'eau a été consommée pour l'hydratation. Ce résultat peut également dénoter d'un bon comportement de rétention d'eau apporté par l'ajout de chaux (cf. chapitre 1, paragraphe 7.4). On peut également penser que le relargage d'eau dans la porosité, provoqué par la réaction de carbonatation de la chaux, est une réserve d'hydratation supplémentaire du mortier adjuvanté par rapport au mortier CEReM. On observe également une très légère accélération du séchage pour les mortiers SRA1 et SRA2. Ce résultat était également attendu, puisque les agents anti-retrait, en limitant la formation des ménisques dans la porosité, ont tendance à augmenter la diffusivité de l'eau sous forme vapeur et donc, à accélérer le processus de dessiccation.

Dans un second temps, intéressons nous aux résultats de retrait libre (b). Les déformations mesurées sur le mortier SRA1 sont, globalement, largement réduites par rapport au mortier de référence. Elles le sont également dans une moindre mesure pour les mortiers SRA2 et CH. Le mortier EVA, quant à lui, subit des déformations légèrement plus importantes que le mortier CEReM.

L'analyse de la courbe de perte en masse en fonction du retrait libre (c) permet de regrouper les mortiers en deux catégories. En effet, on constate que les mortiers CEReM, CH et EVA ont des comportements hygroscopiques quasi-similaires tandis ques les deux mortiers adjuvantés d'agents anti-retraits se distinguent par une cinétique de séchage beaucoup plus marquée, couplée avec une diminution des déformations de retrait.

3.3.2 Distribution poreuse

La porosité des différents mortiers est déterminée par porosimétrie mercure de la même manière que le mortier CEReM (cf. paragraphe 2.6.3). La superposition des distributions de la taille des pores et des courbes cumulées de porosité des cinq mortiers étudiés peut être observée en figure 3.15.

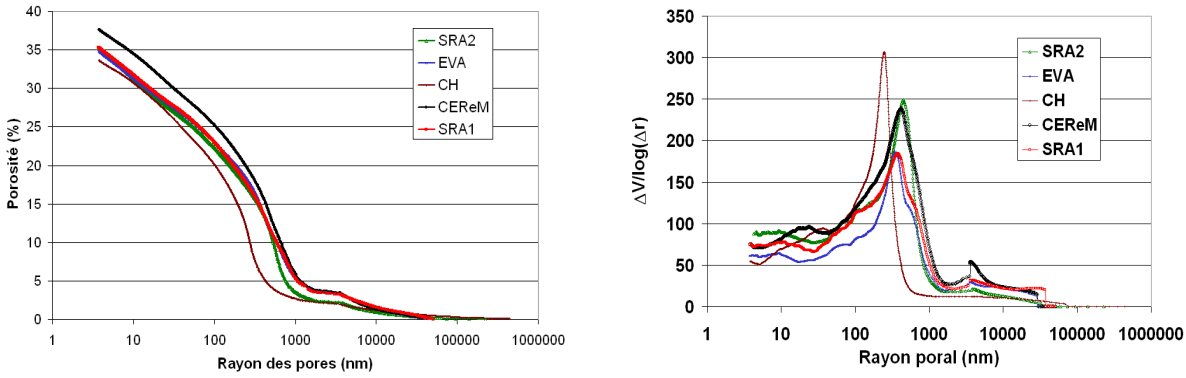


FIG. 3.15: Caractérisation de la distribution poreuse par intrusion de mercure du mortier CEReM et des mortiers CEReM adjuvantés

D'après la courbe de distribution de taille des pores de la figure 3.15, les cinq mortiers possédent des porosités comparables. Comme nous l'avons vu précedemment dans l'analyse du mortier CEReM (cf. paragraphe 2.6.3), on distingue un pic principal caratéristique de la porosité capillaire. La distribution porosimétrique relative à l'échantillon de mortier CH est légèrement décalée vers les plus petits pores. Ce résultat confirme les observations faites sur les résultats de perte en masse et indique une hydratation plus avancée pour ce mortier.

Le tableau 3.3 donne les valeurs du rayon moyen des pores accessibles au mercure et celles des porosités totales déterminées par cette méthode.

Echantillon	rayon moyen des pores (nm)	Porosité totale (%)
CEReM	704,3	37,6
SRA1	701,7	35,3
SRA2	532,3	35,2
EVA	679,0	34,8
CH	223,2	33,6

TAB. 3.3: Résultats d'essais de porosimétrie par intrusion de mercure

D'après le tableau, les porosités totales des échantillons sont globalement du même ordre de grandeur. Cependant, le rayon moyen des pores varie. On peut en conclure que c'est la répartition des pores qui est légèrement différente entre les échantillons. La modification la plus évidente est obtenue pour le mortier CH, pour lequel le rayon moyen mesuré est beaucoup plus petit. Ce raffinement de la porosité est bien marqué si l'on trace la superposition des répartitions des gammes de taille des pores des cinq mortiers (cf. figure 3.16). On remarque bien le décalage de la porosité vers les pores capillaires situés entre 50 et 500 nm.

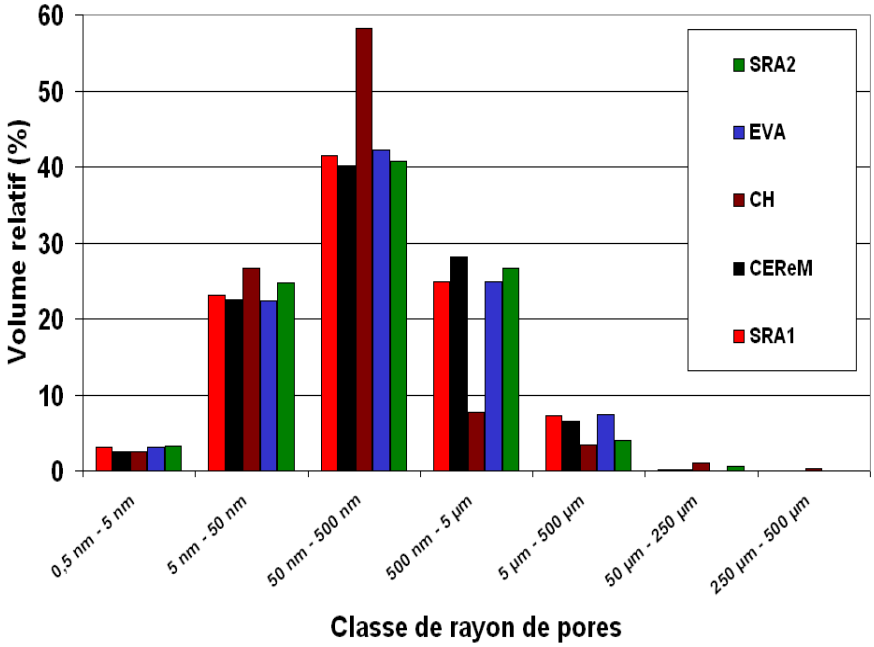


FIG. 3.16: Superposition des répartitions des gammes de taille des pores des mortiers CEReM adjuvantés

L'effet des autres adjuvants ne semble pas affecter significativement la distribution poreuse du mortier CEReM.

3.3.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des différents mortiers (résistance à la compression et à la flexion, module d'Young dynamique) sont déterminées et regroupées dans le tableau 3.4.

Echantillon	Flexion 28j (MPa)	Compression 28j (MPa)	Module d'Young 28j (GPa)
CEReM	3,5	8,5	6,5
SRA1	3,5	8,7	6,8
SRA2	3,3	8,3	7,0
EVA	3,5	8	6,7
CH	4,1	11	9,3

TAB. 3.4: Caractéristiques mécaniques des différents mortiers CEReM adjuvantés

Dans l'ensemble, seul le mortier CH se distingue des autres mortiers par ses propriétés de résistance à la compression et à la flexion supérieures et une rigidité plus importante. Ces résultats sont en accord avec le fait que la réaction d'hydratation est accélérée en présence de chaux. Par ailleurs, la prise de la chaux aérienne par carbonatation formant des cristaux de calcite qui comblent la porosité, est aussi une cause connue de l'augmentation significative de résistance et de rigidité du mortier.

3.4 Interprétation des phénomènes

Afin de mieux comprendre le comportement à la fissuration des différents mortiers et d'analyser le rôle des différents adjuvants dans l'amélioration de leurs propriétés, nous avons choisi de caractériser les matériaux selon trois grandes familles de caractéristiques :

- Tout d'abord, le comportement hydrique regroupant les essais de perte en masse et de retrait libre
- Ensuite, le comportement mécanique comprenant les essais de compression, flexion et module d'Young dynamique
- Enfin, la distribution poreuse par injection de mercure

En effet, il n'est pas aisé d'analyser les résultats obtenus avec l'essai de fissuration sans tenir compte des modifications induites par les adjuvants sur les propriétés citées. En conséquence, nous considérons que l'adjuvant est potentiellement capable d'agir sur trois leviers afin d'améliorer le comportement à la fissuration du matériau. Le premier levier modifie la comportement physique du mortier, c'est-à-dire principalement le retrait de dessiccation dans notre cas. Le second, influe sur les résistances mécaniques du mortier (la résistance à la traction notamment) et la rigidité globale du matériau. Le dernier augmente les déformations viscoélastiques du mortier permettant un relâchement des contraintes induites par le retrait gêné. Dans l'essai à l'anneau, c'est le fluage en traction qui permet une diminution des contraintes.

Afin d'expliquer les résultats observés, situons nous plutôt à une échelle locale du mortier. Nous nous basons tout d'abord sur la théorie des dépressions capillaires pour expliquer les forces responsables du retrait de dessiccation des matériaux cimentaires. Celle-ci, en prenant en compte la couche d'eau adsorbée à la surface des hydrates, est capable de rendre compte des déformations mesurées dans la plage d'humidité relative investie (100 % à 50 %) lors de nos essais (cf. chapitre 1 paragraphe 5.2). Ensuite, nous considérons que ces déformations sont équilibrées par le squelette solide comprenant les granulats et la pâte de ciment. Ceux-ci peuvent être représentés par un schéma rhéologique simple. Dans cette représentation, les granulats et le ciment anhydre, qui correspondent aux éléments connus pour ne pas causer de déformations de fluage, sont modélisés par un ressort. Cette partie du modèle n'est pas influencée par l'incorporation d'adjuvants. La seconde partie du squelette rigide comprend les hydrates de manière globale qui subissent à la fois des déformations élastiques et viscoélastiques. C'est sur cet élément du modèle que les leviers de formulation vont exercer leur influence. La figure 3.17 illustre cette approche.

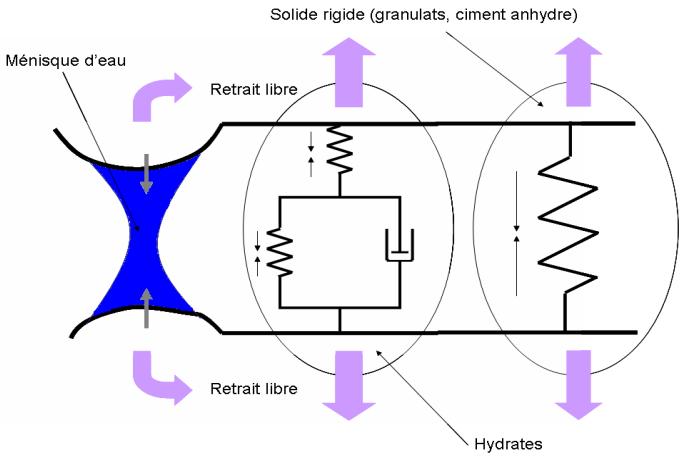


FIG. 3.17: Représentation à l'échelle mesoscopique, des mécanismes de déformation du squelette rigide induits par les dépressions capillaires

Détaillons maintenant, pour chaque adjuvant, les effets sur les différentes propriétés analysées expérimentalement.

- Les agents anti-retrait (mortiers SRA1 et SRA2) : nous avons constaté une influence très faible de ces ajouts sur la porosité ainsi que sur les propriétés mécaniques du mortier. Nous pouvons en déduire que ces adjuvants ne modifient quasiment pas les propriétés d'élasticité et de viscoélasticité de la matrice solide. Par contre, nous avons observé une baisse significative du retrait libre. Ceci s'explique par la baisse de la tension superficielle de l'eau et par la formation limitée de ménisques dans la porosité. Cet adjuvant agit donc sur un seul levier, celui des dépressions capillaires en parvenant à les réduire significativement. Parmis les produits testés, les agents anti-retrait semblent les plus efficaces pour repousser la fissuration précoce du mortier CEReM.
- Le latex EVA (mortier EVA) : l'analyse du comportement de ce mortier est moins aisé. Nous avons mesuré peu d'influence du polymère sur les propriétés mécaniques et sur la rigidité du matériau. A contrario, nous avons observé une légère augmentation du retrait libre malgré une porosité comparable à celle du mortier CEReM. Ceci confirme les résultats obtenus avec l'essai à l'anneau pour lequel les déformations ont été plus importantes. En conséquence, l'amélioration du comportement à la fissuration ne peut s'expliquer qu'en prenant en compte les déformations non linéaires du mortier. L'EVA devrait augmenter les propriétés viscoélastiques de la pâte et permettre une meilleure relaxation des contraintes. Ce résultat peut, dans un premier temps, être interprété comme contraire à celui d'Ohama sur la diminution du coefficient de fluage détaillé dans la partie bibliographique (cf. chapitre 1, paragraphe 7.3.4). Néanmoins, notons que les résultats d'Ohama sont obtenus pour des ratios P/C plus importants. Pour cette quantité de polymère introduit, un comblement de la porosité est constaté, diminuant considérablement la perméabilité du mortier. Dès lors, les mouvements d'eau dans la porosité, qui sont la principale cause invoquée pour expliquer le fluage des matériaux cimentaires, sont partiellement gênés, ce qui peut expliquer la baisse du coefficient de fluage. Dans notre cas, à même porosité, l'amélioration des propriétés viscoélastiques est la seule raison possible pour expliquer le retard à l'hydratation mesuré.
- La chaux (mortier CH) : L'interprétation des résultats obtenus avec ce mortier est la plus complexe. Une augmentation de toutes les propriétés mécaniques est constatée. Ceci

peut être expliqué par une meilleure hydratation du mortier, ainsi que par la présence suplémentaire de calcite formée par carbonatation de la chaux. Conformément à cela, une légère diminution, ainsi qu'un raffinement de la porosité capillaire a été mesuré. En revanche, les déformations de retrait libre du mortier semblent réduites. Cette fois-ci l'ajout influe sur plusieurs leviers à la fois et les phénomènes agissent de manière antagoniste. En effet, la diminution de la porosité devrait augmenter les dépressions capillaires et donc les déformations de retrait. Mais la rigidité est également plus importante et celle-ci s'oppose à ces déformations induisant des contraintes dans le matériau. En résumé, du point de vue de la fissuration, on peut penser que les deux phénomènes opposés s'annulent. C'est probablement la légère augmentation de la résistance à la traction qui permet le léger retard à la fissuration observé sur l'essai à l'anneau.

4 Conclusions

Ce troisième chapitre était consacré à l'étude de l'effet de différents paramètres de formulation sur la fissuration au jeune âge du mortier préconisé par le CEReM. Celle-ci s'est principalement axée sur les essais réalisés à l'aide du dispositif de retrait empêché à l'anneau adapté aux couches minces. Ceci nous a permis de constater des retards à la fissuration pour chaque formulation. Puis, une étude expérimentale plus poussée, sur trois leviers clés influençant le développement des contraintes dans le matériau : les caractéristiques mécaniques, la porosité, et les propriétés physiques et hydriques, a permis de mieux comprendre l'action de chaque adjuvant sur le comportement macroscopique observé. D'un point de vue plus général, la fissuration du mortier CEReM est apparu très tôt. Ceci nous a quelque peu gêné pour l'interprétation et nous a empêché de poursuivre des études plus poussées sur ce matériau. Par conséquent, les travaux suivants ont été menées en modifiant quelque peu la composition du mortier.

Chapitre 4

Influence de la carbonatation sur la fissuration

Dans ce quatrième chapitre, c'est la carbonatation qui est analysée à travers la conception d'un banc expérimental comprenant des essais de retrait empêché à l'anneau, des essais de retrait libre et de perte en masse et des essais de fluage en compression. Comme ce processus est naturellement lent, les expériences sont réalisées sous une atmosphère riche en dioxyde de carbone, afin d'accélérer les phénomènes.

Sommaire

1 Introduction 86

2 Matériaux et outils d'investigation 86

2.1 Formulation du mortier CEReM3 86

2.2 Conditionnement des échantillons 88

2.3 Chronologie et déroulement des essais 90

3 Campagne expérimentale 91

3.1 Evolution du front de carbonatation 91

3.2 Suivi de la carbonatation par ATG 92

3.3 Observation de la microstructure après carbonatation 93

3.4 Retrait empêché à l'anneau 94

3.5 Suivi du retrait libre et de la perte en masse 95

3.6 Fluage en compression 96

3.7 Discussion autour des résultats 98

4 Conclusions 99

1 Introduction

Cette étude a été réalisée dans le cadre du stage de master recherche de T. Mauroux, dont le rapport est disponible à cette référence (Mauroux 2007 [31]).

Le processus appelé carbonatation est une réaction naturelle qui se produit entre les principaux hydrates de la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère (cf. chapitre 1 paragraphe 5.3). Dans des conditions normales, la concentration en CO_2 dans l'air ambiant est d'environ 0,01 %. La carbonatation est donc un processus extrêmement lent, gouverné à la fois par la source de CO_2 disponible pour réagir, et par sa diffusion très lente au travers du matériau. Cette réaction a surtout été étudiée dans le cadre de problématiques touchant à la corrosion des armatures en acier dans le béton armé. En effet, la conséquence directe de la consommation de la portlandite par la réaction de carbonatation, est une baisse du pH de la solution intersticielle, qui détruit la couche de passivation des aciers et provoque leur corrosion.

Toutefois ce phénomène engendre d'autres modifications chimiques, physiques et mécaniques qui sont moins souvent abordées. Ainsi la carbonatation provoque un retrait du matériau qui pourrait, selon Houst (Houst 1992 [35]), induire une macro-fissuration à long terme de la structure. Les expériences sur le sujet ont consisté, dans l'ensemble, à effectuer des mesures de retrait libre. Or, seuls les essais de retrait empêché sont capables de rendre compte des contraintes que subit une couche de mortier mise en oeuvre sur un support rigide.

Afin de comprendre comment agit ce phénomène sur le comportement mécanique d'une couche mince, nous avons décidé de réaliser des essais à l'anneau dans des conditions de carbonatation accélérée. Nous avons également mené en parallèle des essais de fluage en compression, et des essais de caractérisation classiques afin de pouvoir mieux intérpréter les résultats obtenus.

2 Matériaux et outils d'investigation

2.1 Formulation du mortier CEReM3

La première difficulté de l'étude réside dans l'impossibilité de réutiliser l'un des mortiers CEReM pour le tester dans des conditions de carbonatation accélérée. Ceci est vrai pour deux raisons principales. La première est que le mortier CEReM, comme le mortier CEReM2 (utilisé au chapitre 5), contient une quantité initiale de calcite apportée par le filler calcaire. Ceci rend difficile la quantification de la calcite, formée seulement par carbonatation de la portlandite, par analyse thermo-gravimétrique (ATG) ou par observation au microscope électronique à balayage. La seconde est que l'étude du retrait de carbonatation doit être totalement découplée de la dessiccation initiale du matériau. A ce sujet, certains auteurs pensent que ces deux retraits sont intimemement liés et indissociables. Baron et Sauterey (Baron et Sauterey [89]) pensent que le retrait de carbonatation est même proportionnel au retrait de dessiccation. Pour dissocier les deux, il est nécessaire de sècher notre mortier jusqu'à stabilisation du retrait de dessiccation. Il faut donc impérativement un mortier capable de résister aux contraintes engendrées par la dessiccation jusqu'à stabilisation de celles-ci afin de pouvoir mesurer les contraintes engendrées par la carbonatation. Ce postulat de départ écarte d'ores et déjà le mortier CEReM pour cette étude.

Nous avons fait le choix de nous baser sur la composition CEReM2 et de lui appporter quelques modifications. En premier lieu, le filler calcaire est remplacé par du filler siliceux.

Comme nous ne disposions pas de filler siliceux de même granulométrie que le filler calcaire, un mélange de deux fillers à base de quartz broyé à été réalisé afin d'obtenir un D50[1] équivalent à celui du filler calcaire. La figure 4.1 contient les courbes granulométriques du filler calcaire et du mélange des deux fillers siliceux.

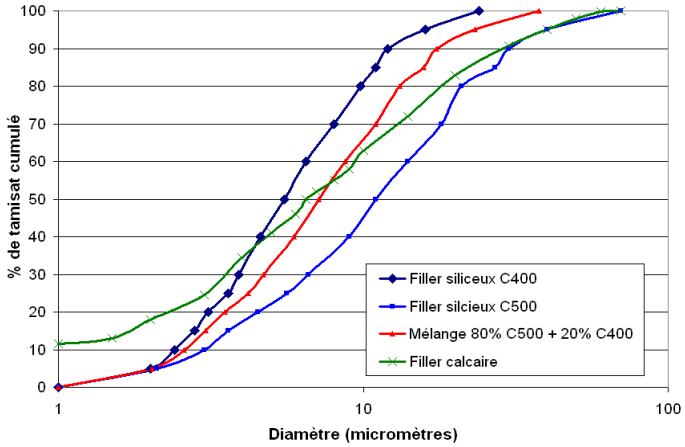


FIG. 4.1: Courbes granulométriques du filler calcaire et du filler siliceux utilisées pour formuler le mortier CEReM

Afin de garantir un bon comportement à la fissuration au jeune âge et d'assez faibles déformations de retrait, la quantité de ciment a encore été réduite par rapport au mortier CEReM2. De plus, un agent anti-retrait parmi ceux utilisés dans la campagne expérimentale sur l'influence des adjuvants (cf. chapitre 3), a été introduit dans la formulation. Le nouveau mortier est appelé CEReM3. La figure 4.2 contient le tableau comparatif des compositions des 3 mortiers CEReM et de leurs propriétés à l'état frais.

	CEM I 52,5 R HTS	DU 0,1/0,35 mm (quartz)	BL 200 (D50% = 6,5 µm)	Mélange fillers siliceux	MHPC (0/0,26 mm)	Superplastifiant (polycarboxylate)	Agent anti-retrait SRA1	Rapport E/C	Air entraîné (%)	Masse volumique (kg/m³)	Diamètre d'étalement au cône d'Haegeman
CEReM	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t		2,7 kg/t			1	7,6	1790	25 cm
CEReM2	200 kg/t	650 kg/t	150 kg/t		1 kg/t	4 kg/t		0,8	14	1870	21 cm
CEReM3	150 kg/t	650 kg/t		200 kg/t	1 kg/t	3 kg/t	3 kg/t	1	15	1780	-

FIG. 4.2: Tableau comparatif des formulations CEReM, CEReM2 et CEReM3

[1]D50 correspond au diamètre des particules pour 50 % de tamisat et de refus sur la courbe granulométrique

2.2 Conditionnement des échantillons

2.2.1 Prétraitement

L'objectif principal de cette étude est de caractériser le retrait de carbonatation sur une couche mince de mortier en conditions de blocage mécanique grâce à l'essai à l'anneau. Il apparait essentiel de prendre en compte l'histoire du mortier avant carbonatation si l'on veut pouvoir intérpréter correctement les phénomènes. Par conséquent, afin d'éviter toute interaction entre la carbonatation et l'hydratation, tous les échantillons doivent subir un traitement particulier. La première idée consiste à laisser le mortier s'hydrater pendant une période suffisante (1 semaine environ) puis à le démouler afin de le sécher à humidité relative constante pendant la période nécessaire à la stabilisation du retrait libre de dessiccation. Cela permet d'une part, d'enregistrer uniquement les effets induits par le processus de carbonatation lorsque le mortier est placé sous atmosphère riche en CO_2. D'autre part, cela permet de s'affranchir de toute réhydratation possible du mortier causée par le relargage d'eau lors de la réaction de carbonatation. Toute la difficulté de ce prétraitement réside dans la capacité du mortier à résister aux contraintes induites par la dessiccation. Le mortier ne doit pas fissurer durant la première phase de l'essai, afin de pouvoir obtenir des informations quantitatives sur les contraintes induites lors de la deuxième phase, par le retrait gêné de carbonatation.

Pour cela, un premier test à l'anneau a été réalisé sur le mortier CEReM3 en le démoulant au bout de 7 jours et en le plaçant dans des conditions de séchage à 25 ° C et 75 % d'HR. Avant démoulage, le mortier était protégé du séchage par du film de polyane. Les résultats de cet essai à l'anneau sont présentés en figure 4.3.

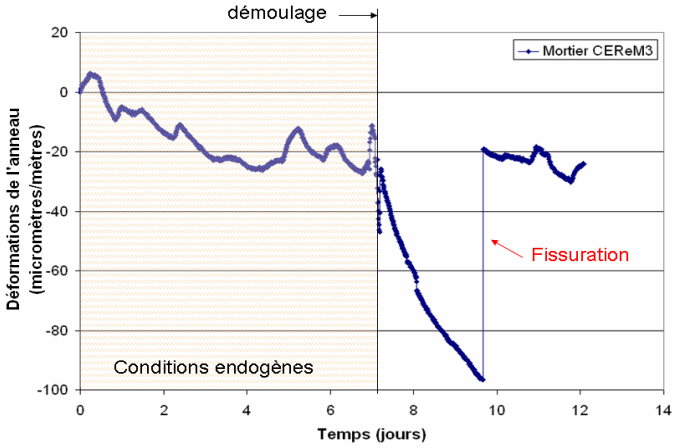


FIG. 4.3: Évolution des déformations de l'anneau de mortier CEReM3 démoulé à 7 jours

Comme on peut l'observer dans la courbe présentant les déformations de l'anneau en laiton, une macro-fissure apparaît après environ 3 jours de séchage. A l'instar de l'étude réalisée sur l'influence du démoulage (cf. chapitre 4), il est fort probable que le fait que l'hydratation n'ait pas été perturbée, a permis à la microstructure de suffisamment se densifier et de raisonablement raffiner la porosité. Les tensions capillaires étant plus importantes dans ce cas de figure, elles conduisent à un retrait de dessiccation important et nuisible en terme de fissuration pour notre essai. Dès lors, deux solutions sont envisageables. L'une, consiste à travailler sur la formulation du mortier afin d'obtenir un matériau robuste et ne fissurant pas pendant la phase de séchage. Celle-ci est assez hasardeuse et nécessite un grand nombre d'essais. L'autre, plus commode,

propose de perturber l'hydratation en séchant le matériau à une échéance plus courte (1 jour). Nous avons choisi ce moyen pour des raisons évidentes de temps. Conséquemment, soyons conscient que la réhydratation du matériau peut jouer un rôle sur les résultats que l'on analysera par la suite.

La durée de cette première phase est fixée à 30 jours environ. Elle permet de garantir une stabilisation du retrait de dessiccation et des transferts hydriques.

Les conditions d'humidité relative extérieure sont fixées à 75 %. Pour cela, nous disposons d'une enceinte hermétique dans laquelle tous les essais sont réalisés. Cette enceinte permet d'effectuer les différentes étapes du conditionnement, c'est-à-dire à la fois le prétraitement que l'on vient d'expliquer et les phases suivantes de carbonatation. Pour obtenir une humidité relative constante à l'intérieur de celle-ci, du chlorure de sodium (NaCl) est utilisé comme régulateur grâce à ses propriétés de déliquescence. La température, quant à elle, n'est pas contrôlée. Cependant, une mesure est réalisée avec un thermocouple afin de témoigner de sa faible variation (entre 25 et 27 ° C). Pour empêcher toute carbonatation durant la phase de dessiccation des éprouvettes, de la chaux sodée est placée dans l'enceinte afin de capturer le dioxyde de carbone. La figure 4.4 illustre les conditions établies dans l'enceinte pendant la phase de prétraitement.

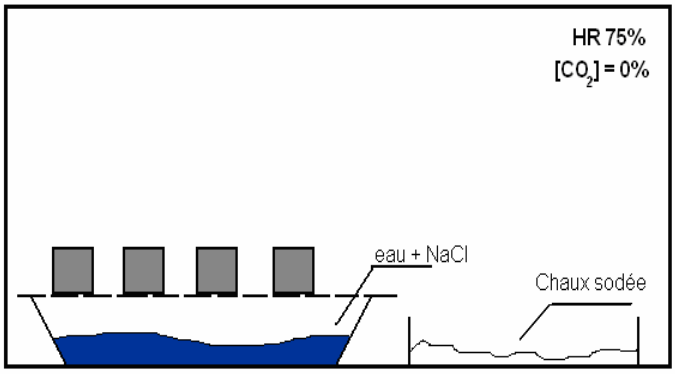


FIG. 4.4: Schéma des conditions de température et d'humidité relative dans l'enceinte lors du prétraitement

2.2.2 Première phase de carbonatation

Une fois le prétraitement de tous les échantillons effectué, la deuxième phase de conditionnement consiste à se placer dans des conditions de carbonatation accélérée. En effet, ce processus naturel est normalement extrêmement lent. La plupart des études réalisées proposent de reproduire le phénomène artificielement en augmentant la concentration en CO_2 de l'atmosphère (Thiery 2005 [90]). Les conditions de température et d'humidité relative sont les mêmes que lors du conditionnement afin de ne pas provoquer une dessiccation supplémentaire des échantillons. On peut penser que le choix des conditions hygrométriques ne permettent pas à la cinétique du processus d'être optimale. En effet, on se souvient (cf. chapitre 1, paragraphe 5.3) que le taux de carbonatation est optimal pour des humidités relatives comprises entre 50 et 65 %. Ceci est dû aux propriétés de diffusion du CO_2. D'une part, le dioxyde de carbone diffuse environ mille fois plus rapidement sous forme gazeuse que sous forme liquide. La saturation totale de la porosité ralentit donc la diffusion des espèces réactantes. D'autre part, l'eau doit tout de même être présente dans les pores pour dissoudre les espèces chimiques et permettre aux réactions de se produire. Cependant, l'utilisation d'un sel de nitrate d'amonium (NH_4NO_3), qui peut réguler l'humidité à 65 % mais qui se révèle être extrêment corrosif, est

rendu impossible par la nécessité d'introduire des pièces métalliques dans l'enceinte de carbonatation. Par conséquent, un compromis s'est imposé et l'humidité relative a été fixée à 75 % avec l'utilisation de NaCl.

Le taux de CO_2 de l'enceinte durant la première phase de carbonatation est fixé à 3%. C'est une concentration suffisante pour accélérer les réactions sachant que le mortier testé dispose d'une porosité très grossière. L'alimentation en gaz est assurée par une bouteille de mélange azote/dioxyde de carbone.

2.2.3 Deuxième phase de carbonatation

Après stabilisation de la première phase de carbonatation, une seconde étape de carbonatation beaucoup plus rapide est initiée. Elle est réalisée en passant la concentration en CO_2 à 100% (bouteille de CO_2 pur). Pour les bétons dont la porosité est plus fine, ce taux n'est pas optimal car les réactions libèrent une grande quantité d'eau qui va rapidement saturer le réseau poreux et ralentir la diffusion du CO_2 à l'intérieur du matériau (Thiery 2005 [90]). Pour le mortier CEReM3 dont la porosité est assez grossière, cette concentration convient pour accélérer grandement la cinétique des réactions et permettre une carbonatation quasi totale des éprouvettes à la fin de l'étude. Nous avons du effectuer cette deuxième phase de carbonatation principalement pour des raisons d'ordre technique. En effet, nous ne disposions plus de bouteille de CO_2 prémélangée avec de l'azote alors que la carbonatation des éprouvettes n'était pas complète (fin de la première phase de carbonatation à 3 % de CO_2).

2.3 Chronologie et déroulement des essais

L'étude expérimentale que nous souhaitons réaliser dans l'enceinte de conditionnement regroupe plusieurs essais :

- Un essai à l'anneau sur couche mince de 10 mm de mortier CEReM3
- Un suivi de le perte en masse et du retrait libre d'éprouvettes 2×4×16 cm
- Un essai de fluage en compression sur une éprouvette 3×4×5,75 cm

A certains moments caractéristiques de l'étude, sont réalisés ponctuellement des analyses analyses thermo -gravimétriques (ATG) et -densimétriques (ATD), des observations microstructurales au microscope électronique à balayage et un suivi qualitatif de l'évolution du front de carbonatation par le test à la phénolphtaléine (indicateur du pH).

La figure4.5 regroupe les expériences réalisées dans l'enceinte de prétraitement/carbonatation.

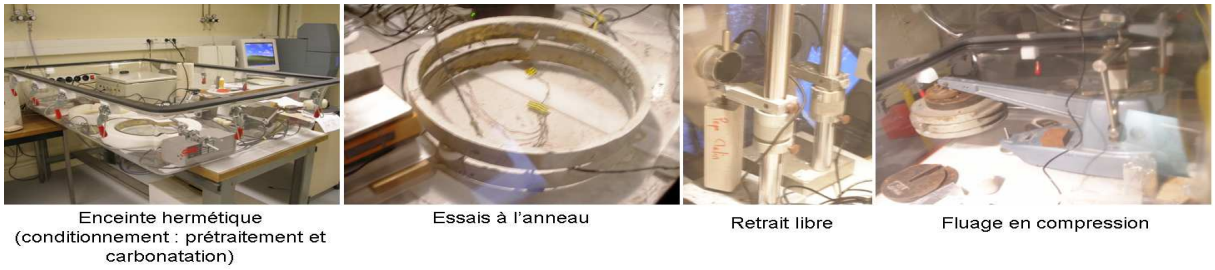


FIG. 4.5: Vue générale des différents essais réalisés en parallèle dans l'enceinte de carbonatation

La figure 4.6 récapitule la chronologie des essais et les différents conditionnements imposés aux éprouvettes de mortier CEReM3.

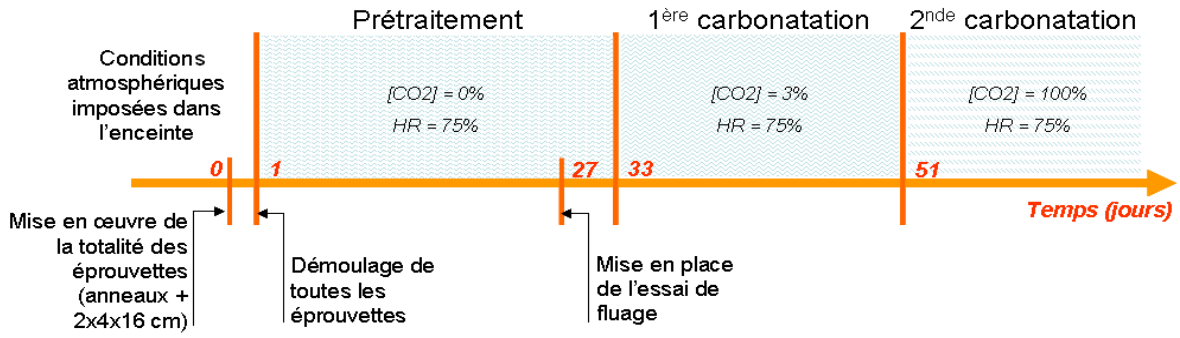


FIG. 4.6: Chronologie de la campagne expérimentale

3 Campagne expérimentale

3.1 Evolution du front de carbonatation

Afin de suivre de manière qualitative l'évolution du front de carbonatation, nous avons réalisé des tests à la phénolphtaléine à la fin de la première et de la seconde phase de carbonatation. Rappelons que ce test permet d'estimer l'avancée du front de carbonatation au travers de l'éprouvette grâce à un indicateur coloré : la phénolphtaléine dont le pH de virage est égal à 9. Pour cela, un morceau d'éprouvette $2\times4\times16$ cm est trempé dans un petit récipient contenant une petite quantité d'indicateur. Les zones non carbonatées ont un pH basique et apparaissent en rose, tandis que les zones carbonatées dont le pH est devenu plus acide sont incolores. La figure 4.7 montre l'avancé du front de carbonatation à la fin de chaque étape pour des éprouvettes démoulées à 1 et 7 jours.

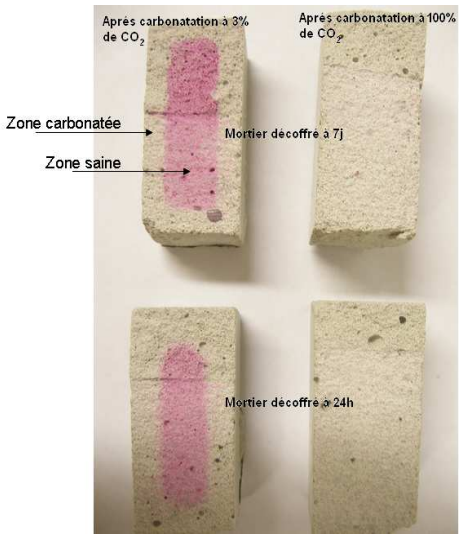


FIG. 4.7: Progression du front de carbonatation après chaque étape de carbonatation à 3 % puis à 100 % de concentration en CO_2

A la fin de la première phase, la profondeur de carbonatation varie de 5 à 6 mm pour les éprouvettes démoulées à 7 jours et de 6 à 8 mm pour celles démoulées à 1 jour. Cette différence souligne encore, de manière indirecte, le caractère moins poreux des échantillons soumis au

séchage plus tardivement. Après la seconde phase de carbonatation, le front a atteint le coeur de l'éprouvette.

3.2 Suivi de la carbonatation par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut apporter des informations quantitatives supplémentaires sur le degré d'avancement de la réaction de carbonatation à la fin de l'essai.

L'appareil de mesure thermique utilisé permet de réaliser les mesures de perte en masse et de flux thermique entre l'échantillon et un creuset témoin vide simultanément. La vitesse de montée en température (depuis l'ambiante jusqu'à 1250 ° C) à l'intérieur du four est constante et de 10 ° C par minute. Afin de ne pas interférer avec les réactions de décomposition des différentes phases, l'essai est réalisée dans un creuset cylindrique en platine d'une contenance de 100 μL et sous un flux constant d'argon à une pression d'un bar. L'échantillon est prélevé au milieu d'une éprouvette 2×4×16 cm, sa masse est d'environ 30 mg et il ne subit aucun traitement avant essai.

Les échantillons sont prélevés, au coeur d'une éprouvette 2×4×16 cm, à la fin de l'étape de prétraitement (MCEReM3-pretmt) et à la fin de la seconde phase de carbonatation (MCEReM3-2ndcarb). Les résultats d'ATG et de DTG sont exposés en figure 4.8, sur une plage de température comprise entre 400 et 950 ° C.

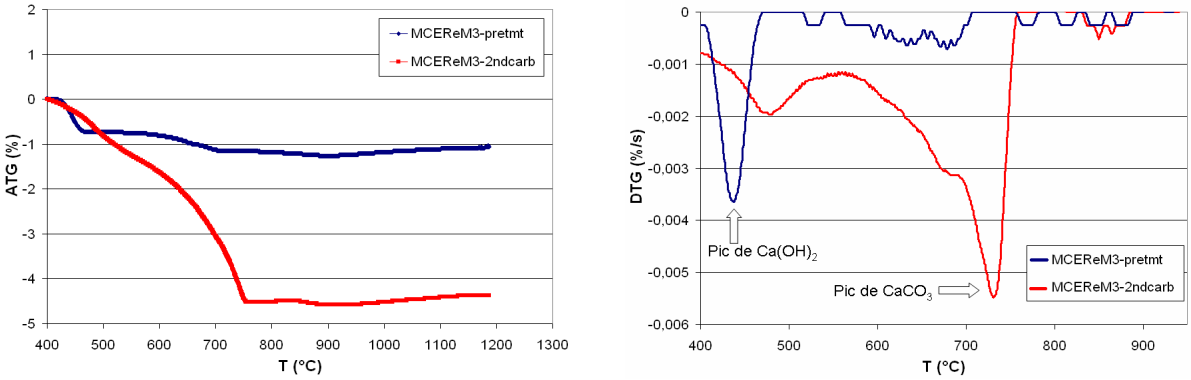


FIG. 4.8: ATG et diagramme DTG (plage 400 - 950 ° C) du mortier CEReM3, démoulé à 1 jour, à la fin du prétraitement et de la seconde étape de carbonatation

Traditionnnellement, les diagrammes de DTG obtenus avec des matériaux cimentaires présentent trois pics caractéristiques. Le premier est attribué au départ de l'eau libre et de l'eau liée aux C-S-H entre 0 et 200 ° C. Le second correspond à la déshydroxylation de la portlandite entre 400 et 600 ° C. Enfin, le dernier pic témoigne de la décomposition des différentes formes de calcite entre 600 et 1000 ° C environ. Nous avons choisi ici de nous situer dans la plage de température comprise entre 400 et 950 ° C, afin de comparer uniquement les décompositions de la portlandite et de la calcite.

La courbe de DTG obtenue après prétraitement, présente un pic caractéristique de décomposition de la portlandite, entre 400 et 470 ° C environ. Sur cet intervalle de température, la perte en masse augmente puis se stabilise, signalant l'absence de carbonatation du matériau. Sur la courbe obtenue après carbonatation à 100 % de concentration en CO_2, le pic de $Ca(OH)_2$ n'est plus identifiable. Par contre, un nouveau pic principal apparaît autour de 750 ° C, il est attribué à la décomposition de la calcite formée au cours de la carbonatation. L'interprétation

de la courbe d'ATG correspondante est assez difficile. En effet, aucun palier n'est clairement visible afin de séparer les différentes phases. Une perte en masse est enregistrée dans la plage 400 - 470 ° C. Elle indique probablement que la carbonatation n'est pas encore totale, et que des cristaux de portlandite sont encore présents dans la microstructure.

L'étude réalisée par Thiery (Thiery 2005 [90]) sur les différents modes de décomposition de $CaCO_3$ peut nous aider à mieux interpréter la courbe DTG obtenue après carbonatation. Selon l'auteur, trois modes de décomposition sont généralement associés à la décomposition de cette phase. Le mode I autour des températures les plus élevées (800 - 850 ° C), est attribué à la calcite, formée à partir de la portlandite. Dans notre cas, ce mode est légèrement décalé vers des températures plus faibles (750 ° C). Le mode II correspond à la décomposition de phases métastables comme la vatérite ou l'aragonite. Sur la courbe, il chevauche le pic principal et s'illustre par un léger décrochement de la courbe autour de 680 ° C. Toutefois, il faut rester très prudent sur l'intreprétation de ces résultats car la vatérite et l'aragonite se forment dans des conditions très particulières (HR, eau de mer) et ne sont quasiment jamais observées dans les matériaux usuels. Le premier pic, plus petit et plus étalé autout de 500 ° C semble pouvoir être comparé au mode III de décomposition de $CaCO_3$. Dans la littérature, il apparaît pour des stades de carbonatation très avancés, car il correspond à la forme de $CaCO_3$ la plus instable thermiquement qui est formé lorsque le pH du milieu est bas. Néanmoins, il est également possible qu'il s'agisse d'une rémanence du pic de portlandite, légèrement décalé vers les plus hautes températures.

3.3 Observation de la microstructure après carbonatation

La microstructure du mortier CEReM3, est observée au MEB après 9 jours de carbonatation à une concentration en CO_2 de 3 %. Les échantillons sont prélevés dans la zone carbonatée (indiquée par le test à la phénolphtaléine). Les figures 4.9 et 4.10 témoignent de l'impact du phénomène sur la morphologie du gel de C-S-H et sur l'aspect des cristaux de portlandite.

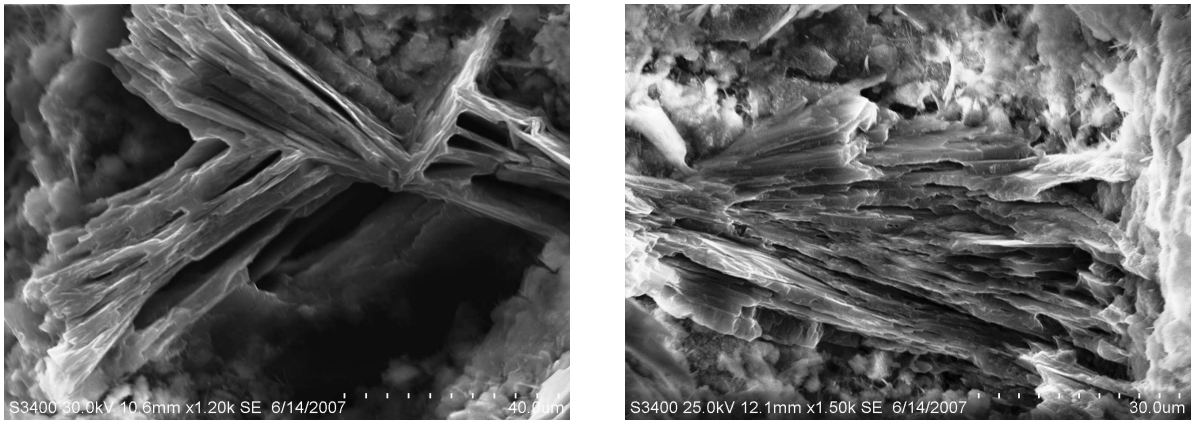


FIG. 4.9: Images en électrons secondaires de la consommation progressive des cristaux de portlandite après 9 jours lors de la première phase de carbonatation (à gauche le mortier non carbonaté)

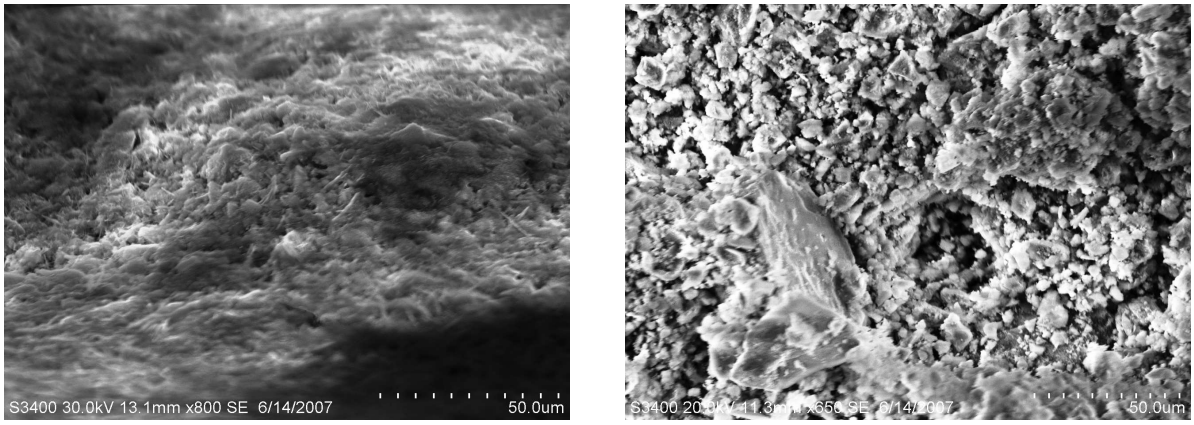


FIG. 4.10: Images en électrons secondaires de la modification d'aspect du gel de C-S-H après 9 jours lors de la première phase de carbonatation (à gauche le mortier non carbonaté)

3.4 Retrait empêché à l'anneau

Un essai à l'anneau est réalisé sur une couche mince de mortier CEReM3 afin de caractériser le retrait empêché lié à la carbonatation. L'anneau est démoulé à 1 jour et soumis au conditionnement décrit précedemment. La figure 4.11 présente l'évolution des déformations de l'anneau en laiton au cours du temps.

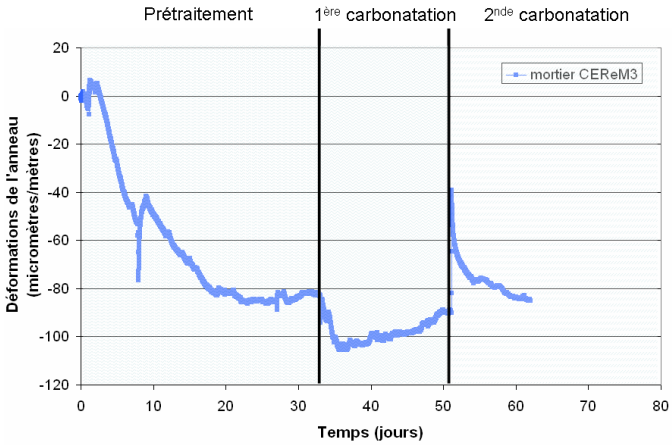


FIG. 4.11: Évolution des déformations de l'anneau du mortier CEReM3 démoulé à 1 jour durant les 3 phases de conditionnement

Suivons de manière chronologique l'évolution des déformations enregistrées :

- Pendant la phase de prétraitement : le mortier est uniquement soumis à la dessiccation à l'intérieur de l'enceinte. Un léger gonflement peut être observé durant la phase endogène (entre 0 et 1 jour). Puis, les déformations dûes au retrait de séchage évoluent jusqu'à une valeur limite d'environ 80 μm/m atteinte au bout de deux semaines de cure. Un pic de déformation est situé autour de 8 jours, il correspond simplement à une mesure parasite d'origine thermique provoquée par l'ouverture de l'enceinte.
- Pendant la première phase de carbonatation : le taux de CO_2 dans l'enceinte est fixé à 3 %. Le mortier subit rapidement un retrait additionnel au retrait de dessiccation d'environ 20 μm/m. Celui-ci n'a pas engendré de fissuration du mortier. Ensuite, les déformations

diminuent progressivement, traduisant un relâchement progressif des contraintes dans le matériau.

– Pendant la seconde phase de carbonatation : le taux de CO_2 est passé à 100 % afin de carbonater entièrement les éprouvettes. Une brusque variation des déformations est observée sur les courbes et rend compte d'un gonflement brusque du mortier. Ce phénomène a également été enregistré sur les mesures de retrait libre (cf. paragraphe 3.3). On peut l'expliquer par le fort relargage d'eau dans la porosité capillaire induit par une carbonatation beaucoup plus rapide que lors de la première étape. Il est par conséquent fort probable que cette manifestation ne soit pas totalement représentative du comportement réel du mortier lors d'une carbonatation naturelle. Consécutivement, un second retrait de carbonatation apparaît. Il commence à se stabiliser après une dizaine de jours. Comme précedemment, ce retrait additionnel ne se traduit pas par la fissuration du mortier. Malheureusement, la mesure n'a pu être poursuivie à plus long terme afin de vérifier si un relâchement des contraintes se produit par la suite.

3.5 Suivi du retrait libre et de la perte en masse

Les cinétiques de perte en masse et de retrait libre du mortier CEReM3 au cours des différentes étapes du conditionneemnt ont été mesurées sur des éprouvettes linéiques de dimensions 2×4×16 cm. Les résultats sont exposés en figure 4.12.

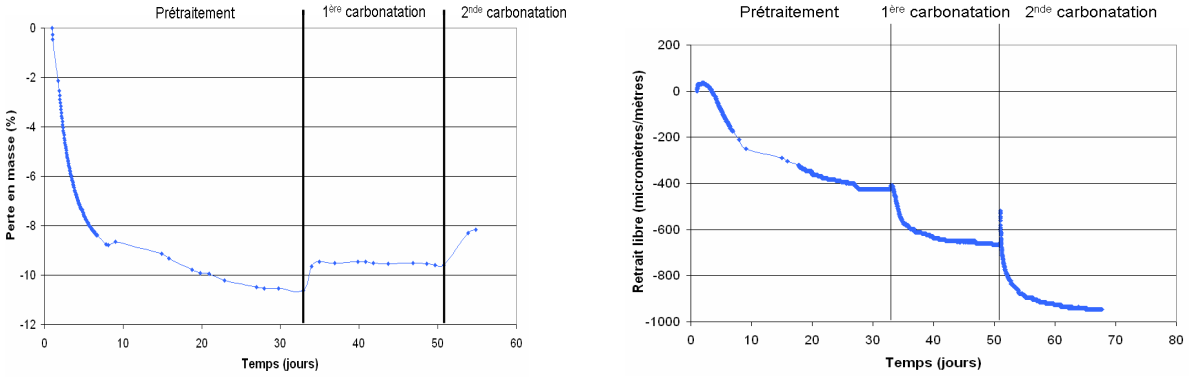


FIG. 4.12: Évolution du retrait libre et de la perte en masse du mortier CEReM3 durant les 3 phases de conditionnement

Si l'on s'intéresse, en premier lieu, à la perte en masse durant la phase de prétraitement, on distingue clairement deux cinétiques d'évolution. La première, très rapide, débute juste après le démoulage des échantillons et se poursuit pendant quelques jours. La seconde, plus lente, aboutit à une stabilisation de la valeur finale autour des 10 %. Lorsque la première phase de carbonatation est initiée, on s'aperçoit que la perte en masse diminue. Ce fait est bien connu des auteurs étudiant la carbonatation. Il est dû à l'eau relarguée dans les pores par les réactions chimiques de carbonatation des hydrates. Cette augmentation de la teneur en eau évaporable a été mesurée par séchage à 105 °C par Pihlajavaara (Pihlajavaara 1968 [91]). Ce phénomène est accentué lorsque le taux de CO_2 passe à 100 % ce qui montre le rôle prépondérant de la concentration en gaz carbonique sur la cinétique de carbonatation.

Analysons à présent la courbe de suivi du retrait libre. Pendant la période de dessiccation du mortier, un retrait est enregistré. Comme pour la perte en masse, la cinétique est d'abord rapide,

puis plus faible avant d'opérer une stabilisation après une vingtaine de jours de séchage. La valeur finale des déformations libres est assez faible (environ 400 μm/m) du fait de l'utilisation d'un agent anti-retrait. Lors de la première phase de carbonatation, rapidement après l'augmentation de la teneur en CO_2 à l'intérieur de l'enceinte, un très léger gonflement est enregistré. S'ensuit un retrait de carbonatation de l'ordre de 250 μm/m. Une fois que ce premier retrait de carbonatation est stabilisé, la seconde phase de carbonatation est initiée. Un second gonflement, cette fois-ci beaucoup plus conséquent que lors de la première phase, est mesuré. Ce résultat montre une évolution proportionnelle de la cinétique des réactions de carbonatation avec le taux de CO_2 pour des matériaux à forte porosité, contrairement à ce qu'avaient montré Arliguie et Grandet (Arliguie et Grandet 1991, cités par Thiery 2005 [90]) pour des bétons à porosité plus fine.

3.6 Fluage en compression

Un suivi des déformations de fluage en compression est effectué sur une éprouvette de dimension 3×4×5,75 cm. Cette géométrie non conforme permet de se rapprocher des conditions de séchage appliquées aux éprouvettes 2×4×16, cm tout en s'affanchissant de problèmes de flexion induite en agrandissant la section sur laquelle s'applique la charge (3×4 cm). L'essai a été mis en place au 27ème jour de la phase de prétraitement. L'éprouvette a été conservée au préalable dans l'enceinte dans les conditions de séchage présentées plus haut. L'effort de compression est appliqué grâce à un bras de levier. Les masses ont été disposées afin d'appliquer un effort constant de 2,2 MPa correspondant environ à un tiers de la résistance maximale à la compression du mortier. Un capteur LVDT est positionné juste au dessus de la cellule d'effort afin de mesurer la déformation de l'éprouvette au cours du temps. Un schéma de l'essai est présenté en figure 4.13.

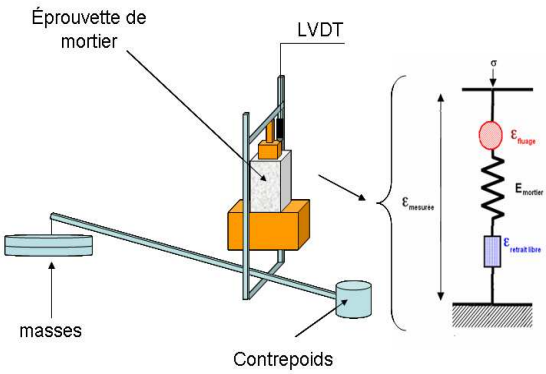


FIG. 4.13: Schéma de l'essai de fluage en compression

Les résultats obtenus pendant toutes les étapes du conditionnement sont présentés en figure 4.14.

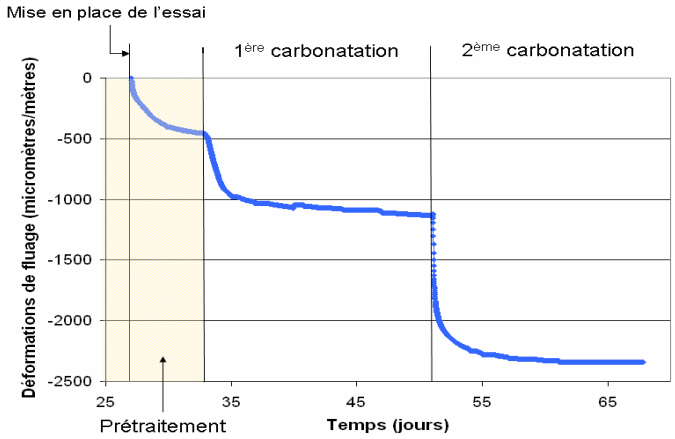


FIG. 4.14: Évolution des déformations de fluage du mortier CEReM3 durant les 3 phases de conditionnement

Analysons en détail les courbes de fluage obtenues au cours des différentes phases de conditionnement :

- Pendant la phase de conditionnement : le fluage mesuré pendant cette étape semble correpondre à la composante de fluage propre à court terme du mortier. En effet, l'échantillon démoulé à 1 jour, est exposé aux mêmes conditions de séchage que toutes les autres éprouvettes. La perte en masse et le retrait de dessiccation doit donc globalement être stabilisé lorsque l'essai de fluage est commencé (au bout de 27 jours). Les déformations mesurées sont assez importantes (environ 500 μm/m) et se stabilisent vite.
- Pendant la première phase de carbonatation (à 3 % de CO_2) : très rapidement après l'augmentation de la teneur en CO_2 dans l'enceinte, une déformation supplémentaire de fluage apparaît sur les courbes. Comme pour la phase précédente, l'augmentation des déformations se produit relativement rapidement, avec une cinétique comparable au fluage propre à court terme. S'ensuit alors une deuxième phase, plus lente, qui s'apparente à une déformation de fluage à long terme. La valeur de la déformation est conséquente, elle est légèrement plus importante que celle induite par le fluage lors de la phase de conditionnement (environ 600 μm/m). Cependant, la déformation mesurée contient entre autre, la part des déformations dûes au retrait libre de carbonatation. Nous avons mesuré précédemment, une valeur du retrait libre de carbonatation environ égale à 250 μm/m sur des éprouvettes 2×4×16 cm, dont les dimensions sont comparables à celles de l'éprouvette utilisée pour l'essai de fluage (3×4×5,75 cm). Par conséquent, l'autre part des déformations enregistrées est la conséquence directe d'un fluage lié soit au phénomène de carbonatation à proprement parlé soit d'une dessiccation liée au relargage d'eau dans la porosité.
- Pendant la seconde phase de carbonatation (à 100 % de CO_2) : lorsque la concentration en CO_2 passe à 100 %, une déformation supplémentaire est enregistrée. Comme lors de la phase précédente, une part de ces déformations est à mettre au crédit du retrait de carbonatation. Celui-ci est égal à environ 350 μm/m sur les éprouvettes 2×4×16 cm. Or, la valeur totale des déformations mesurées lors de l'essai de fluage est de presque 1300 μm/m. L'importance du processus de carbonatation sur le fluage du mortier est à nouveau confirmée lors de cette seconde phase. De plus, l'importance du phénomène est, comme pour le retrait, dépendant de la concentration en CO_2 dans l'enceinte de carbonatation.

3.7 Discussion autour des résultats

Lors de l'essai à l'anneau, nous avons mis en évidence que les contraintes générées par le retrait de carbonatation, ne conduisaient pas forcément à une macro-fissuration de l'anneau en mortier, mais à une relaxation progressive à long terme. A travers les essais de retrait libre et de fluage en compression réalisés en parallèle, nous pouvons émettre un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes pouvant être impliqués dans ce phénomène. Les données tirées de la littérature peuvent également éclairer l'interprétation de nos résultats.

D'un point de vue mécanique, le relâchement des contraintes constaté lors de l'essai à l'anneau pendant la première phase de carbonatation, peut être analysé de deux manières. En premier lieu, il peut être expliqué par un effet structural de micro-fissuration diffuse autour de l'anneau, provoqué par le retrait de carbonatation. Cependant, il peut aussi impliquer des phénomènes physico-chimiques complexes induisant des déformations différées de fluage. Dans cette étude, nous avons caractérisé le fluage en compression. Or, c'est plutôt le fluage en traction qui induit une relaxation des contraintes et permet de limiter la fissuration. Dans la littérature, on associe généralement les mêmes mécanismes aux deux composantes (traction et compression) de fluage. Par ailleurs, les complaisances du fluage propre en compression et en traction sont réputées être du même ordre de grandeur (Brooks et Neville 1977 [92]). Qualitativement, on peut supposer que les déformations qui se développent en traction lors de l'essai à l'anneau, sont aussi importantes que celles qui sont mesurées lors de l'essai en compression.

Attachons nous à décrire plus particulièrement les mécanismes responsables du fluage à court et à long terme. Les mouvements d'eau dans les capillaires sont généralement tenus pour responsables de la composante à court terme (cf. chapitre 1, paragraphe 6.2.1), alors que c'est à l'échelle nanométrique, par les glissements entre feuillets des C-S-H, qu'on explique la composante à plus long terme. Ces hypothèses peuvent expliquer les observations tirées de l'essai de fluage. En effet, très rapidement après le début de la carbonatation, un relargage d'eau dans la porosité est constaté et confirmé par les mesures de perte en masse et de retrait libre. Celui-ci est d'autant plus conséquent que la teneur en CO_2 est importante. On constate parallèlement à cela, une importante déformation de fluage à court terme. On peut donc supposer que c'est le relargage d'eau dans la porosité qui est lié directement à l'intensité du fluage à court terme du matériau en train de se carbonater. Thiery (Thiery 2005 [90]) a montré, par gammadensimétrie[2] une nette augmentation du taux de saturation sur un béton préalablement séché puis carbonaté (cf. figure 4.15). Il constate que dans la zone carbonatée, le taux de saturation passe de 0,2 à 0,5 et montre que c'est la carbonatation de la portlandite qui est essentiellement responsable de cet accroissement d'humidité. Dès lors, on peut légitimement se demander si le départ de cette eau n'est pas la source d'un fluage de dessiccation.

[2]technique non destructive fondée sur l'interaction des rayons gamma γ issus d'une source radioactive de Cesium 127 avec l'échantillon, permettant d'obtenir des profils de teneur en eau, de carbonatation ou de porosité sur des tranches de 6 mm en moyenne

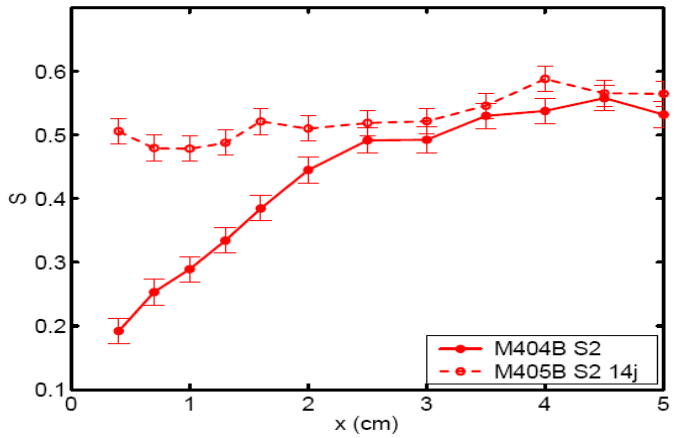


FIG. 4.15: Profils des taux de saturation avant et après 14 jours en carbonatation accélérée (5 % de CO_2) pour un béton ordinaire (40 MPa), tiré de (Thiery 2005 [90])

Par ailleurs, la réhydratation possible du mortier qui pourrait s'opérer du fait de la présence d'eau libre à nouveau disponible ne semble pas être un facteur influençant le fluage. En effet, dans la littérature, la teneur en eau paraît être un facteur d'influence plus important que le degré d'hydratation à proprement dit (Neville 1970 [93]).

Pour le fluage à long terme, c'est plutôt la modification des C-S-H et leur polymérisation qui doit jouer un rôle.

4 Conclusions

Dans ce chapitre consacré au comportement à plus long terme d'un mortier en couche mince, nous avons pu caractériser, par un certain nombre d'essais en parallèle, la fissuration en retrait empêché de carbonatation. Pour des raisons évidentes de temps et de logistique, les essais ont été menés en condition de carbonatation accélérée, par une augmentation de la concentration en CO_2 (3 % puis 100 %) dans une enceinte hermétique. En conséquence, bien que ce type d'essai soit largement pratiqué et comparé aux processus de vieillissement naturel des mortiers, il faudra néanmoins rester prudent sur l'interprétation des résultats obtenus. En effet, l'amplitude des déformations mesurées semblent en partie dépendante de la concentration en CO_2, particulièrement la quantité d'eau relarguée lors du processus qui joue un rôle présumé important dans le fluage à court terme et conséquemment dans la relaxation des contraintes lors de l'essai à l'anneau. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, nous avons mis en évidence un relâchement important des contraintes de traction lors de l'essai à l'anneau lors de la carbonatation et aucune macro-fissuration n'a été observée suite aux deux conditionnements à 3 % et 100 % de teneur en dioxyde de carbone. Une perspective à ce travail serait de mener une étude quantitative plus poussée. Il serait en effet à présent intéressant de parvenir à quantifier par un essai de fluage en traction, la composante viscoélastique des déformations mesurées lors de l'essai. De plus, un second défi serait de parvenir à totalement découpler les phénomènes physiques liés à la dessiccation de l'eau relarguée, des phénomènes purement chimiques associés à la décomposition de certains hydrates (portlandite et C-S-H). Enfin, la prise en compte des couplages entre transferts hydriques et carbonatation, telles qu'ils ont été introduits dans la thèse de Delmi (Delmi 2004 [94]) pourraient être utilisés dans le modèle que nous présenterons dans la suite du mémoire afin de prendre en compte l'effet du retrait de carbonatation.

Chapitre 5

Influence du temps de démoulage sur la fissuration au jeune âge

Dans ce cinquième chapitre, nous étudions l'effet du temps de démoulage sur la fissuration d'un nouveau mortier CEReM appelée mortier CEReM2. Ce dernier, plus résistant à la fissuration, nous permet d'identifier l'effet du temps de début de séchage (1,2,3 et 7 jours) sur l'apparition de la fissure lors de l'essai à l'anneau. Une caractérisation plus poussée du matériau en terme de porosité, d'hydratation et de propriétés mécaniques permettra dans la suite du rapport, de modéliser l'impact du couplage entre hydratation et dessiccation qui parraît jouer un rôle majeur dans le comportement au jeune âge du mortier, exposé à des conditions climatiques extérieures sévères.

Sommaire

1 Introduction 102

2 Caractérisation du nouveau mortier CEReM 102

2.1 Composition et propriétés à l'état frais du mortier CEReM2 102

2.2 Microstructure 103

3 Campagne expérimentale 104

3.1 Retrait empêché à l'anneau 104

3.2 Comportement hydrique, retrait libre et retrait endogène 105

3.3 Évolution de la porosité au cours de l'hydratation 107

4 Conclusions 107

1 Introduction

Les mortiers utilisés comme enduits sont exposés à la dessiccation de manière brutale, tandis que pour les chapes le matériau est généralement protégé des courants d'air. Nous nous proposons ici de caractériser l'impact du temps où le mortier est laissé s'hydrater dans de bonnes conditions sur sa propriété à fissurer.

2 Caractérisation du nouveau mortier CEReM

2.1 Composition et propriétés à l'état frais du mortier CEReM2

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la formulation initiale du mortier CEReM s'est révélée très peu robuste vis à vis de la fissuration. En effet, la fissure apparaît si tôt que les courbes mesurées des déformations de l'anneau et des contraintes induites dans le mortier ne sont pas suffisamment lisibles. Cela rend très difficile l'interprétation, et de surcroît, cela interdit tout calcul supplémentaire des déformations non linéaires par exemple. Afin de pouvoir étudier plus en détail le comportement des mortiers en couches minces et de les tester à plus long terme, il était donc nécessaire de modifier la composition du mortier CEReM afin de la rendre moins sensible à la fissuration.

Le cahier des charges de cette nouvelle composition du mortier CEReM devait respecter un certains nombre de points. En premier lieu, le mortier devait rester suffisamment fluide pour pouvoir être mis en oeuvre facilement et en faible épaisseur. Dans un second temps, nous avons choisi de limiter le retrait du mortier en diminuant la quantité de ciment introduit et en le remplaçant par du filler calcaire. Enfin, nous avons introduit un superpastifiant afin d'une part de garantir une certaine fluidité, d'autre part de diminuer légèrement le rapport E/C et par ailleurs d'assurer des propriétés mécaniques convenables grâce aux propriétés défloculantes de ce type de molécule. Ce travail d'optimisation a nécessité des essais qui ne sont pas détaillés dans le mémoire.

La figure 5.1 détaille la nouvelle composition du mortier CEReM, notée CEReM2, ainsi que ses caractéristiques à l'état frais.

	CEM I 52,5 R HTS	DU 0,1/0,35 mm (quartz)	BL 200 (D50% = 6,5 µm)	MHPC (0/0,26 mm)	Superplastifiant (polycarboxylate)	Rapport E/C	Air entraîné (%)	Masse volumique (kg/m³)	Diamètre d'étalement au cône d'Haegeman
CEReM	300 kg/t	650 kg/t	50 kg/t	2,7 kg/t		1	7,6	1790	25 cm
CEReM2	200 kg/t	650 kg/t	150 kg/t	1 kg/t	4 kg/t	0,8	14	1870	21 cm

FIG. 5.1: Tableau comparatif des formulations CEReM et CEReM2

Le mode de préparation du mortier reste le même que celui du mortier CEReM. Il est intéressant de noter que la nouvelle composition voit sa quantité d'air entraîné quasiment doublée par rapport à l'ancienne. L'introduction du superplastifiant peut, en partie, en être la cause, particulièrement son interaction avec l'éther de cellulose. Les masses volumiques sont comparables, tandis que l'étalement est suffisant pour permettre une mise en oeuvre facile du nouveau mortier.

2.2 Microstructure

La microstructure du mortier CEReM2 conservé pendant plusieurs semaines dans l'eau a été observée sur surface de fracture au MEB en électrons secondaires.

Les figures 5.2 et 5.3 présentent des images en électrons secondaires de la microstructure du mortier CEReM2.

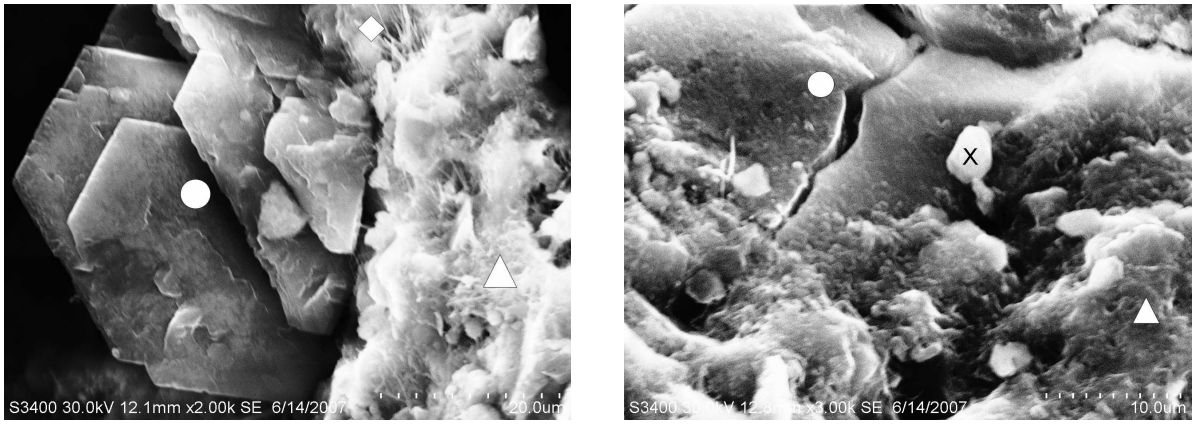


FIG. 5.2: Images en électrons secondaires d'un échantillon de mortier CEReM2, ○ $Ca(OH)_2$, △ C-S-H, ◇ AF_t, X filler calcaire $CaCO_3$

Comme pour le mortier CEReM, la portlandite est très présente à certains endroits dans lesquels elle est très bien cristalisée. Le gel de C-S-H entoure les cristaux de calcite du filler formant une sorte de co-matrice. On peut parfois observer des aiguilles d'ettringite, notamment en haut de la photo à gauche de la figure 5.2.

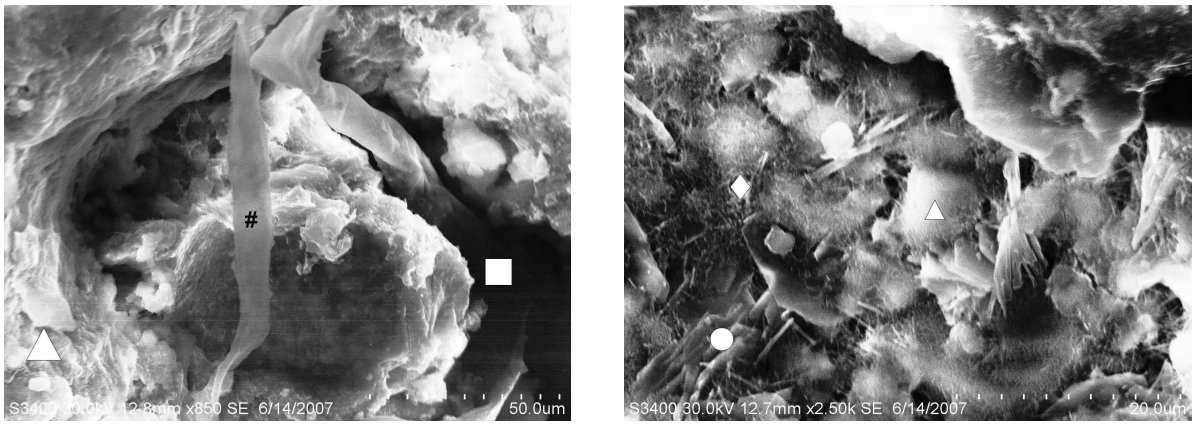


FIG. 5.3: Images en électrons secondaires d'un échantillon de mortier CEReM2, □ porosité capillaire, ♯ film d'éther de cellulose, ○ $Ca(OH)_2$, △ C-S-H, ◇ AF_t

Sur la figure 5.3, à gauche, on remarque un film d'éther de cellulose pontant un pore de grand diamètre. Quant à la photo de droite sur la même figure, elle révèle une microstructure où les pores capillaires sont bien présents, le gel de C-S-H est plutôt fibreux. On remarque également la présence à la fois de cristaux de portlandite plus petits et d'aiguilles d'ettringite primaire.

3 Campagne expérimentale

3.1 Retrait empêché à l'anneau

Plusieurs essais à l'anneau ont été réalisés pour caractériser le comportement à la fissuration du mortier CEReM2 en faisant varier le temps de démoulage et de ce fait la durée de cure humide du matériau avant de le soumettre à un séchage à 20 ° C et 65 % d'HR. Comme pour les études précédentes, les anneaux mortier sont conservés sous un film de polyane respectivement durant 1, 2, 3 et 7 jours, puis placés dans l'enceinte climatique. Pour chaque temps de démoulage, deux ou trois essais sont réalisés afin de garantir la reproductibilité de la mesure. Dans un souci de clarté, nous avons choisi de reproduire sur les courbes de déformations et de contraintes, le résultat d'un essai pour chaque échéance de séchage. Les résultats sont présentés en figure 5.4.

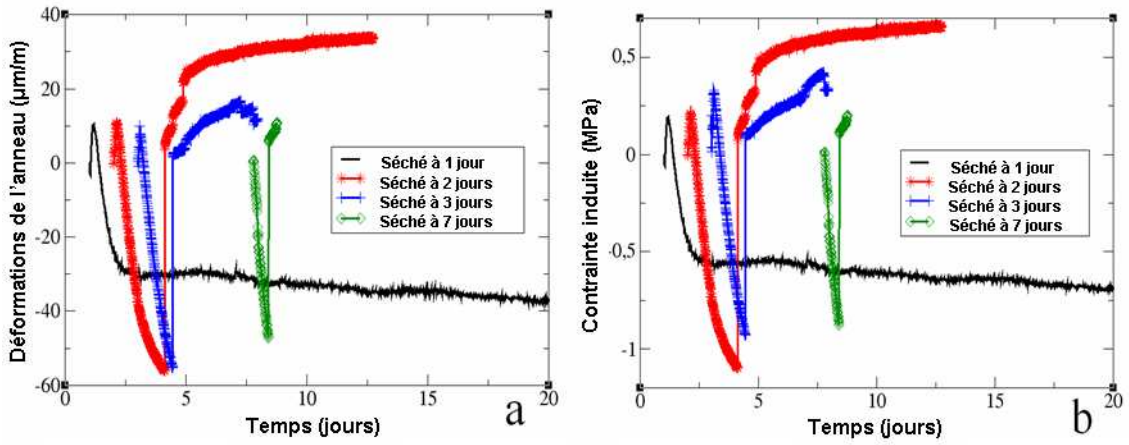


FIG. 5.4: Évolution des déformations de l'anneau (a) et de la contrainte résiduelle induite (b) du mortier CEReM2 démoulé à 1, 2, 3 et 7 jours

Tout d'abord, force est de constater que la seule configuration pour laquelle le mortier ne fissure pas au bout de 20 jours, est lorsque celui-ci est démoulé très tôt, à 1 jour. Il est important de préciser que lorsque le terme fissuration est employé dans l'essai à l'anneau, il correspond à l'apparition d'une macro-fissure transversale qui met un terme à l'essai. Il est en effet fort probable que de la micro-fissuration survienne et relaxe les contraintes dans le mortier. Les déformations et les contraintes se stabilisent et évoluent faiblement pour le mortier démoulé à 1 jour. Le comportement du mortier est jugé satisfaisant si aucune macro-fissure n'apparaît au bout de 2 semaines. Cette période correspond aux résultats obtenus sur les mortiers industriels testés antérieurement (cf. chapitre 2, paragraphe 5.2). Lorsque le mortier est démoulé plus tard et pour toutes les échéances, la fissuration se manifeste par un brutal relâchement de la contrainte, d'autant plus tôt que le mortier est démoulé tardivement. Cette tendance est mise en

évidence dans la figure 5.5 qui présente les temps d'apparition des fissures en fonction du début de séchage pour plusieurs essais.

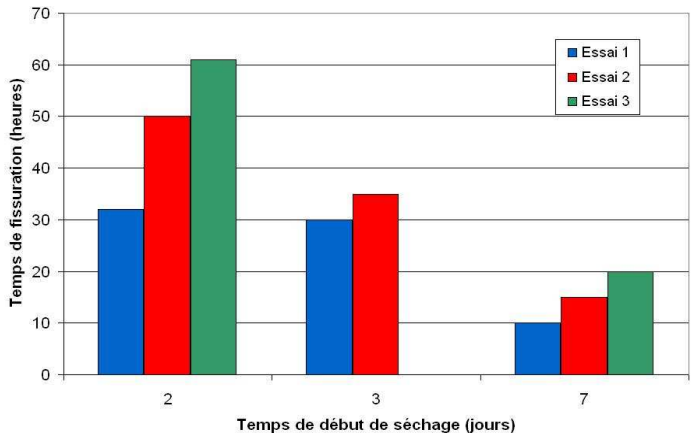


FIG. 5.5: Histogramme du temps d'apparition des fissures dans les essais à l'anneau en fonction du temps de début de séchage pour le mortier CEReM2

La dispersion des résultats est importante lorsque le mortier est décoffré à 2 jours. Cependant, la diminution de cette variabilité pour les deux autres échéances révèle une tendance significative. Un tel comportement peut être expliqué par le fort ralentissement des cinétiques d'hydratation, provoqué par le séchage brutal du mortier au jeune âge. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont montré qu'une baisse de la quantité d'eau dans les pores capillaires conduisait inexorablement à un arrêt pur et simple de la réaction d'hydratation (Damidot et Nonat 1991 [95]). Cela a conduit d'autres auteurs à relier directement le facteur de réduction[1] du degré d'hydratation au taux d'humidité relative interne (Van Breugel 1995 [96]). Celui-ci est quasiment maximal à 70 % d'humidité dans la porosité, ce qui signifie que l'hydratation est presque totalement arrêtée à cette valeur. Ce processus est beaucoup plus marqué lorsque la forte porosité du matériau induit un séchage d'autant plus rapide. Un mortier dont l'eau libre est évaporée rapidement serait alors rendu plus poreux (car moins hydraté) et les effets des tensions capillaires en seraient diminués. C'est cette hypothèse qui va nous guider tout au long de la caractérisation du mortier. Dès lors, il devient intéressant de suivre les pertes en masse et le retrait libre afin de mettre en évidence le fort couplage supposé entre hydratation et séchage.

3.2 Comportement hydrique, retrait libre et retrait endogène

Les cinétiques de perte en masse et de retrait libre du mortier CEReM démoulé à divers échéances sont mesurées sur des éprouvettes linéiques de dimensions $2\times4\times16$ cm. Les résultats sont exposés en figure 5.6.

[1] traduction litérale de "Reduction factor" en anglais

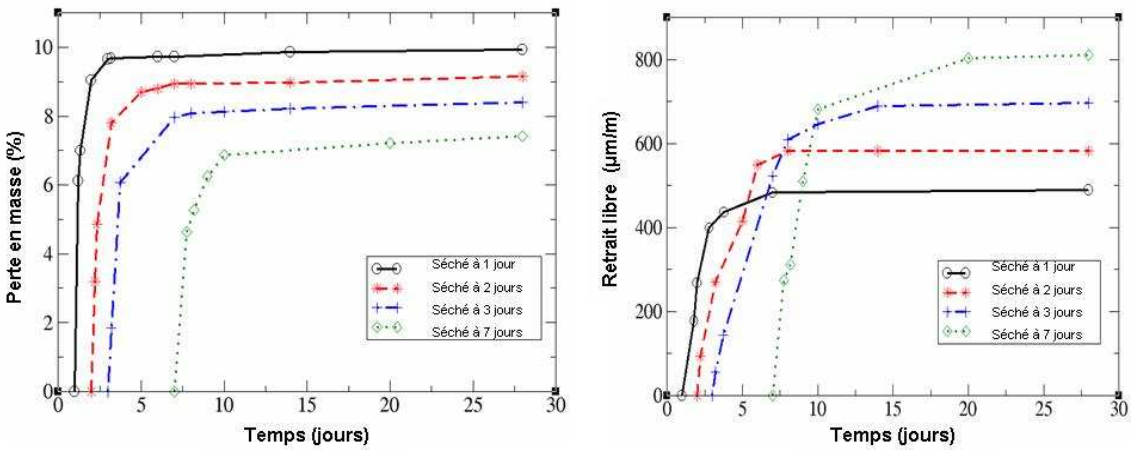


FIG. 5.6: Évolution du retrait libre et de la perte en masse du mortier CEReM2

Les résultats de perte en masse obtenus confirment que le degré d'hydratation des éprouvettes séchées plus tardivement est probablement plus important. En effet, les éprouvettes séchées à 7 jours ont des pertes de poids beaucoup moins conséquentes que les éprouvettes soumises à la dessiccation prématurément. Une partie de l'eau nécessaire à l'hydratation des éprouvettes démoulées à 1 jour par exemple a donc été évaporée. La cinétique et la stabilisation très rapide des courbes confirment également la fort coefficient de diffusion du mortier CEReM2. D'un autre côté, le retrait libre des éprouvettes dont l'hydratation a été peu perturbée est conséquent. Il passe quasiment du simple au double entre une éprouvette séchée à 1 jour et une autre séchée à 7 jours. L'hypothèse du fort couplage entre hydratation et séchage est à nouveau confirmée par le comportement hygroscopique du mortier CEReM2.

Un essai RAJA en conditions endogènes est réalisé afin de mesurer l'importance des variations volumiques liées à l'hydratation. Les résultats de cet essai sont détaillés dans la figure 5.7.

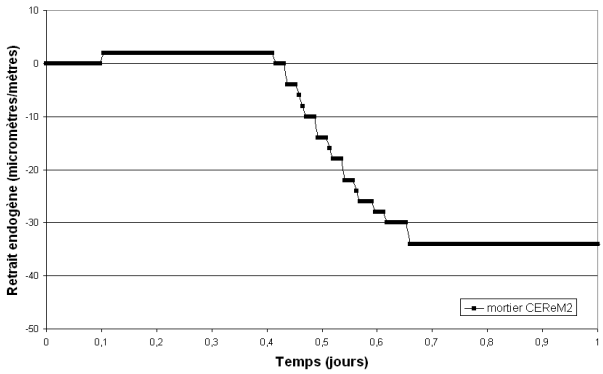


FIG. 5.7: Évolution des déformations endogènes du mortier CEReM2 mesurées avec l'essai RAJA

Contrairement au mortier CEReM, la phase de gonflement durant les premiers instants de l'hydratation est extrêmement faible voire quasiment inexistante. Cette constatation étaye l'hypothèse de l'eau ressuée puis réabsorbée pour expliquer ce phénomène, puisque la quantité d'eau de gâchage est moins importante dans le mortier CEReM2. Après plusieurs heures, des déformations de retrait sont enregistrées, elles correspondent à l'autodessiccation du matériau.

Comme pour le mortier CEReM, ces variations volumiques sont relativement faibles (autour de 30 μm/m) et on peut les considérer comme négligeables devant celles induites lors du séchage du mortier.

3.3 Évolution de la porosité au cours de l'hydratation

Nous connaissons le rôle primordial que joue la porosité dans le développement des forces responsables du retrait. Nous savons également qu'elle évolue avec l'avancement de l'hydratation. Or, les essais ont clairement montré une diminution des déformations dûes au retrait de dessiccation lorsque le mortier est séché au très jeune âge. Il semble alors intéressant de caractériser l'évolution de la distribution poreuse au cours de l'hydratation afin de rendre compte du raffinement progressif du rayon capillaire. Pour cela, une analyse par porosimétrie par intrusion de mercure est réalisée sur plusieurs échantillons de mortier CEReM2, dont l'hydratation est stoppée à diverses échéances (1, 2, 3 et 7 jours). La technique de cryosublimation (cf. Chapitre 3 paragraphe 2.6.2) a été choisie afin de d'arrêter brutalement le processus d'hydratation.

Les essais ont été réalisés au LCPC[2] avec un porosimètre capable d'appliquer une pression maximale de 400 MPa. Les quatre échantillons MOC2_1J, MOC2_2J, MOC2_3J et MOC2_7J ont été hydratés pendant respectivement 1, 2, 3 et 7 jours puis cryosublimés pendant 4 jours, puis conservés sous vide avant essai. Les résultats sont présentés en figure 5.8

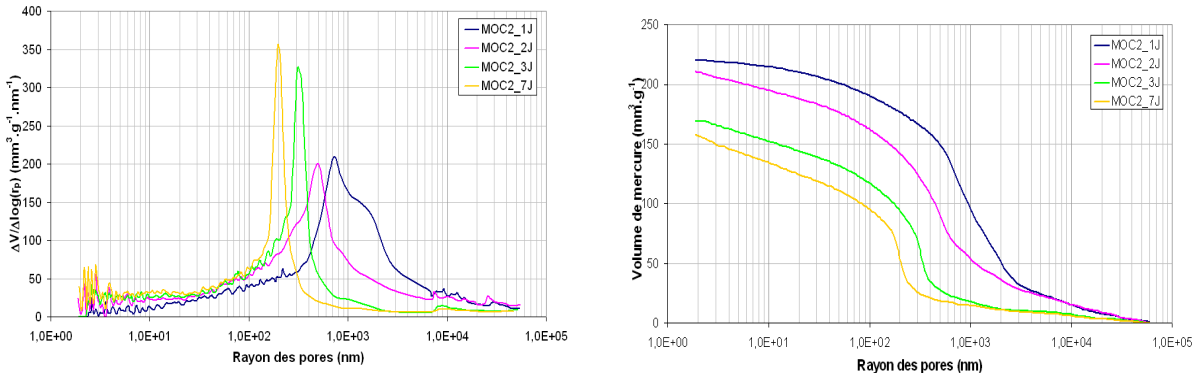


FIG. 5.8: Caractérisation de l'évolution de la distribution poreuse du mortier CEReM2 par intrusion de mercure, au cours de l'hydratation

L'analyse des courbes laisse apparaître deux mécanismes principaux. D'une part, la diminution globale de la porosité accessible au mercure avec l'avancement de l'hydratation (que l'on constate sur la courbe cumulée à droite sur la figure 5.8). D'autre part, le raffinement progressif du rayon de pore envahi qui se centre progresssivement sur un mode poreux dans la porosité capillaire, autour de 200 nm (grâce à la courbe dérivée à gauche de la figure 5.8). Ce constat d'expérience confirme bien les présemptions que nous avions émises sur la différence de porosité entre un échantillon bien hydraté et un autre dont l'hydratation a été arrêtée plus tôt.

4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons poursuivi l'étude de la fissuration au jeune âge grâce à l'essai de retrait empêché à l'anneau. Nous nous sommes principalement focalisés sur l'influence du

[2]Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées

temps de séchage sur l'apparition de la fissure. Nous avons alors constaté une forte dépendance du couplage hydratation/séchage sur le développement des contraintes de retrait. En effet, cette interaction, qui s'avère importante à prendre en compte dans les bétons pour des problèmes de durabilité principalement (perméabilité en peau, pénétrations d'ions agressifs, diminution de la résistance), se révèle primordiale lorsque l'on s'intéresse à des matériaux à la cinétique de séchage extrêmement rapide, comme ceux que nous avons étudiés dans ce mémoire.

Ces constatations nous poussent à nous tourner, à présent, vers la modélisation numérique. Celle-ci peut nous permettre de simuler le comportement en retrait du mortier en prenant en compte l'action couplée de l'hydratation et du séchage et d'y intégrer l'évolution de la porosité. Cette dernière permet en effet de calculer les pressions capillaires associées grâce aux équations de Kelvin-Laplace. Un modèle de distribution de taille des pores en fonction de l'hydratation a été conçu afin de connaître pour chaque degré d'hydratation, la distribution poreuse du mortier. Le passage à la simulation est un bon moyen d'améliorer la compréhension des phénomènes que nous avons observé lors des essais. Le but ultime est de concevoir un outil phénoménologique simple qui tient compte de tous les couplages chimio-hydro-mécaniques. C'est l'approche que nous allons détailler dans la partie suivante du mémoire.

Troisième partie

Modélisation macroscopique du retrait

Chapitre 6

Prise en compte du couplage hydratation-séchage pour la modélisation du retrait de dessiccation

Dans ce dernier chapitre, un modèle macroscopique du retrait de dessiccation est proposé. Il s'appuie sur les équations de Kelvin-Laplace et sur l'évolution du rayon du ménisque en fonction de l'humidité relative interne et de la structuration de la porosité au cours de l'hydratation. L'évolution de la distribution poreuse est modélisée par une somme de distribution log-normales correspondant à 3 classes de porosité dans la pâte de ciment. Le couplage entre hydratation et séchage est pris en compte par une loi d'hydroactivation par analogie avec la thermoactivation de l'équation d'Arrhenius.

Sommaire

1 Introduction 113
2 Modélisation de l'hydratation 113
2.1 Analyse de l'existant 113
2.2 Aspect thermique et identification de l'affinité chimique 116
3 Modélisation de la distribution poreuse au cours de l'hydratation 119
3.1 Introduction 119
3.2 Une distribution log-normale 119
3.3 Calcul de l'isotherme 126
4 Modélisation du séchage 127

4.1 Problème diffusif 127
4.2 Conditions aux limites de séchage 128
5 Modélisation du couplage hydratation-séchage 129
5.1 Influence du séchage sur l'hydratation 129
5.2 Influence de l'hydratation sur le séchage 129
5.3 Identification de l'hydroactivation 130
5.4 Validation du modèle sur les mesures de pertes en masse 132
5.5 Avancement de la réaction d'hydratation 133
6 Modélisation des déformations de retrait 134
6.1 Mécanismes à l'échelle de la microstructure 134
6.2 Définition du degré de saturation 135
6.3 Homogénéisation aux déformations macroscopiques 135
6.4 Identification du module d'élasticité 137
6.5 Simulation de l'influence du temps de démoulage sur le retrait de dessiccation 139
7 Conclusions 139

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous appuyons sur la campagne expérimentale menée sur le mortier CEReM2 dans le chapitre 4. Dans cette étude, nous avons montré que le couplage entre hydratation et séchage au jeune âge, pouvait sévèrement perturber le retrait de dessiccation et ainsi diminuer les risques de fissuration d'une couche mince de mortier sur son support. Le but de cette modélisation est d'arriver à représenter le retrait d'une éprouvette soumis à la dessiccation à diverses échéances de maturité. Le modèle que nous avons développé s'appuie, dans sa structure principale, sur les travaux réalisés par Haouas (Haouas 2007 [73]). Cependant, afin de mieux tenir compte du couplage entre hydratation et séchage, un nouveau modèle d'hydroactivation a été développé. Ce dernier prend en compte l'épuisement de l'eau par les deux processus, ainsi que l'arrêt de l'hydratation lorsque la teneur en eau descend au dessous d'une valeur limite (correspondant à une humidité relative interne calculable grâce à l'isotherme). D'autre part, une nouvelle représentation plus physique de la distribution de la taille des pores a été implantée. Celle-ci nous permet par exemple, de calculer les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation. Ainsi, la connaissance de cet indicateur permet de définir des conditions de séchage plus réalistes et directement dépendantes de l'hydratation et donc de la porosité en peau de l'éprouvette. En effet, il est désormais possible dans le modèle, d'imposer une condition aux limites en humidité relative extérieure, qui est directement reliée à la teneur en eau sur la surface du mortier exposé à la dessiccation. Le modèle complet a été implémenté dans un code de calcul aux éléments finis : CAST3M, développé au CEA.

2 Modélisation de l'hydratation

2.1 Analyse de l'existant

2.1.1 L'approche microscopique

L'hydratation des matériaux cimentaires est, comme nous l'avons décrit au premier chapitre, un processus chimique complexe. Plusieurs modèles décrivent, à l'échelle microscopique, l'évolution de la microstructure au cours de l'hydratation. Ils permettent, entre autres, d'accéder à des données tels que le degré d'hydratation, la porosité capillaire ou le seuil de percolation mécanique. Parmi les « Integrated particle kinetics models[1] » les plus renommés, on trouve le modèle du NIST[2] dénommé CEMHYD3D développé par Bentz et Garboczi (Bentz et Garboczi 1991 [97]), le modèle HYMOSTRUC dévelopé par Van Breugel à l'université de Delft (Van Breugel 1991 [98]) et le modèle développé par Navi et Pignat à l'EPFL[3] (Navi et Pignat 1996 [99]).

Les algorithmes de résolution de ces modèles reposent sur des fondements différents. CEMHYD3D est basé sur des automates cellulaires unitaires destinés à former la microstructure. Ces voxels, correspondant à un volume d'1 μm^3, représentent les différents composés du ciment anhydre. Ils se dissolvent, diffusent dans la porosité et réagissent avec l'eau et les autres espèces

[1] Appelation anglosaxone des modèles décomposant la microsctrure en éléments unitaires géométriques simples (sphères, carrés), représentant les composés du ciment ou le grain anhydre lui-même et intéragissant entre eux

[2] National Institute of Standards and Technology

[3] Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

solides pour former les hydrates de la pâte de ciment. Ce modèle présente l'avantage par rapport à ses concurrents, d'avoir été développé à partir d'une microstrcuture réelle de pâte de ciment. De plus, la précipitation des hydrates (portlandite notamment) s'effectue aussi bien sur le grain anhydre que dans la solution intersticielle. Le modèle HYMOSTRUC et celui développé à l'EPFL, quant à eux, sont des modèles continus, où les grains de ciment anhydre (ou de phase pure de C_3S) sont représentés par des sphères de différents diamètres, réparties aléatoirement, dont le rayon diminue progressivement laissant la place à une couronne d'hydrates.

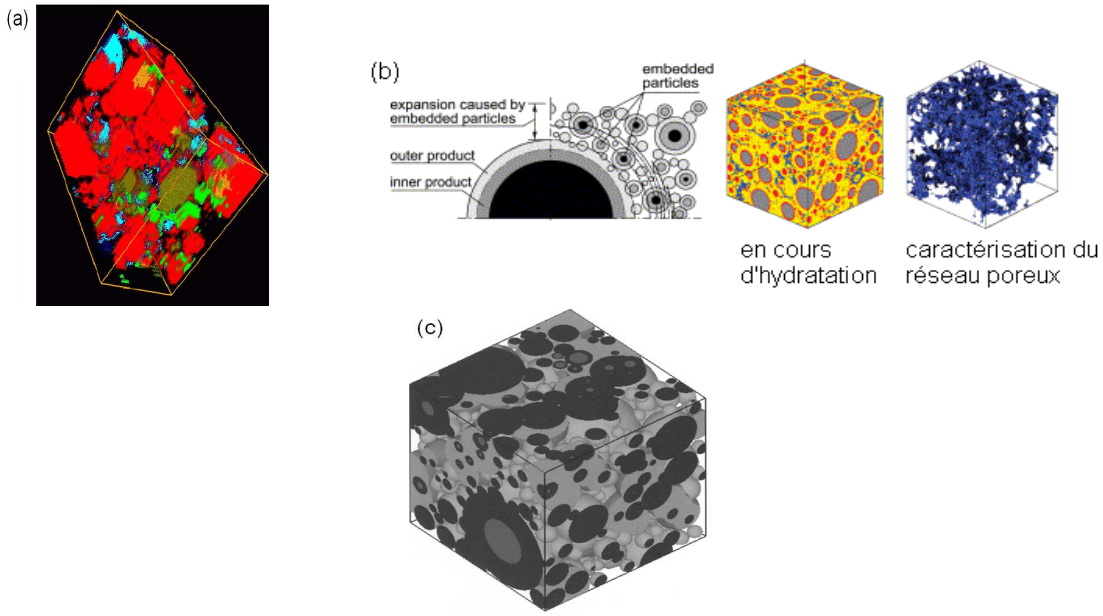


FIG. 6.1: (a) : exemple de microstructure numérique générée avec le modèle CEMHYD3D, tiré de (Bentz 1997 [100]), (b) : exemple de microstructure numérique générée avec le modèle HYMOSTRUC, tiré de (Van Breugel 2004 [101]), (c) : exemple d'hydratation d'un millier de grains de C_3S avec le modèle de l'EPFL, tiré de (Pignat et coll. 2005 [102])

Une revue plus détaillée sur ce genre de modèle est présentée dans la référence (Bentz 1997 [100]).

2.1.2 L'approche macroscopique

Une autre approche du processus d'hydratation consiste à considérer la réaction de manière globale. Un exemple des modèles les plus célèbres est celui proposé par Avrami en 1940, qui était initialement développé pour décrire les changements de phases en milieu homogène (cf. équation 6.1).

$$-\ln(1-\alpha) = kt^m \tag{6.1}$$

Avec :
- α le degré d'hydratation
- t le temps
- k une constante liée au taux de conversion de la phase
- m un coefficient qui dépend de la morphologie de la phase croissante, du processus limitant et du taux de nucléation

La valeur du paramètre m, identifié expérimentalement, est très variable dans la littérature (de 1 à 3) (Gartner et coll. 2001 [103]). Elle dépend surtout du type de ciment utilisé et du moment où les mesures sont initiées (prise en compte ou non de la première phase de décélération). Cette équation est principalement utilisée pour identifier les premiers stades de la réaction d'hydratation (α compris entre 0 et 0,3). Gartner et Gaidis (Gartner et Gaidis 1989 [104]) ont analysé leurs résultats de calorimétrie de cette manière (cf. figure 6.2). Afin de normaliser la cinétique, celle-ci (dérivée de α en fonction du temps) est exprimée en fonction de α (cf. équation 6.2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = mk\left(\frac{\alpha}{k}\right)^{\frac{m-1}{m}} \tag{6.2}$$

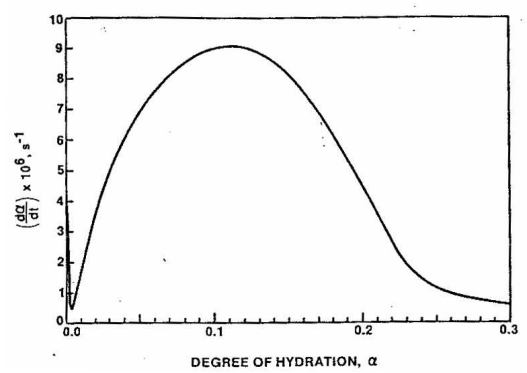


FIG. 6.2: Évolution du taux d'hydratation en fonction du degré d'hydratation au jeune âge pour une phase pure de C_3S hydraté à 23 ° C et avec un rapport E/C de 0,5, tiré de (Gartner et coll. 2001 [103])

Cette expression fait apparaître une affinité chimique exponantielle en fonction du degré d'hydratation. Nous verrons par la suite l'importance de la notion d'affinité dans la modélisation de l'hydratation.

2.1.3 Prise en compte de la thermo-activation

Comme nous l'avons expliqué lors de la synthèse bibliographique (cf. chapitre 1), la réaction d'hydratation est exothermique. L'élévation de température dépend principalement de la qualité du ciment, chaque composé minéralogique possédant une chaleur d'hydratation propre. Mais, l'élévation de température n'est pas seulement une conséquence de la réaction, elle joue également le rôle de catalyseur en permettant au processus de s'accélérer. On dit que la réaction d'hydratation est thermo-activée.

Les nombreux modèles développés pour prendre en compte ce caractère spécifique de l'hydratation du ciment, s'appuient tous sur l'équation d'Arrhenius (cf. équation 6.3), en considérant l'énergie d'activation globale du ciment (Copeland et Kantro 1960 [105], Verbeck 1960 [106]).

$$K(T) = A.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{6.3}$$

Avec :
- K(T) constante de vitesse liée à la température
- A une constante liée à la cinétique

- E_a l'énergie d'activation [J/mol] qui traduit l'importance de la thermoactivation
- R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
- T la température [K]

Cette équation empirique, était à l'origine, destinée à décrire des systèmes chimiques homogènes simples pour lesquels n'intervient qu'une seule réaction chimique au maximum. Or, le ciment est connu pour être un système multiphasique et conséquemment multi-réactif. Néanmoins, elle s'avère en réalité très robuste pour simuler, de manière globale, des processus aussi complexes que l'hydratation des matériaux cimentaires (Regourd et coll. 1980 [107]).

L'objectif de la modélisation s'inscrit dans la problématique du retrait de dessiccation. L'approche consiste avant tout à utiliser des phénomènes et des concepts microscopiques afin d'enrichir une description qui se situe à l'échelle des déformations mesurées (échelle macroscopique). Ce postulat de départ nous écarte des modèles microscopiques. Ces derniers sont certes, très performants, mais ne permettent d'accéder à des données qu'à l'échelle considérée. Ceci rend particulièrement difficile le couplage avec les gradients de séchage à l'échelle d'une éprouvette. Par conséquent, c'est vers une approche plutôt globale du processus d'hydratation que nous nous tournons. Nous avons vu que le modèle d'Avrami n'est pas le plus précis pour simuler la réaction dans sa globalité. Par ailleurs, ce modèle ne prend pas en compte l'élévation de température et sa conséquence sur l'accélération de l'hydratation. C'est l'équation d'Arrhenius qui a été choisie comme base pour le modèle décrivant l'hydratation du ciment CEM I[4] qui a été utilisé dans notre étude.

2.2 Aspect thermique et identification de l'affinité chimique

2.2.1 Mesure du dégagement de chaleur

Il existe plusieurs techniques de calorimétrie permettant de suivre l'élévation de température au cours de l'hydratation et ainsi accéder au degré d'avancement de la réaction au cours du temps. La plus couramment employée est la calorimétrie isotherme. Il s'agit de mesurer l'énergie électrique nécessaire au maintien d'une température constante (généralement 20 °C) dans une cellule à l'intérieur de laquelle se trouve un échantillon de pâte de ciment/mortier/béton en train de s'hydrater. Les conditions adiabatiques à respecter nécessitent d'utiliser une cellule isolée thermiquement. Le dispositif requiert également un système d'asservissement, calibré sur l'élévation de température de l'échantillon, afin de maintenir la température constante à l'intérieur du calorimètre. Une autre technique, plus facile à mettre en place, consiste à mesurer l'élévation de température d'un échantillon placé dans un récipient calorifugé, dont les déperditions sont relativement faibles : c'est la calorimétrie semi-adiabatique. Seule la température à l'intérieur du calorimètre (généralement un vase Dewar ou une bouteille de Langavant) est mesurée. En connaissant le coefficient de déperdition du récipient, il est facile de retrouver le dégagement de chaleur, qui est la somme de la chaleur emmagasinée et des déperditions, comme il est proposée dans la norme NF P 15-436 (AFNOR 1988 [109]) (cf. équation 6.4).

$$Q_m = \frac{C_t}{m_c}\theta + \frac{1}{m_c}\int_0^t \alpha_c \theta dt \tag{6.4}$$

[4]Notons qu'il aurait fallu prendre en compte plusieurs énergies d'activation dans le cas d'un ciment contenant des ajouts pouzzonaliques comme la fumée de silice par exemple. En effet, la température agit différemment sur les cinétiques des réactions (Scrivener et Wieker 1992 [108])

Avec :
- Q_m Le dégagement de chaleur [J/g]
- C_t La capacité thermique totale (calorimètre + éprouvette) [J/K]
- m_c La masse de ciment que contient l'éprouvette [g]
- θ L'échauffement de l'éprouvette [K]
- α_c Le coefficient de déperdition du calorimètre [J/h/K]

Les calculs détaillés de la chaleur d'hydratation du mortier CEReM2 et du degré d'avancement de la réaction, en fonction de l'élévation de température dans le calorimètre, sont fournis en annexe (cf. annexe C).

2.2.2 Concept de temps équivalent

Le dégagement de chaleur accompagnant l'hydratation a un effet catalyseur sur la réaction. Or, les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures de calorimétrie sont réalisées sont différentes de celles auxquelles sont soumises les éprouvettes de mortier dans l'enceinte climatique. En effet, la cinétique de réaction est plus rapide dans la bouteille de Langavant que dans un moule non calorifugé, placé dans une enceinte régulée à 20 ° C. Une manière de prendre en compte cette thermoactivation est de raisonner en temps équivalent, c'est la base du concept de maturité. Le temps équivalent, défini à partir d'une température de référence (ici 20 ° C), découle de la loi d'Arrhenius (cf. équation 6.5).

$$t_{eq} = \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) dt \tag{6.5}$$

Avec :
- T La température à l'intérieur du calorimètre [K]
- T_0 La température de référence ambiante (ici 293 K)

Le degré d'avancement est reporté en fonction du temps équivalent au lieu du temps réel d'essai, ce qui permet de retrouver l'allure de la courbe correspondant aux conditions aux limites en température extérieure auxquelles le mortier est soumis lorsqu'il s'hydrate dans son moule. Cette grandeur normalisée peut être définie par rapport au degré d'hydratation final (cf. équation 6.6).

$$\xi = \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \quad ; \quad 0 \leq \xi \leq 1 \tag{6.6}$$

- ξ Le degré d'avancement de la réaction d'hydratation
- α le degré d'hydratation à l'instant t et α_∞ le degré d'hydratation ultime

2.2.3 Identification de l'affinité chimique normalisée

L'affinité chimique est une grandeur qui désigne la différence entre les potentiels chimiques de l'eau libre et de l'eau combinée avec les hydrates. Elle correspond aussi au processus de micro-diffusion en fin d'hydratation (Atkins 1990 [110]). L'affinité chimique normalisée, permet à la fois de prendre en compte les phénomènes auto-catalytiques à court terme et le ralentissement des cinétiques lié à la diffusion à long terme. Il est possible de l'identifier par un essai de

calorimétrie semi-adiabatique. En prenant en compte les effets de la température, elle s'exprime en fonction du degré d'avancement et d'un terme relatif à la loi d'Arrhenius (cf. équation 6.7).

$$\dot{\xi} = \tilde{A}(\xi)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{6.7}$$

- $\dot{\xi}$ la dérivée en fonction du temps du degré d'avancement, appelée aussi affinité totale
- $\tilde{A}(\xi)$ l'affinité chimique normalisée

Lackner et coll. (Lackner et coll. 2005 [111]) ont proposé une expression analytique de l'affinité chimique normalisée, exprimée en fonction du degré d'avancement. Cette fonction est facilement implantable dans un code de calcul élément finis et nous permet de relier directement les deux paramètres. Par ce biais, nous avons identifié l'affinité chimique plutôt que le degré d'avancement directement. Cela nous permet de modifier le degré d'avancement a posteriori lorsque le séchage sera couplé à l'hydratation (cf. paragraphe 5). L'équation possède quatre paramètres, que nous avons calés sur nos essais (cf. équation 6.8).

$$\tilde{A}(\xi) = a\frac{1-\exp(-b\xi)}{1+c\xi^d} \tag{6.8}$$

- a, b, c et d sont les quatre paramètres à identifier

La méthode des moindres carrées a été utilisée pour déterminer les valeurs des quatre paramètres :

- a = 30,2 [s^{-1}]
- b = -2,392
- c = 64,94
- d = 2,58

La figure 6.3 contient le tracé des points expérimentaux et le modèle identifié.

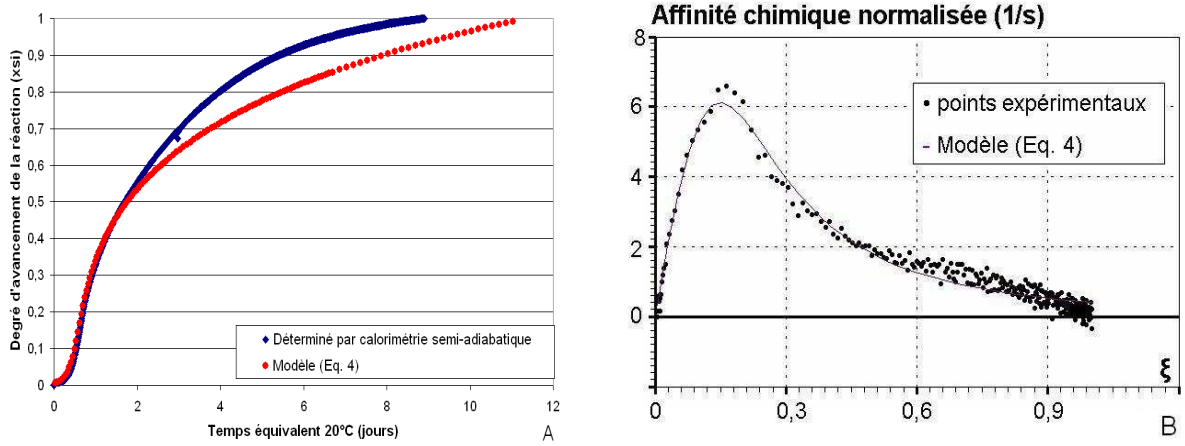


FIG. 6.3: Comparaison entre modèle (équation 6.8) et points expérimentaux obtenus par calorimétrie semi-adiabatique de l'affinité totale (A) et de l'affinité chimique normalisée (B) du mortier CEReM2

Nous remarquons une très bonne concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux au très jeune âge. Pour des degrés d'avancement supérieurs à 0,6, le modèle est moins perfor-

mant. Cependant, l'essai de calorimétrie semi-adiabatique que nous avons réalisé ne permet pas de connaître avec précision l'évolution de la cinétique à plus long terme. Numériquement, il est nécessaire de s'assurer que la valeur de l'affinité s'annule bien lorsque le degré d'avancement atteint la valeur de 1 (dérivée nulle).

3 Modélisation de la distribution poreuse au cours de l'hydratation

3.1 Introduction

Les fondements de notre modèle de retrait reposent sur l'évolution du rayon capillaire au cours de l'hydratation, permettant de calculer la pression effective correspondante et ainsi connaitre les tensions capillaires que subit la pâte de ciment. Pour alimenter notre modèle, nous avons besoin de connaître la distribution poreuse du mortier. Celle-ci est fortement dépendante du degré d'hydratation. Au fur et à mesure de ce processus, la germination/croissance des hydrates comble la porosité, qui se raffine progressivement comme nous l'avons identifié par porosimétrie par intrusion de mercure sur le mortier CEReM2 (cf. chapitre 5 paragraphe 3.3). Par ailleurs, dans le cas d'une dessiccation, la porosité peut sensiblement être plus grossière en surface du fait d'une moins bonne hydratation. Cette variabilité est prise en compte dans le modèle puisque la distribution poreuse est directement liée au degré d'avancement de la réaction, qui peut être affecté par le séchage comme on le verra dans le paragraphe correspondant au couplage entre les deux phénomènes (cf. paragraphe 5).

3.2 Une distribution log-normale

En 1993, Roy et coll. (Roy et coll. 1993 [114]) ont développé une nouvelle description de la distribution poreuse des matériaux cimentaires, en se basant sur une approche mathématique permettant une interprétation physique de la structure poreuse. La distribution de la taille des pores peut ainsi être représentée par une somme de distributions log-normales. Chaque fonction représente une classe de porosité. Ce type de distribution représente correctement les densités de probabilité de la taille des pores dans des matériaux granulaires désordonnés. La somme de trois fonctions permet de représenter l'ensemble du spectre de porosité depuis des rayons de pores de 1 nm jusqu'à 10 μm.

3.2.1 Fondements mathématiques

En mathématique, une distribution de probabilité d'une variable x est dite log-normale lorsque la distribution de probabilité de la variable aléatoire $y = \log(x)$ $(0 < y < \infty)$ est normale, avec μ la moyenne et σ l'écart type. Ce type de distribution présente l'avantage d'imposer implicitement la positivité de la variable x. La fonction densité s'écrit de la façon suivante :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma x\sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(\log(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}] \tag{6.9}$$

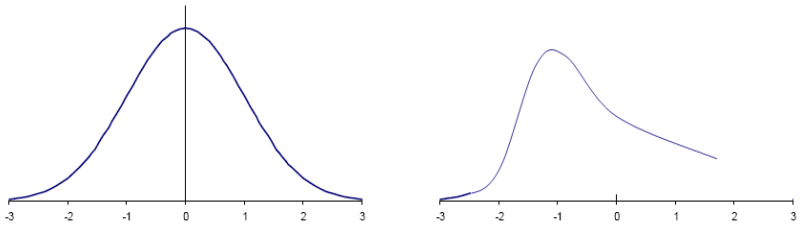


FIG. 6.4: Allures des courbes de distribution normale (à gauche) et log-normale (à droite)

Si l'on se replace dans le contexte de la porosité des mortiers, la variable x devient le rayon d'entrée des pores r_p et on peut aisément décrire la distribution poreuse totale comme la somme de sous-distributions log-normales (cf. équation 6.10). La moyenne devient ainsi le paramètre permettant de décrire la localisation du mode poreux et l'écart-type peut être apparenté à un paramètre de répartition (mode poreux plus ou moins étalé sur l'axe des abscisses).

$$p(r_p) = \sum_{1}^{n} \frac{f_i}{\sigma_i r_p \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(\log(r_p) - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}] \tag{6.10}$$

Avec :

- f_i le « poids » de chaque sous-distribution
- σ_i et μ_i l'écart-type et la moyenne de chaque sous-distribution

La courbe cumulée de porosité s'obtient en sommant les intégrales des fonctions densités comme décrit dans l'équation 6.11.

$$P(r_p) = \sum_{1}^{n} \int_{r_{pmin}}^{r_{pmax}} \frac{f_i}{\sigma_i r_p \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(\log(r_p) - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}].dr_p \tag{6.11}$$

Ici r_{pmin} et r_{pmax} définissent les bornes inférieures et supérieures du spectre de porosité auquel on s'intéresse. Dans notre cas, c'est l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure qui fixera les limites hautes et basses de la distribution poreuse du mortier. Ce modèle est néanmoins aisément adaptable à toute distribution fournie par une autre technique expérimentale.

La distribution log-normale possède des propriétés intéressantes permettant de déterminer combien de sous-distributions peuvent être associées à la distribution totale. En effet, si l'on trace $\log(x)$ en fonction de $\frac{\log(x)-\mu}{\sigma}$, on obtient un graphique Q-Q (quantile-quantile) où $\frac{\log(x)-\mu}{\sigma}$ correspond au quantile d'une distribution normale n(0,1). Chaque segment de droite sur le graphique ainsi tracé correspond alors à une sous-distribution. La linéarité observée dans le plan Q-Q permet de démontrer la validité d'une classe de pore avec une distribution en log-normale. Il est également possible de déterminer les valeurs initiales des paramètres par une méthode graphique. La moyenne μ_i est l'ordonnée à l'origine des segments, l'écart-type σ_i est la pente des segments. Un exemple avec 3 sous-distributions est illustré en figure 6.5.

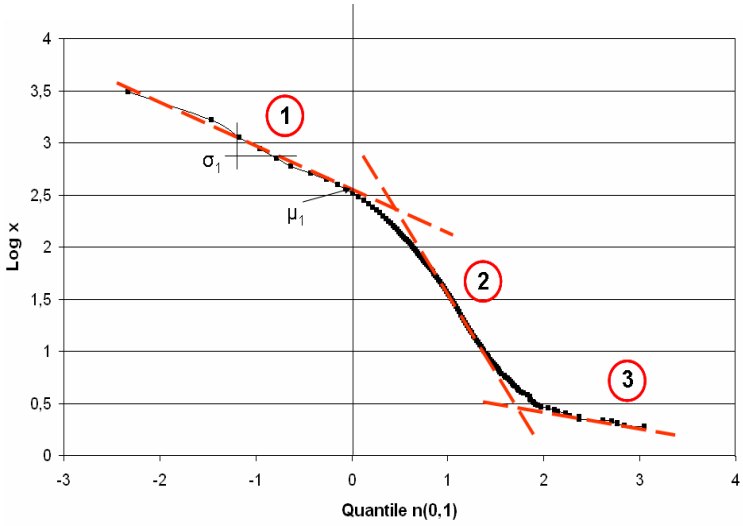


FIG. 6.5: Méthode graphique de détermination des paramètres du modèle de distribution de la taille des pores

3.2.2 Application à la distribution poreuse du mortier CEReM2

Nous avons vu précédemment que la fonction log-normale possède des propriétés mathématiques très intéressantes pour simuler une distribution de taille des pores par une somme de plusiseurs sous-distributions. A l'origine, Roy et coll. (Roy et coll. 1993 [114]) avaient choisi de décomposer la distribution poreuse de mortiers en 3 classes de pores. Une sous-distribution était attribuée à la porosité très grossière (air entrainé, air occlus), une seconde correspondait à la porosité capillaire, tandis que la dernière représentait les pores de gel.

Il est admis que la porosité grossière n'intervient quasiment pas dans les forces responsables du retrait. En effet, en condition de saturation totale du mortier, ces pores sont remplis d'eau et l'effet de l'autodessiccation intervient préférentiellement sur les pores plus fins. De la même façon, en conditions de séchage, l'eau de ces pores est rapidement évaporée et ne forme quasiment pas de ménisque (ou du moins des ménisques avec un fort rayon de courbure). Un calcul simple en utilisant la loi de Laplace (cf. chapitre 1, paragraphe 5.2) montre que pour des rayons de pores importants, la pression capillaire devient rapidement négligeable. Par conséquent, dans notre modèle, nous ne nous attarderons pas sur une description fine de ce type de porosité.

Une autre hypothèse forte du modèle consiste à définir le spectre de porosité sur lequel il s'applique. Pour cela, nous nous appuyons sur la distribution de la taille des pores obtenue par intrusion de mercure. Lors de l'identification du modèle, on sera donc limité au rayon minimal introduit imposé par cette technique. Cependant, si l'on connait à la fois le plus petit rayon et le pourcentage de porosité totale, la méthode peut être étendue à des plus petits rayons de pores.

3.2.3 Identification des paramètres μ_i et σ_i

L'application de la méthode graphique Q-Q (cf. paragraphe 5.2.1) à la distribution poreuse du mortier CEReM2 obtenue par intrusion de mercure au cours de l'hydratation (cf. chapitre 5 paragraphe 3.3) est présentée en figure 6.6. Afin que le modèle repose sur des fondements physiques, nous avons choisi de ne pas identifier tous les paramètres directement avec la méthode graphique. En effet, celle-ci pourrait nous permettre d'estimer par exemple les poids respectifs

des sous-distribution f_i. Pourtant, nous avons plutôt choisi de les calculer en tenant compte de considérations plus physiques, que nous développerons dans le paragraphe suivant. La méthode nous sert néanmoins de base pour connaître les premières valeurs de moyennes et d'écart-types, qui font ensuite l'objet d'une optimisation.

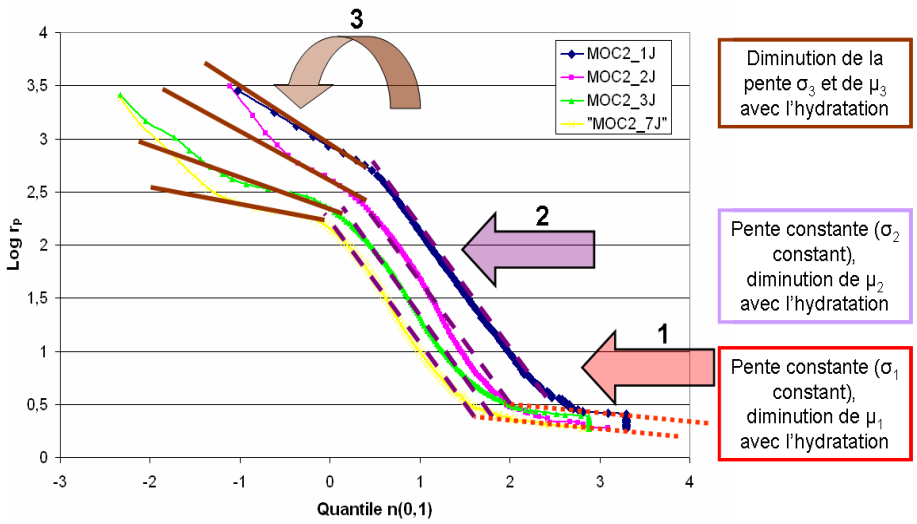


FIG. 6.6: Méthode graphique de détermination des paramètres du modèle sur le mortier CEReM2

Pour l'identification des paramètres du modèle, nous avons délibérément choisi de nous placer dans un intervalle de porosité compris entre un rayon minimal de 1,8 nm (correspondant à la limite atteinte lors de l'essai d'injection de mercure) et un rayon maximal d'environ 3 μm. Au délà de cette dimension de pore, nous supposons que la porosité est suffisamment grossière pour n'engendrer que de très faibles déformations de retrait. Elle est bien entendu prise en compte dans le modèle par une distribution log-normale, mais n'est pas identifiée avec précision. Par ailleurs, l'effet bouteille d'encre relatif à la technique expérimentale ne permet pas de décrire cette porosité de manière réaliste. La description de la porosité capillaire pourrait être améliorée dans le modèle en utilisant des techniques expérimentales plus adaptées comme l'analyse d'image par exemple.

Les courbes présentées en figure 6.6 présentent une forme caractéristique en « S ». Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 5.2.1, le nombre de segments de droite identifiables permet de définir le nombre de sous-distributions associé à la distribution poreuse totale. Conséquemment, nous avons choisi de définir trois classes de porosité (notées 1, 2 et 3 sur la figure 6.6), auxquelles sont liées deux paramètres : la moyenne et l'écart-type, que nous avons explicités précédemmment.

Les deux premières sous-distributions 1 et 2 appartiennent à la porosité des hydrates, tandis que la trosième se situe dans la porosité capillaire. Les écarts-types des deux premières sous-distributions n'évoluent pas en fonction du degré d'avancement de l'hydratation, tandis que la moyenne diminue légèrement pour la distribution 1 et plus clairement pour la distribution 2. L'évolution de la moyenne traduit naturellement le raffinement de la porosité, c'est-à-dire la diminution du rayon moyen des pores au fur et à mesure de la germination/croissance des produits d'hydratation. Par contre, l'écart-type constant traduit la dimension fractale de la porosité lors de la germination/croissance progressive des hydrates. Pour la troisième sous-distribution, on

choisit de faire évoluer les deux paramètres avec l'âge du mortier afin de traduire simultanément les effets de comblement et de raffinement de la porosité.

Les fonctions d'évolution des paramètres sont basées sur des polynômes d'ordre 2 ou 3, permettant de relier les 6 paramètres au degré d'avancement ξ et de les implanter facilement dans un code de calcul aux éléments finis. Elles sont détaillées en annexe (cf. annexe D).

3.2.4 Identification des paramètres f_i

Nous remarquons que les distributions 1 et 2 se situent dans un intervalle de rayons de pores correspondant à la porosité des hydrates (entre 1,8 et 50 nm). Il est nécessaire à présent d'attribuer d'une part, un poids respectif à chacune et d'autre part, une valeur de porosité intrinsèque.

Les travaux de modélisation de Tennis et Jennings (Tennis et Jennings 2000 [115]) ont montré que la différenciation des C-S-H en deux types (LD et HD) était un bon moyen de rendre compte des différences de mesures de porosité et de surface spécifique accessible à l'azote. Pour cela, leur modèle repose sur une représentation des C-S-H par des amas de nodules (voir chapitre 1 paragraphe 3.2) possédant deux types de porosité.

D'un point de vue plus physique, les observations de la microstructure réalisées en éléctrons retrodiffusés (ou BSE[5]) font souvent[6] apparaître les inner-C-S-H plus denses que les outer-C-S-H (Famy et coll. 2002 [116], Scrivener 2004 [117]). Cette technique d'observation au microscope électronique à balayage, de moins bonne résolution que l'observation en électrons secondaires, est sensible au différence de composition chimique des différentes phases observées. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume et d'une profondeur plus importante que les électrons secondaires. La quantité d'électrons captés dépend fortement de la nature chimique des couches de matières traversés. Pour obtenir des images correctes, il est nécessaire de réaliser des échantillons les plus plats possibles et polis.

L'idée qui est développée dans notre modèle est donc de relier les observations de la microstructure à l'approche développée dans le modèle de Jennings. Le but ultime du modèle est d'arriver à identifier la courbe cumulée de porosité, déterminée par intrusion de mercure. Comme les techniques expérimentales n'ont pas encore réussi à quantifier les porosités des inner- et des outer-C-S-H, mais qu'il semble que ces deux types d'hydrates aient des densités bien différentes, nous avons choisi d'attribuer chacune des sous-distributions respectivement, à la porosité des iner-C-S-H pour la distribution 1 et à la porosité des outer-C-S-H pour la distribution 2. La distribution 3, quant à elle, est associée à la porosité capillaire et comprend également l'air entrainé. Cette hypothèse nous permet de calculer la proportion de chaque type d'hydrate (inner, outer) et de connaître la porosité capillaire grâce aux travaux de Powers (revisité par Hansen 1986 [118]). Puis, il s'agit d'associer une porosité intrinsèque à ces deux produits de l'hydratation, qui est un paramètre du modèle, afin d'identifier avec précision la courbe obtenue expérimentalement.

Les paramètres f_i correspondent donc aux fractions de porosité de chacune des sous classes définies (inner, outer et capillaires). Les formules utilisées pour déterminer la fraction de porosité totale (notée f_{totale}) sont issus des travaux de Powers. La porosité totale est la somme des pores de gel, de la porosité capillaire et de l'air entrainé.

– Les pores du gel :

[5]Backscattered Electrons en anglais

[6]Les observations microscopiques sur BHP, BTHP ou plus généralement sur des matériaux à faible rapport E/C ne montrent pas de distinction entre inner- et outer-C-S-H

$$f_{poresgel} = \frac{0,19.f_p.\alpha}{0,32+(E/C)} \tag{6.12}$$

– Les pores capillaires :

$$f_{cap} = f_p.\frac{(E/C)-0,36.\alpha}{0,32+(E/C)} \tag{6.13}$$

Avec :
- f_p la fraction volumique de pâte
- α le degré d'hydratation
- E/C le rapport eau sur ciment

La fraction volumique d'air entrainé est déterminée expérimentalement à l'aide d'un aéromètre à mortier (cf. chapitre 5 paragraphe 2.1), dans notre cas : $f_{airentraine}$ = 0,14. Elle est directement incluse à la fraction de porosité relative aux capillaires.

Pour connaître les différentes fractions volumiques d'inner-C-S-H (φ_{inner}) et d'outer-C-S-H (φ_{outer}), nous nous basons également sur la formule donnée par Powers, permettant de calculer la fraction volumique d'hydrates formés.

– Le gel d'hydrates :

$$\varphi_{hydrates} = \frac{0,68.f_p.\alpha}{0,32+(E/C)} \tag{6.14}$$

On a ensuite :

$$\varphi_{hydrates} = \varphi_{inner} + \varphi_{outer} \tag{6.15}$$

et par définition :

$$\varphi_{inner} = \alpha.f_c \tag{6.16}$$

Avec :
- f_c la fraction volumique de ciment anhydre
- α le degré d'hydratation

La dernière étape consiste à multiplier les fractions volumiques des deux produits de l'hydratation avec leurs porosités intrinsèques. Au cours de l'identification, nous avons trouvé des valeurs de porosité des inner- et des outer-C-S-H, permettant de minimiser l'écart entre les prévisions et les points expérimentaux, égales à respectivement 20 % et 35 %. Ces valeurs ne sont pas très éloignées de celles obtenues avec le modèle de Jennings pour caractériser la porosité des deux types de C-S-H dans son modèle, notamment celles publiées dans (Constantinides et Ulm 2007 [13]).

$$f_{inner} = 0.2.\varphi_{inner} \tag{6.17}$$

$$f_{outer} = 0.35.\varphi_{outer} \tag{6.18}$$

Finalement on peut écrire la porosité totale en fonction des fractions calculées.

$$f_{totale} = f_{inner} + f_{outer} + f_{cap} \tag{6.19}$$

3.2.5 Identification du modèle sur la distribution de la taille des pores du mortier CEReM2

Le modèle de distribution de la taille des pores total peut s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{aligned} P(totale) = \int_{x_{min}}^{x_{max}} & \frac{f_{inner}}{\sigma_{inner} r_p \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(\log(r_p) - \mu_{inner})^2}{2\sigma_{inner}^2}] \\ & + \frac{f_{outer}}{\sigma_{outer} r_p \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(\log(r_p) - \mu_{outer})^2}{2\sigma_{outer}^2}] \\ & + \frac{f_{cap}}{\sigma_{cap} r_p \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(\log(r_p) - \mu_{cap})^2}{2\sigma_{cap}^2}] \end{aligned}$$

La figure 6.7 présente le modèle identifié sur les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure du mortier CEReM2 au cours de l'hydratatation.

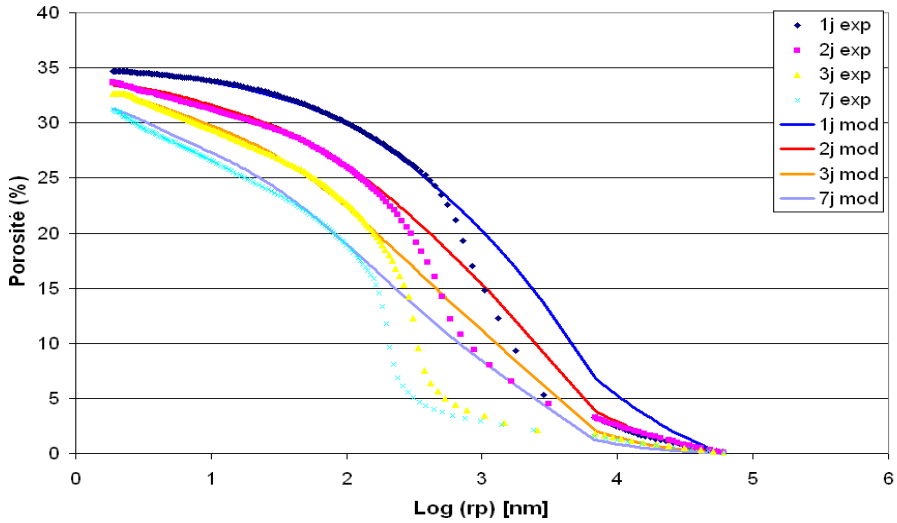


FIG. 6.7: Validation du modèle sur la distribution poreuse du mortier CEReM2 obtenue par intrusion de mercure

Nous notons que le modèle est très performant dans la gamme de meso et de microporosité (entre 300 et 1,8 nm). Pour des rayons plus importants, le modèle s'éloigne des points expérimentaux en prédisant légèrement moins de pores fins et une répartition plus homogène des rayons de pores. Cette partie de la courbe a volontairement été ignorée. En effet, d'une part nous avons précisé que dans la problématique du retrait induit par les dépressions capillaires, les déformations étaient principalement induites par des ménisques dans la microporosité. D'autre part, le seuil d'intrusion, illustré par le brusque saut de porosité dans les courbes expérimentales, est un artéfact de la technique lié à l'effet « bouteille d'encre » dont nous avons déjà parlé précedemment (cf. chapitre 3, paragraphe 2.6.1).

3.3 Calcul de l'isotherme

La courbe d'isotherme d'adsorption/désorption[7] de vapeur d'eau obtenue expérimentalement est une véritable carte d'identité « hygro-structurale » du matériau durci selon Baroghel-Bouny ([15]. L'essai consiste à contrôler la perte en masse d'un échantillon soumis à la dessiccation à plusieurs humidités relatives données (désorption) et la reprise de poids lors du chemin inverse (adsorption). Néanmoins, afin de tenir compte de la cinétique très lente des processus, les paliers de stabilisation à différentes humidités relatives doivent être suffisamment longs. Conséquemment, l'essai peut durer plusieurs mois. De surcroît, il est actuellement impossible d'obtenir l'isotherme pour différents degré d'hydratation du matériau[8]. Si l'on veut connaître le comportement hydrique d'un mortier au jeune âge, soumis à un séchage à différentes échéances d'hydratation, il est particulièrement intéressant de connaître l'isotherme « théorique » obtenue à partir de sa distribution poreuse. C'est ce que permet le modèle de distribution de la taille des pores que nous avons développé. Il est ainsi possible de connaître pour chaque degré d'avancement du matériau, la teneur en eau en un point donné de l'éprouvette en fonction de l'humidité relative interne. La figure 6.8 présente des exemples de courbes d'isothermes d'adsorption pour différents degrés d'avancements donnés.

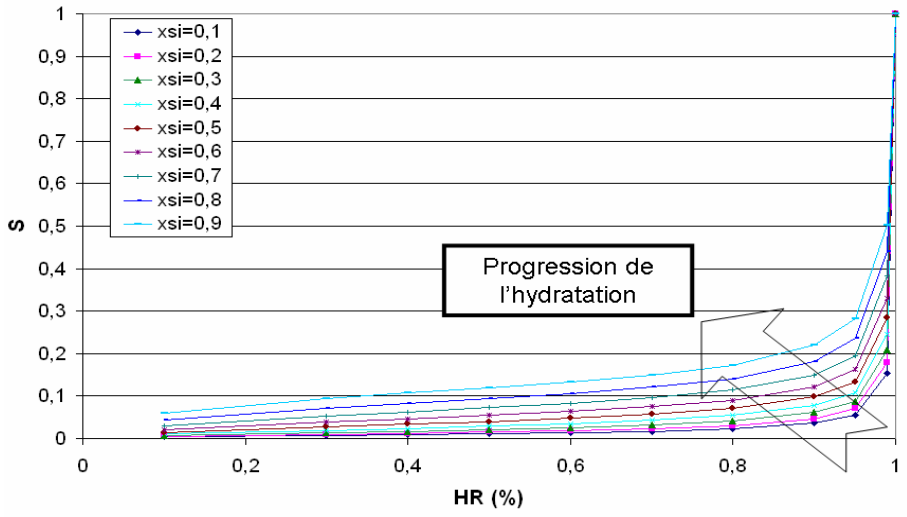


FIG. 6.8: Courbes numériques d'isothermes d'adsorption en fonction de l'avancement de l'hydratation calculées avec le modèle de distribution de taille des pores

Le calcul des isothermes en fonction de l'hydratation est un moyen robuste d'imposer une condition aux limites réaliste et évolutive pour le séchage du mortier. En effet, si l'on suppose que le bord de l'éprouvette soumise à la dessiccation est en équilibre hydrique avec l'humidité relative extérieure (ce qui est probablement le cas dans une enceinte climatique ventilée), on peut alors connaître la teneur en eau équivalente à l'interface entre le mortier et l'air ambiant. Pour le calcul numérique, on peut alors faire tendre la teneur en eau aux noeuds du maillage en bord d'éprouvette vers la valeur déterminée grâce à l'isotherme, en imposant un flux d'eau évaporée proportionnel au gradient (cf. paragraphe 4.2). Le calcul des isothermes nous permet

[7]Dans le cas de l'adsorption et de la désorption physique, à température donnée et pour un couple adsorbant/adsorbat, quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre de gaz

[8]Dans le cas de la vapeur d'eau et même si l'hydratation était stoppée à différentes échéances, il y aurait une réhydratation du matériau pour des humidités relatives comprises entre 70 et 100 %

également de connaître la teneur en eau critique pour laquelle la réaction d'hydratation est stoppée (voir la partie sur le couplage entre hydratation et séchage cf. paragraphe 5.1).

4 Modélisation du séchage

4.1 Problème diffusif

Dans la microstructure des matériaux cimentaires, l'eau est présente sous différentes formes. Liquide, elle est librement dispersée dans la porosité où elle coexiste avec sa forme gazeuse, formant des ménisques responsables des tensions capillaires. Lorsqu'un échantillon est soumis à la dessiccation, l'eau, sous toutes ses formes, diffuse à travers le matériau, afin d'assurer un équilibre hydrique avec le milieu extérieur où règne généralement une humidité relative plus faible. Ces transferts s'opèrent différemment selon la forme sous laquelle se trouve l'eau. Par conséquent, ils sont fortement dépendants de l'humidité relative (cf. figure 6.9). La diffusion moléculaire de l'eau liquide résulte d'un gradient de pression, qui est classiquement représenté par la loi de Darcy. Sous forme vapeur, le transfert dépend d'un gradient de concentration qui est pris en compte dans la loi de Fick. Diverses approches proposent de modéliser les deux types de diffusion séparément afin de tenir compte de tous les processus avec précision (Benboudjema 2002 [44]), (Baroghel-Bouny et coll. 1999 [112]), (Mainguy 1999 [113]). L'identification de plusieurs coefficents de diffusion qui en découle, est alors peu aisée.

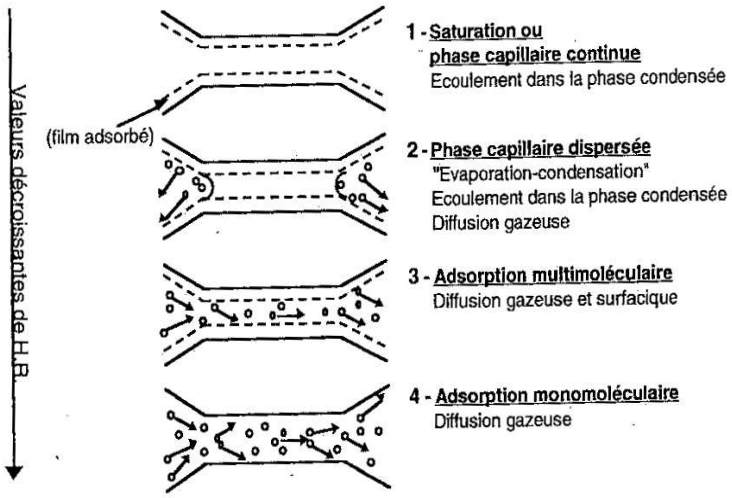


FIG. 6.9: Illustration des différents types de transfert dans la porosité en fonction de l'humidité relative, tiré de (Baroghel-Bouny 1994 [15])

L'approche que nous avons choisie consiste à prendre en compte les différents modes de transfert de manière globale en nous plaçant à l'échelle macroscopique. Pour cela, la loi de conservation de la masse appliquée à l'eau contenue dans le mortier permet d'écrire l'équation correspondant à la seconde loi de Fick (cf. équation 6.20).

$$\frac{\partial E_{lib}}{\partial t} = \nabla[D_{eq}(E_{lib}).\nabla E_{lib}] \tag{6.20}$$

- E_{lib} correspond à la teneur en eau libre par unité de volume du mortier. Elle comprend l'eau présente dans les pores capillaires sous ses deux formes (liquide et vapeur) ainsi que l'eau adsorbée à la surface des hydrates
- D_{eq} est le coefficient de diffusion équivalent de l'eau prenant en compte les transferts de manière globale

L'évolution de ce coefficient au cours du processus d'hydratation et de séchage est identifiée grâce à la loi proposée par Xi et coll. (Xi et coll. 1994 [119]), qui le relie à l'humidité relative interne.

$$D_{eq} = \alpha_h + \beta_h.[1 - 2^{-10^{[\gamma.(h-1)]}}] \tag{6.21}$$

- h l'humidité relative interne
- α_h, β_h et γ_h sont les trois paramètres du modèle à identifier. Ils peuvent être calibrés à partir d'essais expérimentaux ou à partir de relations empiriques en fonction du rapport E/C

4.2 Conditions aux limites de séchage

Il y a différents moyens d'appréhender le problème de la condition aux limites de séchage d'une éprouvette. Il est par exemple possible d'imposer une teneur en eau fixe en bord d'éprouvette calculée avec la courbe d'isotherme en connaissant l'humidité relative extérieure. Dans le cas d'un séchage rapide au jeune âge, il est préférable de raisonner en terme de flux et d'appliquer une condition de type convective telle qu'elle est décrite par Torrenti et coll. (Torrenti et coll. 1997 [120]), tout en imposant une teneur en eau équivalente à l'équilibre en bord d'éprouvette, calculée grâce à l'isotherme.

$$\overrightarrow{q}.\overrightarrow{n} = H.(E_{lib} - E_a) \tag{6.22}$$

- $\overrightarrow{q}$ représente le flux d'eau qui diffuse vers l'extérieur [L.m^{-2}.s^{-1}]
- $\overrightarrow{n}$ est un vecteur unitaire normal à la surface d'échange
- E_{lib} est la teneur en eau libre par unité de volume du mortier. Elle comprend l'eau présente dans les pores capillaires sous ses deux formes (liquide et vapeur) ainsi que l'eau adsorbée à la surface des hydrates [L.m^3]
- E_a est la teneur en eau équivalente en équilibre à la surface du mortier. Elle est déterminée grâce à l'isotherme en imposant l'humidité relative externe [L.m^3]
- H est le coefficient d'échange par convection, c'est-à-dire la vitesse de départ de l'eau vers l'extérieur [m.s^{-1}]

Le coefficient d'échange est considéré comme linéaire en fonction du gradient.

$$H = \beta.[(2E_0 - E_a) - E_{lib}] \tag{6.23}$$

- E_0 est la teneur en eau initiale dans le mortier [L.m^3]
- β est un paramètre matériau [m^4.s^{-1}.L^{-1}]

5 Modélisation du couplage hydratation-séchage

5.1 Influence du séchage sur l'hydratation

Nous l'avons vu lors de la campagne expérimentale sur l'influence du temps de démoulage, le couplage entre hydratation et séchage doit être pris en compte s'il on veut correctement représenter le comportement de matériaux particulièrement poreux et à la cinétique de séchage rapide. Nous avons choisi de faire intervenir ce couplage dans l'équation d'Arrhenius. En effet, la principale conséquence de l'exposition précoce du matériau à la dessiccation est le départ de l'eau disponible pour l'hydratation vers l'extérieur. Ce cadre thermodynamique nous permet donc de prendre en compte à la fois la consommation d'eau par l'hydratation et par séchage. L'équation d'Arrhenius définie en 6.7 est donc modifiée en rajoutant un nouveau terme lié à l'épuisement en eau.

$$\dot{\xi} = \tilde{A}(\xi).\left(\langle\frac{E_{lib}-E_f}{E_0-E_f}\rangle_+\right)^N.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{6.24}$$

- $\langle . \rangle_+$ correspond à la partie positive de la fonction considéré
- E_{lib} est la teneur en eau libre dans le mortier à un instant donné [L.m^3]
- E_0 est la teneur en eau initiale du mortier [L.m^3]
- E_f est la teneur en eau correspondante à l'humidité relative pour laquelle la réaction d'hydratation est stoppée [L.m^3].
- N est le facteur d'hydroactivation (par analogie à la thermoactivation). Il est identifié dans le paragraphe suivant (cf. paragraphe 5.2)

Afin de déterminer E_f, nous nous basons sur les travaux de Van Breugel (Van Breugel 1995 [96]) qui montrent que le processus d'hydratation est arrêté pour des valeurs d'humidité relative interne avoisinant les 70 %. Grâce à la détermination des isothermes en fonction de l'avancement de l'hydratation, nous pouvons connaître en tout point de l'éprouvette, la teneur en eau équivalente à cette humidité relative critique. Ainsi, l'hydratation est stoppée dès que la teneur en eau passe en dessous de la valeur de E_f.

5.2 Influence de l'hydratation sur le séchage

Intéressons nous à présent aux conséquences de l'hydratation sur la cinétique de séchage du mortier. En effet, à chaque pas d'hydratation, la quantité d'eau succeptible de diffuser et de s'évaporer diminue. Il est donc nécessaire d'introduire un terme puits dans l'équation gouvernant la diffusion de l'eau (cf. équation 6.20) afin de tenir compte de son épuisement chimique. La nouvelle équation de transport de l'eau peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial E_{lib}}{\partial t} = \nabla[D_{eq}(E_{lib}).\nabla E_{lib}] - \frac{\partial E_{puits}}{\partial t} \tag{6.25}$$

Avec :

$$\frac{\partial E_{puits}}{\partial t} = 0,42.\alpha_\infty.C_0.\dot{\xi} \tag{6.26}$$

- E_{puits} correspond à l'eau consommée par hydratation
- 0,42 correspond au rapport E/C stochiométrique donné par le modèle de Powers

- α_∞ est le degré d'hydratation final, calculé avec le modèle de Mills (cf. paragraphe 5.3)
- C_0 est la quantité initiale de ciment

En dernier lieu, un dernier terme de couplage intervient sur le coefficient de diffusion de l'eau pour simuler l'influence de la modification de la porosité au fur et à mesure de l'avancement de l'hydratation. A partir d'un modèle simple de transport dans des pores parallèles, on peut prendre en compte le rétrecissement de la porosité de manière globale, comme illustré sur le schéma 6.10.

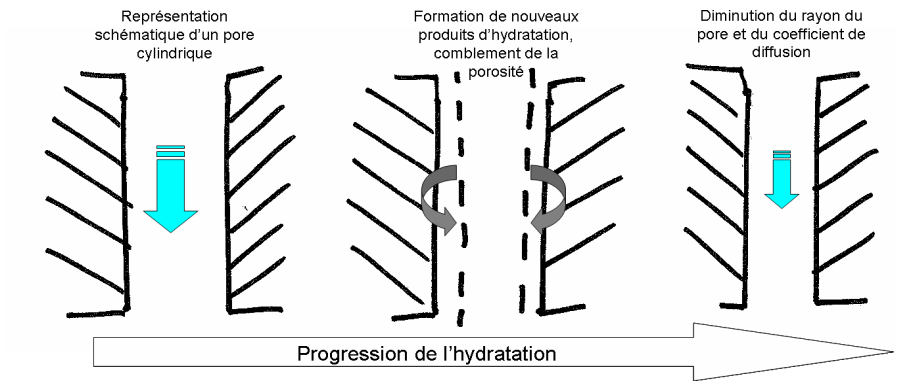


FIG. 6.10: Représentation schématique de l'impact de l'hydratation sur le ralentissement des cinétiques de diffusion

On multiplie ainsi le coefficient de diffusion par le rapport entre la porosité actuelle et la porosité finale pour une hydratation complète du mortier :

$$D_{eff} = D_{eq}.\frac{\phi(\xi)}{\phi(\infty)} \tag{6.27}$$

- D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif qui prend en compte la modification de la porosité au cours de l'hydratation
- D_{eq} est le coefficent de diffusion calculé avec la formule de Xi et coll. (cf. paragraphe 4.1)
- $\phi(\xi)$ est la porosité totale du mortier pour un degré d'avancement donné
- $\phi(\infty)$ est la porosité totale du mortier à l'infini pour une hydratation complète ($\xi = 1$)

Cette description effective du processus de transport de l'eau ne prend pas en compte le changement de tortuosité et de connectivité de l'espace poreux. Malgré cela, nous verrons par la suite, qu'il parvient assez bien à traduire la cinétique globale de séchage.

5.3 Identification de l'hydroactivation

Nous nous proposons d'identifier le facteur d'hydroactivation N en calculant, à l'aide du modèle proposé (équation 6.24) le degré d'hydratation final du ciment en fonction du rapport E/C. Plusieurs modèles simples ont déjà été proposés dans la littérature. Parmis les plus renommés, on trouve le modèle de Powers et Brownyard (Powers et Brownyard 1946-1947 [121]) dont la forme est la suivante :

$$\alpha_\infty = min\left(1; \frac{E/C}{0,42}\right) \tag{6.28}$$

Mills (Mills 1966 [122]), quant à lui, a proposé un modèle phénoménologique qui s'écrit :

$$\alpha_\infty = \frac{1,031.E/C}{0,194 + E/C} \tag{6.29}$$

De même, Waller ([40]) plus récemment, a établi un modèle phénoménologique basé sur ses résultats expérimentaux et des mesures trouvées dans la littérature :

$$\alpha_\infty = 1 - \exp(-A.E/C) \tag{6.30}$$

- A est une constante calibrée en minimisant l'écart entre modèle et points expérimentaux (prise égale à 3,3)

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont mesuré le degré d'hydratation final de pâtes de ciments à différents rapports E/C, après des périodes suffisamment longues (Parrott et coll. 1990 [123], Justnes et coll. 1992 [124] (a), [125] (b)).

La figure 6.11 regroupe les valeurs des degrés d'hydratation finaux en fonction du rapport E/C, obtenues avec le modèle et comparées avec les différentes mesures expérimentales trouvées dans la littérature et les trois modèles présentés plus haut.

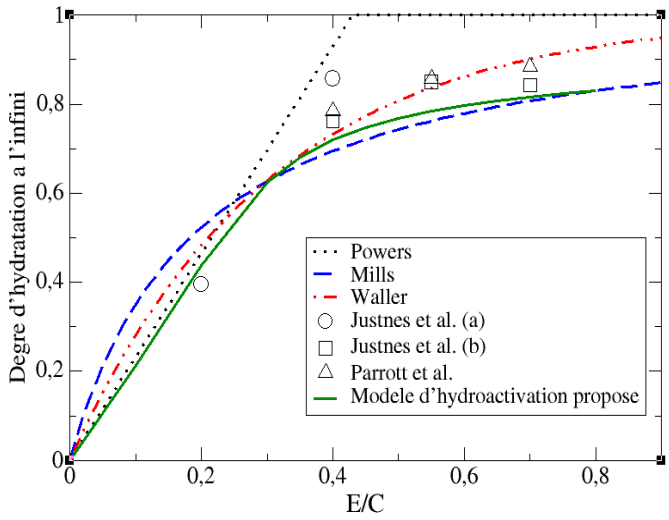


FIG. 6.11: Comparaison du degré final d'hydratation modélisé et obtenu expérimentalement (sources diverses) avec le modèle d'hydroactivation proposé (équation 6.24)

Nous avons choisi de ne pas déterminer le degré d'hydratation final à l'aide de la calorimétrie semi-adiabatique au jeune âge, qui lorsqu'elle est réalisée sur une trop courte période, a tendance à légèrement surestimer la cinétique de l'hydratation. Par ailleurs, le calcul du degré d'hydratation nécessite la connaissance précise des quantités des différentes phases minérales, qui doivent être déterminées par DRX, afin de connaître la chaleur d'hydratation théorique maximale à l'infini. En conséquence, pour le mortier CEReM2, dont le rapport E/C est de 0,8, nous avons fixé le degré d'hydratation final à l'aide de la formule de Mills (6.29).

Le facteur d'hydroactivation N a été identifié afin de rester au dessus du modèle de Mills pour des rapports E/C compris entre 0,3 et 0,8. En effet, celui-ci sous-estime presque systématiquement les valeurs expérimentales dans cette plage. Pour des rapports E/C inférieurs, le modèle se rapproche davantage du point obtenu par Justnes et coll. que les autres modèles de la littérature. En minimisant les écarts, N est choisi égal à :

$$N = 0,7 \tag{6.31}$$

5.4 Validation du modèle sur les mesures de pertes en masse

La perte en masse est la manifestation du gradient hydrique qui se produit entre l'échantillon et le milieu extérieur lors de la dessiccation. Un moyen simple de suivre la cinétique de séchage est donc de connaître son évolution. Nous avons, en conséquence, choisi de valider le modèle sur les mesures de pertes en masse effectuées sur le mortier CEReM2 démoulé et séché à diverses échéances (cf. Chapitre 4, paragraphe 3.2).

Un certain nombre de paramètres ont été identifiés afin de diminuer l'écart entre les prévisions du modèle et les points expérimentaux :

- Le paramètre β intervenant dans l'expression du coefficient d'échange par convection (cf. équation 6.23) est pris égal à 5.10^{-10} $m^4.s^{-1}.L^{-1}$. Ce paramètre contrôle principalement la cinétique de séchage des éprouvettes
- Les trois paramètres α_h, β_h et γ_h intervant dans le calcul du coefficient de diffusion (cf. équation 6.21) sont calculés à partir des formules empiriques données en fonction du rapport E/C. Celles-ci s'écrivent :

$$\alpha_h = 2,13.10^{-13}.\exp(5,8662.E/C) \tag{6.32}$$

$$\beta_h = 7.10^{-12}.\exp(3,89.E/C) \tag{6.33}$$

$$\gamma_h = 1,914.10^{-11}.\exp(6,217.E/C) \tag{6.34}$$

La figure 6.12 contient la comparaison entre les pertes en masse simulées et celles obtenues expérimentalement.

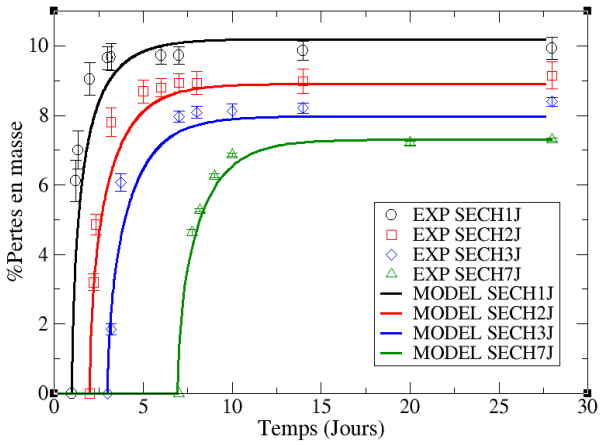


FIG. 6.12: Comparaison entre les pertes en masse du mortier CEReM2 séché à diverses échéances, données par le modèle et l'expérience

Le modèle parvient à simuler correctement à la fois les cinétiques de séchage des éprouvettes, ainsi que la valeur finale de perte en masse pour les 3 premières échéances (1, 2 et 3 jours). Pour la courbe de séchage à 7 jours, un petit recalage du modèle a été nécessaire afin d'améliorer la prévision. En effet, le modèle d'hydratation basé sur la calorimétrie, nous permet de connaître le degré d'avancement au très jeune âge (entre 1 et 3 jours notamment) avec un bon intervalle de confiance. Par contre, lorsque l'on s'intéresse à un matériau hydraté à 7 jours, le modèle n'est plus assez performant. Il faut donc réajuster le degré d'avancement calculé pendant la phase endogène (entre 0 et 7 jours), afin de s'approcher davantage des points expérimentaux.

5.5 Avancement de la réaction d'hydratation

Afin de vérifier que l'hydratation est bien affectée par le séchage précoce, nous avons cartographié l'avancement de la réaction d'hydratation (ξ) dans un quart d'éprouvette $2\times4\times16$ protégé de la dessiccation pendant 1, 2, 3 et 7 jours avant d'être soumis à un séchage à 65 % d'humidité relative jusqu'à 28 jours. La résolution du problème est basée sur un calcul par éléments finis avec un schéma de type Newton-Raphson. Les paramètres tel que le coefficient de diffusion correspondent à ceux identifiés dans le paragraphe précédent. Les résultats sont présentés en figure 6.13.

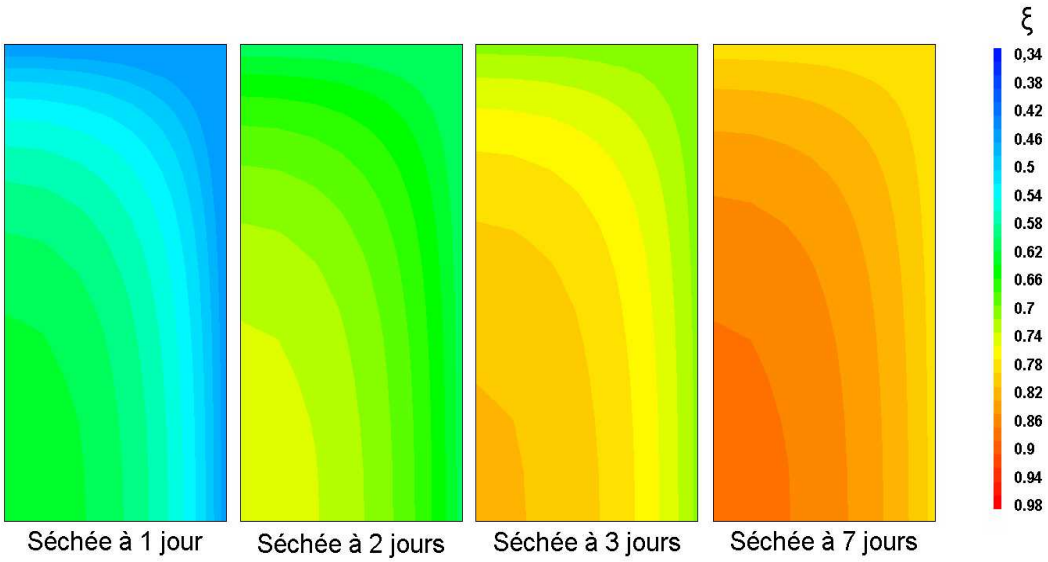


FIG. 6.13: Cartographies du degré d'avancement de l'hydratation à 28 jours, dans un quart d'éprouvette $2\times4\times16$ de mortier CEReM2 soumis à la dessiccation à 1, 2, 3 et 7 jours

On remarque clairement que le séchage précoce renforce considérablement l'état d'hétérogénéité et d'anisotropie des éprouvettes de mortier. Plus l'échantillon est séché rapidement, plus l'écart d'hydratation entre le coeur et la peau de l'éprouvette se fait sentir. D'un point de vue mécanique, on s'attend à ce que les propriétés de résistance soient diminués puisqu'elles sont directement liées au degré d'hydratation du ciment, principalement à travers la porosité du milieu. Par ailleurs, il faut envisager une diminution des propriétés de durabilité, surtout au niveau de la surface où la porosité importante devient un chemin privilégié pour la pénétration d'ions agressifs notamment.

En ce qui concerne la problématique qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude, on imagine que le retrait doit également être affecté par le fort couplage entre hydrata-

tion et séchage que nous venons de caractériser. En effet, on constate que la diffusion de l'eau s'opère très rapidement pour notre mortier et que le degré d'hydratation en coeur est plus faible lorsque le matériau est séché de manière précoce. Ainsi, la porosité, qui est directement reliée à l'avancement de la réaction, est plus grossière dans l'éprouvette séchée à 1 jour que dans celle séchée à 7 jours. Par conséquent, on s'attend à ce que le retrait soit moins important lorsque le mortier est soumis à la dessiccation tôt. C'est ce que nous allons tenter de montrer dans la suite du mémoire.

6 Modélisation des déformations de retrait

6.1 Mécanismes à l'échelle de la microstructure

Plusieurs théories ont été soulevées pour expliquer les forces responsables du retrait d'autodessiccation et de dessiccation, comme on l'a précédemment décrit dans la synthèse bibliographique (cf. chapitre 1 paragraphe 5.2). Compte tenu du domaine d'humidité relative investi lors des essais (100 % à 50 % en condition de séchage maximale), il semble que les équations de Kelvin-Laplace modifiées en tenant compte de la couche d'eau adsorbée sur les hydrates, soient capables de représenter correctement les déformations subies par la pâte ciment lors du départ d'eau. De plus, l'utilisation de cette théorie permet d'unifier les déformations dues au retrait d'autodessiccation et de dessiccation puisque les pressions capillaires sont liées directement à l'humidité relative interne, et donc à la consommation de l'eau par hydratation ou par séchage exogène.

La figure 6.14 présente un schéma des forces et des tensions capillaires s'appliquant entre la phase liquide et la phase solide dans un pore capillaire.

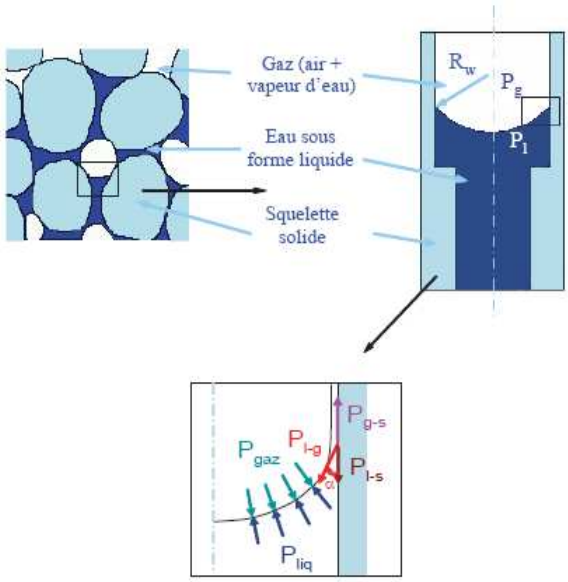


FIG. 6.14: Représentation schématique des forces capillaires et des tensions superficielles, tirée de (Haouas 2007 [73])

En considérant la pression de gaz dans les capillaires égale à la pression atmosphérique, on peut décrire à l'aide des équations de Kelvin-Laplace, l'évolution de la pression capillaire au

cours de l'hydratation (cf. équation 6.35).

$$P_{cap}(\xi) = P_v - P_l = \frac{2.\sigma_{v,l}}{r_p(\xi) + ep_{ads}(\xi)} \tag{6.35}$$

- $P_{cap}(\xi)$ est la pression capillaire évolutive en fonction du degré d'avancement ξ [Pa]
- P_v est la pression dans la phase vapeur [Pa]
- P_l est la pression dans la phase liquide [Pa]
- $\sigma_{v,l}$ est la tension superficielle de l'eau (constante égale à 0,073 N.m^{-1}
- $r_p(\xi)$ est le rayon du pore évoluant en fonction du degré d'avancement ξ [m]
- $ep_{ads}(\xi)$ est l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée sur les hydrates, elle est estimée par la formule de Badmann et coll. (cf. chapitre 1, paragraphe 5.2) [m]

Il faut à présent connaître la pression réelle qui s'exerce sur le solide. Il existe plusieurs approches en mécanique des milieux poreux saturés ou non, permettant d'estimer la pression effective. Parmis les plus connues, on trouve celle développée par Coussy (Coussy 1995 [126]) qui raisonne en terme de différentiel de pression et celle introduite par Schrefler et Gray (Schrefler et Gray 2001 [127]). Nous avons choisi d'utiliser la définition donnée par Coussy, qui fonctionne par ailleurs avec la théorie de Biot (Biot 1941 [128]). Au préalable, nous avons besoin de définir le degré de saturation de la phase liquide.

6.2 Définition du degré de saturation

Afin de remonter aux déformations macroscopiques, il faut connaître la pression effective qui s'applique sur le solide. Pour cela, nous nous basons sur les travaux de Baroghel-Bouny et coll. (Baroghel-Bouny et coll. 1999 ([112]) qui exprime cette pression comme le produit de la pression capillaire avec le degré de saturation. Son expression peut s'écrire :

$$S(\xi) = \frac{E_{lib}(\xi)}{\rho_{eau}.\phi(\xi)} \tag{6.36}$$

- $S(\xi)$ est le degré de saturation de la porosité. Il correspond au volume de pore occupé par l'eau sur le volume total disponible des pores
- $E_{lib}(\xi)$ est la quantité d'eau libre évoluant avec l'hydratation et le séchage du mortier [L.m^{-3}]
- ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau [kg.m^{-3}]
- $\phi(\xi)$ est la porosité totale évoluant avec l'avancement de l'hydratation

On peut donc écrire :

$$dP_{eff} = S(\xi).dP_{cap} \tag{6.37}$$

6.3 Homogénéisation aux déformations macroscopiques

En première approximation, nous avons choisi d'utiliser un modèle simplifié basé sur un système parallèlisé. La figure 6.15 représente l'état de contrainte d'un pore en équilibre à deux échéances d'hydratation ($\xi_2 > \xi_1$)

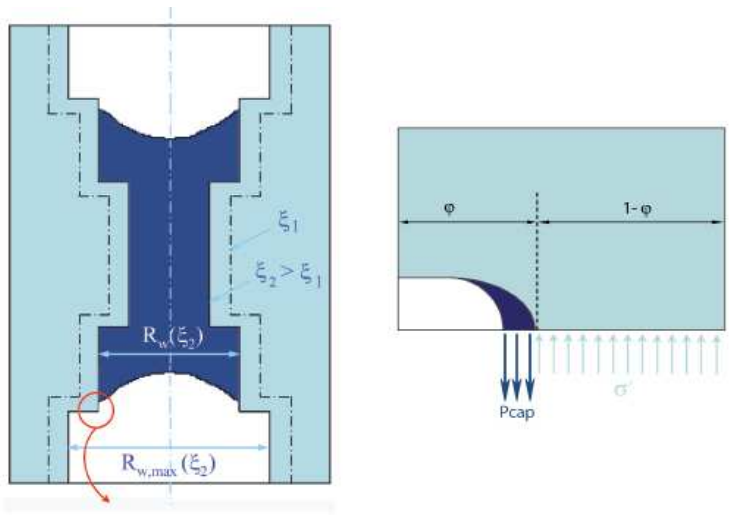


FIG. 6.15: Représentation schématique de la pression appliquée au squelette solide, tirée de (Haouas 2007 [73])

Avec l'appoche de Coussy (Coussy 1995 [126]), on exprime la contrainte appliquée sur le squelette solide. En supposant que le mortier a un comportement élastique et que la contrainte apparente est nulle, on peut écrire l'incrément de contrainte effective comme :

$$d\sigma' = S(\xi).dP_{cap}.I \tag{6.38}$$

Dans notre cas, on cherche à connaître la déformation totale volumique, celle-ci s'exprime en fonction de la contrainte effective et du module de compressibilité :

$$d\varepsilon(\xi) = \frac{d\sigma'}{K_s(\xi)} \tag{6.39}$$

- $K_s(\xi)$ est le module de compressibilité du solide, qui s'exprime en fonction du module de compressibilité global du mortier comme :

$$K_s = (1-\phi).K \tag{6.40}$$

En supposant le comportement du mortier élastique, on peut relier le module de compressibilité au module d'Young par la formule :

$$K(\xi) = \frac{E(\xi)}{3(1-2\nu)} \tag{6.41}$$

- ν est le coefficient de Poisson du mortier. Celui-ci est supposé constant et égal à 0,2 (bien qu'en principe celui-ci varie significativement au très jeune âge passant de 0,5 à 0,2)

Finalement, on peut écrire la déformation de retrait volumique de l'éprouvette comme :

$$d\varepsilon_{retrait}(\xi) = (1-\phi).\frac{(1-2\nu).S(\xi)}{E(\xi)}.d\left(\frac{2.\sigma_{v,l}}{r_p(\xi)+ep_{ads}(\xi)}\right).I \tag{6.42}$$

6.4 Identification du module d'élasticité

6.4.1 Évolution au cours de l'hydratation

Pour l'évolution du module d'élasticité du mortier au cours de l'hydratation, nous nous sommes basés sur les travaux de De Schutter (De Schutter 1999 [80]). Celui-ci a établi une relation semi-empirique entre le module d'Young et le degré d'hydratation du ciment, en faisant intervenir le seuil de percolation mécanique. La relation s'écrit :

$$E(\xi) = E_\infty.\left(\frac{\xi-\xi_0}{1-\xi_0}\right)^b \tag{6.43}$$

- E_∞ est le module d'Young ultime pour une hydratation complète [GPa]
- ξ_0 représente le degré d'avancement correspondant au seuil de percolation mécanique
- b est un paramètre dépendant principalement du type de ciment utilisé

La figure 6.16 présente une comparaison entre les mesures réalisées par ultrasons pour estimer l'évolution du module d'Young dynamique du mortier CEReM2 et le modèle de De Schutter. Les paramètres ont été déterminés afin de s'approcher au maximum des points expérimentaux (b = 0,65 et ξ_0 = 0,15).

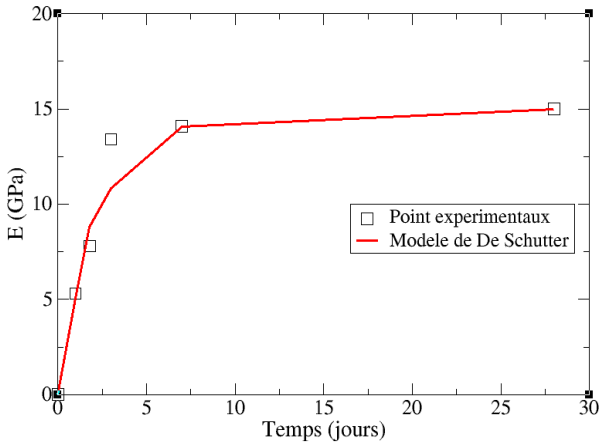


FIG. 6.16: Comparaison du module d'élasticité obtenu par mesures ultrasonores avec les prévisions du modèle de De Schutter (équation 6.43), pour le mortier CEReM2 en conditions endogènes

On remarque globalement une bonne concordance entre le modèle et l'expérimental.

6.4.2 Impact du séchage sur la rigidité

Il est intéressant de valider notre modèle en suivant l'évolution du module d'Young pour une éprouvette séchée à 1 jour. Cette analyse ne prend pas en compte les effets de gradients puisque

la mesure ultrasonore nous fournit une valeur moyenne de la rigidité sur toute l'éprouvette. La figure 6.17 présente une simulation de l'évolution du module d'Young en un point au coeur d'une éprouvette soumise à la dessiccation à 1 jour. Celle-ci est comparée aux mesures réalisées par ultrasons sur une éprouvette du mortier CEReM2 séchée à la même échéance.

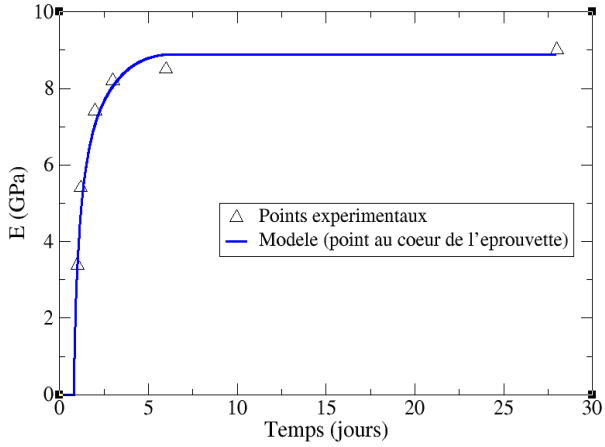


FIG. 6.17: Comparaison du module d'élasticité obtenu par mesures ultrasonores avec les prévisions du modèle proposé, pour le mortier CEReM2 soumis à la dessiccation à 1 jour

Le modèle parvient à prédire la baisse de rigidité dûe au séchage précoce du mortier diminuant ainsi le degré d'hydratation final et augmentant la porosité totale. On peut également visualiser la cartographie donnant la répartition du module d'Young sur un quart d'éprouvette $2\times4\times16$ soumise à la dessiccation à diverses échéances. La figure 6.18 montre une cartographie du module d'élasticité, obtenue pour une échéance de séchage à 2 jours. On peut ainsi se rendre compte de la différence de module entre la peau et le coeur de l'échantillon.

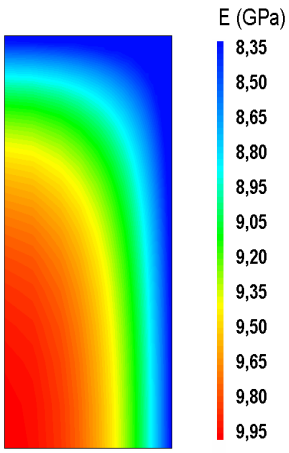


FIG. 6.18: Cartographie du module d'Young à 28 jours dans un quart d'éprouvette $2\times4\times16$ de mortier CEReM2 soumis à la dessiccation à 2 jours

6.5 Simulation de l'influence du temps de démoulage sur le retrait de dessiccation

Maintenant qu'on dispose à la fois de l'évolution de la pression capillaire avec la porosité (avec le sous-modèle de distribution de la taille des pores) et du module d'Young avec le degré d'avancement de l'hydratation, on peut calculer en chaque point de Gauss les déformations dûes au retrait de dessiccation. La figure 6.19 présente les courbes numériques de ces déformations pour le mortier CEReM2 séché à 1, 2 et 3 jours.

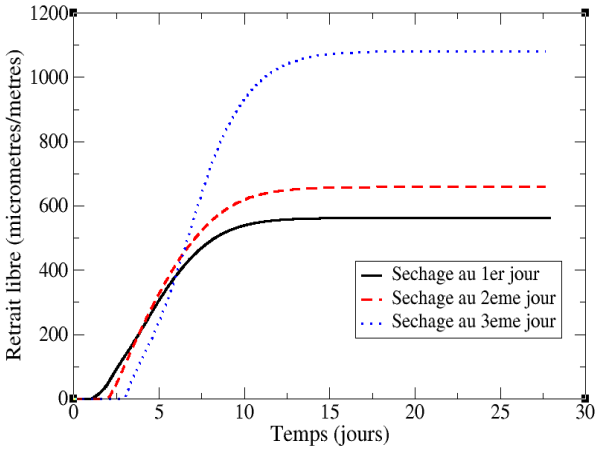


FIG. 6.19: Courbes numériques d'évolution du retrait libre de dessiccation dans un quart d'éprouvette 2×4×16 de mortier CEReM2 soumise à la dessiccation à 1, 2 et 3 jours

Nous n'avons volontairement pas comparé les résultats expérimentaux avec cette simulation dans la mesure où ces calculs ne prennent pour l'instant en compte que la composante élastique des déformations. Afin de se rapprocher des conditions réelles, il faudrait impérativement disposer d'un modèle de fluage de dessiccation. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs montrés expérimentalement l'importance des déformations viscoélastiques au jeune âge (Bažant et Prasannan 1989 [129], De Schutter et Taerwe 1997 [130]). D'autre part, l'homogénéisation des déformations de retrait (basé sur le modèle présenté au paragraphe 6.3), ne permet pas de quantifier finement l'effet capillaire à l'échelle de la microstructure. Un modèle micromécanique plus élaboré, comme celui élaboré notamment par Dormieux (Dormieux 2005 [131]) permettrait de mieux rendre compte des effets de blocage localisés (grains de ciment notamment).

Malgré cela, le modèle parvient bien à reproduire les tendances observées expérimentalement. En effet, le séchage précoce du mortier en ralentissant brutalement les cinétiques d'hydratation, limite grandement les déformations de retrait de séchage. Au contraire, lorsque le mortier est bien hydraté, on observe des déformations beaucoup plus conséquentes. Ces résultats ont bien confirmés l'importance du couplage hydratation-séchage dans ce type de matériau. Ceci est particulièrement intéressant dans une application type chape ou enduit pour laquelle le mortier est très souvent soumis à la dessiccation en cours d'hydratation.

7 Conclusions

Dans ce dernier chapitre, nous avons proposé un modèle de retrait prenant en compte, de manière couplée, l'évolution de la porosité au cours de l'hydratation et le couplage entre hydra-

tation et dessiccation à travers une loi d'hydroactivation.

En ce qui concerne le modèle de distribution de la taille des pores, nous nous sommes basés sur des fondements à la fois mathématiques et physiques. Le spectre poreux du mortier a été représenté par une somme de trois distributions log-normales comprenant deux classes dans la porosité des hydrates (ou porosité de gel) et d'une classe comprenant à la fois la porosité capillaire et l'air entraîné. Les nombreuses observations expérimentales réalisées sur pâte de ciment ou sur mortier (particulièrement pour des matériaux à fort rapport E/C) ont souvent montrés une différence d'apparence entre ce qu'on a nommé les inner-C-S-H et les outer-C-S-H. Nous avons donc supposé que ces deux produits d'hydratation devaient avoir des porosités et des densités différentes et nous avons choisi d'associer à chacun de ces types d'hydrates une porosité intrinsèque. Comme il est possible de connaître très facilement la proportion d'une phase par rapport à l'autre, nous avons pu valider notre modèle sur les résultats expérimentaux obtenus par intrusion de mercure sur le mortier CEReM2.

Pour le couplage entre hydratation et séchage, une loi d'hydroactivation a été proposée. Elle a été validée en calculant le degré d'hydratation final en fonction du rapport E/C du mortier pour connaître la consommation de l'eau par séchage interne. En condition de dessiccation, nous avons validé notre modèle sur les mesures de perte en masse réalisées sur le mortier CEReM2 démoulé à diverses échéances.

Le couplage entre les deux sous-modèles permet d'accéder aux déformations de retrait libre en utilisant la théorie de Kelvin-Laplace, qui est l'hypothèse la plus à même d'expliquer les mécanismes liés au retrait sur une large plage d'humidité relative. Le modèle permet de simuler l'évolution du retrait de dessiccation en fonction du temps de démoulage du mortier. La composante de fluage n'étant pour l'instant par prise en compte, nous n'avons pas pu le valider sur nos points expérimentaux. Néanmoins, les tendances observées expérimentalement sont clairement reproduites et permettent de confirmer les hypothèses qui ont été émises.

Conclusion générale

À travers ce mémoire, nous avons cherché avant tout à améliorer la compréhension des phénomènes intervenant dans la fissuration au jeune âge des couches minces de mortier. Nous avons vu grâce à la synthèse bibliographique qui fait l'objet du premier chapitre de la thèse, que lors des phases de mise en oeuvre et de mise en service du matériau, de nombreux mécanismes, à la fois chimiques, physiques et mécaniques intervenaient de manière couplée.

Le premier objectif était de mettre au point un essai capable de reproduire les conditions de retrait restreint du mortier appliqué sur son support, afin de caractériser la fissuration. Nous avons choisi d'adapter l'essai à l'anneau semi-rigide, déjà largement utilisé pour des matériaux cimentaires mis en oeuvre sur des plus grandes épaisseurs, à des couches minces de 10 mm. De plus, afin de disposer d'un outil à la fois comparatif et quantitatif, un modèle unidimensionnel a été mis au point permettant de déterminer les déformations viscoélastiques au jeune âge, induites lors de l'essai à l'anneau.

La première campagne expérimentale consistait à étudier l'effet de divers adjuvants, organiques et minéraux, sur la fissuration précoce d'une formulation type fournie par le CEReM. L'objectif était avant tout de mieux comprendre l'impact de ces ajouts sur les mécanismes de retrait de dessiccation et sur les retards à la fissuration observés avec l'essai à l'anneau. L'étude s'est axée autour de plusieurs leviers qui nous paraissaient importants à prendre en compte : le comportement mécanique et la porosité, le comportement hydrique à travers la perte en masse et le retrait de dessiccation (libre et empêché). Nous avons ainsi pu caractériser l'impact de chaque adjuvant à l'échelle du mortier (chaux, latex et agents anti-retraits) sur le comportement macroscopique constaté avec l'expérience.

Pour la seconde campagne expérimentale, il nous a semblé important de prendre en compte l'influence de la carbonatation sur les variariations volumiques et sur la fissuration à plus long terme. En effet, les mortiers sont des matériaux particulièrement poreux pour lesquels les cinétiques de carbonatation sont rapides. Par ailleurs, les effets du retrait de carbonatation lorsque les déformation sont gênées ont été peu étudiés jusqu'alors. Nous avons pu caractériser l'effet de ce retrait à travers plusieurs essais menés en parallèles dans une enceinte de carbonatation accélérée. Nous avons constaté que la carbonatation induisait d'importantes déformations de fluage, qui se sont traduites par une relaxation des contraintes de traction lors de l'essai à l'anneau. Aucune macro-fissuration n'a été observée. Les mécanismes impliqués dans ces déformations différés n'ont pas pu clairement être identifiés mais il semblerait que l'effet du fluage de dessiccation puisse en partie être responsable du comportement constaté.

La dernière campagne expérimentale consistait à étudier l'effet du temps de démoulage du mortier sur la fissuration. Nous avons montré que plus le mortier était démoulé tardivement, plus la fissuration aparraissait tôt. Ce résultat démontre une nouvelle fois la spécificité de ce type de

matériau par rapport au béton. En effet, on aurait pu s'attendre à ce que le gain de résistance à la traction apporté par la meilleure hydratation du mortier qu'on aurait protégé de la dessiccation, l'empêche de fissurer. Or, c'est plutôt le couplage entre hydratation et séchage, dont l'impact est amplifié par la forte porosité du milieu et par les cinétiques de séchage extrêmement rapides, qui semble jouer un rôle clé dans le comportement au jeune âge. Les essais de retrait libre effectués ont confirmé que les déformations liés à la dessiccation étaient moins importantes lorsque le mortier était exposé précocement au séchage. Dès lors, nous avons souhaité proposer un modèle pour expliquer ce comportement. En effet, seul une approche de modélisation permet de prédire un comportement macroscopique à partir de phénomènes couplés et antagonistes. Ce dernier a fait l'objet de la dernière partie de ce mémoire.

La modélisation numérique que nous avons proposée se situe à l'échelle macroscopique tout en s'enrichissant de paramètres identifiés à l'échelle micro ou mesoscopique. Pour l'hydratation, nous nous sommes basés sur l'équation d'Arrhenius qui permet de suivre de manière globale la cinétique d'avancement de la réaction, identifiée par un essai de calorimétrie semi-adibatatique. Le transport de l'eau sous forme liquide et gazeuse, est modélisé grâce à la seconde loi de Fick. Les conditions aux limites de type convectives permettent d'imposer un flux d'eau évaporée en bord d'éprouvette. Le couplage entre les deux processus est pris en compte par une nouvelle loi d'hydroactivation qui prend en compte à la fois l'épuisement de l'eau par hydratation et par dessiccation. Ce modèle a été validé en conditions endogènes en étudiant l'évolution du degré d'hydratation ultime en fonction du rapport E/C. Il a également été validé en condition de dessiccation sur les mesures de perte en masse que nous avons réalisées. Par ailleurs, un nouveau modèle de distribution de la taille des pores a été développé. Celui-ci se base sur des fondements physiques à travers la représentation de trois classes de porosité comprenant les capillaires, mais également la distinction dans la porosité des hydrates des inner- et des outer-C-S-H. De surcroît, il permet de calculer l'évolution de l'isotherme d'adsorption au cours de l'hydratation et d'enrichir le modèle d'hydroactivation, en calculant la teneur en eau minimale pour laquelle l'hydratation est stoppée. La condition aux limites de séchage est également plus réaliste car le flux d'eau évaporée est déterminé en fonction de la teneur en eau à l'équilibre avec l'humidité relative extérieure. Pour la modélisation du retrait, nous nous sommes basés sur les équations de Kelvin-Laplace en prenant en compte la couche d'eau adsorbée et sur l'évolution du rayon du ménisque en fonction du degré d'avancement de l'hydratation. Cette théorie est en accord avec le fait que le mortier qui est décoffré plus précocement et dont la porosité est plus grossière, va subir moins de déformations de retrait car les tensions capillaires associées sont plus faibles dans ce cas. Bien que le fluage n'ait pas été pris en compte dans ce travail, le modèle parvient à reproduire le comportement observé lors des essais.

Perspectives

À l'issue de ce travail de recherche de trois années, un certain nombre de perspectives se dégage, qui pourraient permettre de poursuivre les études menées dans le cadre du CEReM.

Du point de vue expérimental

– Dans l'essai à l'anneau, on a particulièrement souligné l'importance des déformations non-linéaires induites par le fluage ou la micro-fissuration. Il serait intéressant d'arriver à découpler les deux phénomènes et de réellement caractériser les effets de l'un par rapport à l'autre. L'utilisation de la mesure de champs de déplacement par corrélation d'images est une technique expérimentale en plein essor qui pourrait apporter des réponses quantitatives à ce problème. Pour cela, il faudrait réaliser un mouchetis sur la face supérieure de l'anneau en mortier et suivre son évolution au cours de l'essai à l'aide d'une caméra ou d'un appareil photo numérique. On pourrait ainsi construire le champs de déformation et d'endommagement de l'anneau en mortier et par exemple comparer l'effet de la rugosité du support ou de paramètres de formulation sur le comportement à la fissuration d'un mortier. La principale difficulté réside dans la limite de résolution obtenue avec l'appareil photo, qui est placé au dessus de l'anneau. Il faudrait en effet qu'elle soit suffisante pour suivre le mouchetis sur une faible épaisseur de mortier (10 mm). la figure 6.20 présente un schéma de configuration possible de cet essai.

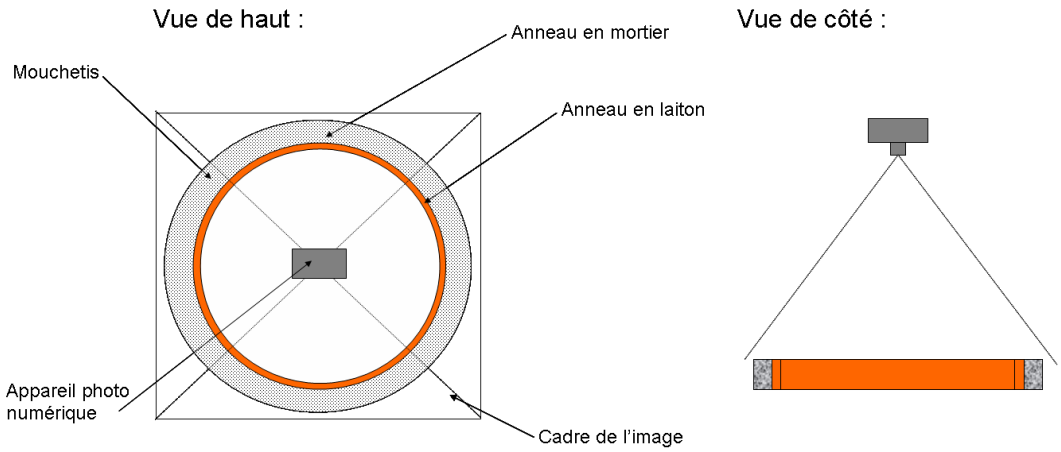


FIG. 6.20: Schéma possible d'une configuration de mesure de champs par correlation d'images de l'anneau en mortier

– Au sujet du retrait et du fluage de carbonatation, l'intérêt des résultats obtenus ne sauraient faire oublier la nécessité de les confirmer par des essais plus ciblés. Il serait particulièrement intéressant de réaliser un essai de fluage en traction en condition de carbonatation accélérée afin de pouvoir quantifier directement l'ampleur des déformations viscoélastiques induites dans l'essai à l'anneau. Ce travail sera sans doute poursuivi au sein du CEReM dans le cadre de la thèse de T. Mauroux sur l'influence des conditions environnementales sur le comportement d'un mortier en interaction avec son support.

Du point de vue de la modélisation

Les améliorations que l'on pourrait apporter au modèle que nous avons proposé sont nombreuses et variées. Nous proposons donc quelques exemples d'extensions souhaitables pour le modèle.

– Tout d'abord, nous avons vu que pour prédire les déformations de retrait libre d'une éprouvette soumise à la dessiccation, la prise en compte des déformations de fluage était indispensable. L'implantation d'un modèle spécifique de fluage propre et de dessiccation dans le code de calcul Cast3M est actuellement en cours de réalisation par J. Zreiki (Zreiki 2007 [132]) dans le cadre de sa thèse au sein du Laboratoire de Mécanique et Technologie. Ce modèle est basé sur une approche de type fluage propre vieillissant et sur les travaux de De Schutter (De Schutter 1999 [80]).
– Dans la continuité directe de l'implantation du modèle de fluage, la composante endommagement doit également être adjointe au modèle macroscopique afin de remplir un objectif de prédiction de la fissuration à partir d'une formulation donnée. La principale difficulté réside dans la prise en compte de l'anisotropie de l'endommagement et implique de se tourner vers des modèles mécaniques complexes. D'autre part, à l'échelle microscopique, une approche micromécanique des milieux poreux permettrait de mieux modéliser les effets capillaires.
– Enfin, pour la problématique touchant à la carbonatation, il faudrait disposer de quelques données expérimentales supplémentaires afin de modéliser la composante de retrait liée seulement à la dessiccation. En effet, on pourrait en suivant les profils de teneur en eau au cours de la carbonatation, modéliser le retrait induit par le séchage de l'eau relarguée. Pour cela, il est indispensable de distinguer dans le modèle la phase de désorption avec celle de l'adsorption en prenant en compte l'hystérésis. On pourrait ainsi mieux distinguer les effets liés aux phénomènes physiques (séchage) de ceux induits par des phénomènes plutôt chimiques (dissolution-précipitation, polymérisation des C-S-H).

Bibliographie

[1] H. Le Chatelier. Constitution des mortiers hydrauliques. Thèse de doctorat, Paris, France, 1887. cité par E. Englade publié dans La Revue de métallurgie, 1937. Disponible sur http ://www.annales.org/archives/x/lechat1.html

[2] W. Michaelis. Mode de durcissement des liants hydrauliques calcaires. *Revue des matériaux de construction*, 53 :198–202, 1909.

[3] S. Garrault, A. Nonat. Hydrated layer formation on C_3S and C_2S surfaces. *Langmuir*, 17 (26), 8131–8138, 2001.

[4] J. Skalny, J. F. Young. Mechanisms of Portland cement hydration. *Proceeding, 7th International Symposium Chemical of Cement, Paris*, 1[I/II], 3–45, 1980.

[5] M. Regourd. Structure et comportement des hydrates de ciment au laitier. *Proceeding, 7th International Symposium Chemical of Cement, Paris*, 1[III], 2 :9–26, 1980.

[6] H. M. Jennings. Comment on the mechanism of C_3S hydration. *Advances in Cement Manufacture and Use*, Ed. E. Gartner, Engineering foundation, New York, 79–88, 1989.

[7] P. Barret, D. Bertrandie. Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents :Ca_3SiO_5 and bCa_1SiO_4. *Journal de Chimie Physique*, 83(11/12), 765–775, 1986.

[8] S. Garrault-Gauffinet. Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France, 1998.

[9] R. F. Feldman, P. J. Sereda. A model for hydrated Portland paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Materials and Structures*, 6 :509–519, 1968.

[10] K. Scrivener. The development of microstructure during the hydration of Portland cement. Thèse de doctorat, Imperial college of Science and Technology, Londres, Grande-Bretagne, 1984.

[11] I. G. Richardson. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 22 :97–113, 2000.

[12] H. M. Jennings. Colloid model of *C-S-H* and implications to the problem of creep and shrinkage. *Materials and Structures*, 37 :59–70, 2004.

[13] G. Constantinides, F. J. Ulm. The nanogranular nature of *C-S-H*. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 55 :64–90, 2007.

[14] S. Diamond, K. O. Kjelssen. Resolution of fine fibrous *C-S-H* in backscatter SEM examination. *Cement and Concrete Composites*, 28 :130–132, 2006.

[15] V. Baroghel-Bouny. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Thèse de doctorat, Ecole Nationales des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1994.

[16] C. Porteneuve. Caractérisation des bétons par Résonance Magnétique Nucléaire : Application à l'étude de l'altération par l'eau. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Paris, France, 2001.

[17] H. M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrates in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30 :101–116, 2000.

[18] J. J. Thomas, H. M. Jennings. A colloidal interpretation of chemical aging of the *C-S-H* gel and its effects on the properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36 :30–38, 2006.

[19] S. Diamond. Aspect of concrete porosity revisited. *Cement and Concrete Research*, 29 :1181–1188, 1999.

[20] 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.

[21] E. Tazawa, S. Miyazawa, T. Kasai. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and concrete research*, 25[2] :288–292, 1995.

[22] C. Hua. Analyses et modélisations du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1992.

[23] P. Mounanga. Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, France, 2003.

[24] H. E. Davis. Autogenous volume changes of concrete. *Proc. Am. Soc. test. mater.*, 40 :1103–1112, 1940.

[25] P. Turcry. Retrait et fissuration des bétons autoplaçants influence de la formulation. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Nantes, France, 2004.

[26] F. H. Wittmann. Surface tension, shrinkage and strength of hardened cement paste. *Materials and Structures*, 1[6] :547–552, 1968.

[27] F. H. Wittmann. Etude de la force d'adhésion en fonction du mouillage. *Materials and Structures*, 1[6] :547–552, 1968.

[28] M. Buil. Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante. Rapport de recherche du LCPC n.92, Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, 1979.

[29] R. Badmann, N. Stockhausen, M. J. Setzer. The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. *Journal of Colloid and Interface science*, 82[2] :534–542, 1981.

[30] T. C. Powers. A hypothesis on carbonation shrinkage. *J. PCA Res. Dev. Labs 4 (2)*, 40–50, 1962.

[31] T. Mauroux. Etude du retrait de carbonatation sur une couche mince de mortier. Rapport de Master 2 SID/MIS, Ecole Normale Supérieure, Cachan, France, 2007.

[32] E. G. Swenson, P. J. Sereda. Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement. *J. appl. Chem.*, 18 :111–117, 1968.

[33] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. M. Jennings. Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36 :801–809, 2006.

[34] F. Matsushita, Y. Aono, S. Shibata. Calcium Silicate structure and carbonation shrinkage of tobermorite-based material. *Cement and Concrete Research*, 34 :1251–1257, 2004.

[35] F. J. Houst. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse, 1992.

[36] A. Khelidj, A. Loukili, G. Bastian. Etude expérimentale du couplage hydro-chimique dans les bétons en cours de maturation : incidence sur les retraits. *Materials and Structures*, 31 :588–594, 1998.

[37] J. M. Torrenti, F. Benboudjema. Mechanical threshold of cementitious materials at early age. *Materials and Structures*, 38 :299–304, 2005.

[38] L. Granger. Comportement différé du béton dans les enceintes nucléaires : analyse et modélisation. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1995.

[39] G. De Schutter, L. Taerwe Degree of hydration-based description of mechanical properties of early age concrete. *Materials and Structures*, 29 :335–344, 1996.

[40] V. Waller. Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1999.

[41] V. Waller, L. d'Aloïa, F. Cussigh, S. Lecrux. Using the maturity method in concrete cracking control at early ages. *Cement and Concrete Composites*, 26 :589–599, 2004.

[42] 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.

[43] T. Kanstad, T. A. Hammer, Ø. Bjøntegaard, E. J. Sellevold. Mechanical properties of young concrete : part II : Determination of model parameters and test program proposals. *Materials and Structures*, 36 :226–230, 2003.

[44] F. Benboudjema. Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires. Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Marne-la-Vallée, France, 2002.

[45] Z. P. Bažant, A. B. Hauggaaed, S. Baweja, F. J. Ulm. Microprestress-solidification theory for concrete creep. I : Aging and drying effects. *Journal of Engineering Mechanics*, 123, 11 :1188–1194, 1997.

[46] F. J. Ulm, F. Le Maou, C. Boulay. Creep and shrinkage coupling : new review of some evidence. *Revue Française de Génie Civil*, 3 :21–37, 1999.

[47] G. Pickett. The effect of change in moisture-content of the creep in concrete under a sustained load. *ACI Journal*, 13[4] :333–355, 1942.

[48] F. Benboudjema, F. Meftah, A. Sellier, J. M. Torrenti, G. Heinfling. On the prediction of delayed stains for concrete subjected to drying and loading simultaneously. Dans : Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete and others Quasi-Brittle materials, édité par F. J. Ulm, Z. P. Bažant et F. H. Wittmann, Elsevier, Cambridge, 245–250, 2001.

[49] J. J. Brooks. The influence of pore stress on creep of hardened cement paste. Dans : Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete and others Quasi-Brittle materials, édité par F. J. Ulm, Z. P. Bažant et F. H. Wittmann, Elsevier, Cambridge, 61–66, 2001.

[50] K. Kovler. Drying creep of stress-induced shrinkage ? Dans : Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete and others Quasi-Brittle materials, édité par F. J. Ulm, Z. P. Bažant et F. H. Wittmann, Elsevier, Cambridge, 67–72, 2001.

[51] K. J. Folliard, N. S. Berke. Properties of high-performance concrete containing shrinkage-reducing admixtures. *Cement and Concrete Research*, 27, no.9 :1357–1364, 1997.

[52] A. B. Ribeiro, A. Gonçalves, A. Carrajola. Effect of shrinkage reducing admixtures on the pore structure properties of mortars. *Materials and Structures*, 2006.

[53] D. P. Bentz, M. R. Geiker, K. K. Hansen. Shrinkage reducing admixtures and early age dessiccation in cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 31 :1075–1085, 2001.

[54] J. Pourchez. Aspects physico-chimiques de l'interraction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Saint-Etienne, France, 2006.

[55] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Research*, 35 :35–50, 2005.

[56] Y. Ohama. Polymer-based admixtures. *Cement and Concrete Composites*, 20 :189–212, 1998.

[57] T. Goto. Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment/latex. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris, France, 2006.

[58] M. U. K. Afridi, Y. Ohama, K. Demura, M. Z. Iqbal. Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Research*, 33 :1715–1721, 2003.

[59] D. A. Silva, P. J. M. Monteiro. Hydration evolution of C_3S-EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, 35 :351–357, 2005.

[60] S. Pascal. Etude du comportement thermomécanique de composites mortier-polymère. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris, Paris, France, 2002.

[61] K. M. Green, M. A. Carter, W. D. Hoff, M. A. Wilson. The effects of lime and admixtures on the water-retaining properties of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 29 :1743–1747, 1999.

[62] P. J. P. Gleize, A. Müller, H. R. Roman. Microstructural investigation of a silica fume-cement-lime mortar. *Cement and Concrete Composites*, 25 :171–175, 2003.

[63] M. Paillère, M. Buil, J. J. Serrano. Effect of fiber addition on autogenous shrinkage of silica fume concrete. *ACI Materials Journal*, 86[2] :139–150, 1989.

[64] R. Bloom, A. Bentur. Free and restrained shrinkage of normal and high-strength concretes. *ACI Materials Journals*, 92[2] :211–217, 1995.

[65] S. A. Altoubat, D. A. Lange. A new look at tensile creep of fiber reinforced concrete. *ACI Special Publication on Fiber Reinforced Concrete* Ed. N. Banthia, 2003.

[66] N. Banthia, C. Yan, S. Mindess. Restrained shrinkage cracking in fiber reinforced concrete : A novel test technique. *Cement and Concrete Research*, 26 :9–14, 1996.

[67] C. H. Détriché. Analyse expérimentale du retrait de couches minces de mortier Mesure depuis le moulage. *Materials and Structures*, 11[4] :247–259, 1978.

[68] M. Paillère, J. J. Serrano. Appareil d'étude de la fissuration du béton. *Bulletin de liaison du Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées n.83*, Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, 1976.

[69] R. N. Swamy, H. Starvides. Influence of fiber reinforcment on restrained shrinkage and cracking. *ACI Journal proceedings*, 76[3] :443–460, 1979.

[70] M. Grzybowski, S. P. Shah. Model to predict cracking in fiber reinforced concrete due to restrained shrinkage. *Mag Concrete Res*, 41 :125–135, 1989.

[71] W. J. Weiss, S. P. Shah. Restrained shrinkage cracking : the role of shrinkage reducing admixtures and specimen geometry. *Materials and Structures*, 35 :85–91, 2002.

[72] A. B. Hossein, J. Weiss. Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens. *Cement and Concrete Composites*, 26 :531–540, 2004.

[73] A. Haouas. Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires - Caractérisation et modélisation Chimio-Hydro-Mécanique du retrait. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure, Cachan, France, 2007.

[74] V. Lamour, A. Haouas, M. Moranville, R. Schell. New technique for characterization of early age cracking of mortars. *ACBM/RILEM symposium "Advances in concrete through Science and Engineering*, 2004.

[75] A. Messan. Contribution à l'étude du comportement au très jeune âge des structures minces en mortier. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, Montpellier, France, 2006.

[76] R. Gagné, I. Aouad, J. Shen, C. Poulin. Development of a new experimental technique for the study of the autogenous shrinkage of cement paste. *Materials and Structures*, 32 :635–642, 1999.

[77] A. Boumiz. Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers au très jeune âge - Développement des techniques acoustiques. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (Paris 7), Paris, France, 1995.

[78] S. Peysson. Contribution à l'étude de la stabilisation de déchets par du ciment sulfo-alumineux. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, 2005.

[79] V. Lamour, M. Moranville, J. Chaignon. Effect of low volume polypropylene fibers on early age cracking of concrete. *Proceeding, 3rd International Conference on Construction Materials (ConMat05)*, Vancouver, Canada, 325–332, 2005.

[80] G. De Schutter. Degree of hydration based Kelvin model for the basic creep of early age concrete. *Materials and Structures*, 32 :260–265, 1999.

[81] Norme Européenne EN1992-1-1 : 2004 F. Comité Européen de Normalisation (CEN), 2004.

[82] P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot. Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials in short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 33 :1939–1947, 2003.

[83] R. L. Sharma, S. P. Pandey. Influence of mineral additives on the hydration characteristics of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 29 :1525–1529, 1999.

[84] S. Diamond. Mercury porosimetry : An inapropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 :1517–1525, 2000.

[85] J. F. Daian, J. P. Laurent. Structure poreuse et transport d'humidité dans les roches. Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, (INPG, UJF, CNRS URA 1512), Grenoble, France.

[86] S. Wild. Discussion on the paper "Mercury porosimetry : An inapropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by Sidney Diamond. *Cement and Concrete Research*, 31 :1653–1654, 2001.

[87] C. Gallé Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31 :1467–1477, 2001.

[88] A. Korpa, R. Trettin. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption : Comparison between Freeze-drying, D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, 36 :634–649, 2006.

[89] J. Baron et R. Sauterey. dans : Le Béton hydraulique - Connaissance et pratique. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France.

[90] M. Thiery. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 2005.

[91] S. E. Pihlajavaara. Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. *Materials and Structures*, 1[6] :521–526, 1968.

[92] J. J. Brooks, A. M. Neville A comparison of creep, elasticity and strength of concrete in tension and in compression. *Magazine of Concrete Research*, 29 :131–141, 1977.

[93] A. M. Neville Chapter 6 : Influence of Humidity on Creep. Dans : Creep of Concrete : Plain, Reinforced and Prestressed, Ed. Amsterdam North-Holland Pub, 1970.

[94] M. M. Y. Delmi. Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, La Rochelle, France, 2004.

[95] D. Damidot, A. Nonat. dans Hydration and Setting of Cements, Ed A. Nonat and J.C Mutin, E F Spon, Londres, p. 418, 1991.

[96] K. Van Breugel. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 25[2] :319–331, 1995.

[97] D. P. Bentz, E. J. Garboczi. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, 21[2-3] :325–344, 1991.

[98] K. Van Breugel. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials. Thèse de doctorat, University of Technology, Delft, Pays-Bas, 1991.

[99] P. Navi, C. Pignat. Simulation of effects of small inert grains on cement hydration and its contact surfaces. Dans : The Modeling of Microstructure and Its Potential for Studying Transport Properties and Durability, H. M. Jennings, J. Krop, K. Scrivener (Eds.), NATO Adv. Stud. Inst. Ser. E 304, 227–241, 1996.

[100] D. P. Bentz. Three-dimensional computer simulation of cemen hydration and microstructure development. *Journal of American Ceramic Society*, 80[1] :3–21, 1997.

[101] K. Van Breugel. Modelling of cement-based systems-The alchemy of cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 34 :1661–1668, 2004.

[102] C. Pignat, P. Navi, K. Scrivener. Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination. *Materials and Structures*, 38 :459–466, 2005.

[103] E. J. Gartner, J. F. Young, D. A. Damidot, I. Jawed. Chapter 3 : Hydration of Portland cement. Dans : Structure and Performance of cements, 2nd edition, ed. by J. Bensted and P. Barnes, 2001.

[104] E. M. Gartner, J. M. Gaidis. Dans : Materials Science of Concrete I, ed. by J. Skalny, American Ceramic Society, p. 95, 1989.

[105] L. E. Copeland, D. L. Kantro. Kinetics of the hydration of Portland cement. *Proceeding, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, 1 :443–453, 1960.

[106] L. E. Copeland, D. L. Kantro. Chemistry of hydration of Portland cement - III. Energetics of the hydration of Portland cement. *Proceeding, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, USA, 1 :443–453, 1960.

[107] M. Regourd, H. Hornain, E. Gautier, J. Volant. Caractérisation et activation thermique des ciments au laitier. *Proceeding, 7th International Symposium Chemical of Cement*, Paris, France, 2[III], 2 :106–111, 1980.

[108] K. Scrivener, W. Wieker. Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures. *Proceeding, 9th International Symposium Chemical of Cement*, New Delhi, Inde, 1 :449–482, 1992.

[109] AFNOR ISSN 0335-3591 Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi-adiabatique (dite méthode du calorimètre de Langavant), Septembre 1988.

[110] P. W. Atkins. Physical Chemistry, 4th edition, Oxford University Press, Oxford, 1990.

[111] R. Lackner, C. Pichler, H. A. Mang. Thermochemomechanics of cement-based materials at finer scales of obersvation : Application to hybrid analyses of shotcrete tunel linings. Dans : Engineering Structures under Extreme Conditions - Multi-physics and Multi-scale computer models in non-linear analysis and optimal design, ed. by A. Ibrahimbegovic and B. Brank, IOS Press, p. 170–199, 2005.

[112] V. Baroghel-Bouny, M. Mainguy, T. Labassatere, 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.

[113] M. Mainguy. Modèles de diffusion non-linéaires en milieu poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1999.

[114] D. M. Roy, P. W. Brown, D. Shi, B. E. Scheetz, W. May. Concrete microstructure porosity and permeability. *Strategic Highway Research Program*, Washington DC, 1993.

[115] P. D. Tennis, H. M. Jennings. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30 :855–863, 2000.

[116] C. Famy, K. L. Scrivener, A. K. Crumbie. What causes differencies of *C-S-H* gel grey levels in backscattered electron images ?. *Cement and Concrete Research*, 32 :1465–1471, 2002.

[117] K. L. Scrivener. Backsctattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26 :935–945, 2004.

[118] T. C. Hansen. Physical structure of hardened cement paste. With classical approach. *Mater. Construct. (RILEM)*, 114 :423–436, 1986.

[119] Y. Xi, Z. P. Bažant, H. M. Jennings. Moisture diffusion in cementitious materials : part i & ii. *Advanced Cement Based Materials*, 2 :258–266, 1994.

[120] J. M. Torrenti, L. Granger, M. Diruy, P. Genin. Modélisation du retrait du béton en ambiance variable. *Revue Française de Génie Civil*, 1[4] :687–698, 1997.

[121] T. C. Powers, T. L. Brownyard. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of the American Concrete Institute*, 18 :101–132, 1946-1947.

[122] R. H. Mills. Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes. *ACI-SP*, 60 :406–424, 1966.

[123] L. J. Parrott, M. Geiker, W. A. Gutteridge, D. Kikkoh. Monitoring Portland cement hydration : comparison of methods. *Cement and Concrete Research*, 20[6] :919–926, 1990.

[124] H. Justnes, I. Meland, J. O. Bjoergum, J. Krane. The mechanism of silica fume action in concrete studied by solid state ^{29}Si NMR. NMR Seminar, Guerville, France, 1992 (cité par Waller 1999).

[125] H. Justnes, E. J. Sellevold, G. Lundevall. High strengh concrete binders - Part A : Composition of cement pastes with, and without condensed silica fume. 4th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, V.M Malhorta Ed., 2SP132-47, 1992 (cité par Waller 1999).

[126] O. Coussy. Mechanics of Porous Continua, John Wiley & Sons, Chichester, U.K, 1995.

[127] B. A. Schrefler, W. G. Gray. Thermodynamic approach to effective stress in partially saturated porous media. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 20 :521–538, 2001.

[128] M. A. Biot. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12 :155–164, 1941.

[129] Z. P. Bažant, S. Prasannan. Solidification theory for concrete creep. i Formulation - ii Verification and application. *Journal of Engineering Mechanics*, 115[8] :1691–1725, 1989.

[130] G. De Schutter, L. Taerwe. Towards a more fundamental non-linear basic creep model for early-age concrete. *Magazine of Concrete Research*, 49[180] :195–200, 1997.

[131] L. Dormieux. Poroelasticity and strength of fully or partially saturated porous materials. Dans : Applied micromechanics of porous materials, L. Dormieux and F. J. Ulm (Eds) CISM Courses and Lectures 480, SpringerWienNewYork, 109–152, 2005.

[132] J. Zreiki, V. Lamour, M. Moranville, M. Chaouche. Détermination des contraintes mécaniques dans les pièces massives en béton au jeune âge : instrumentation in-situ et modélisation. *Proceeding, 8ème édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton* $(RF)^2B$, Montréal, Canada, 2007.

[133] H. F. W. Taylor. Modification of the Bogue calculation. *Advan. Cem. Res.*, 2[6] :71–77, 1989.

[134] O. Bonneau. Etude des effets physico-chimiques des superplastifiants en vue d'optimiser le comportement rhéologique des bétons à ultra hautes performances. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan - Université de Sherbrooke, 135p., 1997.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Détermination du module d'Young des anneaux métalliques par un essai de compression sur la tranche

Afin de calculer les rigidités théoriques des anneaux et accéder à la contrainte induite dans le mortier par le retrait gêné, il est nécessaire de connaître les modules d'élasticité de chaque anneau. Pour cela, nous avons choisi de réaliser pour les trois anneaux ($A1_{lisse}$, $A2_{lisse}$ et A_{crante}), un essai de compression simple sur la tranche afin de les déterminer avec précision. L'effort est exercé à l'aide d'une presse hydraulique pilotée en déplacement. la vitesse de chargement est fixée à 2.10^{-2} mm/s, et le déplacement maximal ne dépasse pas 5 mm afin de rester dans le domaine élastique. La déformation de l'anneau est mesurée à l'aide des jauges extensométriques collées sur sa face interne et positionnées à 90 ° par rapport à l'axe de chargement. Le déplacement vertical est mesuré à l'aide d'un capteur de déplacement de type LVDT, palpant une cale positionnée entre la cellule d'effort et l'anneau. Une illustration du montage est présentée en figure A.1.

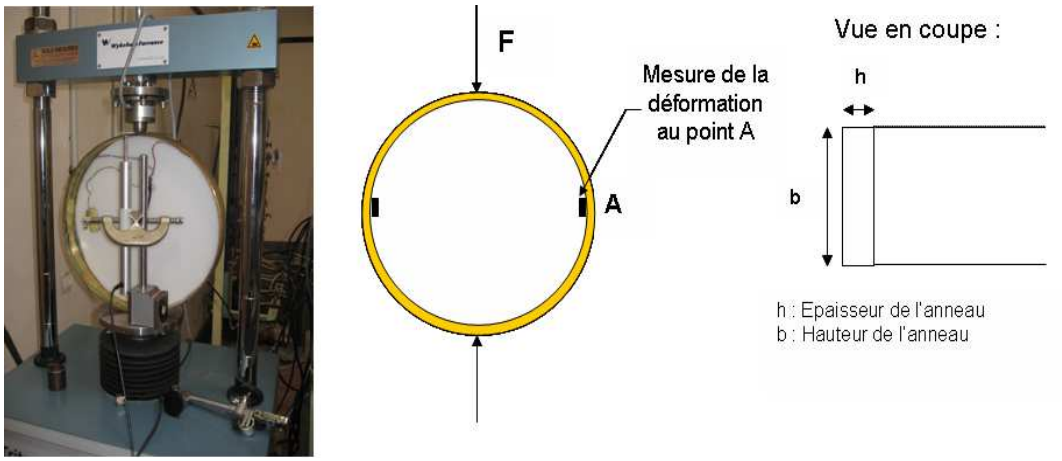


FIG. A.1: Montage pour la caractéristion du module d'Young des anneaux métalliques

Pour déterminer le module d'Young qui correspond au rapport entre la contrainte et la déformation mesurée par les jauges, il faut connaître la contrainte orthoradiale qui s'exerce

au point A. Celle-ci est égale à la somme de l'effort normal et du moment fléchissant au point A. L'équation du moment fléchissant s'écrit :

$$M_A = \frac{Fr}{\pi}(f_2(\alpha) - f_3(\alpha)) \tag{A.1}$$

L'effort normal, quant à lui, est égal à :

$$N_A = \frac{F}{\pi} f_2(\alpha) \tag{A.2}$$

Avec :
- F la force appliquée [N]
- r le rayon intérieur de l'anneau [mm]
- α l'angle d'application de la force [rad], ici $\alpha = \frac{\pi}{2}$
- f_2 et f_3 des fonctions dépendantes de α, ici $f_2 = \frac{\pi}{2}$ et $f_3 = 1$

La contrainte peut alors s'écrire :

$$\sigma_A = \frac{F}{2bh} + 6Fr\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{1}{bh^2}\right) \tag{A.3}$$

En réalité, dans l'essai, on calcule plutôt $\frac{d\sigma}{dt}$. On peut ainsi en déduire E qui est égal au rapport entre l'incrément de contrainte et l'incrément de déformation ($\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$). Par exemple, pour $A1_{lisse}$, on dispose de l'évolution des déformations mesurées par les deux jauges et de la force appliquée au cours de l'essai. Ces résultats sont présentés en figure A.2.

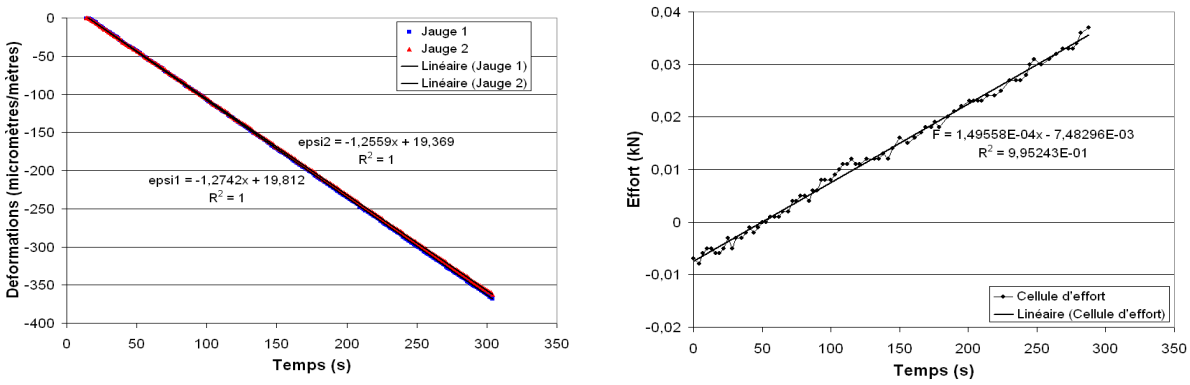


FIG. A.2: Évolution des déformations et de la force appliquée au cours de l'essai de compression sur anneau

Les évolutions étant linéaires, les incréments de contraintes et de déformations sont les pentes des droites. Détaillons l'application numérique pour cet anneau dont nous avons mesuré les caractéristiques géométriques avec précision, à l'aide d'un pied à coulisse. L'incrément de contrainte total est égal à :

$$\begin{aligned} d\sigma_A &= \frac{1,49558.10^{-1}}{2 \times 40 \times 2,65} + 6 \times 1,49558.10^{-1} \times 148,675\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{1}{40 \times 2,65^2}\right) \\ &= 8,7.10^{-2} MPa \end{aligned} \tag{A.4}$$

L'incrément de déformation, en faisant la moyenne des pentes des deux jauges, est quant à lui égal à $1{,}265.10^{-6}$.

On peut en déduire le module d'Young qui est égal à :

$$E = \frac{8,7.10^{-2}}{1,265.10^{-6}} = 68,77GPa \tag{A.5}$$

Le tableau A.1 donnent les valeurs des modules d'Young des trois anneaux déterminées avec cet essai. Pour l'anneau cranté, le valeur moyenne de l'épaisseur est prise égale à 2,2 mm.

	$A1_{lisse}$	$A2_{lisse}$	A_{crante}
E (GPa)	68,77	69,34	42,93

TAB. A.1: Valeurs du module d'Young des différents anneaux

Annexe B

Caractéristiques des constituants employés dans le mortier CEReM

Ciment

Le ciment utilisé dans le mortier CEReM est un ciment Lafarge de l'usine du Teil dont la dénomination est : CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF. La figure B.1 présente les caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques de ce ciment, extraites de la fiche technique fournie par le fabricant.

• Constituants et composition du ciment

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (g/t)		
Clinker	**97**	Calcaire (LL)	**3**	Gypse	**2,7**	Agent de mouture	AMA 14	**380**

• Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	**14,2**				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	**25,6**	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	**60,5**	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	**545**				
Début de prise (min)	**170**	40		60	
Stabilité (mm)	**1,0**		5		5
Masse volumique (g/cm3)	**3,15**				
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	**3380**				
Q12h (J/g)	**165**				

• Caractéristiques chimiques (%)

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO2	**22,50**		S-- <	**0,10**	0,20	Insolubles	**0,22**	0,75
Al2O3	**2,70**		Cl- <	**0,10**	0,10	CO2	**1,30**	
Fe2O3	**2,00**		Perte au feu	**1,80**	3,00	CaO libre	**0,52**	
CaO	**67,15**		TiO2	**ND**		Alcalins actifs	**0,26**	
MgO	**0,80**	3,00	MnO	**ND**				
K2O	**0,19**		P2O5	**0,35**				
Na2O	**0,14**		Non dosé	**0,07**				
SO3	**2,10**	2,50						
Total :	**100**							

FIG. B.1: Caractéristiques du ciment utilisé dans le mortier CEReM

La formule de Bogue modifiée par Taylor (Taylor 1989 [133]), permet de calculer la composition minéralogique du ciment à partir de sa composition en éléments chimiques. Le tableau B.1 présente la composition minéralogique du ciment du Teil, calculée à partir de cette méthode.

C_3S	68,7 %
C_2S	12,7 %
C_3A	3,8 %
C_4AF	6,1 %

TAB. B.1: Composition minéralogique du ciment calculé avec la formule de Bogue modifiée par Taylor

Une analyse quantitative en DRX sur un ciment similaire a été réalisé par Bonneau (Bonneau 1997 [134]). Elle révèle une composition minéralogique très proche de celle que nous avons calculé.

C_3S	71 %
C_2S	13 %
C_3A	4 %
C_4AF	6 %

TAB. B.2: Composition minéralogique du ciment HTS déterminée par DRX, tiré de (Bonneau 1997 [134])

Sable

Le sable utilisé provient de l'usine de Durance de Sifraco. Sa dénomination est DU 0,1/0,35 mm. Ses caractéristiques sont regroupés dans la fiche technique fournie par le fabricant, en figure B.2.

Composition chimique type

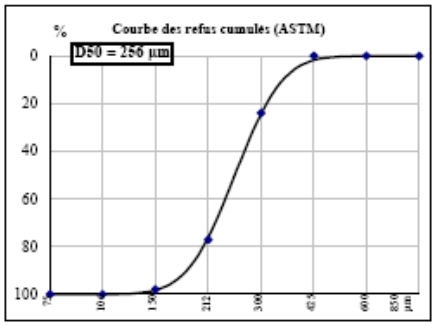
SiO_2	98,4	%
Fe_2O_3	0,048	%
Al_2O_3	0,860	%
TiO_2	0,020	%
CaO	0,017	%
K_2O	0,400	%
MgO	0,006	%
Na_2O	0,027	%

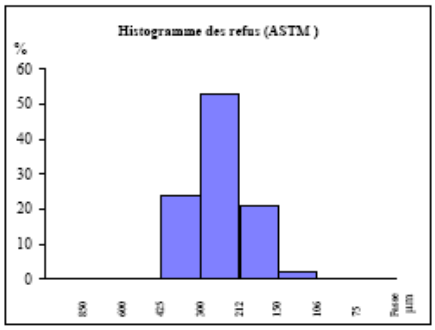
Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	3
dureté (Mohs)	7
pH	# 7
densité apparente sable sec ("Prolabo")	1,6
surface spécifique ("G F")	115 cm²/g
coefficient d'angulosité ("G F")	1,2 à 1,3
perte au feu (à 1000°C)	moy 0,2%
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

(% en masse - Valeurs indicatives)





TAMISAGE ASTM

ouverture des mailles µm	refus cumulés %
> 850	0,0
> 600	0,0
> 425	0,1
> 300	21,0
> 212	78,0
> 150	98,0
> 106	99,9
> 75	100,0
passe	0,0

Classe µm	refus par tamis %
> 850 µm	0,0
850-600 µm	0,0
600-425 µm	0,1
425-300 µm	20,9
300-212 µm	57,0
212-150 µm	20,0
150-106 µm	1,9
106-75 µm	0,1
< 75 µm	0,0

AFA # 53

FIG. B.2: Caractéristiques du sable utilisé dans le mortier CEReM

Filler calcaire

Le filler calcaire utilisé dans le mortier CEReM est fourni par Omya, sa dénomination est BL 200-OG. Ses caractéristiques sont présentées en figure B.3.

Carbonate de calcium en poudre, naturel et élaboré à partir d'une calcite blanche de grande pureté chimique.

$CaCO_3$	99.3	%
$MgCO_3$	0.4	%
Fe_2O_3	0.03	%
Insolubles HCl	0.1	%
Granulométrie:		
· Refus en humide à 45 µm (ISO 787/7)	7	%
· Coupe granulométrique (d98%)	50	µm
· Diamètre moyen des particules (d50%)	6.5	µm
· Particules < 2 µm	20	%
Blancheur:		
· Blancheur (Ry, C/2°, DIN 53163)	87	%
· Blancheur CIE L, a, b (DIN 6174)	95 / 0.6 / 4.5	
Taux d'humidité (ISO 787/2)	0.2	%
Densité (ISO 787/10)	2.7	g/ml
Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.4	g/ml
pH (ISO 787/9)	9	
Prise d'huile (ISO 787/5)	13	g/100g
Prise de DOP (ISO 787/5)	22	g/100g

REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Cilas 920):

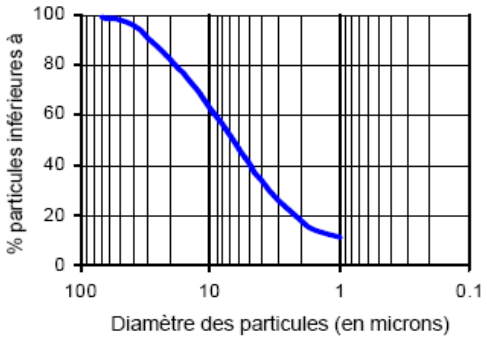


FIG. B.3: Caractéristiques du filler calcaire utilisé dans le mortier CEReM

Annexe C

Détermination du degré d'avancement de la réaction d'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique associée à la méthode de maturité

L'essai de calorimétrie semi-adiabatique consiste à mesurer l'échauffement d'un échantillon de mortier, à l'aide d'un thermocouple, dans un récipient calorifugé appelé : bouteille de Langavant. Un schéma dispositif est présenté en figure C.1.

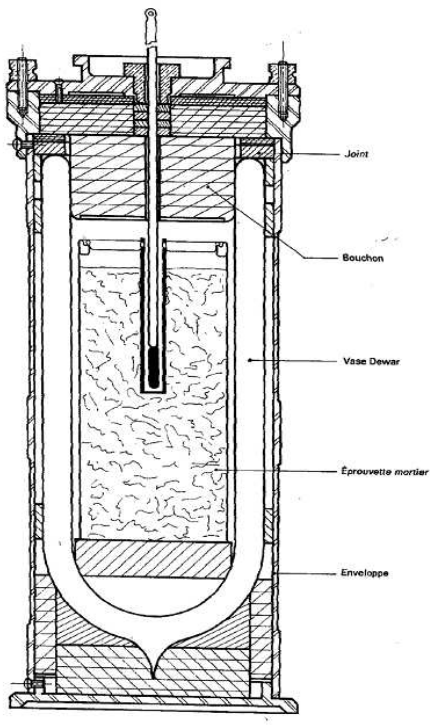


FIG. C.1: Schéma d'un calorimètre semi-adiabatique, tiré de la norme AFNOR NF P 15-436 (AFNOR 1988 [109])

Un essai est réalisé sur un échantillon de mortier CEReM2 afin de d'identifier l'affinité chimique normalisée (cf. chapitre 6, paragraphe 2.2.3). Le résultat récupéré en fin d'essai est l'échauffement à l'intérieur du calorimètre : θ [° C]. Il nous permet de calculer la chaleur d'hydratation Q [J.g^{-1}], qui est la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre A [J.g^{-1}] et des déperditions moyennes B [J.g^{-1}]. A dépend de la capacité thermique C du calorimètre et de l'échantillon (cf. équationeq :A).

$$A = \frac{C}{m_c}\theta \tag{C.1}$$

Avec :

- C la capacité thermique de l'ensemble calorimètre-échantillon [J. ° C^{-1}]
- m_c la masse de ciment contenu dans l'échantillon [g]
- θ l'échauffement [° C]

B s'exprime en fonction du coefficient de déperdition moyen, identifié par un calibrage du calorimètre (plus de détails sur la manière de calibrer le calorimètre pourront être trouvé dans la norme Afnor 1988 [109]) (cf. équation C.2).

$$B = \frac{1}{m_c}\sum_{i=1}^{n} \alpha_i moy.\theta_i moy.\Delta t_i \tag{C.2}$$

Avec :

- $\alpha_i moy = a + b\theta_i moy$ le coefficient de déperdition moyen [J.h^{-1} ° C^{-1}]
- $\theta_i moy = \frac{\theta_i + \theta_{i-1}}{2}$ l'échauffement moyen [° C]

La figure C.2 présente les détails des calculs de la chaleur d'hydratation pour les premières échéances, les courbes d'échauffement et de chaleur d'hydratation sont tracées en figure C.3.

Age (h)	Echauffement (°C)	A (J.g^{-1})	$\theta_i$moy (°C)	$\alpha_i$moy (J.h^{-1}.°C^{-1})	Δt_i (h)	Σ (J)	B (J.g^{-1})	Q (J.g^{-1})
0,147	0,685	6,274	0,747	81,517	0,167	17,954	0,104	6,378
0,313	0,809	7,414	0,809	81,563	0,167	28,956	0,168	7,582
0,480	0,809	7,714	0,825	81,574	0,167	40,171	0,233	7,647
0,647	0,840	7,700	0,840	81,585	0,167	51,600	0,299	7,999

FIG. C.2: Détail du calcul de la chaleur d'hydratation pour les premières échéances

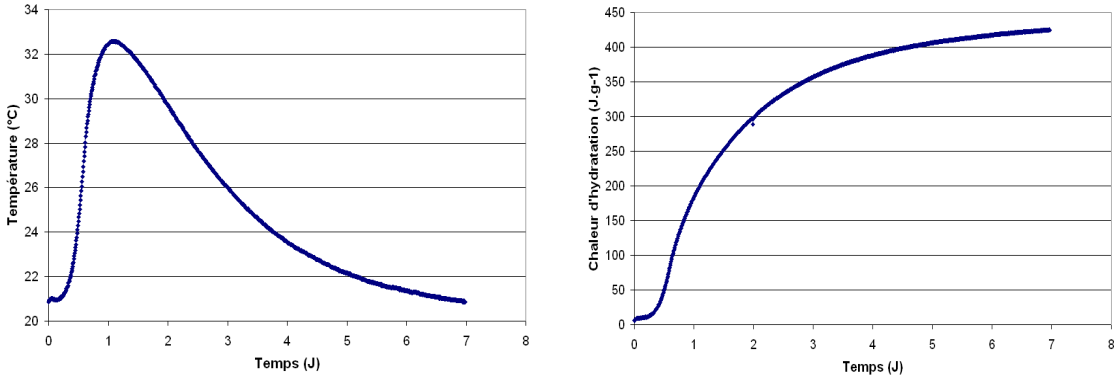


FIG. C.3: Température à l'intérieur du calorimètre et chaleur d'hydratation du mortier CEReM2

Au bout de 7 jours d'essai, la chaleur d'hydratation est quasiment stabilisée. Ceci indique que la réaction ne produit pas de dégagement de chaleur supplémentaire. On considère donc qu'à cet instant, correspond le degré d'avancement maximal de l'hydratation (ce qui ne veut pas dire que la totalité du ciment à été hydratée). On calcule donc ξ en calculant le ratio entre la chaleur d'hydratation à un instant t et la valeur à la fin de l'essai (cf. équation C.3).

$$\xi = \frac{Q(t)}{Q(t_{final})} \tag{C.3}$$

Comme nous l'avons décrit dans le mémoire (cf. chapitre 6 paragraphe 2.2.2), il est indispensable de tenir compte de la température dans le calorimètre sur la thermo-activation de la réaction d'hydratation. Pour cela, le concept de maturité propose d'utiliser un temps équivalent correspondant à des conditions isothermes à 20 $^\circ$C. Ce temps équivalent est calculé à partir de l'équation 6.5 (cf. chapitre 6 paragraphe 2.2.2). L'énergie d'activation du ciment utilisé a été prise à la valeur moyenne de $\frac{E_a}{R} = 4000$ K. On peut ainsi tracer l'évolution du degré d'avancement dans des conditions équivalentes à nos essais, présentée en figure C.4.

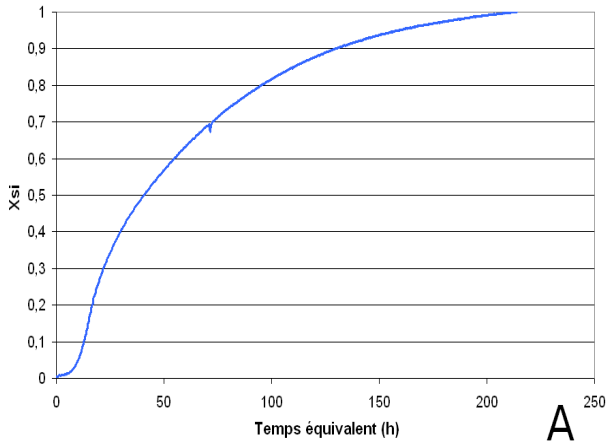


FIG. C.4: Évolution du degré d'avancement en fonction du temps équivalent (isotherme 20 $^\circ$C)

Annexe D

Détermination et évolution des paramètres du modèle de distribution de la taille des pores au cours de l'hydratation

On se propose ici de donner plus de détails sur les calculs permettant l'évaluation des paramètres du modèle de distribution de la taille des pores, et principalement les fonctions d'évolution de ces paramètres avec l'avancement de la réaction d'hydratation.

Rappelons que le modèle est représenté par 3 classes de porosité. De la plus fine à la plus grossière, on trouve la porosité relative au inner-C-S-H, celle des outer-C-S-H et enfin celle comprenant à la fois la porosité capillaire et l'air entraîné.

L'application de la méthode graphique expliquée au chapitre 6 (paragraphe 3.2.3) permet d'identifier l'écart-type ainsi que la moyenne correspondant à chaque classe de pores (μ_i et σ_i). Deux paramètres n'évoluent pas avec l'hydratation, il s'agit de σ_{inner} et de σ_{outer}. Physiquement, cette propriété traduit le caractère fractal de l'évolution de ces porosités au fur et à mesure de l'hydratation. Pour l'évolution des quatre autres paramètres : σ_{cap}, μ_{cap}, μ_{inner} et μ_{outer}, nous avons choisi des évolutions linéaires en fonctions du degré d'avancement ξ, afin de faciliter l'implantation du modèle dans un code de calcul.

$$\sigma_{cap} = -0,243.\xi + 1,1287 \tag{D.1}$$

$$\mu_{cap} = -1,6302.\xi + 3,6811 \tag{D.2}$$

$$\mu_{inner} = -0,8151.\xi + 1,2405 \tag{D.3}$$

$$\mu_{outer} = -1,7677.\xi + 3,6406 \tag{D.4}$$

La figure D.1 présente le tracé de l'évolution des paramètres en fonction de l'hydratation, calé sur les valeurs des points obtenus par identification sur les quatre courbes de porosité à 1, 2, 3 et 7 jours obtenues avec l'essai d'intrusion au mercure. Les valeurs initiales des paramètres ont été déterminées à l'aide de la méthode graphique. Elles ont ensuite fait l'objet d'une optimisation par un algorhitme non-linéaire de type Levenberg-Marquardt.

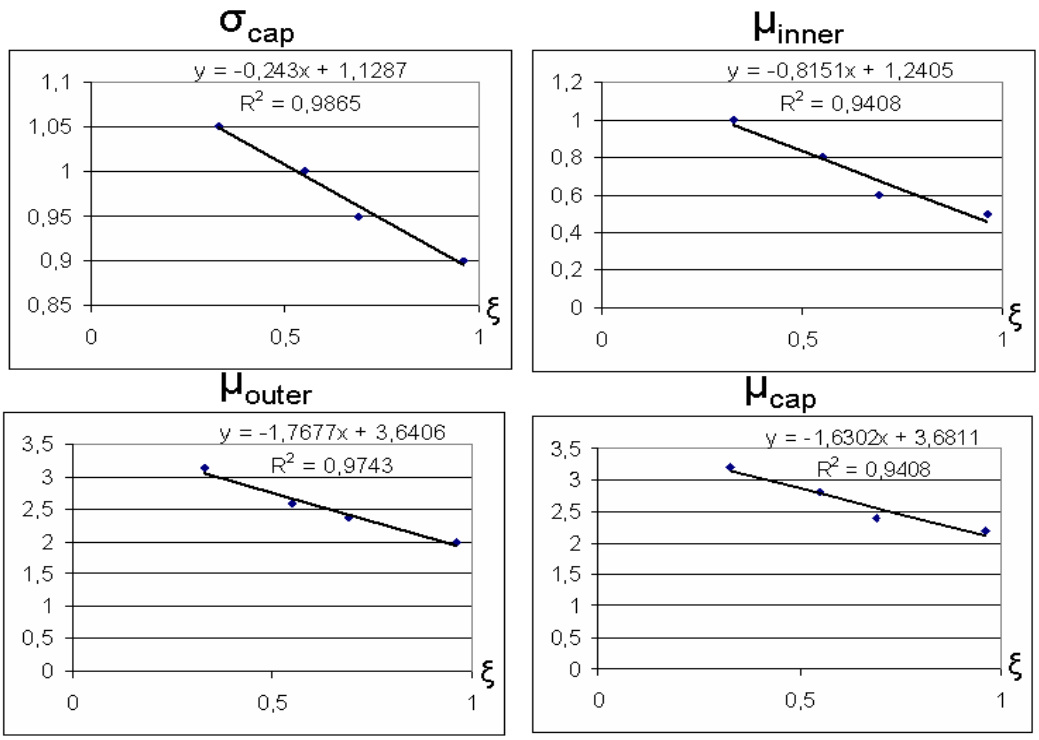


FIG. D.1: Évolution des moyennes et des écarts-types des trois classes de porosité avec le degré d'avancement de l'hydratation

Les poids de chaque classe de porosité : f_{inner}, f_{outer} et f_{cap} sont calculés directement grâce au modèle d'hydratation de Powers, détaillé au chapitre 6 (paragraphe 3.2.4). L'évolution des paramètres au cours de l'hydratation est linéaire.

$$f_{inner} = 0,0196.\xi + 8.10^{-5} \tag{D.5}$$

$$f_{outer} = 0,0391.\xi + 2.10^{-4} \tag{D.6}$$

$$f_{cap} = -0,111.\xi + 0,363 \tag{D.7}$$

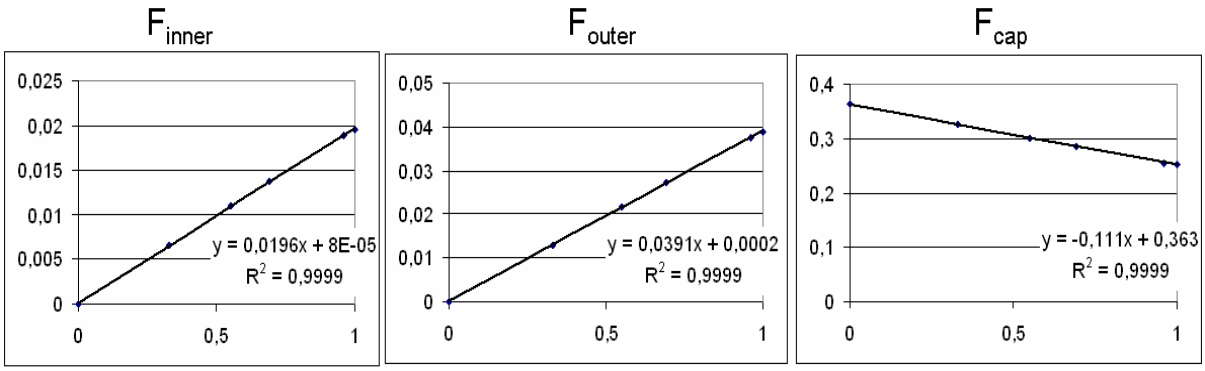


FIG. D.2: Évolution des poids des trois classes de porosité avec le degré d'avancement de l'hydratation