Effets du chauffage sur les matériaux cimentaires - impact du " self-healing " sur les propriétés de transfert

Yan Pei

▶ **To cite this version:**

Yan Pei. Effets du chauffage sur les matériaux cimentaires - impact du " self-healing " sur les propriétés de transfert. Génie civil. Ecole Centrale de Lille, 2016. Français. NNT : 2016ECLI0016 . tel-01491030

HAL Id: tel-01491030
https://theses.hal.science/tel-01491030

Submitted on 16 Mar 2017

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.

N° d'ordre : 308

CENTRALE LILLE

THESE

présentée en vue

d'obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité: Génie Civil

par

Yan PEI

DOCTORAT DELIVRE PAR CENTRALE LILLE

Titre de la thèse

Effets du chauffage sur les matériaux cimentaires – Impact du « self-healing » sur les propriétés de transfert

Soutenue le 5 décembre 2016 devant le jury d'examen :

Rapporteur	K. AÏT-MOKHTAR, Professeur, Université de La Rochelle
Rapporteur	V. PICANDET, Maître de Conférences/HDR, Université de Bretagne Sud
Examinateur	N. BURLION, Professeur, Polytech Lille/LML
Examinateur	X. BOURBON, Docteur/Ingénieur, Andra
Examinateur	F. AGOSTINI, Maître de Conférences, Centrale Lille/LML
Examinatrice	C. A. DAVY, Professeure, Centrale Lille/LML
Directeur de thèse	F. SKOCZYLAS, Professeur, Centrale Lille/LML

Thèse préparée au Laboratoire de Mécanique de Lille (LML CNRS FRE3723)

Ecole Doctorale SPI 072 (Lille I, Lille III, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille)

Table des matières

Introduction générale **2**

Contexte de la recherche 2

Les buts et objectifs de cette recherche 3

Organisation du manuscrit 3

Chapitre 1 Etude bibliographique **4**

1.1 Microstructure des matériaux cimentaires 4

1.1.1 Microstructure de la pâte de ciment 4

1.1.2 Microstructure des C-S-H 5

1.1.3 Comportement des C-S-H à des températures élevées 7

1.1.4 Eau dans la microstructure des matériaux cimentaires 8

1.2 Effet de la température sur les propriétés des matériaux cimentaires 9

1.2.1 Propriétés physiques et chimiques 9

1.2.2 Propriétés mécaniques 10

1.2.3 Propriétés de transferts isothermes 13

1.3 Mécanismes de réhydratation des matériaux cimentaires après chauffage 16

1.4 Quelques éléments de poro-mécanique 18

1.4.1 Continuité des hypothèses. 19

1.4.2 Loi de la contrainte effective. 19

1.4.3 Relations entre les propriétés du squelette et de la matrice solide. 20

1.4.4 Identification des propriétés poro-mécaniques. 21

1.5 Conclusion 22

Chapitre 2 Description des méthodes expérimentales **24**

2.1 Matériaux utilisé 24

2.2 Mise en œuvre 25

2.3 Processus des traitements thermiques et réhydratation 26

2.4 Méthodes expérimentales 29

2.4.1. Mesure de la porosité à l'éthanol et à l'eau 29

2.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 30

2.4.3. Analyse micro-tomographie (CT) 31

2.4.4. Mesure de la perméabilité au liquide (à l'eau et à l'éthanol) 34

2.4.5. Méthodes de mesure de la perméabilité, de la porosité et des propriétés poro-mécaniques au gaz 36

2.5 Conclusion 42

Chapitre 3 Effets du chauffage à haute température sur les propriétés de transfert d'un matériau cimentaire 44

3.1 Résumé 44

3.2 Introduction 44

3.3 Méthodologie expérimentale 45

3.3.1 Matériau utilisé 45

3.3.2 Préparation des échantillons 46

3.3.3 Mesure de la perméabilité au gaz sous contrainte hydrostatique 46

3.4 Résultats et discussion 47

3.4.1 Résultats 47

3.4.2 Discussion 59

3.5 Conclusion 65

Chapitre 4 Phénomène de réhydratation des matériaux cimentaires après chauffage à 600 °C couplé aux mesures de perméabilité et porosité au gaz 68

4.1 Résumé/Introduction 68

4.2 Programme expérimental 69

4.2.1 Matériau et préparation des échantillons 69

4.2.2 Stratégie expérimentale 71

4.2.3 Description de la démarche expérimentale complète 72

4.3. Résultats et discussion 74

4.3.1 Vérification initiale du processus d'auto-guérison 74

4.3.2 Effets de l'auto-guérison sur la perméabilité et la porosité mesurées au gaz et sous faible confinement constant de 5 MPa 76

4.3.3 Effets de l'auto-guérison sur la perméabilité et la porosité mesurées au gaz sous confinement variable 78

4.3.4 Analyses complémentaires : essais ATG en observations micro-CT 85

4.4. Conclusion 88

Chapitre 5 Effets du chauffage et de la réhydratation sur les propriétés poro-mécaniques 90

5.1 Résumé/Introduction 90

5.2 Méthodologies expérimentales 90

5.3 Résultats et discussion pour le mortier 92

5.3.1 Compressibilité du squelette avant et après réhydratation 92

5.3.2 Influence du chauffage sur K_b, H et b 95

5.3.3 Influence de la pression de confinement 99

5.3.4 Influence de la réhydratation 104
5.4 Conclusion partielle de cette partie poro-mécanique 110
5.5 Etude préliminaire sur bétons CEM I 110
5.6 Conclusion de cette partie 116
Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives 117
Conclusion générale 117
Perspectives 118
Bibliographies 119

Remerciements

Je souhaite exprimer mes plus profonds remerciements à Prof. Frédéric SKOCZYLAS pour m'avoir accepté d'être le directeur de ma thèse et m'avoir proposé un sujet de recherches très riche. Grâce à sa grande disponibilité, ses précieux conseils, ses idées et ses nombreux amendements que ce travail a aboutis à sa fin.

Je tiens à adresser mes remerciements à Professeur Nicolas BURLION, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Puis je voudrais exprimer ma gratitude à Professeur Karim AÏT-MOKHTAR et Monsieur Vincent PIANCET qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Xavier BOURBON, professeur Catherine DAVY, Monsieur Franck AGOSTINI d'avoir participé à l'évaluation de ce travail.

Je remercie ensuite Dr. Wei CHEN, qui m'a donné des nombreuses aides au début de mon travail de ma thèse.

Je souhaite aussi remercier tous les membres du laboratoire, en particulier Thierry Dubois, Laurent Leconte, Marie-Claude WILLEMETZ, Ludovic PORTIER qui m'ont aidé pour la mise en œuvre et la réalisation des essais.

J'exprime aussi toute ma sympathie aux doctorants du laboratoire : Zhibo, Yi, Cong, Hai feng, Nicolas, Baptiste, Charles, pour leur amitié.

En fin, je dédie cette thèse à mes parents !

Introduction générale

Contexte de la recherche

Les matériaux et structures en béton sont largement utilisés dans le domaine du génie civil en raison de leur bas coût associés à une bonne résistance structurelle, au respect de l'environnement, et la préservation de l'énergie ; le pétrole, le gaz, la gestion des déchets nucléaires et les structures souterraines sont parmi les principales applications. Le risque d'incendie mis à part, les matériaux cimentaires mentionnés ci-dessus sont exposés à des températures élevées, des pressions d'eau et de gaz sur le long terme. Au cours de ce processus, des dommages thermiques peuvent se produire, tels que la formation de fissures, l'écaillage et la dégradation des propriétés mécaniques. Ils proviennent principalement du contraste des propriétés thermiques de la décomposition des hydrates et de la pression dans les pores en raison de la vaporisation de l'eau. A la suite de ce constat, la durabilité des matériaux cimentaires au regard de la chaleur, de l'eau, du gaz et des sollicitations mécaniques est un problème crucial.

La dégradation induite par la chaleur se manifeste sur les propriétés de transport (perméabilité aux liquides et aux gaz), les propriétés physiques (porosité) et les propriétés poro-mécaniques. Pour les matériaux cimentaires exposés à la température, les fissures fournissent un accès préférentiel aux agents agressifs ou sont à l'origine de fuites. Pour juguler ces fissures induites par la chaleur, la réparation artificielle (par exemple, en utilisant « carbon fiber reinforced polymer sheets and plates » en anglais [1]) est une solution commune [2]. Même si celle-ci peut prolonger la durée de vie des matériaux et structures cimentaires, elle présente plusieurs inconvénients. Par exemple, il est difficile de réparer les fissures inaccessibles, comme dans le cas des structures souterraines. En dehors de ces aspects techniques, le coût de la réparation artificielle est généralement très élevé. De plus, si les structures, comme des tunnels ou des conteneurs de déchets nucléaires, doivent être mises hors service pendant la réparation, les coûts indirects deviennent prohibitifs et bien plus élevés que les coûts directs.

En comparaison, la réhydratation des fissures induites par la chaleur peut être bénéfique. Le phénomène de réhydratation en présence d'eau a déjà été observé dans les matériaux cimentaires ayant subi un chauffage élevé. La réhydratation obture une partie des micro/macro fissures, les propriétés de transferts et les structures poreuses sont améliorées. En conséquence, les produits de réhydratation nouvellement formés limitent les échanges avec l'extérieur, redonnant ainsi une certaine durabilité des matériaux après le chauffage. On

peut citer le cas des conteneurs de déchets radioactifs qui devraient être réparés après un incendie. La réhydratation des matériaux ou structures cimentaires après le traitement thermique est donc une piste qu'il faut creuser et chiffrer d'un point de vue coût.

Même si la réhydratation des matériaux cimentaires a été observée depuis plusieurs années, comme toute idée nouvelle, très peu de données sont disponibles sur la capacité de réhydratation des matériaux après l'exposition à des températures élevées, en particulier sur sa quantification par la perméabilité et la porosité gaz/liquide ou par les paramètres poro-mécaniques.

Dès lors, peu d'études sur le changement des propriétés de transfert et poro-mécaniques des matériaux cimentaires à l'issue du chauffage sont mentionnées dans la littérature.

Les buts et objectifs de cette recherche

Suite aux arguments précédents, le but de cette étude est décomposé en plusieurs parties :

- Evaluer expérimentalement et quantitativement l'effet de la température sur la perméabilité/porosité au gaz des mortiers et bétons traités thermiquement (105-600 °C) sous des pressions de confinement différentes, de 5 à 40 MPa ;
- Mesurer expérimentalement et quantifier certaines propriétés poro-mécaniques, (K_b, H, K_s et b) et décrire les changements du réseau poreux de mortiers et bétons traités thermiquement (105-600 °C) via l'application de confinements différents, de 10 à 40 MPa ;
- Evaluer l'efficience de la réhydratation des mortiers et bétons après traitement à différentes températures par l'intermédiaire de propriétés de transport (perméabilité et porosité) et de propriétés poro-mécaniques ;
- Analyser les variations de ces propriétés avant et après la réhydratation et identifier les produits de déshydratation/réhydratation ainsi que leur distribution dans le réseau poreux.

Organisation du manuscrit

A la suite d'une étude bibliographique menée dans ce travail, nous scindons la présentation en deux grandes parties, comme suit :

Au chapitre 2, on détaille les matériaux et les méthodes expérimentales, cela comprend la préparation des matériaux.

Au chapitre 3, nous examinons l'effet de la température sur la composition et la microstructure des hydrates. Les perméabilités et porosité d'un mortier normalisé et d'un béton fissuré par le chauffage sont analysées et discutés.

Le chapitre 4 est consacré aux processus de réhydratation des matériaux cimentaires précités après différents degrés de traitement thermique. L'efficience de la réhydratation et une durabilité retrouvée sont évaluées simultanément grâce à un nouveau dispositif expérimental, le mécanisme est étudié par les analyses de transfert. Sur la base de micro-mesures (ATG, BET et CT), la localisation des produits de réhydratation et des fissures est menée pour deux états différents : l'état intact et l'état après chauffage.

Au chapitre 5, la détérioration des propriétés poro-mécaniques est évaluée sur la base des travaux menés par Olivier Coussy [3]. L'effet des déshydratations et réhydratations des matériaux cimentaires à la suite du chauffage à différents degrés est illustré par une approche poro-mécanique.

Nous terminons ce travail avec la conclusion générale et certains problèmes qui ont besoin de plus amples recherches.

Chapitre 1 Etude bibliographique

Ce chapitre décrit les changements micro et macro structuraux des matériaux cimentaires après chauffage, tel que relevés dans la littérature. Dans la première partie du chapitre, les microstructures des matériaux cimentaires sont caractérisées ; par la suite, l'effet de la température sur les propriétés physiques, chimiques et mécaniques est évalué; les réhydratations, transferts, et poro-mécanique sont finalement détaillés.

1.1 Microstructure des matériaux cimentaires

Comme nous le savons, les matériaux cimentaires, tel que les mortiers ou les bétons, sont hétérogènes. Cette hétérogénéité est le résultat de la nature variable des granulats et de la diversité des produits d'hydratation [4]. Les mortiers et les bétons sont constitués d'une pâte de ciment durcie (la matrice) et de granulats de différentes natures (siliceux, calcaires, etc.). Nous présentons ci-après les évolutions de la microstructure de la pâte de ciment, des C-S-H, de son interface avec les granulats et de la présence d'eau lors d'un chauffage jusqu'à 600 ℃ ou 700 ℃ (niveau maximum choisi dans ce travail).

1.1.1 Microstructure de la pâte de ciment

Les principaux composants du ciment Portland sont : alite(C_3S) (60-65 %), bélite (C_2S) (20-25 %), célite (8-12 %) et alumino-ferrite tétracalique (8-10 %) [5]. Ces constituants, en

présence d'eau, se transforment en hydrates : silicate de calcium hydraté (C-S-H), Portlandite ($Ca(OH)_2$), aluminates de calcium hydraté, ettringite, etc.

Pour un matériau cimentaire donné, les quantités de C-S-H et de CH formés dépendent essentiellement du rapport E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment durcie ordinaire contient 50-70 % de C-S-H, ayant les propriétés d'un gel rigide et 25-27 % de $Ca(OH)_2$ [5]. Même si la Portlandite est souvent qualifiée de secondaire du point de vue de la résistance mécanique, ses cristaux de taille importante sont susceptibles de limiter la résistance mécanique [4]. La Portlandite joue aussi un rôle de pont entre les particules de gel de C-S-H [6].

1.1.2 Microstructure des C-S-H

La phase C-S-H est formée de plusieurs variétés de silicates de calcium hydratés (ternaire). Les observations microscopiques des particules de C-S-H ont été classées en quatre types morphologiques [7] :

Type I : les C-S-H sous forme de feuilles très minces qui s'enroulent sur elles-mêmes en formant des tubes creux rayonnant autour des grains de ciment, ils se forment au début de l'hydratation.

Type II : les C-S-H se présentent sous forme alvéolaire ou nids d'abeilles.

Il est noté que les types I et II se forment en début de prise dans l'espace disponible entre les grains non hydratés.

Type III : Les C-S-H apparaissent sous forme de petits disques ou de sphères (0,2 nm) assemblés pour former des particules plus massives, elles sont trouvées dans des pâtes matures.

Type IV : Les C-S-H sont sous forme d'une structure dense et amorphe.

Les C-S-H des types III et IV sont des hydrates internes, formés plus tardivement et occupent l'espace initial des grains anhydres d'origine. Toutes les formes différentes du gel C-S-H sont présentées sur la Figure 1. 1.

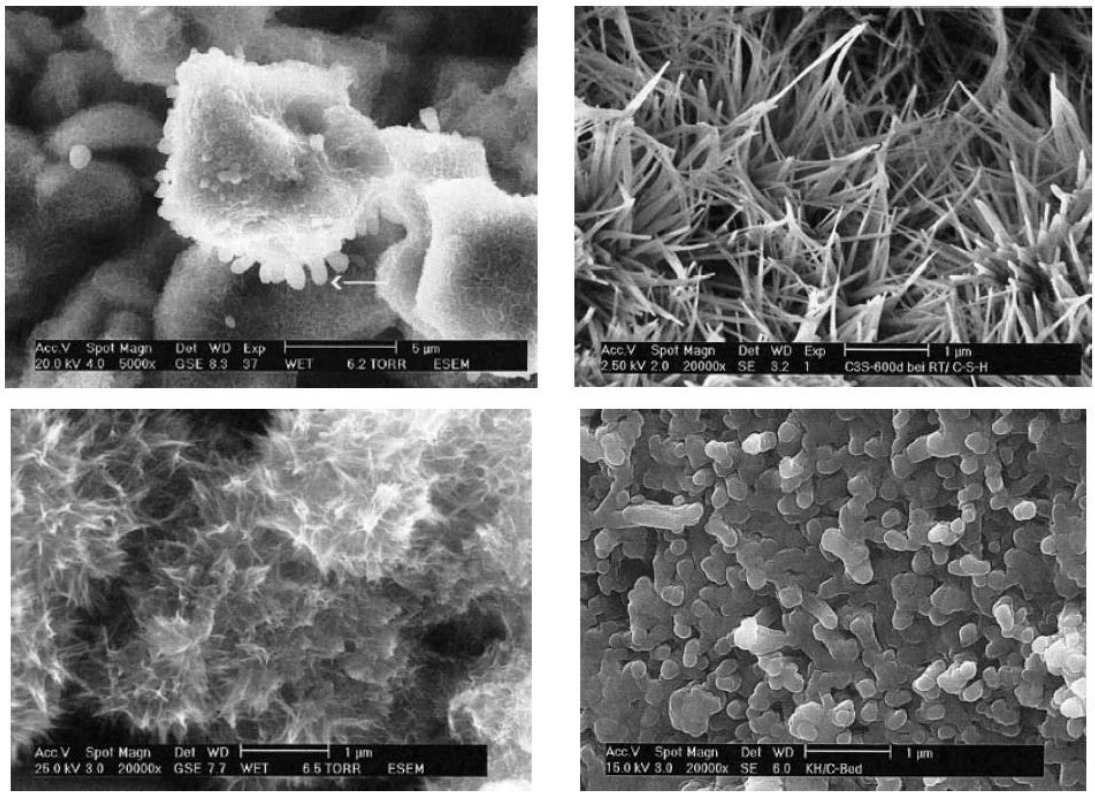


Figure 1. 1 - Différentes formes du gel C-S-H. Tiré de Stark et al. [8].

Plusieurs modèles sont disponibles dans la littérature pour caractériser la morphologie de la structure du gel C-S-H. Feldman et al. [9] ont proposé le modèle le plus ancien pour les C-S-H de type I sur une structure en lamelles, voir Figure 1. 2. Dans ce modèle, chaque lamelle a une forme de 2 à 3 feuillets d'une épaisseur de trois couches moléculaires. Et chaque couche ayant une épaisseur moyenne de 30 Angströms et un espacement de l'ordre de 17 Angströms. La molécule d'eau ayant une dimension de 2,6 Angströms, cela implique qu'il y a au maximum 6 à 7 molécules d'eau qui peuvent s'insérer entre les feuillets. L'eau peut apparaitre sous trois formes : inter feuillet, inter lamellaire et hydroxylique. L'eau est également adsorbée sur les faces externes des lamelles et se trouve à l'état libre dans les pores inter lamellaires qui peuvent atteindre quelque dizaines d'Angströms.

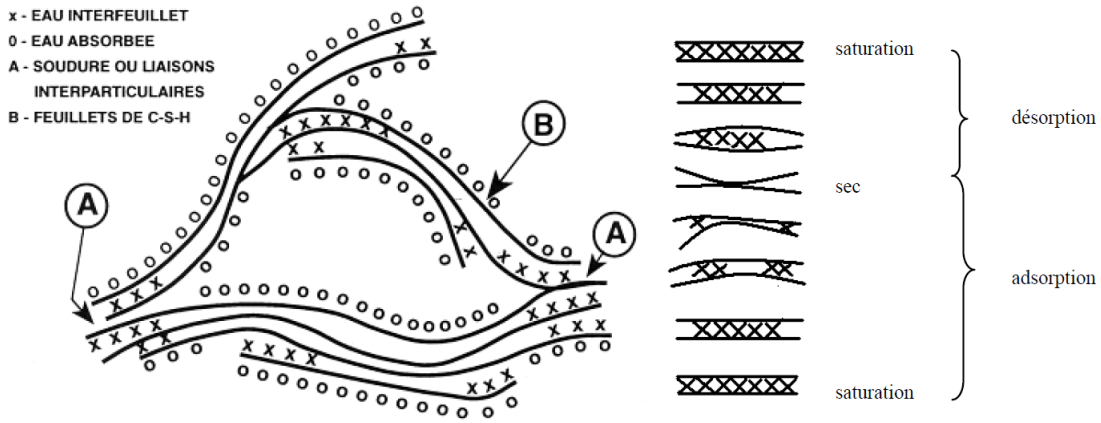


Figure 1. 2 - Modèle des particule de C-S-H de Feldman et Sereda [9].

1.1.3 Comportement des C-S-H à des températures élevées

Selon leur masse spécifique, les C-S-H peuvent être classés en deux catégories : les C-S-H de haute densité (High Density C-S-H en anglais, abrégé en HD) et les C-S-H de basse densité (Low Density C-S-H en anglais, abrégé en LD) [10]. Franz-Josef Ulm et al. [11] évaluent la dégradation thermique des deux types d'hydrate de silicate HD et LD par une analyse statistique de nombreux essais de nano indentation. Ils confirment l'existence des HD et LD, structurellement distincts, mais de compositions similaires. Il s'agit d'une variation induite par la chaleur de la densité de tassement des particules de C-S-H, qui est le mécanisme dominant conduisant à la dégradation thermique des C-S-H dans les matériaux cimentaires. Nous savons de la mécanique granulaire que la densité de tassement est liée au nombre de points de contact [12]. Etant donné que les phases des HD et LD sont faites des mêmes particules, la rigidité élevée des HD C-S-H par rapport aux LD C-S-H est due par conséquent au plus grand nombre de points de contact.

La déshydratation des particules C-S-H qui se produit entre 105 et 300 °C ne se traduit pas par une modification significative de la rigidité de particules, voir Figure 1. 3. En outre, les densités des C-S-H restent à peu près constantes jusqu'à 200 °C (Figure 1. 4). Au-dessus de 200 °C, la principale détérioration thermique des C-S-H est due à un changement de la densité de tassement. Ceci pourrait être lié à la déshydratation des particules C-S-H qui doivent se contracter. Ceci réduit ainsi le nombre de points de contact avec les particules voisines. Pour les deux C-S-H LD et HD, il y a une diminution linéaire du rayon des particules avec la diminution de la masse au-dessus de 200 °C. F. J. Ulm a aussi montré que le retrait à 700 °C suffit pour réduire la densité de tassement des C-S-H LD. En général, le retrait des particules des C-S-H est le premier candidat pour expliquer la variation de la densité de tassement des phases C-S-H, entrainant la détérioration thermique des matériaux cimentaires.

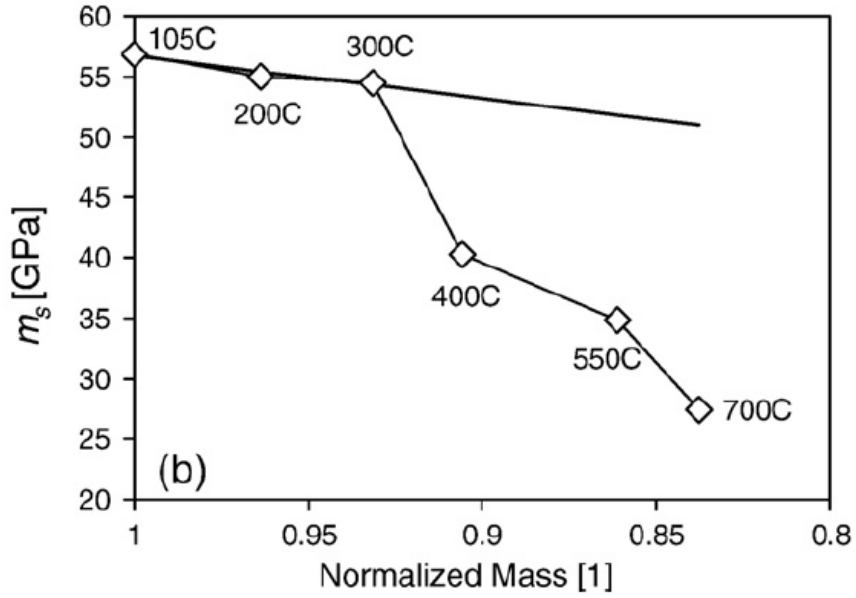


Figure 1. 3 - Rigidité extrapolée des particules C-S-H $m_s = M$ par rapport à la masse normalisée (normalisée en masse à 105 °C), tiré de [11].

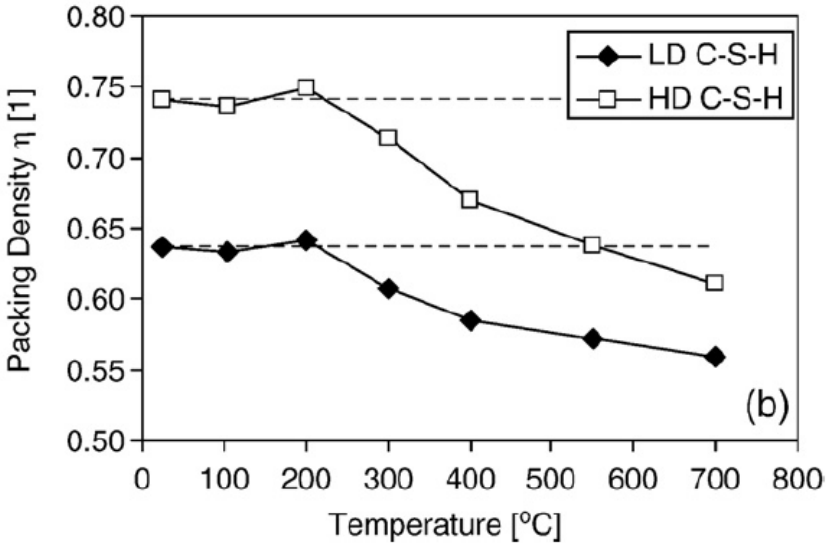


Figure 1. 4 - Densité de tassement des particules en fonction de la température d'exposition, tiré de [11].

1.1.4 Eau dans la microstructure des matériaux cimentaires

Selon la littérature [4, 13], l'eau dans la pâte de ciment est liée sous des formes différentes, comme l'eau libre, capillaire, adsorbée à la surface des constituants solides, chimiquement lié aux hydrates du ciment, absorbée par les granulats. La présence d'eau dans les matériaux cimentaires est responsable de l'apparition de phénomènes comme : les retraits de

dessiccation, le gonflement, la fissuration lors des cycles d'hydratation – déshydratation, etc. Dans la suite, nous présentons le rôle de l'eau sous ces différentes formes sur le comportement des matériaux cimentaires à hautes températures.

1.1.4.1 Eau libre et capillaire

L'eau libre se trouve dans les fissures et les gros pores (macropores), appelés aussi pores capillaires. C'est une phase condensée remplissant le volume poreux. L'évaporation de l'eau libre et capillaire s'effectue entre 30 et 120 °C. Le degré d'évaporation dépend de la vitesse du chauffage [4], seul 3 % de l'eau s'évapore dans le cas de l'échantillon chauffé avec une vitesse de montée en température de 1 °C/min à 100 °C alors qu'avec une vitesse de 0,2 °C/min, la quantité d'eau évaporée à cette température atteint 9% [14]. Mais on soulignera que l'eau libre n'est pas dans le champ d'influence des forces superficielles.

1.1.4.2 Eau adsorbée et chimiquement liée

En cours d'hydratation, la partie de l'eau combinée avec d'autres composants du ciment est l'eau adsorbée et chimiquement liée. I. Hanger [4] considère que l'eau adsorbée et chimiquement liée dans les C-S-H peut apparaître sous trois formes : inter feuillet, inter lamellaire et hydroxylique. Les molécules sont adsorbées sur la surface solide, soumises à des forces intermoléculaires de Van der Waals et des forces électrostatiques, donc à des champs de forces superficielles émanant du solide.

Pour l'eau hydroxylique, les hydroxyles OH liés à l'atome Si et Ca se trouvent sur les faces internes et externes des feuillets des C-S-H. Tandis que l'eau inter lamellaire est de l'eau structurée, soit fixée sur un hydroxyle isolé, soit liée à d'autres molécules d'eau. L'eau inter feuillet est une eau moléculaire qui intervient dans la cohésion intrinsèque de la lamelle. Cette partie d'eau peut être extraite à une température relativement haute [4].

1.2 Effet de la température sur les propriétés des matériaux cimentaires

1.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Au cours du chauffage des matériaux cimentaires, des phénomènes liés à un processus thermo-hydro-chimique définissent le comportement.

Il a été reconnu que, après exposition à des températures différentes, une séquence de processus physiques et chimiques, dans la pâte de ciment, a lieu [15]. Ces processus sont combinés avec le départ, à la fois de l'eau libre et de l'eau liée, ainsi que la déshydratation des produits d'hydratation tel que l'ettringite, le silicate de calcium hydrate (gel C-S-H), l'hydroxyde de calcium (CH) et du carbonate de calcium ($CaCO_3$), selon l'augmentation de la température. Etant donné que les réactions ne sont pas instantanées, le processus de

déshydratation est très complexe et comprend beaucoup de phénomènes qui se superposent. Beaucoup de paramètres interviennent, différentes compositions de ciment, teneur en eau [13, 16], rapport E/C, tailles et distributions des granulats, durcissement et régime de chauffage. En bref, il n'y a pas toujours de frontière claire des niveaux de température entrainant la déshydratation de chacun des produits d'hydratation.

Un accord général au sujet de ces plages de température est résumé dans la littérature [16] : la décomposition de l'ettringite commence entre 70 et 75 °C [15] jusqu'à 100 °C ; le départ de l'eau libre jusqu'à environ 100 °C ; les C-S-H se décomposent à partir de 105 °C ou 145 °C et jusque 400 °C ; le CH libère son eau chimique de 400 °C à 600 °C [17] et coexiste avec des C-S-H partiellement déshydratés et des C-S-H modifiés à la température d'environ 450 °C [18] ; le CaCO3 libère les molécules de CO_2 à partir de 600 °C jusqu'à 800-1000 °C [16]. En général, jusqu'à 750 °C, les produits issus des déshydratation sont principalement l'ettringite déshydratée, les C-S-H déshydratés, l'oxyde de calcium et d'autres phases non hydratées [19]. Il est à noter que pour les C-S-H, le rapport Ca/Si varie généralement entre 1,2 et 2,3, avec une moyenne d'environ 1,75 [20] ; les C-S-H déshydratés (Ca/Si = 1,5) se transforme en une nouvelle phase cristalline qui est similaire à la tobermorite et xonotlite [21] ; tandis que si le rapport Ca/Si est supérieur à 1,5, il peut se former un nouveau nésosilicate dont la composition est proche de l'arlite [22].

1.2.2 Propriétés mécaniques

Depuis les années 1920, de nombreuses investigations ont été menées sur les propriétés résiduelles mécaniques du béton soumis à des températures élevées, mais peu de données sur la récupération de ces propriétés sont disponibles à partir de travaux antérieurs [23]. Le phénomène des propriétés mécaniques retrouvées après le chauffage a d'abord été rapporté par Crook et Murray [24] en 1970, qui ont étudié la mise au feu de blocs de bétons à 620 °C. Cependant, quelques études antérieures avaient indiqué que le béton endommagé par une température relativement haute telle que celle due à un incendie, pourrait retrouver ses propriétés mécaniques au contact de l'eau ou dans un environnement humide [24-27].

1.2.2.1 Résistance à la compression

Les performances des matériaux cimentaires sont généralement évaluées par un certain nombre de propriétés, parmi lesquelles les propriétés mécaniques sont majeures [27]. Avec l'augmentation de la température, le comportement mécanique des matériaux cimentaires dépend des proportions du mélange, du type de granulat, de la vitesse du chauffage et de la température maximale [27, 28].

Entre 80 et 300 °C, on observe une diminution de la résistance à la compression, suivie d'une augmentation. Cette diminution est principalement due, au cours de la première période entre 80 et 110 °C, à l'écartement des feuillets de C-S-H qui favorise le développement de liaisons faibles inter feuillets de type Van der Waals (forces de liaison faible). Cela se traduit par une perte de résistance des produits d'hydratation et une perte de masse globale des structures cimentaires. Par la suite, avec l'augmentation de la température du traitement thermique, la condensation et la migration de l'eau liquide peut induire la réhydratation des C-S-H, et procurer un gain de résistance attribué à une meilleure évolution des forces de la liaison inter-couche. Ce comportement est attribué aux produits d'hydratation du ciment.

Cependant, il est inévitable qu'il y ait une réduction de la résistance à la compression simple du béton ou autre matériau cimentaire, lorsqu'ils sont exposés à une température relativement élevée (supérieure à 300 °C).

La Figure 1. 5 permet de voir que, premièrement, de 20 à 300 °C, la résistance à la compression simple du béton reste constante ou même augmente légèrement ; deuxièmement, de 300 à 900 °C, la résistance à la compression simple du béton diminue de façon spectaculaire et enfin troisièmement, à partir de 800 °C, la presque totalité de la résistance à la compression simple a été perdue.

Au sujet du phénomène décrit ci-dessus, différents auteurs fournissent des explications différentes. Selon Lin et al. [29], en dessous de 300 °C, seules de petites fissures se développent à la surface des cristaux de CH et des ciments partiellement non hydratés. Piasta et al. [30] observent que le développement de micro fissures dans une pâte de ciment croit significativement au-delà de 300 °C. Ces fissures apparaissent principalement autour des cristaux de CH (à environ 300 °C) et ensuite autour des grands grains de ciment non hydratés (à environ 400 °C). De même, la diminution de la résistance à la compression est attribuée principalement aux fissures apparaissant après 500 °C [29]. Le processus de déshydratation de la pâte de ciment durcie s'achève à une température de 800 °C ou plus.

1.2.2.2 Résistance à la flexion et à la traction ; module d'élasticité après le chauffage

Comme pour la résistance à la compression mentionnée dans la section 1.2.2.1, la résistance des matériaux cimentaires à la flexion, la traction de fendage et leur module d'élasticité diminuent avec l'augmentation de la température. Un résumé de la littérature est proposé en Figure 1. 6. Il n'est pas difficile de constater que les propriétés mentionnées diminuent avec l'augmentation de la température avec une allure pratiquement linéaire.

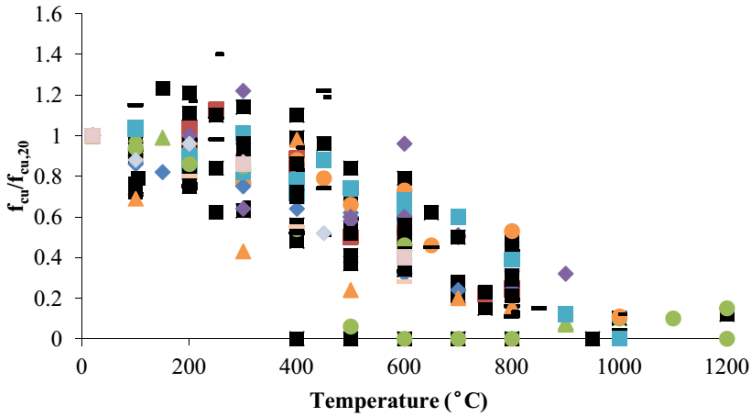
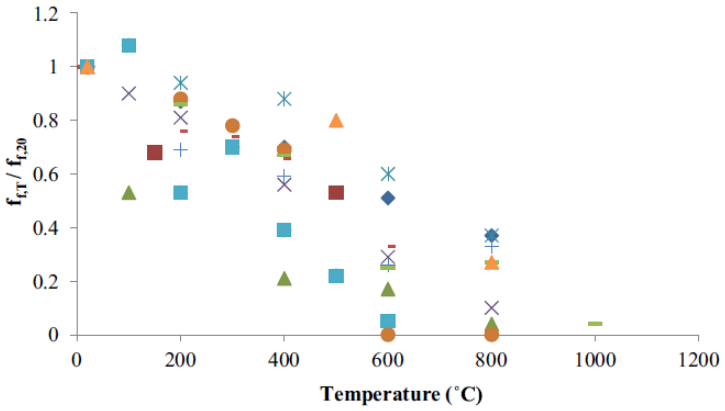
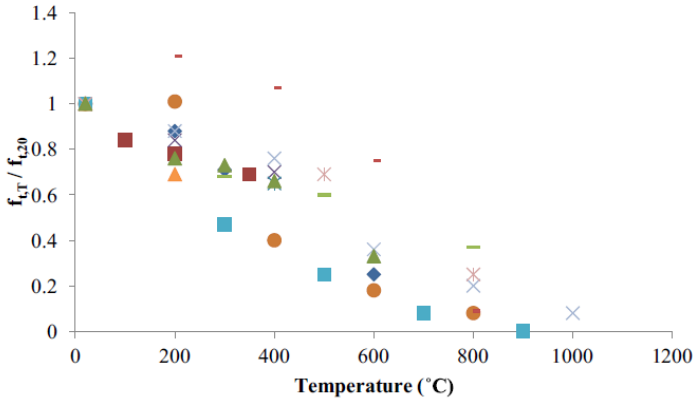


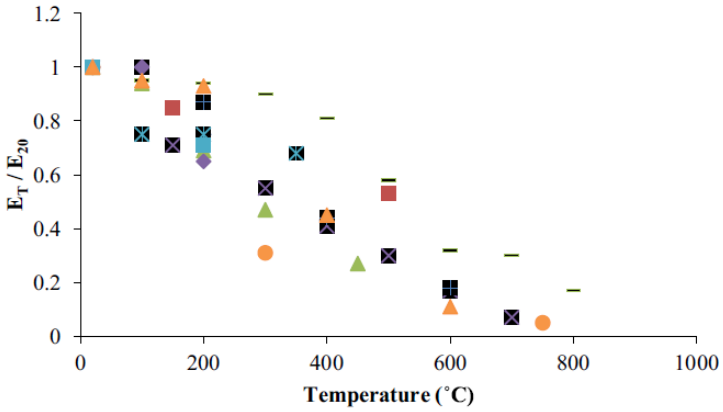
Figure 1. 5 - Compression simple résiduelle du béton à des températures élevées, tiré de [31].



(a)



(b)



(c)

Figure 1. 6 - Résumé de la résistance résiduelle à la flexion et à la traction par fendage et du module d'élasticité résiduel du béton après exposition à des températures élevées, tiré de [31].

La récupération mécanique due à la réhydratation a été largement étudiée [26, 32-36]. Les résultats ont montré que la mesure de la résistance en compression [32, 33], la résistance à la flexion [26, 33], et la raideur [33] dépendent du temps de réhydratation, de la largeur des fissures d'origine, de l'âge de la maturation et des conditions de durcissement, ainsi que de la quantité de clinker non hydraté. Mais, les fissures induites par la chaleur ne sont pas prises en compte dans ces travaux.

1.2.3 Propriétés de transferts isothermes

La perméabilité, propriété importante pour décrire les propriétés de transfert dans les milieux poreux, est considérée comme un indicateur de base de leur durabilité. Dans cette partie, d'une part, les notions liées aux principes de perméabilité et de transfert de gaz et de liquide dans les matériaux cimentaires sont expliquées et discutées ; puis d'autre part, d'anciens travaux liés à l'étude de la perméabilité des matériaux cimentaires sont passés en revue.

1.2.3.1 Loi de Darcy.

La loi de Darcy a été écrite en 1865. A l'origine, elle est appliquée à un débit d'eau dans les milieux rocheux et se fonde sur l'hypothèse suivante :

1) Les forces d'écoulement dues à la viscosité prédominent sur les forces d'inertie.

2) les écoulements du fluide sont supposés laminaires, c'est-à-dire que le nombre de Reynolds est petit [37], voir par exemple [38]. Ici, avec une valeur attendue de la perméabilité de 10^{-17} m^2, une très faible valeur de R_e est obtenue.

3) Le fluide d'infiltration est inerte vis-à-vis du milieu poreux, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune interaction chimique ou physique entre le fluide et le matériau.

Dans ce travail, on étudie seulement les milieux homogènes et isotropes car à une certaine échelle le béton n'est pas homogène. La loi généralisée de Darcy est décrite sous la forme :

$$\vec{v} = -\frac{k}{\mu}\vec{\nabla}P^* \qquad \textbf{(1. 1)}$$

où $\vec{v}$ est la vitesse de filtration du fluide (en m s^{-1}), μ est la viscosité dynamique du fluide (en Pa s), $\vec{\nabla}P^*$ est le gradient de la pression motrice du fluide P^* (en Pa m^{-1}), k est la perméabilité intrinsèque (en m^2) : elle ne dépend que du solide poreux et pas de la nature du fluide qui le traverse.

Dans le cas d'un fluide incompressible (tel que l'eau) visqueux newtonien, la loi de Darcy s'écrit simplement sous la forme [39] :

$$Q = K_l S \frac{\Delta H}{L} \qquad \textbf{(1. 2)}$$

où Q est le débit volumique, K_l est la conductivité hydraulique en $m.s^{-1}$, S est la section de matériau poreux traversé, ΔH est la différence de niveau piézométrique et L est la longueur du passage par le liquide, voir Figure 1. 7.

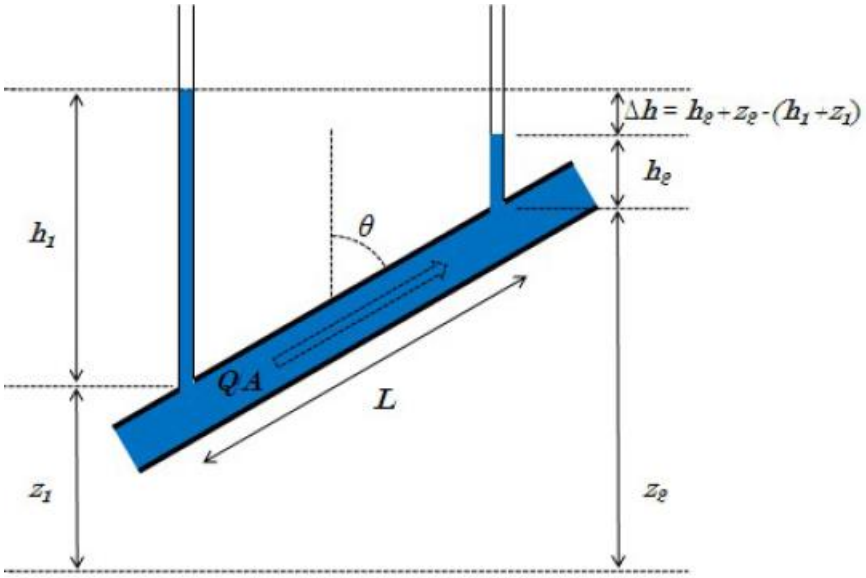


Figure 1. 7- Transfert du liquide incompressible dans un milieu poreux sous gradient de pression [40].

Dans le cas d'un fluide compressible (tel que le gaz), la loi de Darcy ne peut être directement appliquée. En régime permanent, la vitesse diffère avec la pression du gaz dans l'échantillon, mais, d'après la loi de conservation de la masse, le débit massique Q reste constant partout à température constante (tel que 20 °C). Par la suite on définit la perméabilité K_{app}, qui est appelée perméabilité apparente.

1.2.3.2 Phénomène de glissement - Effet Klinkenberg.

Contrairement aux écoulements de liquides, un phénomène de glissement des molécules de gaz existe au contact des parois des pores capillaires. Dans ce cas, l'écoulement du gaz comprend à la fois un écoulement de glissement et un écoulement visqueux, voir Figure 1. 8. Ce glissement est aussi appelé effet Klinkenberg [41]. Klinkenberg note que [41, 42] les effets du glissement sont liés à la microstructure des matériaux (tel que le rayon moyen de pore R_p) et au libre parcours moyen des molécules de gaz. Plus les pores sont de petites tailles et plus les molécules de gaz ont tendance à subir des chocs sur les parois des pores capillaires ; l'écoulement par glissement est donc plus sensible ; plus faible est la pression d'injection du gaz, plus fort sera le glissement. Une relation linéaire entre la perméabilité apparente et intrinsèque a été proposée par Klinkenberg [41] avec l'équation suivante :

$$K_{app} = K_{\text{int}}\left(1+\frac{\beta}{P_m}\right) \qquad \textbf{(1. 3)}$$

ou K_{app} est la perméabilité apparente, K_{int} la perméabilité intrinsèque, β le coefficient de Klinkenberg et P_m la pression moyenne dans le matériau.

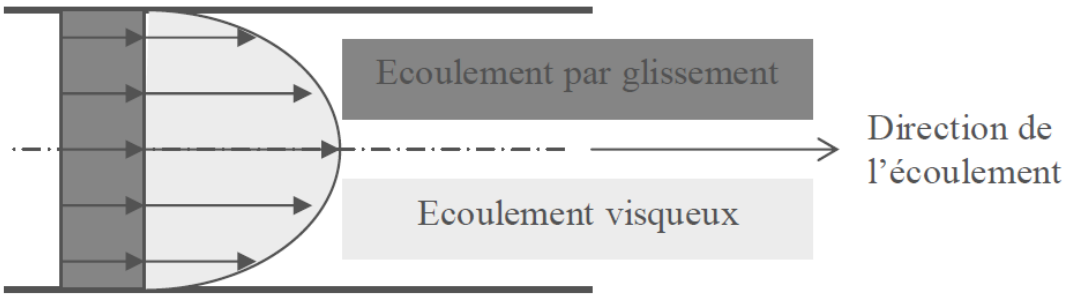


Figure 1. 8 - Profil des vitesses d'un gaz dans un tube capillaire [43].

1.2.3.3 Etat de l'art.

La loi de Darcy est utilisée pour la description des propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires par plusieurs auteurs [41, 44 - 60]. Parmi l'étude mentionnée, F. Skoczylas et al. [38] ont comparé la perméabilité intrinsèque aux liquides et gaz pour les même mortiers. Les résultats montrent que la perméabilité intrinsèque au gaz est du même ordre de grandeur que l'éthanol et au moins 10 fois plus grande que la perméabilité à l'eau. V. Picandet [39, 54] a évalué l'effet des sollicitations mécaniques sur la durabilité des bétons par la perméabilité à l'eau et au gaz et a établi des relations entre les fissures et la perméabilité intrinsèque (régime permanent). X.T. Chen et al. [17, 60, 61] ont mené une étude sur un mortier E/C = 0,5 chauffé jusqu'à 400 °C. L'effet de la température sur cette propriété de transfert et l'évolution des microstructures des mortiers a été montré avec un régime quasi-permanent d'écoulement du gaz. Enfin, peu de travaux [62] ont été menés sur l'évaluation quantitative de la sensibilité et l'effet de la réhydratation sur les matériaux cimentaires à la suite d'un chauffage à une température relativement élevée.

1.3 Mécanismes de réhydratation des matériaux cimentaires après chauffage

D'après la littérature, l'auto-guérison du matériau cimentaire est un phénomène bien connu, qui est également considéré parfois comme une guérison «spontanée». Selon Hearn et al. [63], les phénomènes d'auto-guérison ont été remarqués dans les structures conservées dans l'eau, les ponceaux et les tuyaux, par Hyde et al. en 1889 [64]. Dans les années 1930, une analyse systématique des auto-guérisons a été rapportée par Granville [65]. Le «self-healing» des fissures dans les ponts en béton a également été étudiée [66] par la suite.

L'effet d'auto-guérison des fissures en présence d'eau a été largement considéré par Clear [67], Hearn [68] et Edvardsen [47]. Par rapport à la durabilité du béton, Reinhardt et al. [52] ont identifié cet effet dans les cas de températures et de largeurs différentes des fissurations. Grace à l'auto-guérison, la réduction du transfert du chlorure dans les fissures est rapportée par P. Fidjestol et al. [69], W. Rammetal et al. [70], et N. Otsuki et al. [71]. En outre, la récupération des propriétés mécaniques du béton grâce à l'auto-guérison a également été observée [33, 36, 66, 72]. Les résultats montrent que la résistance à la traction augmente sur la direction perpendiculaire au plan des fissures [35], dans cette étude, les conditions de durcissement et de ont été pris en compte. De même, la récupération des propriétés mécaniques sont exposées par R. K. Dhir et al. [72], S. Granger et al. [33] et L. Ferrara et al. [36]. Mais peu d'études sont disponibles sur la capacité d'auto-guérison de la pâte de ciment et du béton après une exposition à une relative haute température en termes de propriétés transfert *(au-dessus de 300 °C)*, a l'exception de celle de M. C. R. Farage et al. [62]. Dans ce travail de thèse, on présentera l'effet d'auto-guérison des matériaux chauffés jusqu'à 600 °C – 700 °C.

Jusqu'à présent, on estime que les principaux mécanismes d'auto-guérison pourraient être [73] :

(1) L'hydratation du ciment resté anhydre ;
(2) La recristallisation de la Portlandite ;
(3) La formation de calcite, cf. Figure 1. 9.

De plus, dans le cas qui suit, après chauffage, la récupération principale semble due à la régénération des C-S-H au cours du «self-healing », mais la quantité de ce type de C-S-H est plus petite que les produits d'hydratation originaux et il reste des fissures internes, (0,31mm maximum après «self-healing » suite au chauffage à 600 °C, inférieure à la limite spécifiée par ACI) et contre les vides créés lors du chauffage, selon les travaux de C. S. Poon et al. [25].

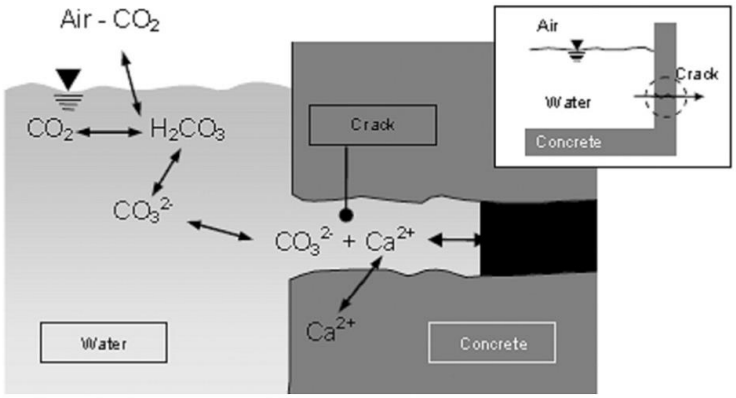


Figure 1. 9 - Auto-guérison causée par la précipitation de calcite en présence d'eau, tiré de [47].

1.4 Quelques éléments de poro-mécanique

La poro-mécanique s'attache à décrire et combiner les effets de couplage entre le fluide interstitiel (ou poreux sous pression) et la déformation du squelette composant le milieu poreux. Bien que le béton (ou le mortier) fasse partie des milieux poreux, une approche de son comportement en tant que tel n'est pas usuelle. De fait, le comportement poro-mécanique est d'emploi quasi naturel dans le domaine pétrolier mais il n'a pas encore fait son chemin dans le domaine des matériaux cimentaires. C'est un peu dommage car, même si le couplage fluide/squelette n'est pas d'application immédiate pour beaucoup de structures en béton, la mesure et l'évolution des propriétés poro-mécaniques sont en revanche riches en enseignements quand il s'agit d'évaluer la dégradation au sens large du matériau béton. Dans ces propriétés poro-mécaniques on pourra souligner l'importance de celles qui sont intrinsèques au matériau (non dépendantes du fluide poreux). Ce sont la porosité connectée, le module d'incompressibilité drainé K_b, le module d'incompressibilité de la matrice solide K_s et le coefficient de Biot (coefficient dans le cas du milieu isotrope). Chacun d'entre eux, que l'on présentera un peu plus loin, est affecté par tout changement de morphologie de l'espace poreux (fissuration, élargissement ou effondrement de pores) et par les variations des propriétés des constituants de la matrice solide. Par exemple un chauffage qui va rigidifier les amas d'hydrates aura des répercussions sur K_s (et K_b). Le milieu poreux est foncièrement hétérogène puisqu'il associe une matrice solide et des vides emplis d'une phase fluide, voir Figure 1. 10, [3, 43, 74]. La théorie poro-élastique n'est théoriquement valide que dans le cas où la matrice est homogène [3]. Il va de soi que cette propriété n'est jamais vérifiée pour un matériau naturel (roche) ou artificiel tel le béton car sa matrice est composée de grains restés anhydres, d'hydrates différents, de granulats et de vides non connectés. On s'attachera donc,

dans ce cas, à souligner que l'on se contentera de moyenner les propriétés de ces composants associés pour donner la matrice au sein d'un volume macroscopique suffisamment grand.

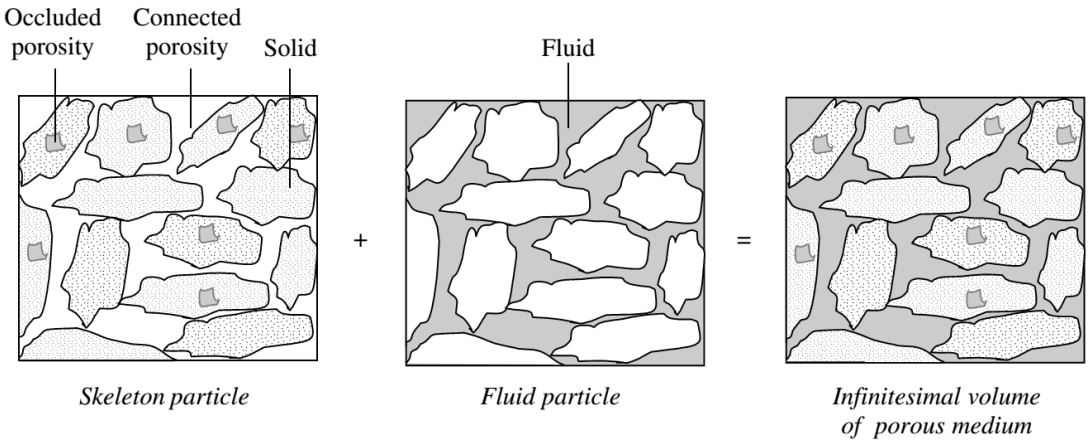


Figure 1. 10 - Milieu poreux considéré comme la superposition de deux milieux continus : un squelette de particules solides et un fluide réunis dans le même volume poreux, tiré de [3].

1.4.1 Continuité des hypothèses.

Selon O. Coussy [3], la description d'un milieu continu, qui est hétérogène à l'échelle microscopique, nécessite le choix d'une échelle macroscopique pour laquelle la constitution interne de la matière est ignorée dans l'analyse des phénomènes physiques macroscopiques. Par exemple, la porosité est associée à un volume élémentaire comprenant suffisamment de matériau pour être représentatif du processus de perméation. Plus généralement, l'hypothèse de la continuité suppose l'existence d'un volume élémentaire représentatif qui est pertinent à l'échelle macroscopique pour tous les phénomènes physiques impliqués dans l'application prévue. La physique est censée varier de façon continue de l'un à l'autre de ces volumes infinitésimaux juxtaposés dont la jonction donne le milieu poreux. En outre, la déformation continue du squelette suppose que deux particules de squelette, juxtaposées à un moment donné, ont toujours été ainsi et le resteront.

1.4.2 Loi de la contrainte effective.

Dans les années 1930, K. Terzaghi a construit une théorie « classique » de la contrainte effective qui est largement utilisée en mécanique des sols. Elle repose sur le fait que les grains constitutifs du milieu sont beaucoup plus rigides que le squelette qui est composé de ces grains. On définit ainsi la contrainte effective par :

$$\sigma_{eff} = \sigma_m - P \text{ ou } P_{c,eff} = P_c - P \qquad (1.\ 4)$$

où σ_{eff} est la pression moyenne effectivement appliquée sur le squelette poreux, σ_m est la contrainte moyenne totale macroscopique (appliquée au matériau par le milieu extérieur) et P la pression de pore uniforme. Par convention en mécanique des sols, la contrainte de compression est comptée positivement. Pour les matériaux poreux compressibles, en l'absence de toute porosité occluse dans les grains formant la matrice, la variation de volume des grains est négligeable, de sorte que le changement de volume du squelette se réduit à la variation de la porosité. K. Terzaghi [75] a montré que, si la pression moyenne extérieur $\sigma_m = -P_{ext} < 0$ varie de la même quantité que la pression de pore P, le volume de l'échantillon ne change pas.

1.4.3 Relations entre les propriétés du squelette et de la matrice solide.

Pour un milieu poreux isotrope et linéaire, lors d'une sollicitation isotherme, le lien entre la contrainte totale de confinement P_c (ou la contrainte moyenne σ_m), la déformation volumique du squelette σ_v et la pression de pore P, via le coefficient de Biot b est donné par :

$$K_b \varepsilon_v = \sigma_{eff} (ou P_{c,eff}) = \sigma_m (ou P_c) - bp \qquad (1.5)$$

Dans l'équation (1. 5) K_b est le module d'incompressibilité du squelette drainé. Cette propriété est d'un grand intérêt car c'est celle qui sera liée à la déformation volumique du squelette (indépendamment de tout fluide poreux donc en conditions dites drainées) quand, par exemple, on le soumet à une pression de confinement. Cette compressibilité va ainsi contenir les effets d'une fissuration, d'un effondrement de pore, d'un changement de structure poreuse voire d'une fragilisation globale du squelette. C'est un outil précieux pour évaluer l'évolution et souvent la dégradation du matériau. C'est pourquoi on va lui donner une importance particulière dans une étude telle que celle-ci. Le coefficient b est le coefficient de Biot, il permet d'élargir la théorie de Terzaghi et peut être vu comme définissant la proportion de contrainte moyenne dont le squelette se trouve soulagé quand il y a une pression de pore P. Si la matrice solide est incompressible alors b vaut 1 et on retrouve la théorie de Terzaghi. On montre en effet O. Coussy [3] que :

$$b = 1 - \frac{K_b}{K_s} \qquad (1.6)$$

où K_s est le module d'incompressibilité isotrope de la matrice qui tend vers l'infini si celle-ci est incompressible. Via la mesure du coefficient de Biot et de K_b (voir plus loin), on pourra tirer des informations utiles sur la variation moyenne de la compressibilité des éléments constitutifs du squelette dans le cadre du chauffage par exemple et affiner l'analyse de la dégradation.

Une relation, dont on verra aussi l'utilité plus loin, est celle qui permet de relier la variation de porosité (indépendamment du comportement) du squelette aux déformations volumiques de la matrice et du squelette. En petites transformations, elle est donnée par [3] :

$$(1-\phi_0)\varepsilon_{vs} = (1-\phi_0)\varepsilon_v - (\phi-\phi_0) \qquad (1.7)$$

Φ et Φ_0 sont les porosités initiale et actuelle, ξ_{vs} est la déformation volumique de la matrice. ξ_v est la déformation du squelette et c'est celle que l'on pourra mesurer directement au moyen de jauges de déformations.

1.4.4 Identification des propriétés poro-mécaniques.

Le module d'incompressibilité du squelette K_b et le coefficient de Biot b peuvent être mesurés à l'échelle macroscopique. La mesure expérimentale des propriétés poro-élastiques est assez fréquente au laboratoire et elle a, par exemple, été effectuée sur une roche calcaire par M. Lion [43] et sur des mortiers après chauffage jusqu'à 400 °C par X.T. Chen [74, 76]. Pour mesurer K_b, on utilise une cellule triaxiale conçue par notre laboratoire. Une pression de confinement P_c est imposée à l'échantillon placé dans la cellule, il n'y a aucune pression de fluide poreux. On tire de la relation (1.5) que le module d'incompressibilité drainé K_b est donné par :

$$K_b = \frac{\Delta P_c}{\Delta \varepsilon_v} \qquad (1.8)$$

Où $\Delta\xi_v$ est la variation volumique mesurée lors de la variation ΔP_c à la pression de confinement P_c, elle est ici positive s'il y a diminution de volume. Comme on veut se situer dans le cadre de l'élasticité on fera un déchargement de la pression de confinement pour se placer en « retour élastique ». Au cours de la mesure, le réseau poreux de l'échantillon est connecté à l'air, c'est-à-dire que : la pression de pore est égale à tout instant à la pression atmosphérique P_0.

O. Coussy rappelle dans son ouvrage [3] que lorsque la pression de confinement varie de la même valeur que la pression interstitielle, la déformation volumique de l'échantillon est égale

à la déformation volumique de la matrice solide. Le module d'incompressibilité de la matrice solide K_s est alors déterminé à partir de la relation suivante :

$$K_s = \frac{(\Delta P_c = \Delta P_i)}{\Delta \varepsilon_v} \quad (1.9)$$

Mais, il est assez difficile d'imposer expérimentalement $\Delta P_c = \Delta P_i$ de façon exacte, d'autant plus lorsque l'on utilise un gaz comme fluide interstitiel. Par conséquent, O. Coussy [3] propose un essai par changement de pression de pore, également identifié par F. Skoczylas et al. [77]. Il est réalisé en deux étapes successives. Tout à bord, on mesure le module K_b en conditions drainées, de façon à mesurer ξ_v, lorsque la pression de confinement P_c diminue. Alors, à pression de confinement constante, la pression interstitielle P est augmentée de ΔP_i, qui correspond aussi à un déchargement, donc supposé élastique. Cette opération conduit à une déformation volumique $\Delta\xi_{v2}$. Etant donné que le matériau poreux est isotrope et linéaire, la valeur $\Delta\xi_{v2}$ varie linéairement avec ΔP_i. Le module H est alors déterminé par :

$$\Delta \varepsilon_{v2} = \frac{\Delta P_i}{H} \quad (1.10)$$

Δ

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{K_b} - \frac{1}{H} \quad (1.11)$$

En pratique, on peut mesurer le module K_b dans l'état drainé et déterminer ensuite le module H pour obtenir finalement K_s et le coefficient de Biot par :

$$b = 1 - \frac{K_b}{K_s} = \frac{K_b}{H} \quad (1.12)$$

1.5 Conclusion

Nous avons présenté une analyse bibliographique relative à la microstructure des matériaux cimentaires et l'effet de la température sur les propriétés physique, chimique, mécanique, poro-mécanique et de transfert.

Comme nous le savons, la température va provoquer une modification de la microstructure et de la macrostructure des matériaux cimentaires. En particulier, de la déshydratation des pâtes de ciment découlent la fragilisation du squelette solide, la perte des propriétés mécaniques, telles que la résistance en compression simple, l'augmentation de la porosité et des fissures.

Après l'endommagement dû au chauffage, les propriétés de transfert, telles que la perméabilité et la porosité augmentent significativement. Tout ceci va également affecter les propriétés poro-mécaniques. Même si M. Lion [43] et X.T. Chen [74] ont étudié les propriétés poro-mécaniques pour un calcaire et un mortier normalisé jusqu'à 200 et 400 °C (P_C = 20 MPa maximum), très peu d'études ont été réalisées sur l'évolution de ces propriétés après chauffage à une température relativement haute ou sur ces mêmes propriétés après réhydratation. Ainsi la durabilité des matériaux cimentaires après traitement thermique, avant et après réhydratation, sera analysée des points de vue transfert et poro-mécanique qui sont des outils précieux pour caractériser l'évolution des pores, fissures et le changement de la microstructure.

Chapitre 2 Description des méthodes expérimentales

L'objectif de ce chapitre est de décrire les matériaux, les équipements utilisés et les méthodes expérimentales adoptées pour observer les propriétés relatives à la durabilité avant et après la réhydratation suivant le chauffage à différents degrés, comme détaillé dans la suite.

2.1 Matériaux utilisé

Mortier normalisé : dans cette étude, le matériau (principal) choisi est un mortier normalisé avec un rapport eau/ciment E/C = 0,5, selon la norme EN 191-1 sur les mortiers. Le ciment utilisé, fabriqué par Calcia Techno Cem, est de type CEM II/B-M (LL-S) 32,5R. Ce type de ciment est un ciment composé de 65 à 79 % de clinker, de 21 à 35 % de laitier de haut fourneau et de calcaire (teneur totale en carbone organique < 0,2 % en masse) et 0 à 5 % de constituants secondaires, comme l'indique la norme EN 197-1 (2000). Le sable est un sable normalisé (originaire de Leucate, France) constitué uniquement de silice. La composition du mortier est présentée dans le Tableau 2. 1. Il est utile de mentionner ici que ce mortier a déjà été largement utilisé dans notre laboratoire et a fait l'objet de nombreuses études sur ses propriétés mécaniques [78, 79], poro-mécaniques [60, 76, 77] et sur l'effet de la température sur ses propriétés de transport [17, 38, 53, 60]. Le travail présenté s'inscrit dans une étude plus globale sur ce matériau dont l'avantage est qu'il peut être facilement reproduit.

Tableau 2. 1 - Composition du mortier normalisé dans cette étude, rapport E/C = 0,5.

Ingredient	Quantity (kg)
Cement CEM II /B-M(LL-S) 32.5R	450
Normalized sand (from Leucate, France)	1 350
Tap water	225
Water/cement ratio	0,5

Pâte de ciment. Avec la même le rapport E/C = 0,5 et le même ciment, des éprouvettes de pâte de ciment ont également été confectionnées.

Béton CEM I. Les bétons de l'ANDRA CEM I ont été également utilisés après avoir séjourné dans une eau saturée en chaux pendant 2 ans. Leur formulation et quelques informations supplémentaires sont données dans le Tableau 2. 2.

Tableau 2. 2 - Composition et propriétés du béton Andra CEM I [80].

Caractéristiques	CEM I	Conditions d'essai CEM I [Andra 01a]
Rapport eau/ciment	0,43	
Résistance en composition à 28 jours à 20 °C	62,5 MPa	Eprouvette 11*22 cm surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406
Résistance en compression à 3 mois et à 20 °C	65 MPa	Eprouvette 11*22 cm surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406
Module de Young E à 3 mois	40,9 GPa	Recommandations de la RILIEM
Coefficient de Poisson ν à 3 mois	0,15	Recommandations de la RILIEM
Porosité ϕ	13 %	Mode opératoire de l'AFREM
Masse volumique apparent	2 465 kg/m^3	Mode opératoire de l'AFREM
Valeur de perméabilité à l'eau K à 20 °C	9,5 10^{-20} m^2	Procédure CEBTP NO. E-02/278
Valeur de perméabilité à l'oxygène Kox à 20 °C	6,3 10^{-17} m^2	Mode opératoire de l'AFREM
Valeur de la conductivité thermique	2,3W/m·K	Mesure fait avec le CTMETRE ; perturbation thermique avec une sonde chauffante
Valeur de la chaleur volumique	2,640 MJ/m^3·K	Mesure fait avec le CTMETRE ; perturbation thermique avec une sonde chauffante

2.2 Mise en œuvre

La mise en œuvre a essentiellement concerné le mortier normalisé car la pâte de ciment et le béton Andra CEM I avaient déjà été préparés lors d'études antérieures. Ils avaient été réalisés par X.T. CHEN et Y. ZHANG, respectivement, dans le cadre de leur thèse en partenariat avec l'EDF et l'Andra.

Le mortier a été coulé sous forme de poutres (50 cm de long et 15,25 cm^2 de section droite). Le coffrage a été recouvert de feuilles en plastique pour éviter une dessiccation brutale et stocké à 20 °C pendant 48h avant démoulage. Les poutrelles ont été ensuite conservées dans de l'eau à 20 °C, saturée en chaux, pendant au moins 6 mois pour parfaire la maturation du matériau, voir Figure 2. 1. Afin de minimiser la variabilité induite par des fabrications successives, la totalité des éprouvettes est obtenue à partir d'une seule gâchée.

Figure 2. 1 - Conservation des poutres avant (avec les feuilles en plastique) et après (cure à l'eau 20±2°C) démoulé.

Par la suite, les éprouvettes cylindriques sont obtenues à partir du carottage des poutres. Elles sont réalisées à l'aide d'un tube carottier de 37,7mm de diamètre, voir Figure 2. 2. Leurs extrémités sont tronçonnées et rectifiées à une hauteur de 74 mm ou 60 mm, selon les types d'essais.

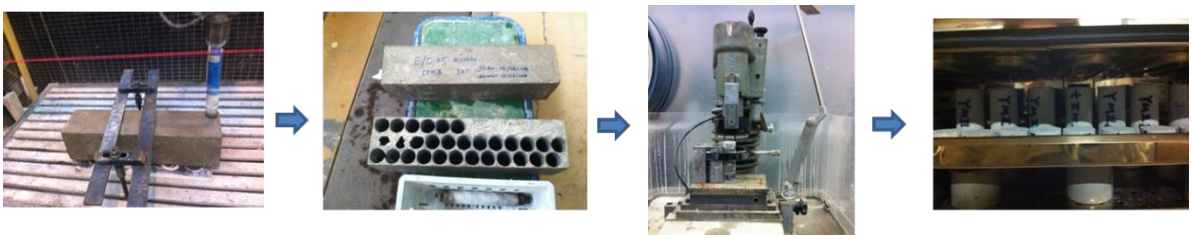


Figure 2. 2 - Processus de préparation des échantillons (carottage, tronçonnage, polissage et séchage).

2.3 Processus des traitements thermiques et réhydratation

Etat de référence.

Ce choix est très important car il permet d'évaluer les effets de la température et du « self-healing ». La perméabilité au gaz est une des propriétés majeures utilisée dans ce travail, car son l'évolution est très sensible à la dégradation ou à l'amélioration du matériau. Elle a été choisie comme propriété clef car elle est intrinsèque au milieu poreux selon la loi de Darcy, si le fluide injecté est neutre (c'est ici le cas de l'argon) et, dans le cas du gaz, si le matériau est sec (sans eau porale physiquement liée). Des travaux antérieurs portant sur les propriétés physiques et chimiques de matériaux cimentaires ont montré que l'eau libre et l'eau physiquement liée disparaissait après un traitement à 105 °C [81] sans décomposition significative des AFt/AFm et des C-S-H [17, 82]. Des études complémentaires de notre équipe [60, 76] ont aussi montré que pour un même mortier séché à 60 °C ou à 105 °C, les propriétés mécaniques évoluaient peu (pas de fissuration marquée) et que les différences de

perméabilité au gaz n'étaient dues qu'au seul séchage (plus complet à 105°C) et non à l'apparition de microfissuration. Nous avons donc choisi 105 °C comme température de cure pour la référence initiale avec une condition de stabilité de masse de 0,1 % qui a été, en général, obtenue après une dizaine de jours.

Après carottage et tronçonnage, tous les échantillons sont séchés en étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de leur masse. En outre, après avoir obtenu l'état de référence, les échantillons sont mis sous vide en sac étanche avant les essais suivants, voir, Figure 2. 3.

Figure 2. 3 - Dispositif de mise sous vide et de stockage des échantillons après séchage à 105 °C.

Régime de traitement thermique.

Pour assurer un chauffage homogène de l'échantillon, les recommandations de la RILEM [83] sont de 1 °C/mn même si pour les échantillons de grande taille Gallé et al. [62] ont opté pour une vitesse de 0,1 °C/mn afin d'éviter tout choc et gradient thermique prononcé. La taille de nos éprouvettes est de 37,7mm de diamètre et 60mm de hauteur, par sécurité nous avons choisi une rampe intermédiaire à 0,3 °C/mn avec un palier de une heure à la température maximale (200, 400, 500, 600 et 700 °C). Deux types de traitements thermiques ont été sélectionnés (Figure 2. 4(a) et Figure 2. 4(b)). Pour le cas (a), après préchauffage du four (Nabertherm) à 105 °C, on y a placé les échantillons, préconditionnés en étuve à 105 °C jusqu'à masse constante, et appliqué les rampes thermiques décrites dans la Figure 2. 4(a). La perméabilité et la porosité au gaz ont été mesurées sous un confinement de 5 MPa après chaque palier de température. Le même échantillon est ainsi testé plusieurs fois après avoir subi les différents traitements thermiques.

Dans le cas (b), un échantillon subit un seul cycle thermique jusqu'à T_{max} puis est soumis aux mesures de perméabilité/porosité (Figure 2. 4(b)). A la suite des tests les échantillons sont conservés sous aluminium collé et en dessiccateur pour éviter au mieux tout échange d'humidité avec l'air environnant et ne pas fausser les tests suivants.

Après le traitement thermique, les échantillons ont été enveloppés de plusieurs couches d'aluminium autocollant et placés dans un dessiccateur pour éviter toute mise en contact avec la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant.

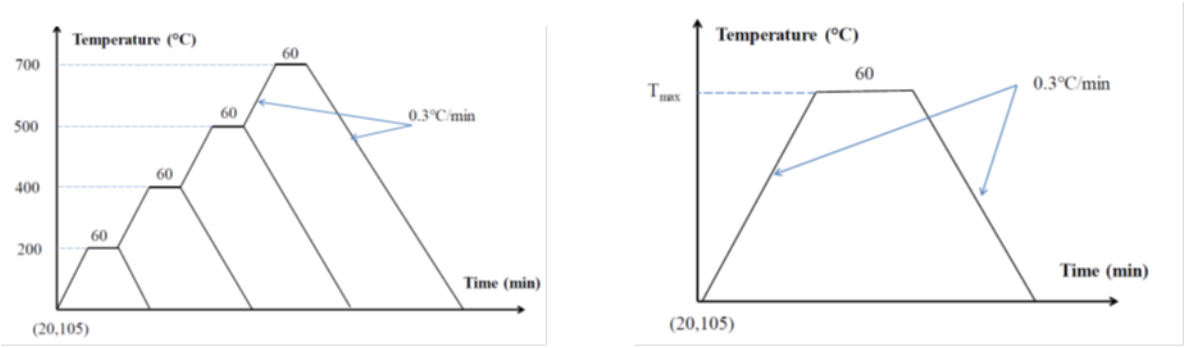


Figure 2. 4 – Les Deux profils de chauffage utilisés dans cette étude.

Processus de réhydratation.

A la suite d'un cycle thermique, les échantillons dédiés à l'évaluation du «self-healing » ont été immédiatement plongés dans de l'eau distillée, dans un dessiccateur mis sous vide, jusqu'à masse constante. On suppose alors que le «self-healing » va se produire par hydratation des restes de ciment non hydraté et/ou de produits décomposés par le chauffage tels que la CaO. La masse constante est obtenue après environ 2 semaines, les échantillons sont ensuite remis en étuve à 105 °C jusqu'à séchage complet (masse constante) à la suite duquel ils sont soumis à de nouveaux tests. La procédure détaillée est décrite par la Figure 2. 5.

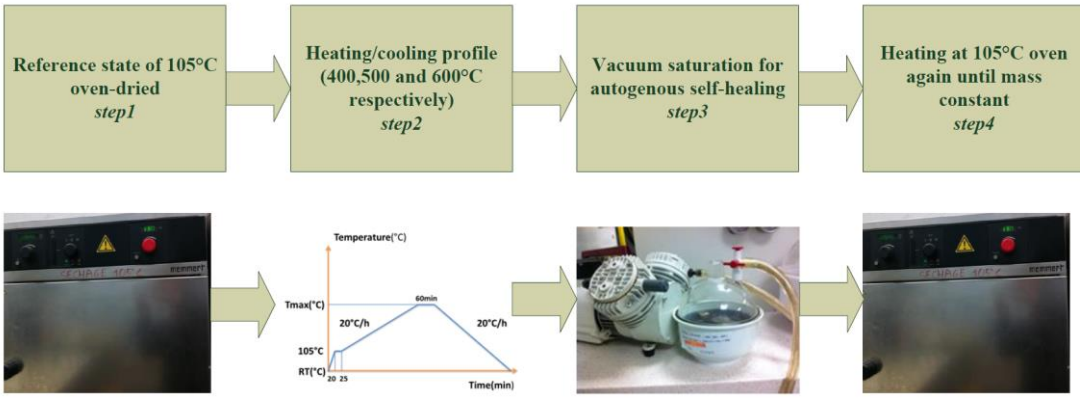


Figure 2. 5 - Processus de traitement des échantillons (chauffage/cycle de refroidissement et auto-guérison).

2.4 Méthodes expérimentales

L'objectif de cette section est de présenter les méthodes et processus expérimentaux que l'on a employés pour décrire l'effet de la température et de l'auto-guérison sur la performance des matériaux étudiés.

2.4.1. Mesure de la porosité à l'éthanol et à l'eau

L'idée principale de ces essais est d'observer par l'intermédiaire de la porosité si la saturation à l'eau d'un mortier chauffé à 400, 500 ou 600 °C va déboucher sur la création de nouveaux hydrates. On a voulu jouer sur une saturation avec de l'eau ou avec de l'éthanol, réputé neutre envers les matériaux cimentaires.

La porosité accessible à l'eau ou à l'éthanol est calculée par la différence de masse entre un échantillon à l'état sec et à l'état saturé. Par exemple, pour une éprouvette, la porosité à l'eau est donnée par la relation (2.1) :

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{\rho_{eau} \times V_{app}} \qquad (2.1)$$

où m_{sat} est la masse saturée de l'échantillon, obtenue à la suite de la saturation en eau sous vide, voir Figure 2. 6(b) ; m_{sec} est la masse sèche à 105 °C du même échantillon ; ρ_{eau} la masse volumique de l'eau (1 000 Kg/m^3) et V_{app} le volume apparent de l'éprouvette.

(a) (b)

Figure 2. 6- Appareillages expérimentaux :
(a) pesée hydrostatique et (b) saturation à l'eau ou à l'éthanol.

Cette méthode permet de mesurer le volume de la porosité totale accessible à l'eau. Pour ces mesures on a choisi des rondelles de mortiers de diamètre de 37,7mm et de hauteur 20 mm.

Pour identifier l'effet des différentes températures et l'effet d'auto-guérison sur les mortiers normalisés, 12 rondelles ont été testées, soit 3 rondelles pour chaque condition : 105 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C, voir Figure 2. 7.

Figure 2. 7 - Préparation des rondelles pour la mesure de la porosité à l'eau ou à l'éthanol, après chauffage.

La mesure de la porosité à l'éthanol est identique. Sa densité est de 794 Kg/m^3 à pression atmosphérique et 20 °C.

2.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'essai d'ATG a été réalisé sur des pâtes de ciment pur, avant chauffage, après chauffage et après chauffage + réhydratation. Il permet de visualiser les produits qui se sont décomposés à la suite du chauffage (essentiellement décomposition de la Portlandite et des C-S-H) par rapport à l'état initial et de montrer qu'à la suite de la réhydratation une partie très significative des hydrates s'est reformée. En pratique on teste la pâte de ciment à l'état de référence (105 °C), après chauffage à 400, 500, 600 et 700 °C et enfin à la suite du chauffage + réhydratation. Ils sont numérotés A-J. Les processus du traitement thermique sont ceux du mode (b) présenté dans la section 2.3. Les échantillons (pâte de ciment CEM II, A-J) sont des rondelles de diamètre 37,7 mm et de hauteur de 20 mm Des informations détaillées sont présentées dans le Tableau 2. 3.

Après le traitement des échantillons, des fractions de rondelles de pâte de ciment (25 - 30 mg) ont été réduites en poudre. Chaque échantillon est placé dans la nacelle d'une micro-thermo-balance SETARAM^{TM} et chauffé à une vitesse de 5 °C /min jusqu'à 750 °C sous atmosphère argon. Cet essai est effectué dans laboratoire de l'ENSCL (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille).

Tableau 2. 3 - Référence des échantillons de pâte de ciment CEM II pour l'ATG.

Numéro d'échantillon	Traitement thermique avant ATG	Auto-guérison suivi d'un traitement thermique avant

		ATG
A	105	-
B	-	105
C	400	
D	-	400
E	500	-
F	-	500
G	600	-
H	-	600
I	700	-
J	-	700

2.4.3. Analyse micro-tomographie (CT)

A titre de comparaison, la micro-tomographie (CT) a fourni une observation de la géométrie de certains pores et fissures du même échantillon cylindrique dans trois états différents : ils sont soit dans l'état de référence après séchage à 105 °C, soit dans l'état après chauffage (400,500 ou 600 °C) ou après «self-healing ». L'échantillon d'une hauteur de 10 mm et de diamètre 6 mm est extrait d'un cylindre de pâte de ciment (diamètre : 37,7 mm et hauteur : 70 mm) pour cet essai, voir Figure 2. 8. L'avantage expérimental est qu'il est possible de comparer l'évolution de la structure de certains pores et fissures sur le même échantillon. Le régime de chauffage (mode b) et le processus de «self-healing » ont été décrits dans la section 2.3.

Figure 2. 8 - Obtention d'échantillons pour l'essai CT à partir de cylindres de pâte de ciment.

L'expérience est conduite comme suit : tout d'abord, après le tronçonnage et le carottage des petits cylindres saturés, on choisit un des échantillons en étuve à 105 °C et stabilisé en masse, puis on réalise l'acquisition de CT (1) ; après cela, on effectue le traitement thermique (mode (b) cf. section 2.3), suivi par une acquisition de CT (2) ; ensuite le processus de «self-

healing » est réalisé (cf. section 2.3) ; enfin, l'acquisition de CT (3) après « self-healing » est réalisée. La Figure 2. 9 résume l'ensemble des opérations.

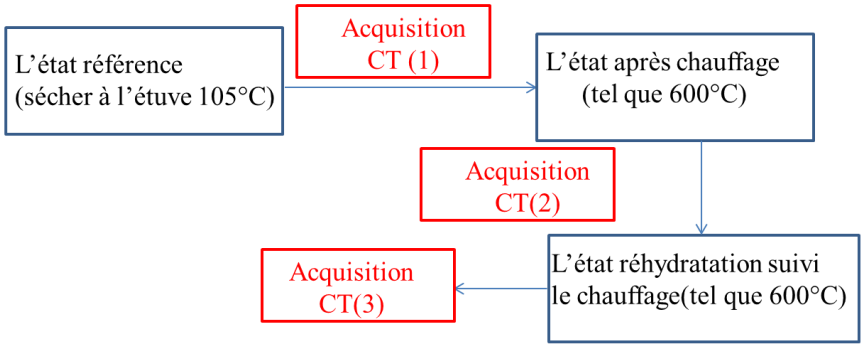


Figure 2. 9 - Schéma global du processus pour observer les changement des fissures et pores avant et après traitement thermique et réhydratation.

Acquisition micro tomographique.

L'acquisition CT a été réalisée au Laboratoire de Mécanique de Lille (LML). Elle est effectuée en utilisant une haute résolution micro X-ray dont la tension d'accélération est de 160 KV. L'échantillon de pâte de ciment a été monté sur une table tournante et l'acquisition est composée de 1 000 radiographies en deux dimensions (2D) à des angles équidistants entre 0 et 180 °, voir Figure 2. 10. Un scintillateur placé derrière l'échantillon convertit les rayons X en lumière visible. Les contrastes obtenus sur les projections 2D découlent des différences dans l'absorption des rayons X par les phases/fonctionnalités rencontrées par les rayons X dans l'échantillon. Le miroir et le montage optique choisi pour l'essai dirige la lumière vers le détecteur. La caméra utilisée au LML génère des images de 2048*2048 pixels. En fonction des caractéristiques du montage optique, un pixel de la caméra CCD correspondra à un pixel physique sur l'échantillon ayant une taille dans une gamme de 40 * 40 µm à 0,3 * 0,3 µm. Dans notre cas, le diamètre de l'échantillon est de 6 mm et la taille du pixel physique est de 4 * 4 µm. Tel que mentionné par [84], le pixel de résolution souhaitée dépend des dimensions de l'échantillon et de la largeur utile du détecteur. Après acquisition, les radiographies 2D sont ensuite exploitées pour la reconstruction volumétrique à l'aide d'un algorithme classique de projection filtrée.

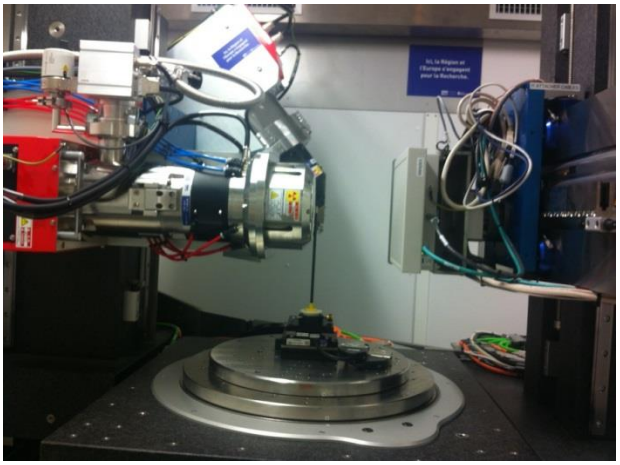


Figure 2. 10 - Montage expérimental pour la cartographie micro tomographique.

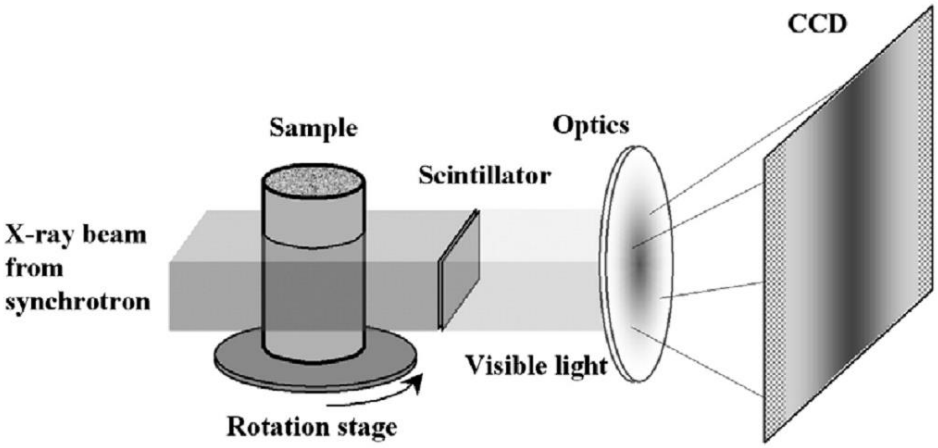


Figure 2. 11 - Schéma du montage expérimental, tiré de [85].

Traitement des images.

Tous les traitements d'images ont été réalisés par le logiciel AVIZO FEI.9.0 utilisé au LML. Le processus détaillé des traitements réalisé par AVIZO est présenté dans la Figure 2. 12.

Après reconstruction des tranches, la quantification des fissures et leur distribution sont effectuées. Par exemple dans le cas de la température de 600 °C :

1) Un filtre bilatéral a été appliqué pour éliminer l'influence du bruit. Comme nous le savons, les fissures/pores et les matériaux cimentaires ont une atténuation différente et donc des valeurs de gris différentes. Donc, la valeur de seuil des fissures et des pores a été choisie pour l'état après traitement thermique à 600 °C, puis, cette valeur a été utilisée pour les autres états : 105 °C séchage en étuve et réhydratation suivi d'un chauffage à 600 °C. Il est important de mentionner que la valeur de seuillage choisie est identique pour tous les essais.

2) Après seuillage, une série d'ajustement (« enveloppe », « érosion », et diverses opérations arithmétiques) a été appliqué avec AVIZO pour les trois états, afin de caractériser la

géométrie des fissures et des pores. Pour la correction des histogrammes de niveau de gris, voir Figure 2. 13.

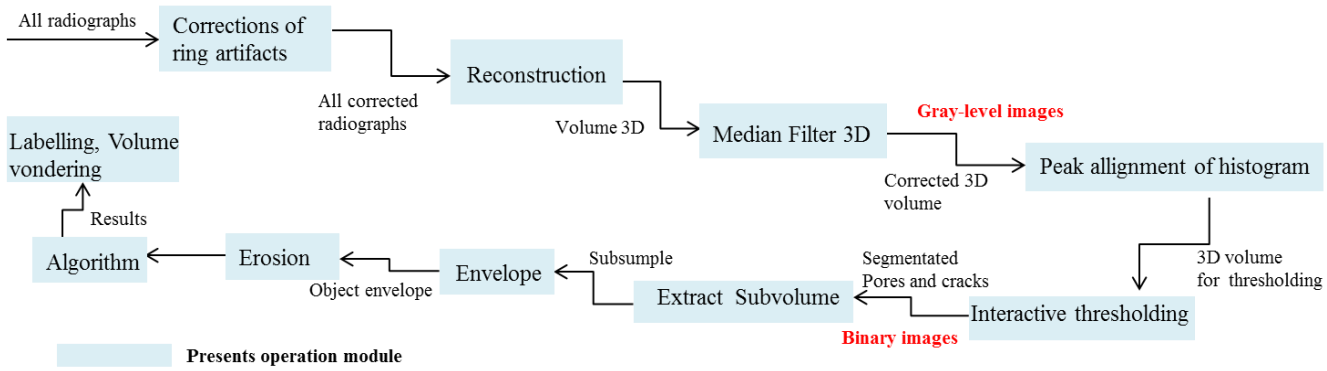


Figure 2. 12 - Processus détaillé de traitement des images après reconstruction.

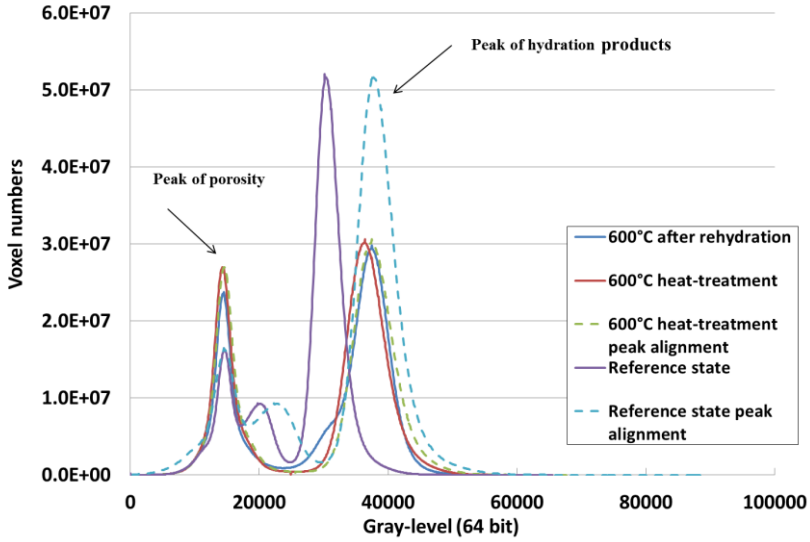


Figure 2. 13 - Correction des histogrammes de niveau de gris.

2.4.4. Mesure de la perméabilité au liquide (à l'eau et à l'éthanol)

Cette mesure est moins adaptée que la mesure de la perméabilité au gaz pour évaluer les changements de micro-structure du matériau. C'est pourquoi nous nous proposons de mesurer à la fois la perméabilité à l'eau et/ou à l'éthanol réputé plus neutre donc moins susceptible de fausser le côté intrinsèque de la mesure. On mesurera donc la perméabilité saturée à l'eau et à l'éthanol du mortier ou du béton avant et après réhydratation (« self-healing »). On pourra de nouveau comparer la perméabilité aux liquides à celle au gaz pour illustrer le phénomène de « réparation ».

Les mesures sont faites sur un échantillon qui est soumis à une pression de confinement faible 5 MPa à forte jusqu'à 40 MPa dans une cellule classique, voir, Figure 2. 14.

Figure 2. 14 - Cellule classique de notre laboratoire.

Méthodologie : exemple à l'eau sur un échantillon réhydraté

L'échantillon réhydraté jusqu'à masse constante est enveloppé dans une jaquette en Viton ™, mis dans la cellule de confinement, soumis à une pression de confinement P_c = 5MPa par une pompe manuelle ENERPAC. Après stabilisation de P_c, une pression d'injection d'eau P_i est appliquée sur une extrémité de l'échantillon, voir Figure 2. 15. Cette pression d'eau est fournie par une pompe de type Gilson qui permet un contrôle de la pression d'injection et permet d'enregistrer le volume d'eau injectée. L'autre extrémité de l'échantillon est sous condition de drainage libre à la pression atmosphérique P_0. Le régime permanent est censé être atteint dès que le débit injecté Q est constant ; la perméabilité est ensuite calculée par la loi Darcy en 1D :

$$K_l = \frac{\mu Q}{S} \frac{L}{(P_i - P_0)} \qquad (2.\ 2)$$

Q est le débit d'écoulement stabilisé ; μ est la viscosité de l'eau. Elle est prise à une valeur de 0,001 Pa.s à 20 °C. L est la longueur de d'échantillon ; S est l'aire de sa section droite ; P_0 est la pression atmosphérique ; P_i la pression d'injection est de 2 MPa constante pendant toute le processus ; K_l est la perméabilité à l'eau.

La méthode est identique pour mesurer la perméabilité saturée à l'éthanol.

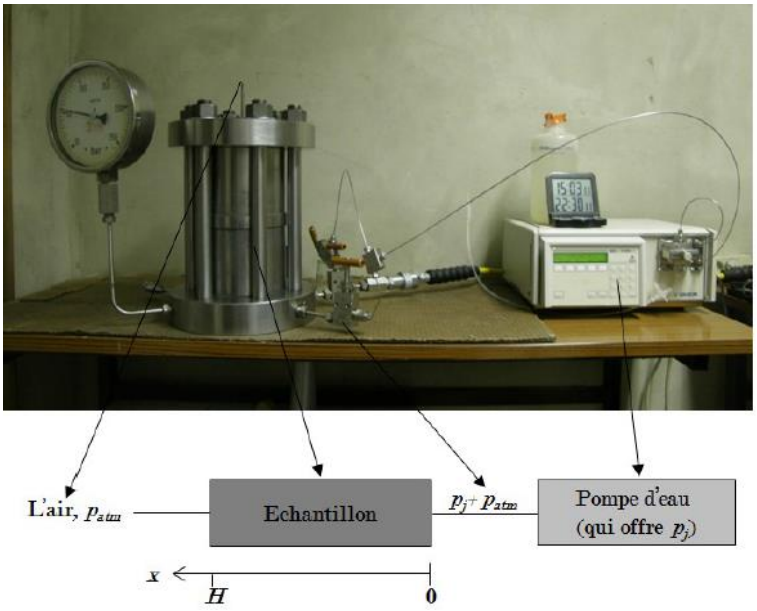


Figure 2. 15 - Dispositif de mesure de la perméabilité aux liquides (eau ou éthanol), tiré de [40].

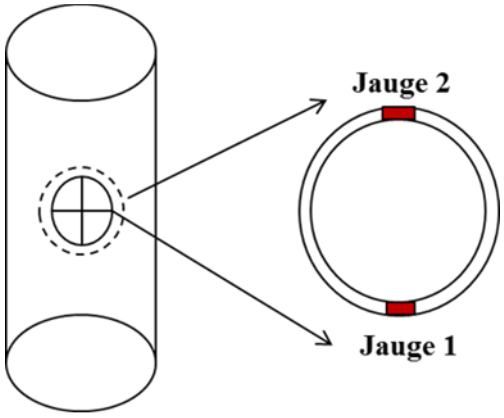
2.4.5. Méthodes de mesure de la perméabilité, de la porosité et des propriétés poro-mécaniques au gaz

2.4.5.1. Préparation des échantillons.

L'essai poro-mécanique nécessite que chaque échantillon soit instrumenté à l'aide de jauges de déformation (ici de résistance 350 Ω). Deux fois deux jauges croisées sont mises en place, voir Figure 2. 16 (a). Comparées aux jauges classiques, la jauge croisée peut mesurer la déformation longitudinale et transversale au même point afin d'améliorer la précision de la mesure et économiser le temps de préparation.

Avant de coller les jauges, on traite les trous de surface avec une résine (PC-12Kyowa), afin d'éviter l'effet de concentration de contraintes ; puis deux zones centrales dans le sens longitudinal et diamétralement opposées (où seront collées les jauges) sont choisies et traitées avec la même résine (PC-12Kyowa) appliquée en couche mince. Après polymérisation de la résine, ces deux zones sont poncées au papier émeri de différentes finesses et nettoyées à l'acétone. Les deux jauges et connecteurs sont collées avec une colle « Strain Gauge Cement, KFG-10-120-C1-11 Kyowa ». Un câblage enrobé de téflon a été choisi pour relier électriquement les jauges de déformations au système d'acquisition de mesure, voir Figure 2.16 (b). Enfin, une mince couche de silicone est placée sur les jauges, câbles, et soudures afin de remplir l'espace entre l'échantillon et la jaquette et éviter les fuites d'huile de confinement dans l'échantillon.

Après polymérisation du silicone, l'échantillon est placé à l'intérieur d'une membrane protectrice en Viton ™ où deux colliers métalliques enserrent les extrémités pour empêcher l'intrusion d'huile de confinement dans l'échantillon, voir Figure 2. 16(c). Après cela, l'échantillon est placé verticalement entre deux embases et soumis à un confinement (P_c) pour les mesures des propriétés poro-mécaniques.



(a)

(b)

(c)

Figure 2. 16 - (a) Schéma décrivant les positions des jauges sur un échantillon ; (b) Instrument de mesure des valeurs des jauges ; (c) Préparation d'échantillon sur une table.

2.4.5.2. Méthodes de mesure des propriétés poro-mécaniques

Après sa préparation l'échantillon est mis dans une cellule auto-compensée et soumis à une pression de confinement variable (P_c) de 10,2 MPa, à 40 MPa, régulée par une pompe Gilson. Les deux extrémités de l'échantillon sont connectées au circuit de gaz, voir Figure 2. 17. Ici, on considère que le mortier est isotrope, homogène et uniformément déformé par le confinement P_c. Sa déformation volumique est déduite de la moyenne des données des jauges par :

$$\varepsilon_v = 3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)/4 \qquad (2.\ 3)$$

De manière plus précise, ξ_v est la trace du tenseur des déformations, dont les composantes diagonales sont identiques et égales à la moyenne des déformations indiquées par les jauges.

Procédure expérimentale.

A une pression de confinement donnée, l'essai se déroule ainsi :

(1) Mesure des propriétés poro-mécaniques ;

(2) Mesure de la porosité au gaz ;

(3) Mesure de la perméabilité au gaz.

Par exemple si P_c est fixée à 10,2 MPa, on procède ainsi :

Mesure du module d'incompressibilité drainé K_b.

Au cours de cette mesure, les deux extrémités de l'échantillon sont connectées et la pression de pore P est égale la pression atmosphérique P_0. On établit la pression de confinement à 10,2 MPa avec 30 min de stabilisation ; après cela, on effectue un déchargement ΔP_c d'environ 20 % (2,4 MPa) par rapport à P_c initiale (ici 10,2 MPa) que l'on suppose élastique. K_b est calculé comme suit :

$$K_b = -\frac{\Delta P_C}{\Delta \varepsilon_{V1}} \qquad (2.\ 4)$$

où $\Delta\xi_{V1}$ est la variation de déformation volumique due à la variation de confinement, ΔP_c, ($\Delta\xi_{V1} < 0$, quand P_c augmente).

Mesure du module H.

Après la mesure de K_b, on revient à la valeur de P_c initiale de 10,2 MPa, de même, on attend 30 min pour la stabilisation. Puis on connecte le dispositif de réservoirs tampons à la cellule, voir Figure 2. 17. Les robinets Tap1 et 2 sont fermés. Lorsque la pression du gaz est stabilisée (avec Tap3 ouvert), on enregistre les valeurs des jauges et la valeur initiale de pression du gaz P_i (2 MPa en général). On ouvre alors Tap1 et 2 pour injecter le gaz dans l'échantillon. Après 20 min, les valeurs des jauges sont stables ; à ce moment, la valeur de pression du gaz est de P_i. Le module H est alors déterminé par :

$$\Delta\varepsilon_{V2} = \frac{\Delta P_i}{H} \qquad (2.\ 5)$$

où ΔP_i est la variation de la pression de pores (P_i - P_0) ; $\Delta\xi_{V2}$ est la variation des déformations volumique en raison de la variation de la pression des pores ΔP_i.

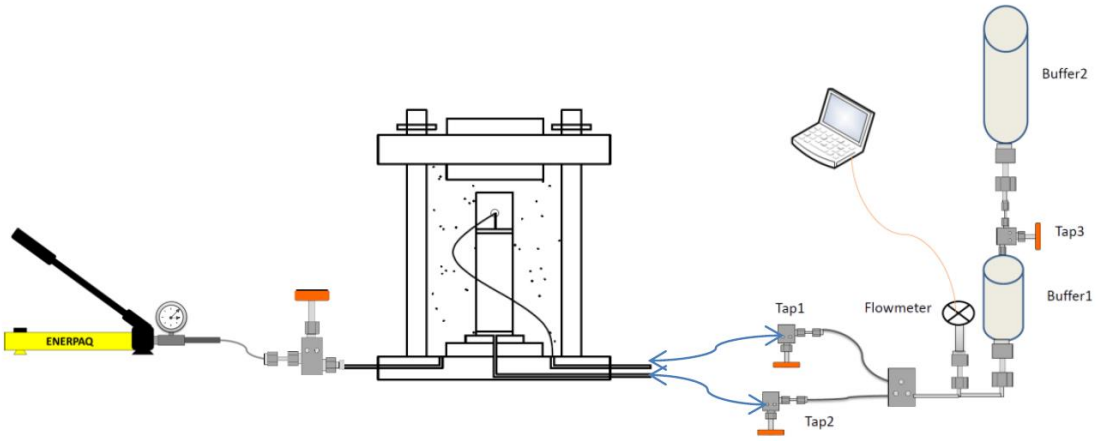


Figure 2. 17 - Schéma d'essai de mesure couplée des propriétés poro-mécanique et de la porosité.

Module d'incompressibilité de la matrice *K*s.

Pour calculer ces propriétés il suffit d'appliquer les relations (1.11) et (1.12) détaillées plus haut.

Mesure de la porosité au gaz.

Après la mesure du module H on procède à l'essai de porosité au gaz qui a été mis au point au laboratoire il y a quelques années. C'est un outil qui se révèle extrêmement intéressant quand on étudie l'évolution de la structure poreuse d'un matériau. Cet essai peut également être effectué en cellule de confinement (ou triaxiale) ce qui permet de suivre l'évolution de la porosité accessible en fonction du chargement. Pour un mortier chauffé cette information est

précieuse quand elle est corrélée aux valeurs de la perméabilité qui le caractérise. Cet essai est un genre d'essai pycnométrique « inversé». L'échantillon possède un certain volume de pores V_{pore}, il est placé dans la cellule et est relié à l'extérieur par un jeu de tubulures et d'embases drainantes dont le volume interne est mesuré et étalonné V_t. Le tout est connecté à un volume tampon qui est un réservoir de volume V_b parfaitement connu. L'essai se déroule en conditions isothermes et dans un domaine de pression de gaz qui permet d'utiliser la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \tag{2. 6}$$

Le réservoir est chargé à une pression initiale P_{init}. On ouvre ensuite un système de vannes qui le connectent à l'échantillon via les tubulures V_t. La pression va s'établir à une valeur finale P_f et on aura :

$$P_{init}V_b = P_f(V_b + V_t + V_{pore}) \tag{2. 7}$$

Ce calcul simple donne V_{pore} et par suite la porosité au gaz :

$$\phi_g = V_{pore} / V_{echantillon} \tag{2. 8}$$

Le volume de l'échantillon $V_{échantillon}$ est mesuré au pied à coulisse ou par pesée hydrostatique.

Mesure de la perméabilité au gaz.

Méthode de mesure en régime « quasi » permanent

Le chauffage à haute température va provoquer une perte d'eau constitutive des C-S-H et au-delà de 450 °C environ une décomposition de la Portlandite. Ces phénomènes vont entrainer de profonds changements structuraux du matériau et de sa porosité, la perméabilité au gaz, couplée avec l'effet d'une pression de confinement est un outil précieux pour évaluer l'état de dégradation et de fissuration du matériau. De nombreuses études menées par notre laboratoire [86, 38] ont montré l'intérêt de cette mesure couplée (perméabilité et confinement). L'emploi d'un gaz neutre est de loin préférable à l'utilisation d'un liquide (surtout l'eau) pour la rapidité de la mesure qui peut être aisément menée sous charge. Les techniques mises au point par notre laboratoire [38, 50, 53, 87] en particulier pour des perméabilités supérieures à 10^{-19} m^2, consistent ici à envelopper l'échantillon dans une jaquette en Viton^{TM} (Figure 2. 16 (c)) à l'intérieur d'une cellule triaxiale auto-compensée. La pression de confinement est assurée par une pompe manuelle. Le gaz est injecté à la pression P_i sur la face inférieure de l'échantillon ; la face supérieure est librement drainée à la pression atmosphérique P_0 et est reliée à un

débitmètre électronique (de type Bronkhorst), voir Figure 2. 18. En régime permanent d'injection la perméabilité, K_{app} est donnée par l'expression bien connue :

$$K_{app} = \frac{\mu Q}{A} \frac{2hP_0}{(P_i^2 - P_0^2)} \qquad \textbf{(2. 9)}$$

μ est la viscosité du gaz, A est la section de l'échantillon, h sa longueur et Q le débit de sortie volumique. K_{app} est la perméabilité apparente dont on détaille la signification ci-dessous.

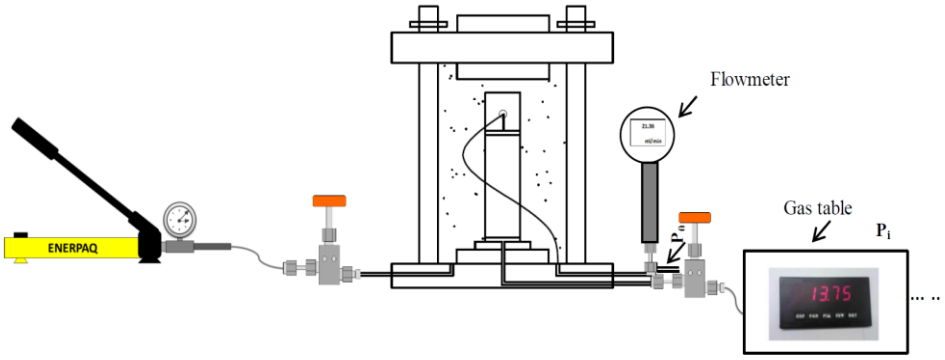


Figure 2. 18 - Dispositif de mesure de la perméabilité au gaz.

La perméabilité apparente est mesurée avec différentes pressions d'injection afin de déterminer le coefficient de Klinkenberg, car dans l'analyse il est utile d'observer la variation de ce coefficient au cours du chargement. L'effet Klinkenberg, bien connu [41], est relatif à une combinaison entre la taille moyenne des pores (supposés ici d'un rayon moyen R) et la pression moyenne P_m du gaz qui circule dans l'échantillon. Il est généralement traduit par la relation :

$$K_{app} = K(1 + \frac{\beta}{P_m}) \qquad \textbf{(2. 10)}$$

K_{app} est la perméabilité apparente mesurée à une pression moyenne donnée. β est le coefficient de Klinkenberg qui est généralement supposé être inversement proportionnel à R. On pourra évaluer ce coefficient sous différentes pressions d'injection, voir Figure 2. 19.

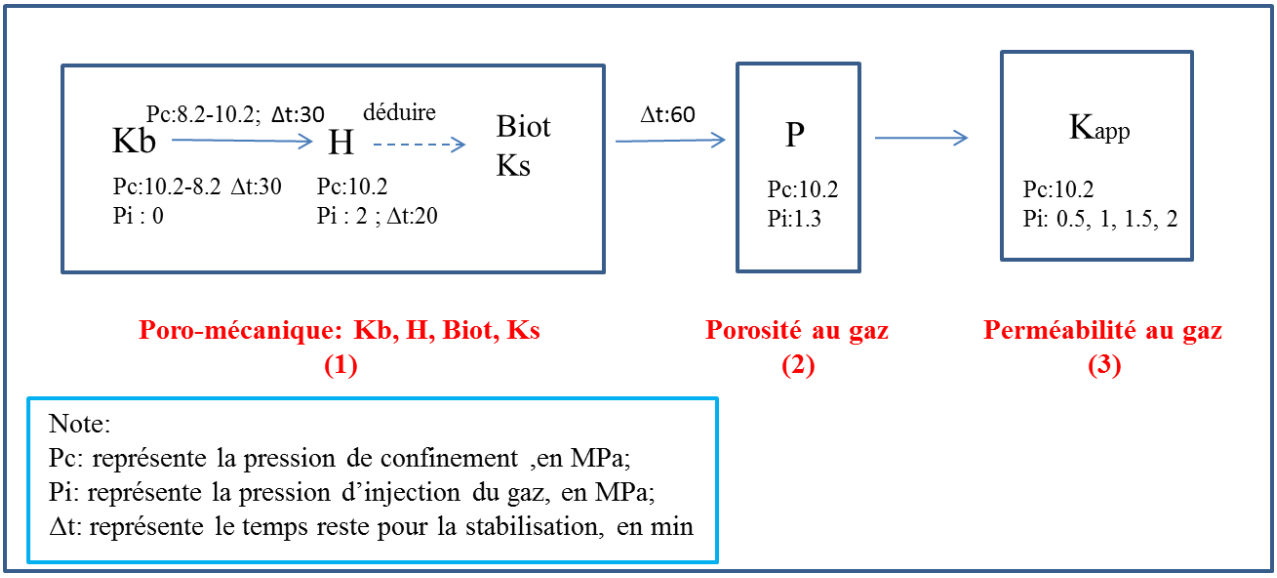


Figure 2. 19 - Procédure expérimentale de mesure des paramètres poro-mécanique (K_b, H, Biot et K_s), de la porosité au gaz couplée à la perméabilité au gaz.

2.5 Conclusion

Nous avons présenté les matériaux utilisées et les méthodes expérimentales choisies pour cette étude. La durabilité d'un mortier normalisé et d'un béton industriel CEM I est évaluée par les propriétés de transfert, telles que, la porosité au gaz, la perméabilité aux liquides et au gaz ; les propriétés poro-mécaniques, et la caractérisation du réseau poreux, telles que, la taille et leur distribution.

L'objectif principal dans cette étude est d'évaluer l'effet de la température (de 105 °C jusqu'à 600 °C) et l'influence de la réhydratation après chauffage sur deux types de matériaux cimentaires qui sont très utilisés dans notre laboratoire et pouvant être facilement reproduits par d'autres laboratoires.

Un nouveau dispositif a été mis en place pour évaluer les propriétés résiduelles après le chauffage jusqu'à 600 °C, et après le processus de réhydratation. Les mesures quantitatives de la porosité au gaz, de la perméabilité au gaz couplées aux propriétés poro-mécaniques sont réalisées successivement sous différentes pressions de confinement. Elles ont pour objectif d'analyser l'évolution de la structure du milieu poreux, le réseau poreux connecté et sa reconstitution (essai de perméabilité au gaz, mesure de la porosité au gaz sous confinement), le squelette (essais de mesure de K_b sous confinement) et la rigidité de la matrice (essai de mesure du coefficient de Biot).

La mesure de la perméabilité à l'eau et à l'éthanol est effectuée sur un autre dispositif, pour identifier quantitativement l'influence de la réhydratation. Puis, une comparaison a été faite avec le cas du gaz (réhydratation et non réhydratation).

Les essais ATG, BET, et CT des microstructures sont présentés pour observer les changements des constituants du matériau cimentaire avec l'augmentation de la température et l'effet de la réhydratation sur la taille des pores et des fissures dans le squelette et la matrice solide.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter et analyser tous les résultats obtenus par les expériences mentionnées ci-dessus.

Chapitre 3 Effets du chauffage à haute température sur les propriétés de transfert d'un matériau cimentaire

3.1 Résumé

Cette partie de l'étude vise à étudier la variation des propriétés de transfert, perméabilité au gaz et porosité, d'un mortier normalisé chauffé jusqu'à 600 °C. De nouvelles techniques expérimentales, développées au laboratoire, permettent de mesurer simultanément les variations de perméabilité et de porosité sous contrainte de confinement. Les principaux résultats montrent que la perméabilité augmente de 2 à 3 ordres de grandeur entre 105 et 600 °C et que la porosité subit une augmentation relative de près de 50 % (20 à 24 % en valeur absolue). Plus le niveau de chauffage est grand, plus la sensibilité envers le confinement de la perméabilité (et de la porosité) augmente indiquant une fissuration importante et une irréversibilité du comportement du matériau. L'application de la contrainte de confinement provoque une fermeture des fissures et un écrasement des pores irréversibles. Quelques mesures poro-mécaniques permettent aussi de montrer la grande perte de rigidité du matériau fortement chauffé et d'apporter un éclairage complémentaire sur la variation de porosité sous chargement dont l'amplitude est trop grande pour être due à la seule fermeture de fissures. L'augmentation de la taille des pores due au chauffage est confirmée par des mesures du coefficient de Klinkenberg (et sa variation avec le confinement) et des mesures de « porométrie » par appareil SBET.

3.2 Introduction

Cette partie vise à comprendre et analyser les effets de la déstructuration d'un matériau cimentaire, ici un mortier normalisé, quand on le soumet à haute température. Le travail est centré sur deux propriétés de transfert du matériau : la perméabilité au gaz et la porosité mesurée au gaz et leur variation après une phase de chauffage jusqu'à 600 °C suivi d'un refroidissement lent vers la température ambiante. L'originalité, d'un point de vue mesures, réside dans le fait que nous avons développé des techniques qui permettent de mesurer la perméabilité et la porosité, par injection de gaz, sous chargement hydrostatique (i.e. pression de confinement). La dégradation suit en effet plusieurs étapes : décomposition des AFm/AFt [15, 82, 88, 89], décomposition progressive des C-S-H sur une large plage de température [16, 19, 27, 82, 90] et décomposition de la Portlandite autour de 400 °C [19, 27]. La décomposition des C-S-H s'accompagne d'un retrait [91], suite au départ de l'eau chimiquement liée. On a donc deux phases distinctes, dilatation puis retrait [29, 62, 91] qui créent de grands contrastes avec la dilatation continue des granulats [17, 92]. Tous ces

phénomènes sont réputés pour engendrer une forte microfissuration et une déstructuration progressive du matériau qui vont modifier les propriétés mécaniques [27, 53, 93-95] et de transfert [53, 57, 60, 96]. Le choix de se focaliser sur les propriétés de transfert vient de leur importance, reconnue, vis à vis d'une évaluation de la durabilité du matériau mais surtout de leur capacité à indiquer très finement la dégradation de celui-ci. L'utilisation de la pression de confinement permet de jouer sur les mécanismes d'ouverture et de fermeture des fissures qui a un impact élevé sur la perméabilité au gaz [97]. Les niveaux importants de confinement choisis (jusque 40 MPa) permettent d'obtenir des informations très utiles sur la variation de porosité, sous charge, qui paraît très élevée pour être attribuée exclusivement à de la fermeture de fissures et laisse supposer un (début) d'effondrement du réseau poreux.

Dans la bibliographie on peut trouver beaucoup d'études sur l'impact de la température sur la décomposition des hydrates [19, 27, 90, 98] et son effet sur les propriétés mécaniques [25, 94, 99]. On pourra en trouver une compilation très complète dans [100, 101]. En revanche peu d'études expérimentales sont disponibles sur les effets couplés contrainte et perméabilité et/ou porosité [17, 57, 102], suite à un chauffage intense. Des travaux antérieurs, menés au laboratoire par X.T. Chen [60, 76], sur un mortier équivalent mais chauffé jusqu'à 400 °C, avaient montré une nette diminution des modules de compressibilité et un comportement, sous confinement, fortement irréversible. Cette irréversibilité était principalement liée à une fermeture définitive des fissures. Le chauffage en deçà de 450 °C ne permettait pas d'observer l'effet de la décomposition de la Portlandite [90]. Dans cette nouvelle étude, plus complète sur le plan propriétés de transfert, le chauffage a été poussé jusqu'à 500 °C puis 600 °C ce qui permet d'observer si la décomposition de la Portlandite a un effet marqué sur ces propriétés car on considère souvent que cela a un impact non critique sur la résistance [103]. De même on a introduit quelques éléments de poro-mécanique par la mesure de la déformation volumique du matériau sous confinement et en le comparant à la variation de porosité. Cet aspect amène un nouvel éclairage sur la dégradation du matériau et la modification de la structure du réseau poreux.

3.3 Méthodologie expérimentale

3.3.1 Matériau utilisé

Cette étude a été conduite sur un mortier normalisé composé de sable de Leucate et de ciment CEM II/b-m5LL-S. Les compositions du ciment et du mortier sont indiquées dans le Tableau 2. 1. Les informations détaillées peuvent être trouvées dans la section 2.1.

3.3.2 Préparation des échantillons

Après la maturation on a carotté des cylindres de diamètre 37 mm et de 70 mm de hauteur. Ils ont été mis en séchage à 105 °C jusqu'à masse constante, voir Figure 2. 5, ceci est l'état de référence. Cette température a été choisie car elle permet d'éliminer l'eau libre sans altérer significativement le gel de C-S-H [62, 81, 82, 104]. Les comparaisons par rapport à cet état de référence ont été faites sur des matériaux chauffés à (T_{max}) de 400, 500 ou 600 °C (Figure 2. 4 (b)). Pour le chauffage, un four NaberthermTM LH60/12, a été employé. Il permet d'appliquer les rampes de température indiquées dans la Figure 2. 4 (b). La température maximale a toujours été maintenue 1 heure avant le début du refroidissement lent. Vue la taille des éprouvettes, il a été estimé que ce temps de maintien était suffisant pour obtenir un chauffage homogène et que les rampes étaient suffisamment lentes pour éviter un écaillage ou un choc thermique. Les échantillons ont ensuite été mis sous vide en sacs plastiques scellés en attendant d'être testés. Cette étape est importante pour éviter une réhydratation non désirée.

3.3.3 Mesure de la perméabilité au gaz sous contrainte hydrostatique

Les essais ont déjà été présentés auparavant mais on les rappelle brièvement pour faciliter la lecture du manuscrit.

3.3.3.1 Méthode de mesure en régime « quasi » permanent

Le chauffage à haute température va provoquer une perte d'eau constitutive des C-S-H et au-delà de 450 °C environ une décomposition de la Portlandite. Ces phénomènes vont entrainer de profonds changements structuraux du matériau et de sa porosité, la perméabilité au gaz, couplée avec l'effet d'une pression de confinement est un outil précieux pour évaluer l'état de dégradation et de fissuration du matériau. L'emploi d'un gaz neutre est de loin préférable à l'utilisation d'un liquide (surtout l'eau) pour la rapidité de la mesure qui peut être aisément menée sous charge. Le gaz est injecté à la pression P_i sur la face inférieure de l'échantillon ; la face supérieure est librement drainée à la pression atmosphérique P_0 et est reliée à un débitmètre électronique (de type Bronkhorst). En régime permanent d'injection la perméabilité, K_{app} est donnée par l'expression bien connue :

$$K_{app} = \frac{\mu Q}{A} \frac{2hP_0}{(P_i^2 - P_0^2)} \qquad \textbf{(3. 1)}$$

μ est la viscosité du gaz, A est la section de l'échantillon, h sa hauteur et Q le débit de sortie volumique. K_{app} est la perméabilité apparente dont on détaille la signification ci-dessous.

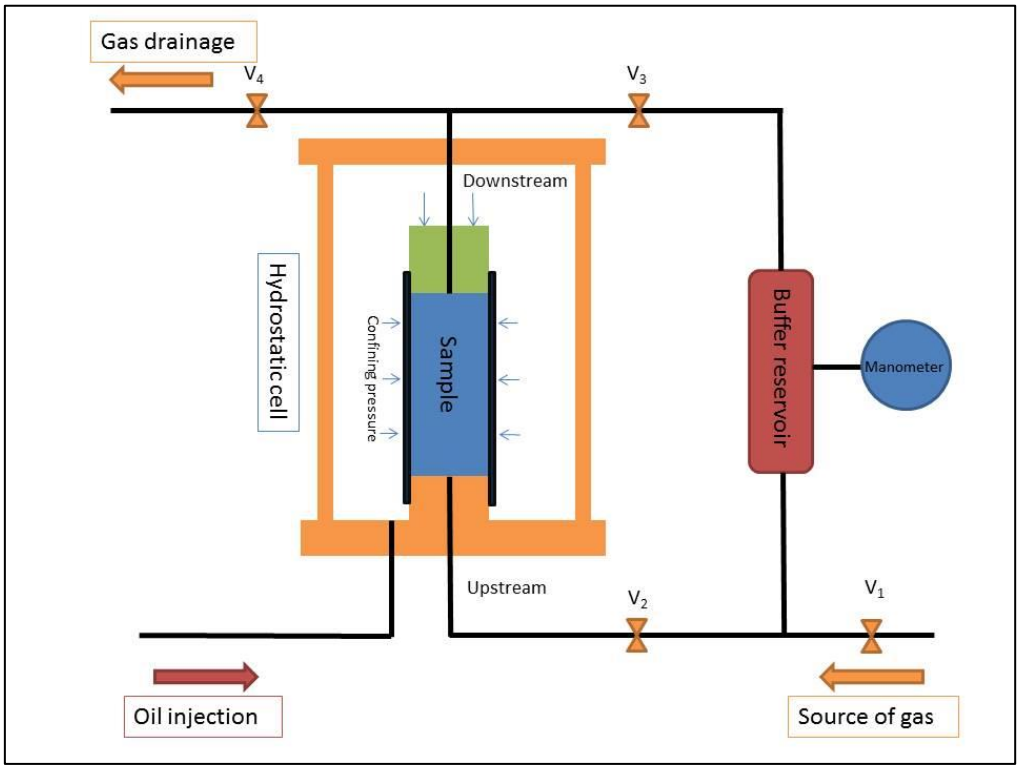


Figure 3. 1 - Dispositif de mesure de la perméabilité au gaz et de de la porosité au gaz.

3.3.3.2 Porosité accessible au gaz

L'essai de porosité mis au point au laboratoire il y a quelques années est un outil qui se révèle extrêmement intéressant quand on étudie l'évolution de la structure poreuse d'un matériau. Cet essai peut également être effectué en cellule de confinement (ou triaxiale) ce qui permet de suivre l'évolution de la porosité accessible en fonction du chargement. Pour un mortier chauffé cette information est précieuse quand elle est corrélée aux valeurs de la perméabilité qui le caractérise.

3.4 Résultats et discussion

3.4.1 Résultats

3.4.1.1 Essais ATG et SBET

Le chauffage à très haute température va entrainer successivement le départ de l'eau libre, puis de l'eau adsorbée. Au-delà de 100-120 °C les C-S-H vont commencer à perdre leur eau liée [16]. Autour de 450 °C [19, 27], c'est la Portlandite qui se décompose et vers 800 °C on aura une décarbonatation de la calcite [90, 98]. Nous avons limité le chauffage à 600 °C pour ne pas aller jusqu'à cette dernière étape car le matériau devient complètement friable et perd sa cohésion [27].

La Figure 3. 2 présente les résultats d'ATG pour le mortier traité aux 4 températures. On y voit nettement que les échantillons traités à 500 et 600 °C ne contiennent plus de Portlandite contrairement à ceux traités à 105 et 400 °C. Les matériaux traités aux plus hautes températures perdent encore un peu de masse lors de l'ATG. Ceci est, selon nous, un artefact car, malgré toutes les précautions, il est possible que les matériaux ait repris un peu d'eau lors de la préparation de l'ATG.

Dans la Figure 3. 3, on trouvera une répartition des distributions de pores jusqu'à 100 nm de diamètre pour 3 niveaux de chauffage. Ces courbes ont été obtenues par utilisation d'une méthode par adsorption d'azote sur un appareil « SBET » Micromeritics ASAP 20. On peut remarquer que cette taille de pores correspond plutôt aux pores d'hydrates (l'appareil «SBET » ne donne pas d'information très fine sur la macro-porosité) et que le chauffage a engendré globalement une importante augmentation du rayon poreux. Ce point particulier permet de justifier les résultats expérimentaux présentés plus loin.

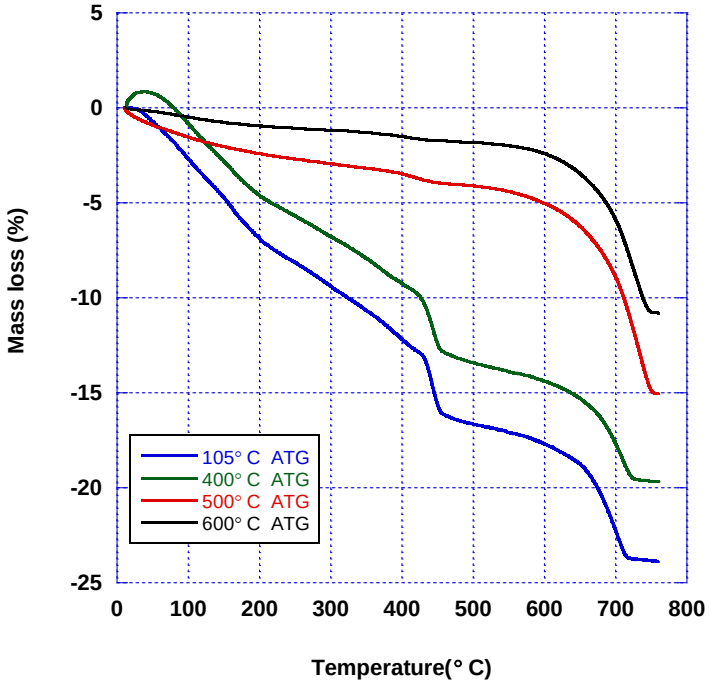


Figure 3. 2 - Résultats d'ATG sur une pâte de ciment après chauffage à différentes températures.

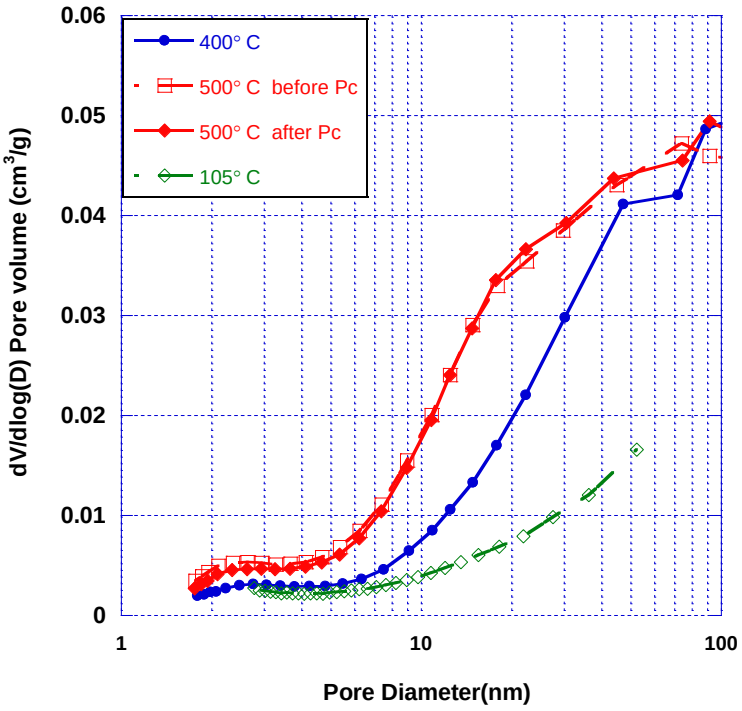


Figure 3. 3 - Distribution (partielle) des tailles de pores :
1) Les courbes vertes et bleues représentent des échantillons après traitement thermique à 105 et 600 °C respectivement, sans pression de confinement ;
2) Les courbes rouges représentent les échantillons traités à 500 °C, avant et après confinement à 40 MPa.

3.4.1.2 Effets du chauffage sur la perméabilité

Le chauffage du matériau s'accompagne de plusieurs effets [105] couplés qui sont susceptibles de changer sa structure poreuse, d'augmenter la perméabilité et de la rendre plus sensible au confinement. Les contrastes de dilatation entre les hydrates et les granulats associés avec la perte d'eau constitutive vont en effet induire une microfissuration et une augmentation de la taille des pores. La dégradation des hydrates va de plus rendre le milieu moins résistant et on peut supposer qu'à partir d'un certain niveau de pression de confinement un effondrement des pores se produit. C'est tout l'intérêt de suivre la variation de perméabilité intrinsèque K sur des cycles de chargement-déchargement car les phénomènes décrits plus haut contiennent une forte irréversibilité (fermeture des fissures et effondrement des pores). Celle-ci est parfaitement illustrée dans la Figure 3. 4 dans laquelle on peut observer les variations de perméabilité pour le matériau dit de référence (chauffé à 105 °C) et le matériau ayant subi 400, 500 et 600 °C de chauffage.

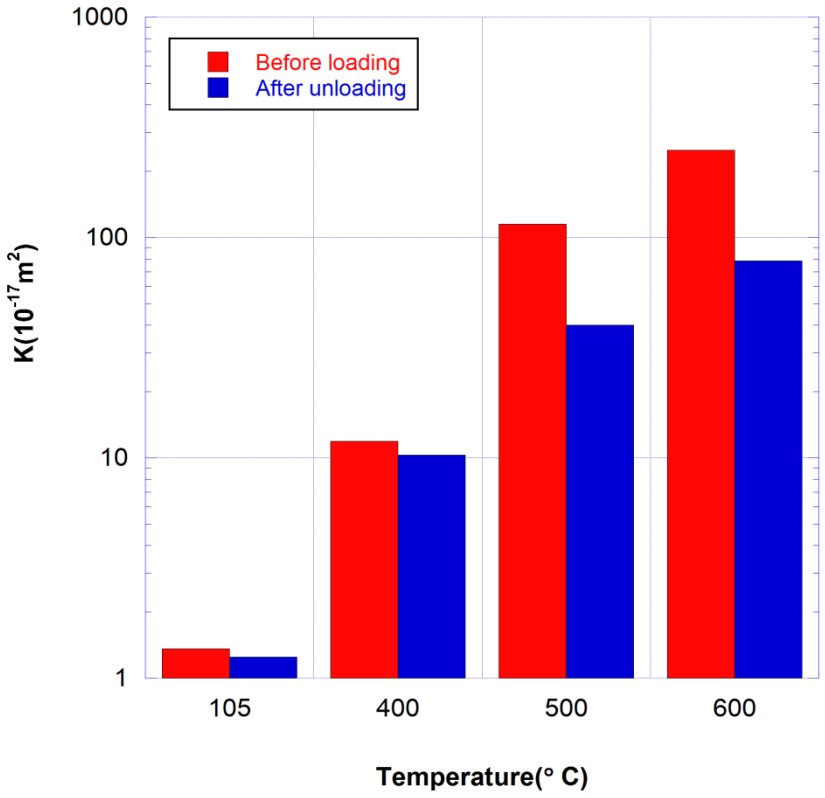


Figure 3. 4 - Valeurs initiales de perméabilité (en rouge) et après cycle de confinement-déconfinement (en bleu) pour les 4 températures de traitement.

La perméabilité retrouve sa valeur initiale après déchargement. On peut donc voir dans la Figure 3. 5 que, quelle que soit la température de traitement, l'on a affaire à un matériau micro-fissuré car, déjà à 105 °C, on observe une diminution notable de la perméabilité et une légère irréversibilité. Plus la température augmente et plus la perméabilité devient sensible au confinement avec une irréversibilité très marquée à 500 et 600 °C. Pour ces deux matériaux la chute de perméabilité entre 3 ou 5 MPa et 40 MPa de confinement est supérieure à 80 % et elle est déjà de 70 % ou plus dès 20 MPa de chargement. Ce dernier point est synonyme d'une fermeture précoce des fissures les plus ouvertes. A ce stade il n'est pas possible de faire une distinction entre ce qui est dû à la fermeture des fissures et/ou à un éventuel effondrement de pore compatible avec la déstructuration du mortier à haute température.

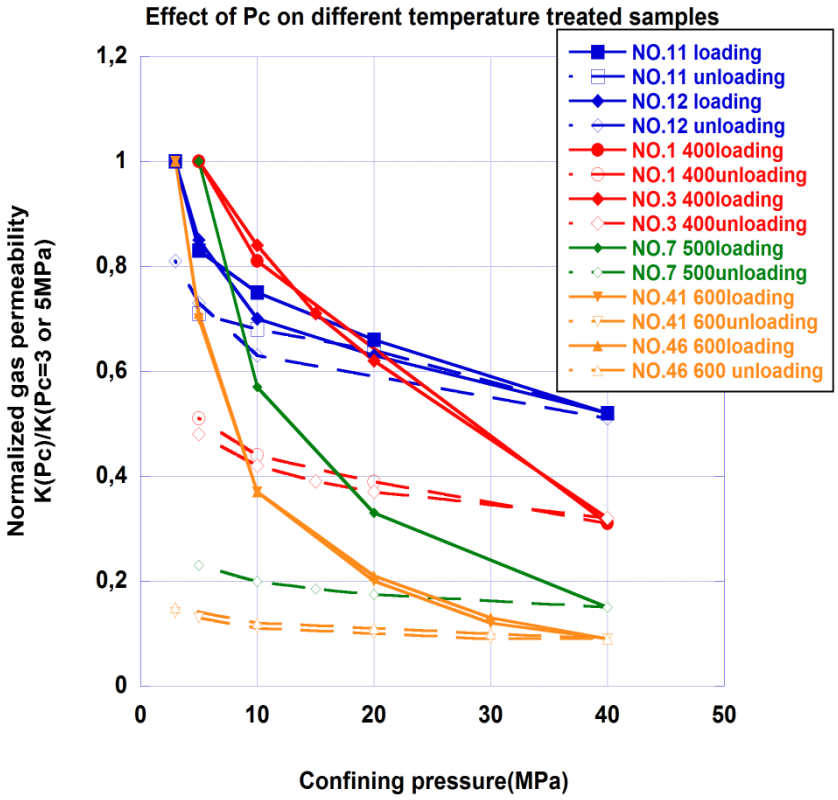


Figure 3. 5 - Variation de la perméabilité normalisée en fonction du confinement pour les 4 niveaux de chauffage.

Dans l'analyse il est utile d'observer la variation du coefficient de Klinkenberg au cours du chargement. L'effet Klinkenberg, bien connu[41], est relatif à une combinaison entre la taille moyenne des pores (supposés ici d'un rayon moyen R) et la pression moyenne P_m du gaz qui circule dans l'échantillon. Il est généralement traduit par la relation :

$$K_{app} = K(1+\frac{\beta}{P_m}) \qquad (3.\ 2)$$

K_{app} est la perméabilité apparente mesurée à une pression moyenne donnée. β est le coefficient de Klinkenberg qui est généralement supposé être inversement proportionnel à R. On peut étudier sa variation, pour les mortiers traités à 105, 400 et 500 °C, en fonction du confinement, en charge ou en décharge, dans la Figure 3. 6. Au début du chargement, ce coefficient diminue nettement avec l'intensité du chauffage ce qui peut se traduire par une augmentation de la taille moyenne des pores due à la création de « grosses » fissures et/ou leur élargissement dû au départ d'eau des hydrates qui entraine leur rétractation. Ce retrait, autour de granulats siliceux de taille constante, va mécaniquement créer de la fissuration et une augmentation de la taille des pores (fissures existantes et vides). L'augmentation du confinement resserre les fissures et entraine une augmentation de β. Au cours du

déchargement on a, pour l'échantillon traité à 105 °C, une quasi réversibilité de ce coefficient, comme pour la perméabilité i.e. réouverture des fissures. Ce n'est plus le cas à 400 °C et surtout à 500 °C avec une très forte hystérésis, là encore observée pour la perméabilité intrinsèque. Cette mesure est donc en parfait accord avec la mesure de la perméabilité mais ne permet pas de conclure sur la présence ou non d'un effondrement. On peut aussi mentionner que l'effet Klinkenberg était négligeable pour les échantillons à 600 °C de traitement.

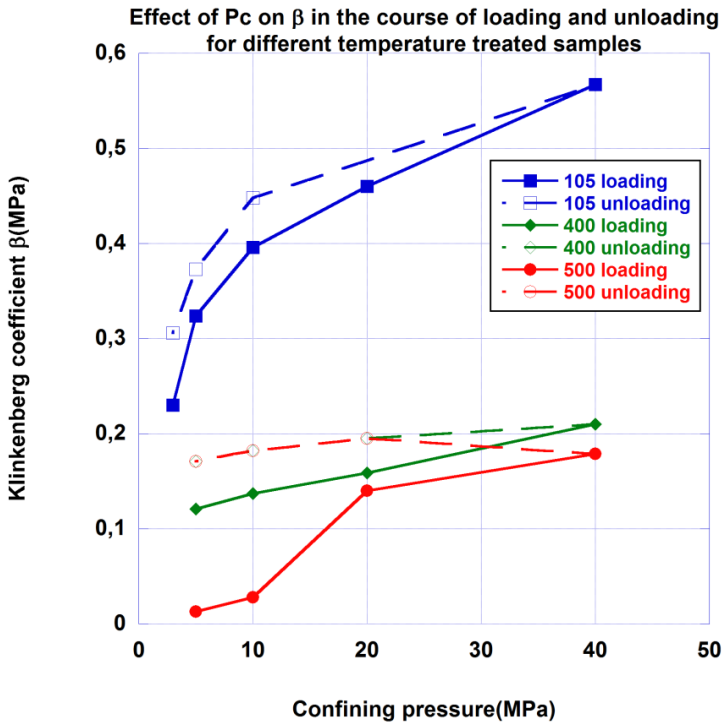


Figure 3. 6 - Effet Klinkenberg.

3.4.1.3 Effets du chauffage sur la porosité mesurée au gaz

La porosité représente le lien entre la perméabilité et sa variation avec la pression de confinement qui induit la compaction du réseau poreux (fissures incluses) et la réduction de perméabilité. Comme pour la perméabilité, la porosité a été mesurée sous confinement par la technique explicitée à la section 2.4.1. Les résultats sont présentés dans les Figure 3. 7 et Figure 3. 8. Pour les températures de 105 °C, 400 °C et 500 °C les résultats sont issus de la moyenne pour 2 échantillons et pour 600 °C ce sont les résultats pour un seul échantillon. La valeur initiale pour le confinement est de 10 MPa qui est la première valeur commune à tous les échantillons.

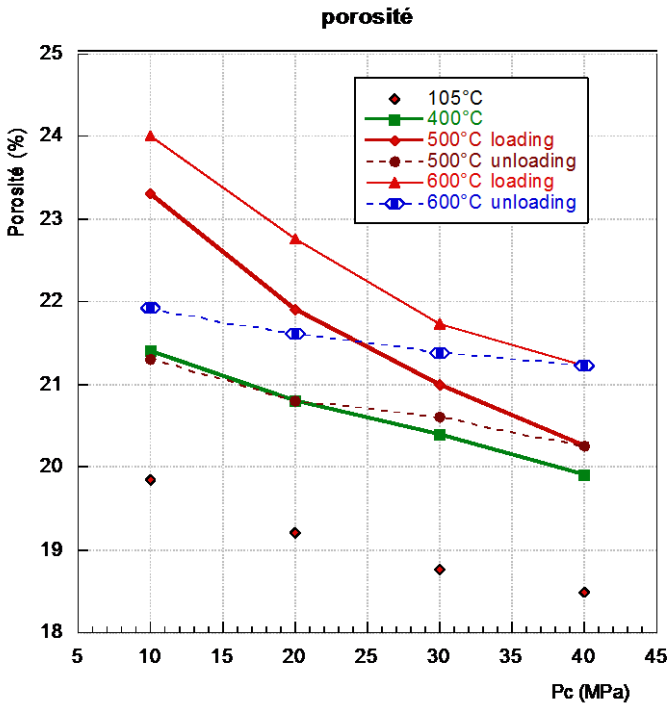


Figure 3. 7 - Variation de porosité avec le confinement pour les niveaux de chauffage 105, 400, 500 et 600 °C.

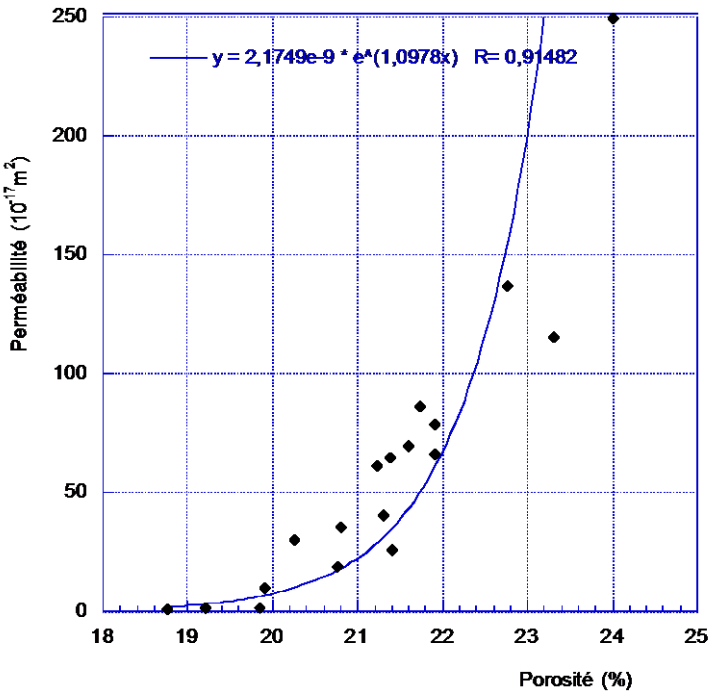


Figure 3. 8 - Lien porosité-perméabilité. Tous niveaux de température et de confinement (charge ou décharge) confondus.

On peut d'abord remarquer, dans la Figure 3. 7, que le traitement thermique a pour effet d'augmenter très significativement la porosité (de 4 à 5 % en valeur absolue). Comme ce traitement est ici supérieur à 500 °C, cette augmentation englobe la décomposition de la Portlandite (voir essai d'ATG). A ce stade il est probable que l'on ait créé des fissures et des vides. Ceci est cohérent avec la petite valeur mesurée du coefficient de Klinkenberg à 500 et 600 °C. Le phénomène parallèle est que, comme pour la perméabilité, la porosité pour le matériau chauffé devient très sensible au confinement et présente une irréversibilité très marquée lors du déchargement (plus de 2 % en valeur absolue). La variation de la perméabilité est par ailleurs bien corrélée avec la porosité et ceci quel que soit le matériau (traité ou non) et le niveau de chargement (en charge ou décharge) ; ce point est illustré dans la Figure 3. 8 qui permet d'extraire un fittage exponentiel de bonne qualité pour relier la perméabilité à la porosité

Remarque

L'étude des bétons et de leur dégradation a souvent été guidée par la notion d'endommagement mécanique qui induit une perte de rigidité du matériau due à la fissuration. Cette notion d'endommagement ne suffit plus selon nous à satisfaire les besoins des maitres d'ouvrages qui ont à gérer des ouvrages de stockage, des tunnels ou d'ailleurs tous les types de structures pour lesquelles la corrosion des armatures est un problème crucial. Pour tous ces ouvrages, ce sont les propriétés de transfert qui guident le comportement de la structure et son adéquation avec le cahier des charges initiales. La dégradation mécanique ne devient alors plus qu'une cause parmi d'autres susceptible de modifier les propriétés de transfert. Bien souvent les chercheurs ont tenté de faire un lien entre l'endommagement au sens mécanique et ces propriétés [39, 44, 54, 96, 102]. C'est une tâche très ardue car comme on le voit dans cette étude la perméabilité dépend de l'état de dégradation du matériau et de l'état de contrainte via, ici, le confinement. Il paraît donc plus logique d'étudier et de caractériser directement ce que nous appellerons « l'état de dégradation » au sens des propriétés de transfert et leur variation avec la déformation du milieu qui est une variable d'état reconnue et mesurable. Il n'est alors plus nécessaire de passer par l'étape endommagement mécanique, fissuration et comportement hydraulique de celle-ci pour in-fine modéliser avec plus ou moins de succès la variation de perméabilité. On pourrait dans un premier temps définir une échelle de dégradation entre 0 et 5 par exemple calculée par un nombre $D = \log (K(T, P_{c\text{-initial}}) / K_0(T_0, P_{c\text{-initial}})$. K_0 sera la perméabilité initiale avant dégradation et K la perméabilité après dégradation, les deux perméabilités doivent être obtenues pour le même niveau de confinement. La dégradation pourra être mécanique (fissuration), chimique (lixiviation),

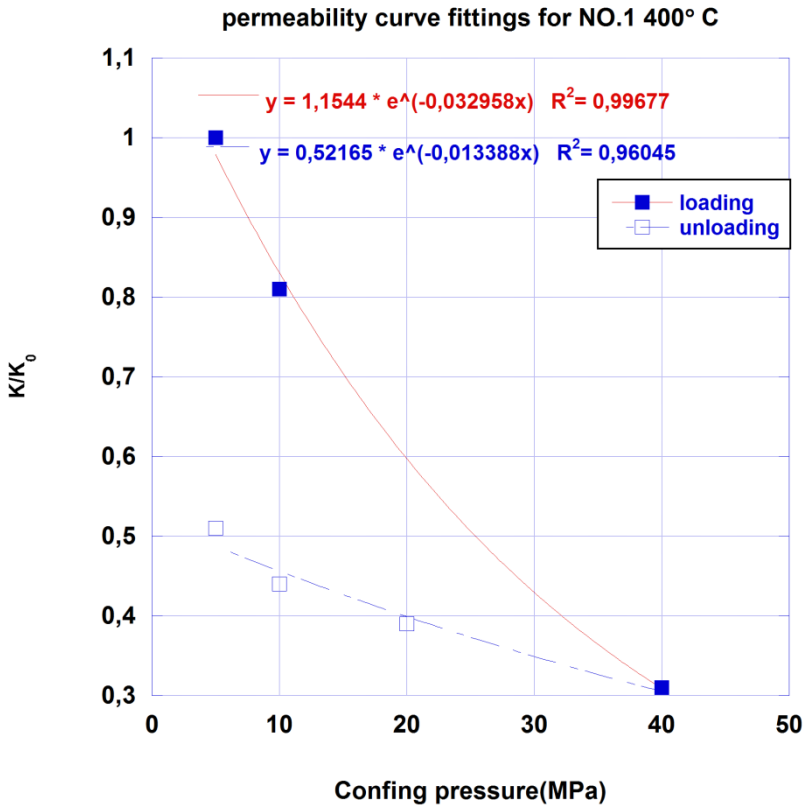
thermique (décomposition des hydrates et fissuration induite) ou tout autre cause susceptible de modifier le matériau. Seule la carbonatation échappe à cette logique car il a été montré que la précipitation de la calcite dans le réseau poreux peut induire une diminution de perméabilité

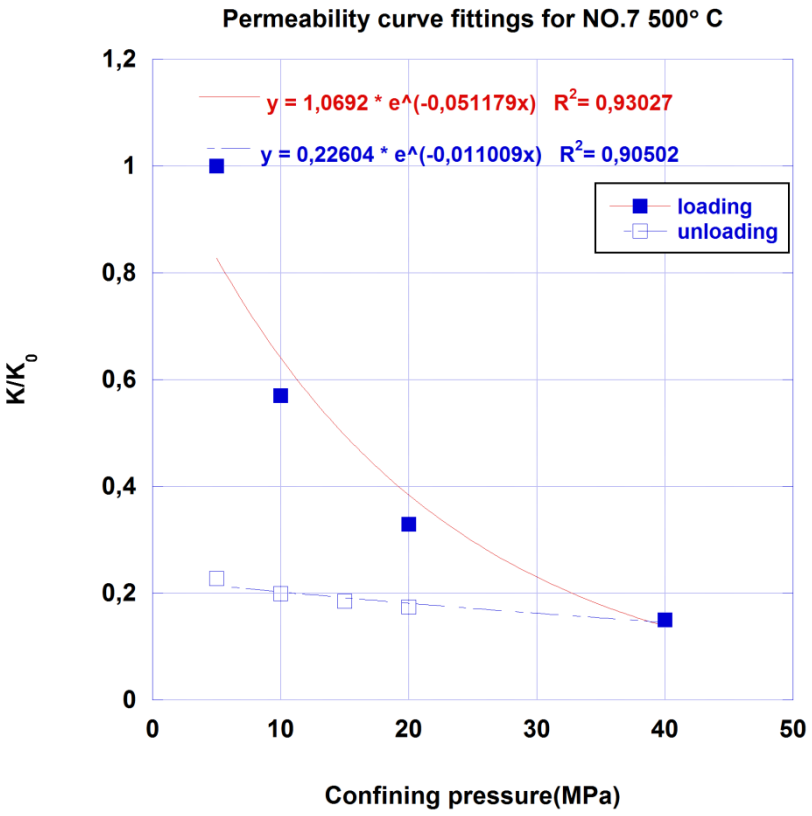
3.4.1.4 Sensibilité de la perméabilité des mortiers chauffés envers le confinement

On va définir un peu plus précisément, dans cette partie, la sensibilité de la perméabilité au gaz, des mortiers chauffés à la pression de confinement. Ce point est particulièrement intéressant car nous pensons que cette sensibilité doit être associée à l'état de dégradation « D » défini plus haut. De fait, l'augmentation de perméabilité définie par « D » indique que la morphologie de la structure poreuse a changé par de plus grandes (ou de nouvelles) connections dans le réseau poreux (fissures) ou un élargissement des pores. La sensibilité au confinement traduira que le réseau poreux peut se refermer plus ou moins facilement donc que le matériau est globalement plus déformable (ceci doit d'ailleurs se confirmer par une plus grande sensibilité de la porosité envers le confinement) mais, pour un matériau sain, elle peut indiquer la nature de l'écoulement. Pour certains granites (voir Tableau 3. 1) la perméabilité peut même quasiment devenir nulle sous un certain niveau de pression ce qui traduit un écoulement exclusivement dans des petites fissures ou aux joints de grains. Comme précédemment nous avons choisi de représenter la variation de perméabilité $K(P_c)$ / K_0 ($P_{c\text{-}initial}$) en fonction de P_c. Les résultats pour les mortiers chauffés sont représentés dans la Figure 3. 9, on y trouvera un fittage exponentiel qui corrèle très bien cette variation avec un coefficient de Pearson R^2 toujours supérieur à 0,9 en charge comme en décharge. Ceci n'est plus le cas pour le mortier chauffé à 105 °C (Figure 3. 10) pour lequel on a une diminution très forte (18 % de 3 à 5 MPa) de la perméabilité suivie d'une phase quasiment linéaire. Le Tableau 3. 2 présente les résultats dans lesquels on remarquera que la sensibilité envers P_c, lors du chargement, augmente très significativement avec le niveau de chauffage. On peut, en revanche, observer qu'il n'y a pas de corrélation avec le niveau de chauffage lors de la phase de déchargement et un facteur γ qui est faible devant sa valeur en phase de chargement. C'est une confirmation « numérique » de l'écrasement irréversible des fissures et du réseau poreux.

Tableau 3. 1 - Perméabilité au gaz du granite G-WH-25 (résultats obtenus à HUBT).

P_c (MPa)	P_i (MPa)	K_{argon} (10^{-20} m^2) (loading)
5	2	8,14
10	2	5,39
15	2	3,84
20	2	3,08





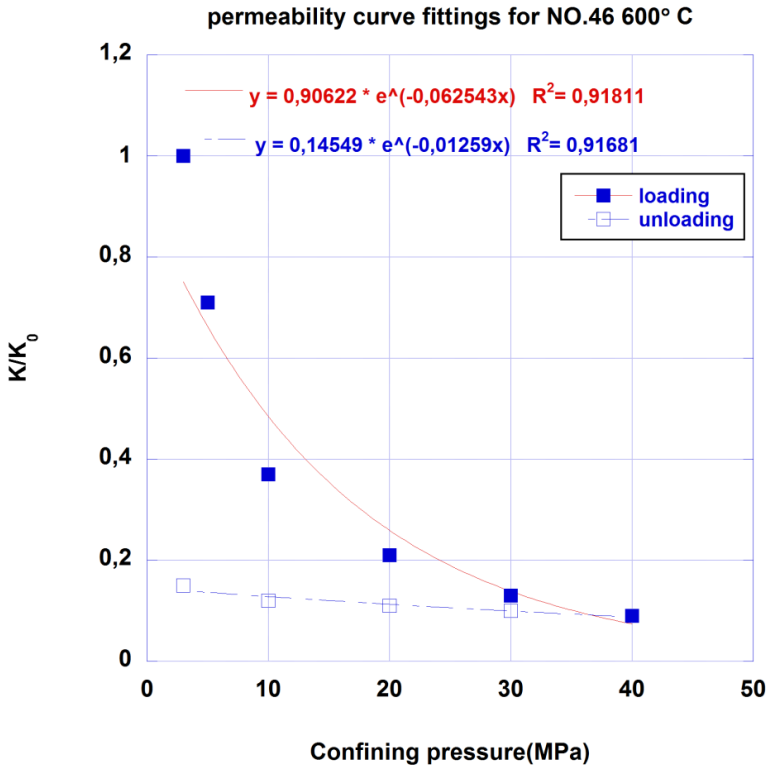


Figure 3. 9 - Variation de perméabilité $K(P_c)$ / K_0 ($P_{c\,initial}$) en fonction de P_c jusqu'à 600 °C.

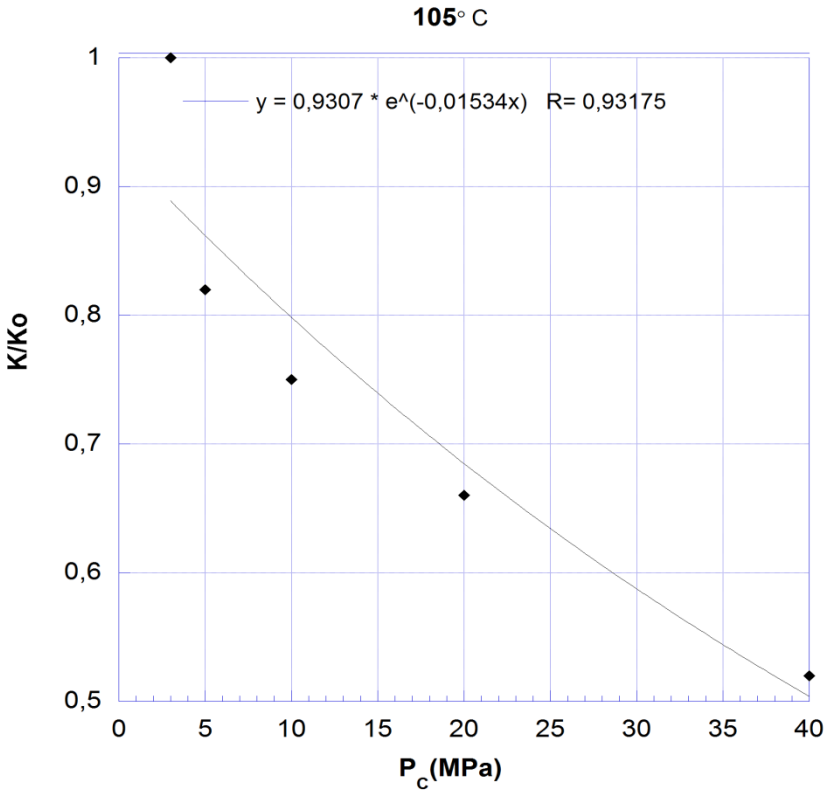


Figure 3. 10 - K/K_0 en fonction de P_c pour le mortier chauffé à 105 °C.

Tableau 3. 2 - Perméabilité intrinsèque aux gaz des échantillons après traitement thermique de 100, 500 et 600 °C, sous une pression de confinement.

(a) chargement

Temperature (℃)	Pint = (10 MPa) (m^2)	Pint = (20 MPa) (m^2)	Pint = (30 MPa) (m^2)	Pint = (40 MPa) (m^2)	$K = K_0 e^{-\gamma\sigma}$ γ / 10^{-2} MPa^{-1}
105	$1{,}36\times10^{-17}$	$1{,}21\times10^{-17}$	-	$9{,}70\times10^{-18}$	1,53
400(NO.1)	$1{,}19\times10^{-16}$	-	-	$7{,}73\times10^{-17}$	3,30
500(NO.7)	$1{,}15\times10^{-15}$	$6{,}59\times10^{-16}$	-	$3{,}02\times10^{-16}$	5,12
600(NO.46)	$2{,}49\times10^{-15}$	$1{,}37\times10^{-15}$	$8{,}56\times10^{-16}$	$6{,}09\times10^{-16}$	6,25

(b) déchargement

Temperature (℃)	Pint = (10 MPa) (m^2)	Pint = (20 MPa) (m^2)	Pint = (30 MPa) (m^2)	Pint = (40 MPa) (m^2)	$K = K_0 e^{-\gamma\sigma}$ γ /10^{-2} MPa^{-1}
105	$1{,}25\times10^{-17}$	$1{,}01\times10^{-17}$	-	$9{,}70\times10^{-18}$	-
400(NO.1)	$1{,}03\times10^{-16}$	$9{,}19\times10^{-17}$	-	$7{,}37\times10^{-17}$	1,34
500(NO.7)	$4{,}00\times10^{-16}$	$3{,}54\times10^{-16}$	-	$3{,}02\times10^{-16}$	1,10
600(NO.46)	$7{,}86\times10^{-16}$	$6{,}95\times10^{-16}$	$6{,}43\times10^{-16}$	$6{,}09\times10^{-16}$	1,26

3.4.2 Discussion

Des différences notables apparaissent entre le mortier de référence chauffé à 105 ℃ et le mortier chauffé à 400 ℃ et plus. Les travaux de X.T. Chen et al. [76] ont montré qu'un mortier similaire chauffé à 105 ℃, bien que présentant quelques microfissures, restait sur un comportement élastique-linéaire entre 0 et 30 MPa de confinement. L'élasticité est confirmée ici par la très faible hystérésis de la perméabilité lors de la phase de déchargement. On est donc en présence d'un matériau très rigide et la variation de perméabilité avec le confinement se situe dans la « hard-part » décrite dans les travaux de Zheng sur les roches sédimentaires [106]. La « soft-part » correspond à une forte compaction du matériau, irréversible tant du point de vue transfert que du point de vue mécanique (irréversibilité de la déformation volumique après déchargement). Dès que le matériau est fortement compacté, il devient beaucoup plus rigide et l'écoulement est régi par la « hard-part » i.e. devient bien moins sensible au confinement. Dans cette partie le fittage exponentiel empirique s'avère beaucoup moins performant, ceci a été confirmé dans [106, 107]. On peut alors estimer que, chauffé à 400 ℃ et au-delà, le matériau reste dans la « soft-part », ce qui se vérifie lors du déchargement, et dans ce cas l'approximation par une fonction exponentielle de la sensibilité de la perméabilité avec le confinement est très valable.

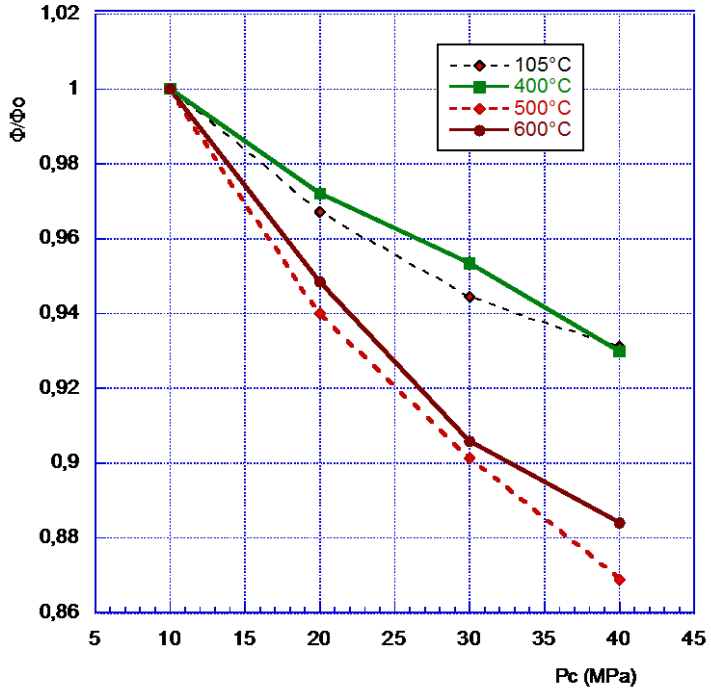
3.4.2.1 Sensibilité de la porosité au confinement

Nous avons indiqué plus haut que le régime d'écoulement dit « soft-part » devait être lié à une plus grande déformabilité du matériau. Nous avons ainsi représenté les variations relatives (Figure 3. 11(a)) et absolues de porosité (Figure 3. 11(b)) dans la Figure 3. 11. Les deux représentations indiquent une même tendance qui est très nette, à savoir que la variation de porosité est de plus en plus sensible envers le confinement avec le niveau de température.

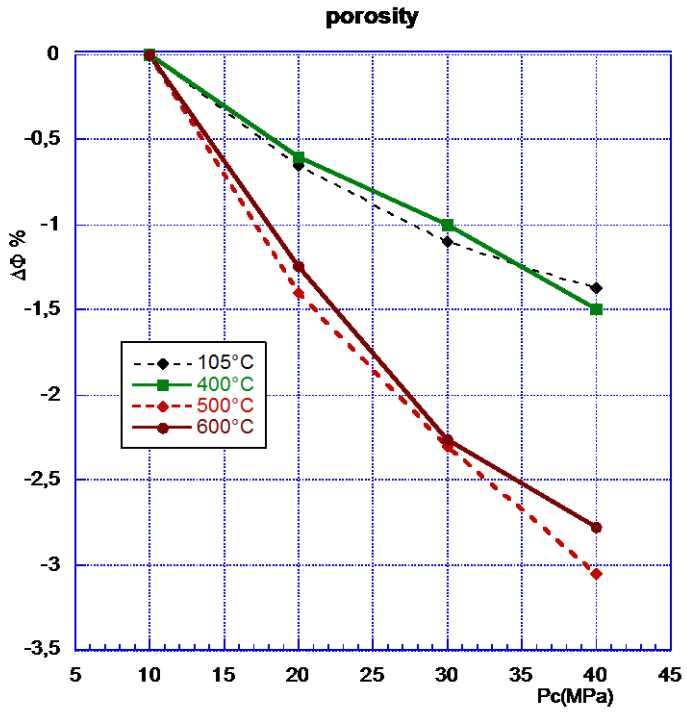
Ceci montre bien, via la variation absolue de porosité, que l'on a un matériau de plus en plus déformable et que les irréversibilités de la porosité avec le déchargement correspondent aussi à des irréversibilités de déformation volumique du matériau. Il y a néanmoins une ambigüité avec les niveaux de chauffage à 500 et 600 °C pour lesquels les variations de porosité sont quasi identiques, voire plus grande à 40 MPa pour 500 °C. Ce point est peut-être lié au niveau de référence choisi pour la pression de confinement soit 10 MPa. Cette pression, déjà élevée a probablement induit un compactage initial qui masque une variation de porosité qui pourrait finalement être plus grande pour le matériau chauffé à 600 °C. Pour vérifier ce point nous avons procédé à des essais de compressibilité hydrostatique avec mesure des déformations volumiques. La cellule utilisée est similaire à celle schématisée dans la Figure 3. 1. Lors de ce type d'essai la variation de porosité doit être inférieure à la déformation volumique, elle est d'ailleurs donnée, en petites déformations, par la relation [108] :

$$(1-\phi)\varepsilon_v = \Delta\phi + (1-\phi_0)\varepsilon_{vs} \qquad \textbf{(3. 3)}$$

où Φ_0 est la porosité initiale, $\Delta\Phi$ est sa variation, $\xi_{v\,et}$ ξ_{vs} sont respectivement la déformation volumique du matériau (ce qui est ici mesuré par des jauges de déformation), et la déformation volumique de la matrice solide (granulats et hydrates). Ce dernier terme est en général beaucoup plus faible car la matrice solide est beaucoup moins déformable que le squelette. Pour une porosité de 20 % environ, la relation ci-dessus montre que la variation de porosité ne devrait pas excéder 80 % de la déformation volumique.



(a)

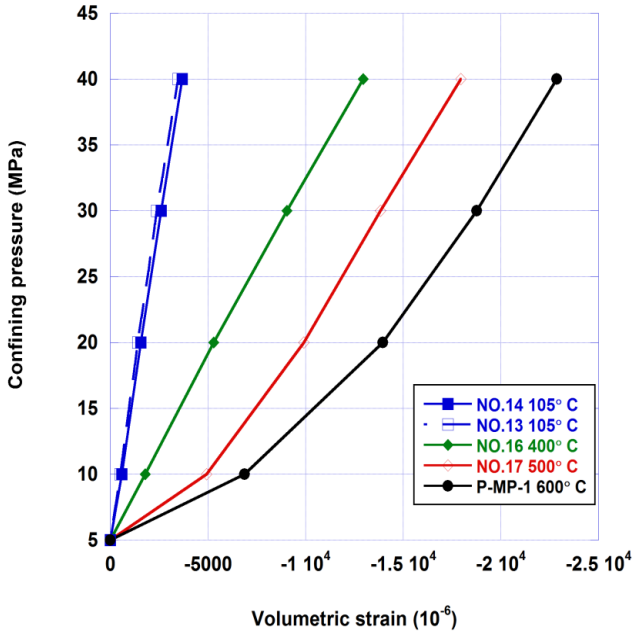


(b)

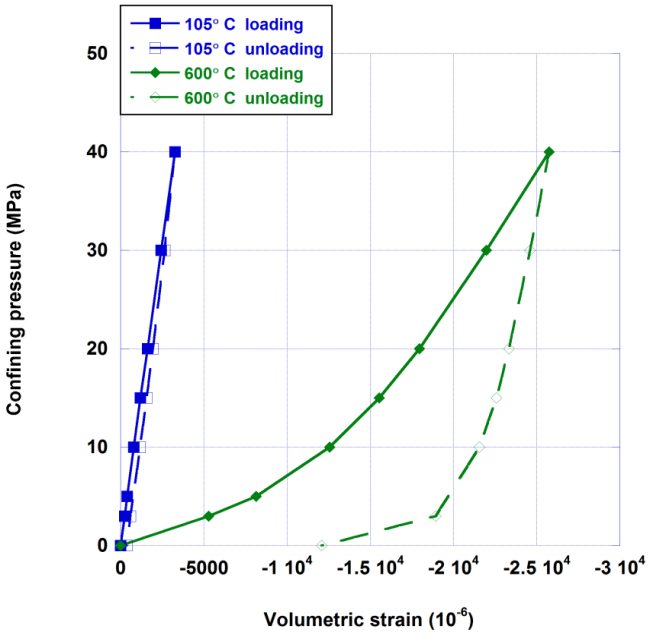
Figure 3. 11 - Sensibilité de la porosité au confinement : (a) variation relative et (b) variation absolue de porosité

L'examen de la variation de déformation volumique (avec une référence de confinement prise à 5 MPa) en fonction de P_c est très clair (Figure 3. 12(a)). On observe dans un premier temps une plus grande déformabilité globale avec l'augmentation de la température de cure. Des phases de charge-décharge ont été effectuées sur un échantillon de référence et sur un échantillon chauffé à 600 °C (Figure 3. 12(b)). Elles montrent la réversibilité de la déformation (mentionnée plus haut) pour le matériau chauffé à 105 °C ce qui confirme que les petites fissures créées par cette température n'ont pas d'impact mécanique décelable par l'essai de compression hydrostatique. On peut rappeler qu'en revanche la perméabilité au gaz indique bien cette petite fissuration. La situation est très contrastée pour l'échantillon chauffé à 600 °C. On peut voir que le matériau se rigidifie progressivement avec le confinement et qu'il y a bien une différence très notable de déformation volumique entre 600 et 500 °C, en particulier au début du chargement (entre 5 et 10 MPa). Ceci confirme que le choix du niveau de référence de 10 MPa pour l'étude de la variation de porosité n'a pas permis de prendre en compte cette plus grande déformabilité initiale. La prise en compte de celle-ci ajouterait environ 0,2 % de variation de porosité supplémentaire pour l'échantillon à 600 °C par rapport à celui chauffé à 500 °C (en prenant 80 % de la déformation volumique comme indiqué plus haut). Il y a aussi une très grande irréversibilité de comportement pour le matériau chauffé à 600 °C, à partir de 40 MPa la phase de déchargement est assez caractéristique avec un comportement quasi linéaire jusqu'à 10 MPa et un module de compressibilité K_b en décharge assez proche du module initial du matériau de référence (K_b (105 °C) = 10,9 GPa environ). Ce comportement linéaire correspond au retour élastique et il est suivi d'une large phase non linéaire que nous attribuons aux (ré) ouvertures de fissures. Cette phase se retrouve dans les courbes de perméabilité dans lesquelles il y a systématiquement une petite remontée de perméabilité, lors du déchargement, quand on descend sous les 10 MPa. Après la décharge totale il subsiste une déformation volumique de 1,2 % qui est une valeur élevée et qui prouve qu'il y a bien eu de l'écrasement de pore. C'est un écrasement irréversible des pores qui conduit à cette déformation résiduelle. L'échantillon chauffé à 500 °C se comporte globalement comme celui chauffé à 600 °C mais avec une moindre déformabilité (en phase de chargement), on peut supposer que le déchargement serait similaire à celui du 600 °C. La réouverture des fissures se produit vers 10 MPa mais elle s'amplifie considérablement en dessous de 5 MPa. Si on l'observe en parallèle avec la phase de chargement on peut a priori supposer que les fissures se ferment majoritairement au début du chargement et qu'ensuite, aux plus hautes valeurs de confinement, c'est l'écrasement des pores qui amène l'irréversibilité du comportement. Cette phase n'est pas très nette pour le matériau chauffé à 400 °C, il est beaucoup plus déformable que l'échantillon de référence mais ne montre pas de

rigidification particulière. Les expérimentations menées par X.T. Chen et al. [76] avaient montré ce genre de comportement « quasi-linéaire » mais non élastique avec un module K_b (donc mesuré en décharge) qui augmente progressivement avec le confinement. Même s'il n'a pas été fait de test en déchargement ici, les irréversibilités ont été clairement soulignées par la perméabilité



(a)



(b)

Figure 3. 12 - Déformation volumique en fonction de la pression de confinement.

Il reste un dernier point à commenter car il peut paraître paradoxal. Si on examine la Figure 3. 13 qui compare variation de porosité et déformation volumique, on voit nettement que, pour tous les niveaux de chauffage (y compris 105 °C), la variation de porosité est supérieure à la déformation volumique du matériau. Ceci semble contradictoire avec la relation **(3. 3)** qui est indépendante du comportement du matériau et purement « géométrique ». Plusieurs raisons peuvent être avancées :

- Les échantillons utilisés ne sont pas les mêmes selon le type de mesure, cet argument peut être écarté car le phénomène est systématique et répétable.

- La porosité est mesurée au gaz sous chargement. Le chargement ferme des fissures et écrase des pores, il est donc tout à fait possible (X.T. Chen et al. [76],) que de la porosité se trouve alors piégée dans la matrice solide. Cela a été observé pour de nombreux matériaux tels les grès dits « Tight » [108]. Le gaz injecté ne peut plus accéder à cette porosité piégée diminuant ainsi V_{pore} de la relation **(3. 3)** et par conséquent la porosité accessible. Cette « perte » de porosité n'est pas d'origine poro-mécanique i.e. celle liée à la variation du volume des pores (réduction du rayon, fermeture d'une fissure). C'est selon nous l'explication la plus probable.

- Le gaz utilisé est de l'argon. Ce gaz, pourtant réputé neutre, a des capacités d'adsorption à température ambiante dans un matériau tel que l'argilite [109]. Le gaz

adsorbé s'approche de son état condensé donc avec une masse volumique plus grande qu'à l'état gazeux. S'il y a adsorption cela aura pour effet de diminuer P_f de la relation Figure 3. 13 et augmenter un peu artificiellement V_{pore}. Ce phénomène n'a réellement d'effet que dans la microporosité dont la Figure 3. 13 confirme l'existence. Il faut donc admettre l'hypothèse de piégeage, préférentiellement des petits pores, pour que de l'adsorption résulte un effet amplificateur sur la mesure de la diminution de l'espace poreux car le piégeage entrainerait moins d'adsorption. S'il n'y a pas piégeage, la fermeture des pores due au confinement conduirait à un supplément d'adsorption i.e. augmentation de V_{pore} donc contradictoire avec ce qui est mesuré

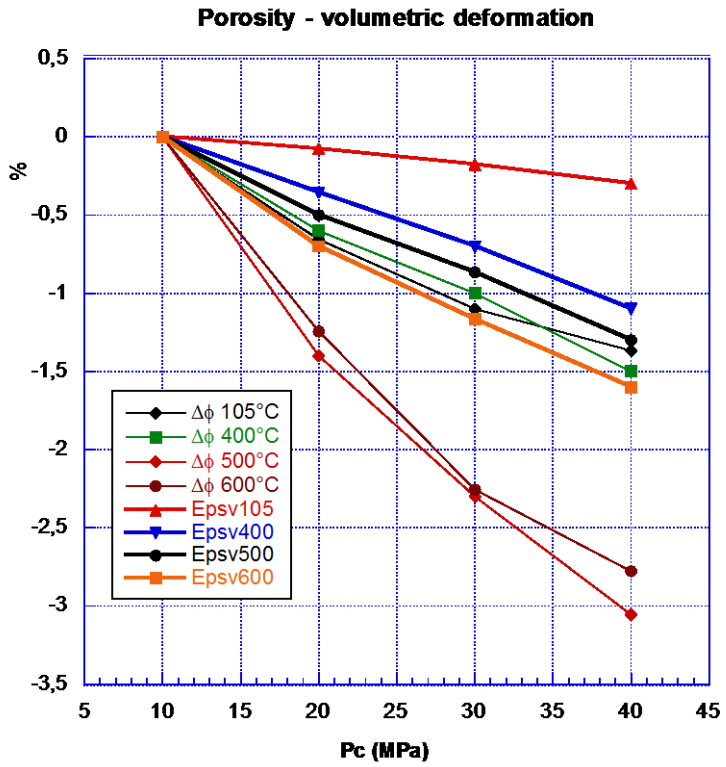


Figure 3. 13 - Comparaison des déformations volumiques et variation de porosité (entre 10 et 40 MPa).

3.5 Conclusion

Cette partie a porté sur les changements microstructuraux de mortiers fortement chauffés (jusqu'à 600 °C) que l'on a choisi d'étudier prioritairement par les changements de perméabilité au gaz et de porosité mesurée au gaz. La sensibilité de ces propriétés avec la pression de confinement a permis d'analyser plus finement l'effet de la haute température. D'un point de vue global on a montré que, de 105, 400, 500 jusque 600 °C, il y a de profonds changements dans la structure du matériau qui induisent :

- Une très grande augmentation de perméabilité au gaz, entre 2 à 3 ordres de grandeur entre 105 et 600 °C. Les mesures SBET et du coefficient de Klinkenberg ont montré que ces changements contribuent à significativement augmenter la taille des pores.

- La porosité a été mesurée par une technique récemment développée par notre équipe consistant à injecter du gaz dans l'échantillon. L'effet du chauffage induit un accroissement de celle-ci passant de 17 % (matériau de référence) à 24 % (matériau chauffé à 600 °C).

Nos techniques permettent de suivre à la fois la perméabilité et la porosité de l'échantillon soumis à une pression de confinement. Cet aspect est précieux car ici il permet d'observer en direct l'affaiblissement de la structure du matériau :

- La perméabilité a une sensibilité accrue, envers le confinement, avec le niveau de chauffage. Ce phénomène traduit une densification de la fissuration mais aussi un écrasement irréversible de la structure poreuse qui trouve son maximum à 600 °C. Quand on décharge le matériau, la perméabilité se trouve irréversiblement réduite car certaines fissures restent fermées et des pores définitivement compactés.

- La sensibilité de la porosité avec le confinement va en parallèle avec celle de la perméabilité. Elle montre et confirme l'écrasement irréversible de certains pores. On trouve de plus une très bonne corrélation perméabilité-porosité quels que soient l'échantillon, le niveau de chauffage et la pression de confinement.

Les mesures complémentaires de déformations sous pression isotrope amènent un éclairage instructif aux commentaires précédents :

- Il y a une très nette perte de rigidité du matériau, qui s'amplifie avec le niveau de chauffage mais, sur les matériaux chauffés à 500 et 600 °C, le confinement redonne à ceux-ci un gain significatif de raideur. C'est d'autant plus net que le matériau a été déstructuré car dans ce cas la pression de confinement a plus d'effet de compactage (et de fermeture de fissure).

- Les écrasements irréversibles ont été clairement montrés pour le matériau chauffé à 600 °C avec une déformation résiduelle de plus de 1,2 % que l'on attribue à un début d'écrasement irréversible des pores.

- La variation de porosité est toujours supérieure à la déformation volumique. Paradoxal sur le plan poro-mécanique, ce phénomène trouve une explication simple

par le piégeage de certains pores dans la matrice solide, piégeage essentiellement dû à la fermeture de fissures.

Pour conclure il s'avère que les propriétés de transfert, dont la perméabilité au gaz et la porosité sont des éléments clefs, possèdent de grands atouts quand il s'agit d'étudier les changements microstructuraux des matériaux cimentaires mais aussi des roches. Elles permettent d'enrichir considérablement les approches purement mécaniques ou les observations à petites échelles telles la micro-tomographie ou la microscopie. La variation de ces propriétés avec les contraintes (ou les déformations), la pression de confinement en particulier, permet de franchir une étape supplémentaire dans la compréhension de la dégradation de la (micro) structure due à différentes sollicitations (thermique, chimique, mécanique…). Cette variation fournit aussi le lien avec les aspects mécaniques et c'est le couplage de l'ensemble transfert et mécanique qui paraît le plus riche. Dans beaucoup de cas réels (enceintes nucléaires, stockage de déchets, réservoirs, tunnels…), ce sont les propriétés de transfert qui sont primordiales et la tenue mécanique des ouvrages est rarement mise en danger ou en défaut. C'est loin d'être le cas pour leur étanchéité. C'est pourquoi nous estimons que si on veut définir un état de dégradation (plutôt que d'endommagement qui est très connoté « mécanique ») du matériau il est possible de le faire directement sur la perméabilité (le nombre D défini dans cette étude est une proposition simple et explicite) qui peut être reliée à l'état de déformation du matériau et à son historique. L'endommagement mécanique, au sens où il est généralement lié à de la fissuration, va clairement influer sur la perméabilité mais ce n'est finalement qu'une cause parmi d'autres, liée de plus à l'état actuel d'ouverture des fissures, donc il ne sera pas suffisant pour « modéliser » les évolutions des propriétés de transfert.

Chapitre 4 Phénomène de réhydratation des matériaux cimentaires après chauffage à 600 °C couplé aux mesures de perméabilité et porosité au gaz

4.1 Résumé/Introduction

L'apparition de fissuration d'origine thermique est inévitable durant la vie du béton ou d'autres matériaux cimentaires et des structures telles celles utilisées pour le stockage de déchets radioactifs (températures de 100 à 300 °C) [80, 88], les ouvrages pour la géothermie ou les cas accidentels d'incendie[110]. Ces fissures vont faciliter le transport d'agents agressifs (liquides ou gazeux) dans le matériau et en accélérant sa dégradation diminuer fortement sa durabilité[91]. La réparation ou le renforcement des zones dégradées est longue et couteuse et, parfois, les éléments à réparer ne sont pas (ou très difficilement) accessibles [73, 111, 112]. Dans un tel contexte il apparaît intéressant d'étudier les facultés d'auto-guérison du matériau cimentaire dégradé pour lui restaurer une certaine durabilité[113-116].

On a vu lors de la partie introductive que les matériaux cimentaires avaient des capacités d'auto-guérison. Il n'y a cependant pas de règles précises gouvernant tous les types d'auto-guérison qui dépendent du temps de cure, de l'ouverture des fissures, de l'âge du matériau et de la composition du matériau.

Le regain de performance du matériau par auto-guérison en présence d'eau a souvent été quantifié sur un plan mécanique et beaucoup d'études sont disponibles dans la littérature. La restauration de la résistance en compression a été observée par S. Jacobsen et al. [32], S. Granger et al. [33] et L. Ferrara et al. [36] mais dans le cas de précipitation de calcite lors de l'auto-guérison, Van T. Kim [117] a montré que le regain de résistance était faible. Qian et al. [71, 118] ont en revanche trouvé une nette amélioration de la rigidité en flexion après auto-guérison pour des matériaux sains de type ECC (engineering cementitious composites). La durabilité des bétons ou des mortiers est souvent évaluée par le biais des propriétés de transport parmi lesquelles la perméabilité et la porosité jouent un premier rôle. Des études antérieures destinées à évaluer la durabilité de matériaux cimentaires après auto-guérison ont principalement reposé sur la pénétration d'eau et la perméabilité à l'eau de matériaux sous faible pression de confinement [47, 52, 119]. Les techniques utilisant des gaz inertes tels l'argon ou l'hélium sont rarement trouvées dans la littérature même elles permettent de quantifier le « healing » plus objectivement en matériau fissuré par absence de réactions chimiques.

Notre laboratoire a ainsi développé des techniques de mesures de perméabilité au gaz (ou à l'eau) associées à des chargements mécaniques (pression de confinement en particulier dans des gammes de mesures allant de 10^{-15} à moins de 10^{-21} m^2 [17, 76, 97, 108, 120, 121]. De là, ces techniques ont été largement utilisées par notre équipe pour évaluer la dégradation et la durabilité des structures cimentaires et/ou rocheuses destinées au stockage de déchets radioactifs, à l'exploitation et au stockage de gaz naturel etc. Des méthodes ont ainsi été spécialement mises au point pour mesurer simultanément la perméabilité et la porosité connectée, sous chargement hydrostatique (1 à 60 MPa) ; ces méthodes se sont révélées particulièrement performantes pour évaluer l'efficacité de l'auto-guérison.

Pour résumer, cette partie vise à aborder l'auto-guérison, sous l'angle du transport de gaz et de la structure de l'espace poreux, pour un mortier largement utilisé dans notre laboratoire. Les techniques expérimentales mentionnées plus haut et présentées dans la suite permettent de mesurer avec efficacité, pour des échantillons préalablement fissurés, la perméabilité et la porosité au gaz avant et après auto-guérison. L'emploi d'argon permet d'éviter toute réaction chimique intempestive (ce qui ne serait pas le cas avec de l'eau) et d'évaluer plus précisément le bénéfice de l'auto-guérison à différents niveaux de confinement.

4.2 Programme expérimental

4.2.1 Matériau et préparation des échantillons

Deux types de matériaux ont été choisis pour cette recherche expérimentale sur l'auto-guérison. Le premier (série 1) est un mortier normalisé qui a servi à démontrer la possibilité de l'auto-guérison à l'issue d'un cycle de chauffage et de refroidissement et à en évaluer les effets sur la perméabilité et la porosité, mesurées au gaz. La deuxième série est une pâte de ciment destinée à l'observation des produits issus du « healing » par des techniques ATG et de X-ray CT. Rappelons brièvement les matériaux utilisés ici. Le mortier est composé de sable normalisé de Leucate (granulométrie 0-4 mm) et d'un ciment CEM II/B5 (LL-S) 42.5R composé à 65-79 % de clinker, 21-35 % de calcite et 0-5 % de divers constituants. Sa formulation est rappelée dans le Tableau 4.1

La pâte de ciment est composée d'un ciment CEM I (52.5R, 95 % de clinker) avec un rapport eau sur ciment E/C = 0,5, elle a maturé dans une eau saturée de chaux pendant 3 ans. Le détail des différents tests est donné dans le

Tableau 4. 2.

Tableau 4. 1 - Composition du mortier normalisé utilisé dans cette étude, rapport eau/ciment E/C = 0,5.

Ingredient	Quantity (kg)
Cement CEM II /B-M(LL-S) 32.5R	450
Normalized sand (from Leucate,France)	1350
Tap water	225
Water/cement ratio	0.5

Tableau 4. 2 - Détail des échantillons utilisés pour différents tests dans ce travail.

Type of test	Sample dimensions	Number of test samples	Confining pressure level (MPa)
Identification of the presence of self healing	Mortar: D = 37,7 mm, H = 20 mm	3 parallel samples for each heating/cooling cycle	0
Gas permeability and porosity measurement	Mortar: D = 37.7 mm, H = 70 mm	5 samples for one heating/cooling cycle, then these same 5 samples for another cycle (and so on)	5
Strain-stress sensitivity test	Mortar: D = 37.7mm, H = 60mm	1 sample for each condition	10 - 40
Gas porosity measurement	Mortar: D = 37.7 mm, H = 60mm	2 parallel samples for each condition	10 - 40
TGA	Cement paste Powder: (25 – 30 mg)	One sample for each condition	-
X-ray micro tomography	Cement paste: D = 6 mm, H = 10 mm	1	-

4.2.2 Stratégie expérimentale

4.2.2.1 Choix de l'état de référence

Nous avons vu auparavant que ce choix est très important car il permet d'évaluer les effets de la température sur l'auto-guérison. Comme nous l'avons justifié plus haut, nous avons choisi 105 °C comme température de cure pour la référence initiale avec une condition de stabilité de masse de 0,1 % qui a été en général obtenue après une dizaine de jours.

4.2.2.2 Choix du processus de cycle de chauffage/refroidissement

Deux scenarii ont été élaborés pour le chauffage des matériaux : (a) et (b), voir Figure 2. 4 dans la section 2.4.

Pour le cas (a), après préchauffage du four (Nabertherm) à 105 °C, on a placé les échantillons préconditionnés en étuve à 105 °C jusqu'à masse constante et appliqué les rampes thermiques décrites dans la Figure 2. 4 (a). La perméabilité et la porosité au gaz ont été mesurées sous un confinement de 5 MPa après chaque palier de température. Le même échantillon est ainsi testé plusieurs fois après avoir subi les différents traitements thermiques.

Dans le cas (b) un échantillon subit un seul cycle thermique jusqu'à T_{max} puis est soumis aux mesures de perméabilité/porosité (Figure 2. 4 (b)). A la suite des tests, les échantillons sont conservés sous aluminium autocollant et en dessiccateur pour éviter au mieux tout échange d'humidité avec l'air environnant et ne pas fausser les tests suivants.

4.2.2.3 Choix du processus pour l'auto-guérison

A la suite d'un cycle thermique, les échantillons dédiés à l'évaluation de l'auto-guérison ont été immédiatement plongés dans de l'eau distillée, dans un dessiccateur mis sous vide, jusqu'à masse constante. La masse constante est obtenue après environ 2 semaines, les échantillons sont ensuite remis en étuve à 105 °C jusqu'à séchage complet (masse constante) à la suite duquel ils sont soumis à de nouveaux tests. La procédure détaillée est décrite par la Figure 4. 1.

Figure 4. 1 - Processus de traitement des échantillons (cycle de chauffage/refroidissement et auto-guérison).

4.2.3 Description de la démarche expérimentale complète

Tous les essais menés à température ambiante ont été faits dans une pièce climatisée à 20 °C. La procédure complète est décrite ci-dessous :

1. La vérification macroscopique du phénomène d'auto-guérison a initialement été faite sur des petits échantillons de mortier, diamètre 37 mm et hauteur de 20 mm dont on a mesuré la porosité à l'eau et à l'éthanol. Une diminution de celles-ci peut en effet correspondre à des hydrates néo-formés.
2. 5 échantillons de mortier de diamètre 37 mm et de hauteur 70 mm ont subi le mode de traitement n°1 jusqu'à 700 °C (Figure 4. 2 part I). A la suite des cycles thermiques et de tests à faible confinement, ils ont été soumis au processus d'auto-guérison, séchés à 105 °C et soumis de nouveau aux mesures de perméabilité et porosité au gaz sous faible confinement. Trois échantillons ont pu valablement être exploités, deux d'entre eux n'ont pas résisté à l'ensemble des manipulations.
3. Une deuxième série d'échantillons de mortier de diamètre 37 mm et de hauteur 60 mm a été utilisée pour tester l'effet de la pression de confinement sur le matériau chauffé, avec ou sans auto-guérison. Deux échantillons ont été testés pour chaque condition i.e. cela représente 4 échantillons pour chaque niveau de température (2 non soumis à auto-guérison et 2 soumis à auto-guérison après chauffage à T_{max}). Trois températures de 400, 500 et 600 °C et 4 niveaux de confinement de 10, 20, 30 et 40 MPa ont été choisis pour évaluer la dégradation due à la température, la fermeture des fissures induite par le confinement et l'efficacité de l'auto-guérison (Figure 4. 2 part II).
4. A la suite des expérimentations précédentes, on a soumis des pâtes pures de ciment à des tests ATG et X-Ray CT afin de préciser la nature et la localisation des produits de réhydratation obtenus par l'auto-guérison.

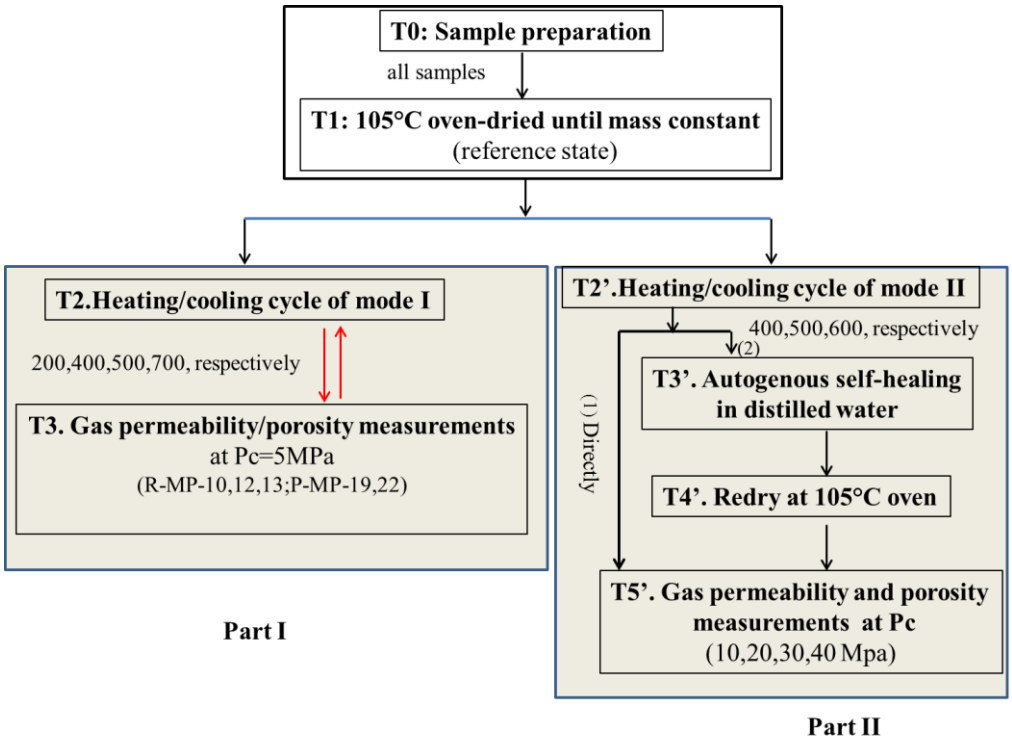


Figure 4. 2 - Protocole expérimental.

Porosité à l'eau et à l'éthanol – Echantillon 37-20

L'idée principale de ces essais est d'observer par l'intermédiaire de la porosité si la saturation à l'eau d'un mortier chauffé à 400, 500 ou 600 °C va déboucher sur la création de nouveaux hydrates. On a voulu jouer sur une saturation avec de l'eau ou avec de l'éthanol, réputé neutre envers les matériaux cimentaires. Deux scénarii ont été appliqués sur 2 ou 3 éprouvettes par scénario :

Scénario 1 : échantillon saturé à l'eau → séchage à 105 °C = porosité initiale → chauffage à T_{max} = porosité après T_{max} → saturation à l'eau → séchage à 105 °C = porosité après «healing »(supposé) → saturation à l'éthanol → séchage à 105 °C = porosité à l'éthanol après «healing »

Scénario 2 : échantillon saturé à l'eau → séchage à 105 °C = porosité initiale → chauffage à T_{max} = porosité après T_{max} → saturation à l'éthanol → séchage à 105 °C = porosité à l'éthanol après chauffage → saturation à l'eau → séchage à 105 °C = porosité à l'eau après «healing »

4.3. Résultats et discussion

4.3.1 Vérification initiale du processus d'auto-guérison

Comme nous l'avons indiqué plus haut, ces essais ont été faits sur de petites rondelles de 37 mm de diamètre et 20 mm de hauteur.

a) Porosité à l'eau

Le Tableau 4. 3 ci-dessous présente les variations moyennes de porosité suite au chauffage et à l'auto-guérison par réhydratation. Les valeurs de porosité reportées ici sont plus grandes que celles données dans le chapitre 3 car on travaille sans confinement et avec des fluides saturants différents. La nette augmentation due au chauffage se retrouve complètement.

Tableau 4. 3 - Variations de porosité suite au chauffage et à l'auto-guérison par réhydratation.

Température	Porosité initiale	Porosité après chauffage	Porosité à l'eau après healing	Porosité à l'éthanol
400 °C/ 2 échantillons	20.53%	23.57%	21.17%	-
500 °C/ 3 échantillons	20.52%	25.64%	20.6%	19.8%
600 °C/ 3 échantillons	20.37%	26.18%	21.37%	20.4%

Il n'y a aucune ambiguïté dans les résultats ci-dessus, la décomposition des hydrates qui suit la perte d'eau débouche, comme cela a déjà été observé, sur une forte augmentation de porosité. Après réhydratation par l'eau liquide, la porosité redevient proche de la porosité initiale, ceci prouve que de nouveaux hydrates se sont formés. On trouvera dans la Figure 4. 3 les pertes et gains par rapport à la porosité initiale. On peut attribuer le « gain » relatif important de porosité entre 400 et 500°C à la décomposition de la Portlandite alors qu'il est assez faible entre 500 et 600 °C qui est dû à la poursuite de la décomposition des C-S-H. La réhydratation permet de restaurer une grande part de celle-ci qui revient à une valeur comprise entre 100,4 % et 105 % de la porosité initiale. Cette expérience simple montre que des produits ont été (re)formés, il s'agit ensuite de vérifier expérimentalement la « qualité » de ceux-ci dans le sens où le chauffage va fortement affecter la perméabilité et la résistance du matériau.

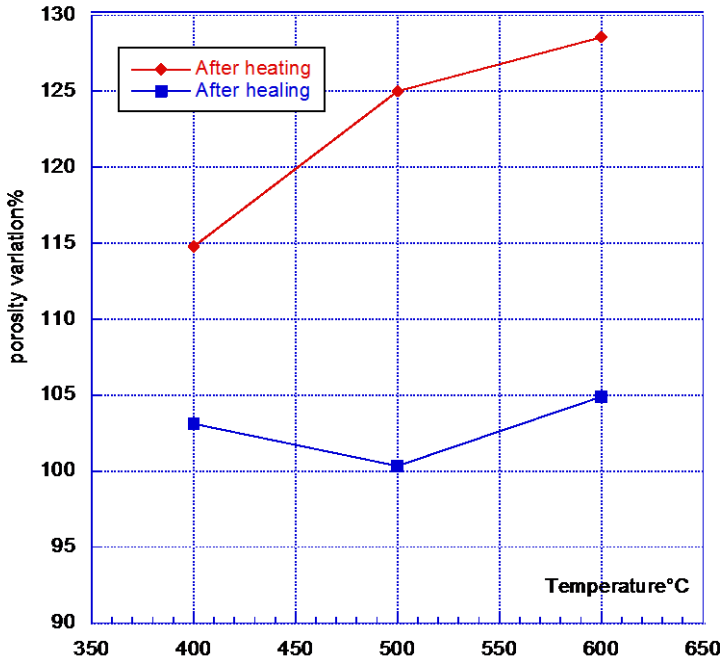


Figure 4. 3 - Variation de porosité après chauffage et « healing ».

b) Porosité à l'éthanol

L'objectif de cette mesure était à l'origine de remplir les vides d'un liquide supposé neutre pour avoir une mesure plus objective du gain de masse lors de la saturation du matériau. En effet, les résultats à l'eau ont montré que l'eau injectée lors de la première saturation qui suit le chauffage est en partie consommée pour former de nouveaux produits. Pour l'échantillon chauffé à 400 °C, la moyenne sur trois échantillons a donné les résultats du Tableau 4. 4, la porosité à l'eau ayant été mesurée après celle à l'éthanol.

Tableau 4. 4 - Mesures de la porosité à l'éthanol et à l'eau pour observer l'effet de réhydratation après le chauffage.

Echantillon	Porosité initiale	Porosité après chauffage	Porosité éthanol	Porosité à l'eau
N°1	20.24%	23.63%	22.08%	17.2%
N°2	20.03%	23.42%	22.47%	17.7%
N°3	20.50%	23.96%	21.65%	17.04%
Average	20.26%	23.67%	22.07%	17.17%

On peut remarquer que la porosité à l'éthanol est plus faible que celle obtenue directement après chauffage et que la porosité à l'eau mesurée après celle à l'éthanol est beaucoup plus faible que celle donnée dans le Tableau 4. 3. Les mêmes tests pratiqués sur les matériaux chauffés plus fort ont conduit, lors de leur saturation à l'éthanol à un désagrègement complet

des échantillons (voir Figure 4. 4). En revanche, comme on peut le voir dans le Tableau 4. 3, il a été possible de mesurer la perméabilité à l'éthanol pour les matériaux chauffés après healing à l'eau. Même si ce n'est pas l'objet initial de cette présente étude, on peut dans un premier temps confirmer qu'il y a bien une réaction chimique de l'éthanol avec les produits issus de la décomposition des C-S-H et de la Portlandite CH. Il est de plus probable que ces réactions génèrent des produits expansifs (ou des surpressions internes) qui ont désagrégé les mortiers chauffés à 500 et 600 °C. On peut dès lors penser que la réaction ait lieu préférentiellement avec la chaux CaO ou que l'effet du gonflement soit plus néfaste sur un matériau dont la Portlandite s'est décomposée. On peut néanmoins supposer qu'il y a eu aussi des réactions chimiques avec les C-S-H décomposés du matériau chauffé à 400 °C car la porosité mesurée à l'eau en fin de cycle de mesures est autour de 17 % et que les produits issus de cette réaction ont rempli une part de la porosité.

Figure 4. 4 - Photo effet de l'éthanol.

4.3.2 Effets de l'auto-guérison sur la perméabilité et la porosité mesurées au gaz et sous faible confinement constant de 5 MPa

On a vu précédemment dans la partie « vérification initiale » que sur de petites rondelles le chauffage engendrait une importante augmentation de porosité à l'eau qui était en partie recouvrée après réhydratation. Dans cette partie on s'intéresse au même échantillon qui aura subi tous les niveaux de chauffage jusqu'à 700 °C, c'est le cas n°1 décrit dans la partie processus de chauffage et refroidissement. On a choisi la perméabilité au gaz et la porosité au gaz comme indicateurs de perte et de regain de propriétés du matériau. Ces mesures sont

toutes faites sous faible confinement (5 MPa) pour ne pas risquer à haut niveau de chauffage un écrasement de pore qui fausserait les mesures de porosité.

4.3.2.1 Porosité au gaz

3 échantillons ont pu subir avec succès l'ensemble des phases de chauffage et « self-healing ». Les résultats pour la porosité sont donnés dans le Tableau 4. 5 ci-dessous. On pourra remarquer que l'augmentation de porosité est un peu plus faible à 400 et 500 °C pour ces échantillons que pour les petites rondelles présentées plus haut. Ceci peut être attribué à un effet d'échelle (ou d'homogénéité de température au cœur de l'échantillon plus volumineux) et aussi au fait que les mesures sont effectuées au gaz et sous confinement. La tendance générale est en revanche la même et on a une très forte augmentation de porosité à 500 et 700 °C donc une grande cohérence entre les mesures précédentes à l'eau et celles-ci. L'effet du healing est « spectaculaire », car même après 700 °C de chauffage on retrouve une porosité au gaz à peine plus élevée que la porosité initiale et dont la valeur est comprise entre celles obtenues à 200 °C et à 400 °C. Elle est légèrement inférieure à celle mesurée à l'eau mais, hormis que ce sont deux techniques différentes, on peut supposer que le confinement lors de la mesure joue un rôle.

Tableau 4. 5 - Suivi des porosités au cours du chauffage (confinement 5 MPa).

Température	C1-1	C1-2	C1-3	Moyenne
105 °C	20 %	19,7 %	20 %	19,9 %
200 °C	20,24 %	19,8 %	20,15 %	20,1 %
400 °C	21,9 %	21,6 %	21,9 %	21,8 %
500 °C	24,5 %	24,1 %	24,5 %	24,4 %
700 °C	28,8 %	28,2 %	28,8 %	28,6 %
After Healing	20,5 %	19,95 %	20,6 %	20,4 %

4.3.2.2 Perméabilité au gaz

Comme cela a été montré dans de précédents travaux, le chauffage entraine une très importante augmentation de perméabilité au-delà de 200 °C (voir Tableau 4. 6 et Figure 4. 5). Elle augmente ainsi de 2 à 3 ordres de grandeur entre 105 °C et 700 °C. L'opération de réhydratation, effectuée après 700 °C, permet de restaurer une grande part de perméabilité en revenant à un niveau d'échantillon chauffé à 400 °C. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de porosité après « healing » (comprises entre celles à 200 et 400 °C).

Tableau 4. 6 - Suivi des perméabilités au cours du chauffage (confinement 5 MPa).

Temperature	C1-1	C1-2	C1-3	Average
105 °C	3E-17 m^2	2,5E-17 m^2	3,6E-17 m^2	3E-17 m^2
200 °C	4,7E-17 m^2	4,1E-17 m^2	5,3E-17 m^2	4,7E-17 m^2
400 °C	4,8E-16 m^2	4E-16 m^2	5E-16 m^2	4,6E-17 m^2
500 °C	1,38E-15 m^2	1,31E-15 m^2	1,38E-15 m^2	1,36E-15 m^2

700 °C	1,5E-14 m^2	1,1E-14 m^2	1,12E-14 m^2	1,2E-14 m^2
After Healing	4,8E-16 m^2	2,2E-16 m^2	3E-16 m^2	3,3E-16 m^2

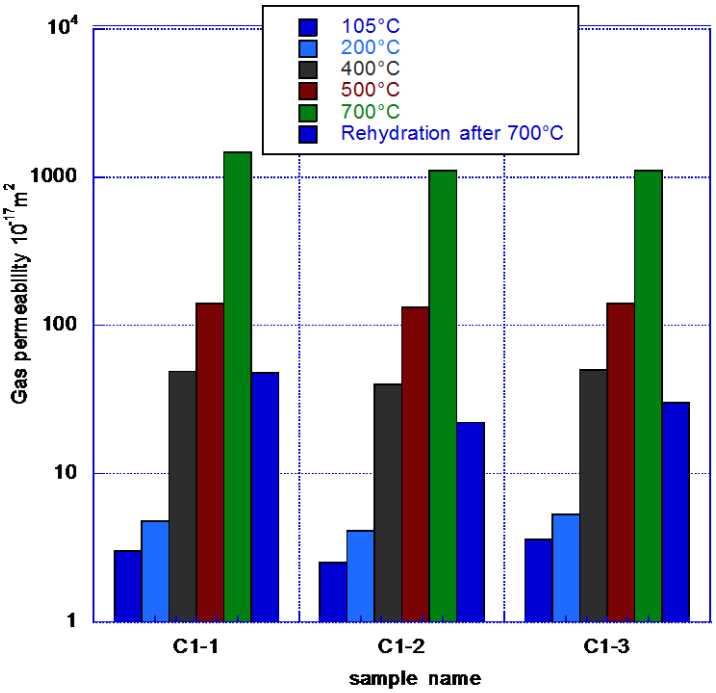


Figure 4. 5 - Perméabilité au gaz (à 5 MPa) en fonction de la température de traitement et après réhydratation.

4.3.3 Effets de l'auto-guérison sur la perméabilité et la porosité mesurées au gaz sous confinement variable

4.3.3.1 Effets sur la porosité et sur la déformabilité à 600 °C avant et après healing

Les échantillons testés dans cette nouvelle phase n'ont subi qu'un seul niveau de chauffage (400 ou 500 ou 600 °C) mais leur porosité a été testée sous confinement variable car ce chargement a pour effet de fermer les fissures (et/ou à un certain niveau d'entrainer un écrasement de pore). L'intérêt de cette mesure est qu'elle est « dynamique » car elle donne simultanément la porosité et sa variation quand les fissures se ferment. Elle permet ainsi de quantifier les vides qui sont accessibles ou qui sont devenus inaccessibles au gaz. La Figure 4. 6 ci-dessous en est une bonne illustration. La pression de confinement de référence est de 10 MPa et toutes les mesures sont des moyennes pour deux échantillons, sauf dans le cas 600 °C avec « healing » où seul un échantillon a pu être exploité. Il s'est avéré que le choix initial de 10 MPa était un peu élevé, c'est pourquoi nous indiquons dans la figure des valeurs obtenues à 5 MPa (la valeur à 600 °C est une extrapolation à partir des résultats à 500 °C et 700 °C). La valeur à 5 MPa pour les échantillons après « healing » est une estimation à partir de la porosité obtenue lors de l'étude du cas (a) qui avait montré que l'on retrouvait une porosité de

20 % environ pour les échantillons chauffés à 700 °C. Nous avons supposé ici que cette valeur était la même quel que soit le niveau de chauffage comme l'a montré l'étude initiale sur les petites rondelles.

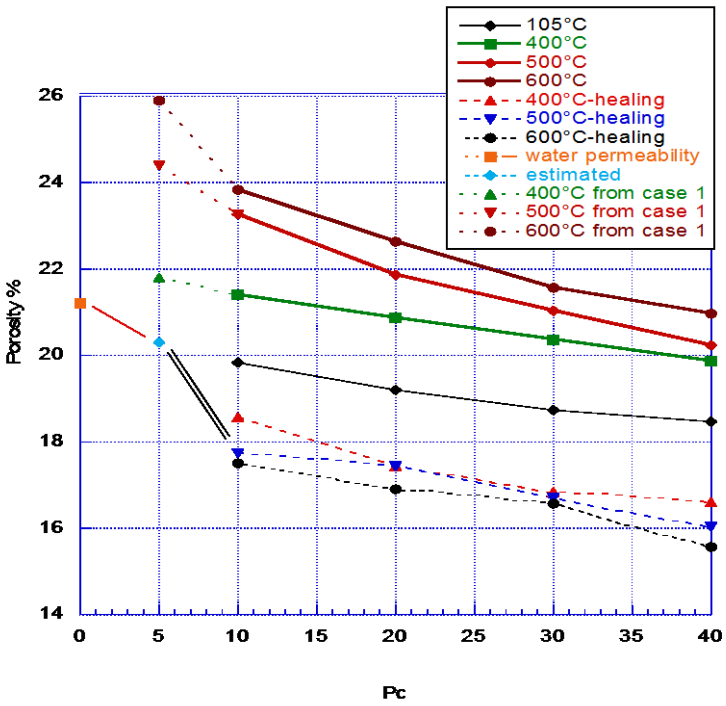


Figure 4. 6 - Variation de la porosité (au gaz) après confinement, avant et après réhydratation.

L'examen de la Figure 4. 6 est sans ambiguïté, elle montre, comme dans les cas précédents, que la réhydratation permet de retrouver une porosité au gaz beaucoup plus faible qu'après le chauffage mais que cette porosité est très sensible au confinement. On peut en effet voir qu'à 10 MPa de confinement, la porosité des matériaux après « healing » est plus faible que la porosité initiale à 105 °C. Bien que cette mesure soit à l'échelle macroscopique, elle indique clairement que la structure des hydrates néo-formés doit être très différente de celle des hydrates initiaux. Les trois niveaux après « healing » (400, 500 et 600 °C) présentent une sensibilité équivalente et très forte au confinement tel que la porosité la plus faible est obtenue pour l'échantillon chauffé à 600 °C (après « healing »). Dans le chapitre 3, sur échantillons chauffés uniquement, on avait montré que la sensibilité de la porosité au confinement venait de deux phénomènes : fermeture de fissure et écrasement de pore au-delà d'un certain niveau de chauffage. On avait également utilisé la relation poro-mécanique bien connue [108]:

$$(1-\phi)\varepsilon_v = \Delta\phi + (1-\phi_0)\varepsilon_{vs} \qquad \textbf{(4. 1)}$$

Φ_0 est la porosité initiale, ξ_v et ξ_{vs} sont respectivement la déformation volumique du matériau et du squelette solide sous confinement variable.

La relation précédente montre que la variation de porosité doit être plus faible que la déformation volumique du matériau. En mesure directe au gaz cette variation de porosité est la variation de volume intérieur accessible au gaz (traduite ici en variation de porosité). Il est donc intéressant de mesurer la variation de volume du matériau sous confinement et c'est ce qui a été fait pour le matériau chauffé à 105 °C, à 600 °C et à 600 °C après « healing ». L'échantillon a été équipé de jauges de déformation afin de suivre ξ_v au cours du confinement. Les résultats de ces mesures sont donnés Figure 4. 7. Plusieurs constatations peuvent être faites :

- à 600 °C, les deux échantillons testés sont beaucoup plus déformables qu'à 105 °C et des travaux précédents (voir chapitre3) ont montré que la déformation volumique contenait des fermetures de fissures et de l'écrasement de pore.

- à 600 °C après « healing » le matériau est redevenu beaucoup plus rigide sans atteindre toutefois le niveau de raideur du matériau initial. C'est un effet très marqué prouvant que sur cet aspect les hydrates néo-formés permettent au matériau de retrouver une partie de ses performances mécaniques. La différence de rigidité peut être attribués au fait que toute la matrice solide n'est pas touchée par la réhydratation, on peut donc avoir une superposition de parties « souples » (venant du chauffage) et de parties plus rigides (nouveaux hydrates). Ces nouveaux hydrates peuvent aussi être plus déformables que les hydrates initiaux. L'étude plus fine de leurs propriétés serait intéressante mais elle dépasse le cadre de cette étude qui reste globalement macroscopique.

La déformation volumique moyenne pour les deux échantillons chauffés à 600 °C entre 10 et 40 MPa est de 1,4 % environ et pour l'échantillon après « healing » de 0,6 %. Elle est de 0,3 % environ pour le matériau initial.

La variation de porosité (au gaz) est respectivement de 2,8 %, 2 % et 1,4 % pour 600 °C, 600 °C après « healing » et 105 °C. On a dans tous les cas un excès de perte de porosité par rapport à la déformation volumique. L'origine de ce phénomène est attribuée à la fermeture de fissures qui conduit à isoler des pores plus volumineux. Ces pores deviennent piégés dans la matrice solide et ne sont plus intégrés dans la porosité connectée. Ce phénomène est tout à fait compatible avec les images CT et les essais de perméabilité qui seront présentés plus loin. Il semblerait que les échantillons ayant subi le « healing » soient beaucoup plus sensible au

début du chargement (passage de 5 à 10 MPa de confinement), ce qui militerait pour un niveau de piégeage de pores élevé dans les nouveaux hydrates.

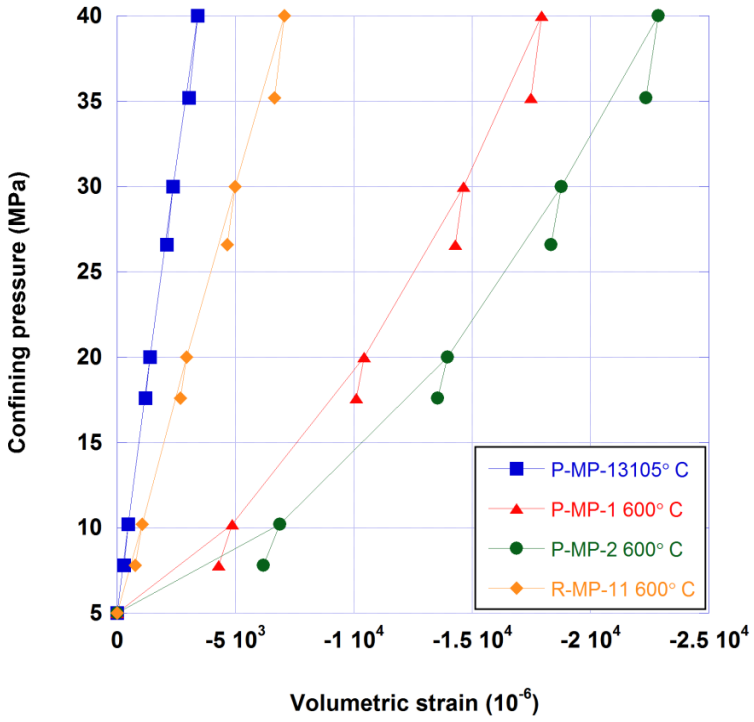
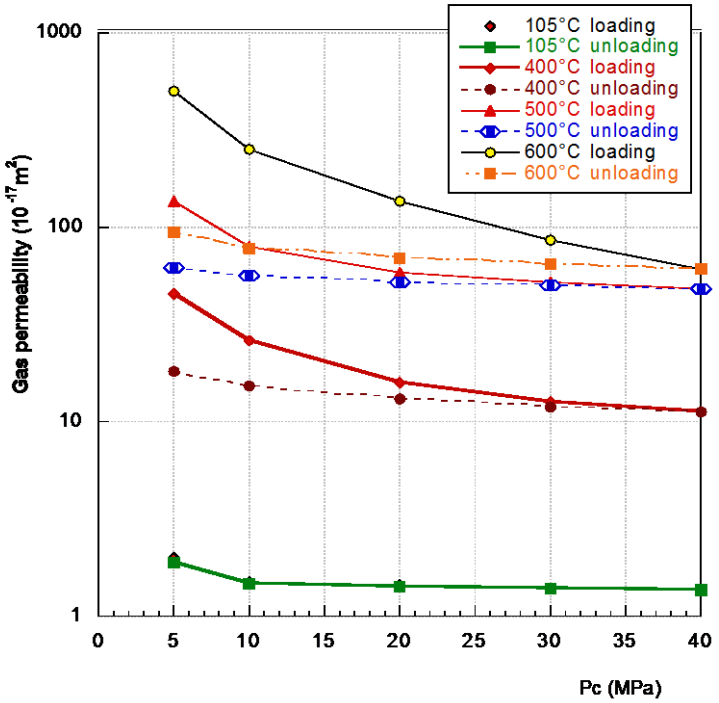


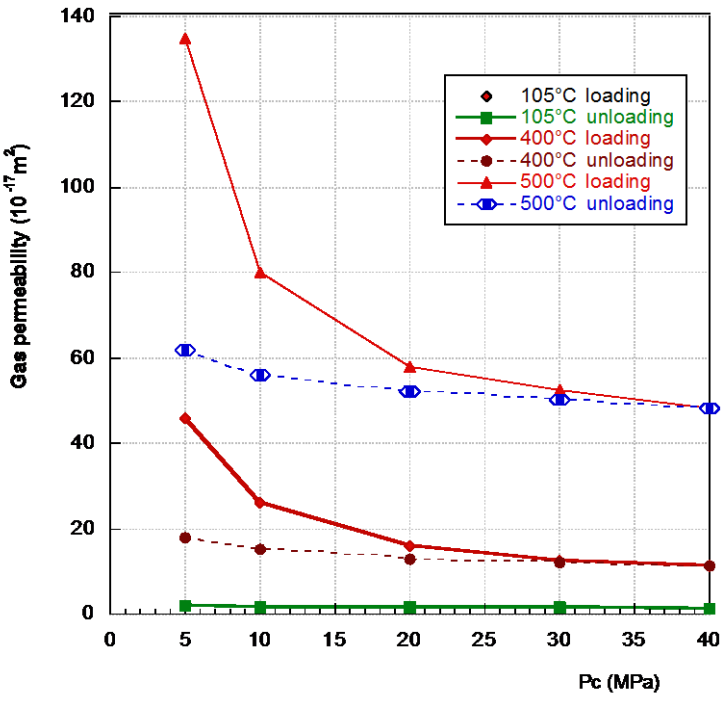
Figure 4. 7 - Compressibilité des matériaux chauffés à 600 °C avant et après réhydratation.

4.3.3.2 Effets sur la perméabilité

La Figure 4. 8 (a) et (b) montre un effet classique du chauffage sur la perméabilité au gaz du mortier. La création de fissures et la dégradation progressive des hydrates (liée à l'augmentation de la taille des pores, cf Klinkenberg ci-dessous) conduisent à une très forte augmentation de la perméabilité (presque 3 ordres de grandeur à 600 °C) et une sensibilité accrue à la pression de confinement. Plus le matériau est fissuré plus il devient sensible à celle-ci et plus le comportement devient irréversible. Hormis pour l'état initial, la phase de déchargement ne permet pas la réouverture complète des fissures. On peut aussi penser qu'à très haut niveau de chauffage, le matériau a perdu une grande part de cohésion et le confinement écrase irréversiblement les plus gros pores (phénomène d'écrasement). L'augmentation de perméabilité est à mettre en parallèle avec l'augmentation de la porosité au gaz (Figure 4. 6.).



(a)



(b)

Figure 4. 8 - Variation de perméabilité avec le confinement après traitement thermique. Dans la partie (b) on a exclut le résultat à 600 °C.

L'effet du « healing » est tout aussi « spectaculaire » sur la perméabilité que sur la porosité On a mis dans la Figure 4. 9, les perméabilités après « healing » avec comme comparaison la perméabilité à 400 °C dont l'augmentation restait pourtant modérée par rapport à celles à 500 et 600 °C. Il est intéressant de remarquer que quel que soit le niveau de chauffage, le « healing » permet de retrouver une perméabilité presque homogène pour laquelle l'ordre ou l'intensité du chauffage préalable ne joue pas un rôle clef. L'échantillon chauffé à 600 °C retrouve une perméabilité plus faible que celui chauffé à 500 °C. La sensibilité au confinement redevient faible et elle est quasiment la même pour tous les matériaux ayant subi le chauffage et le « healing ». Ce point particulier trouve une confirmation nette dans la mesure du coefficient de Klinkenberg présentée ci-dessous, voir Figure 4. 10.

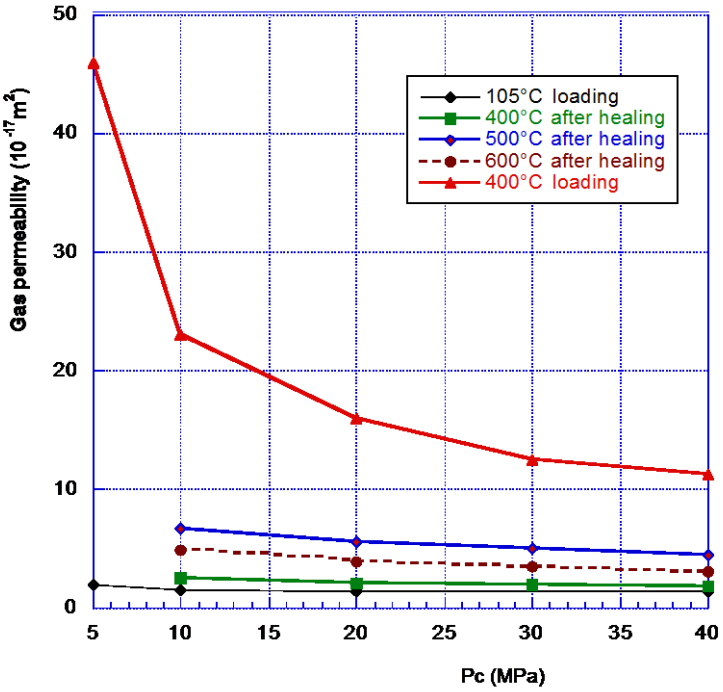


Figure 4. 9 - Perméabilité après « healing » et comparaison avec le niveau initial et le niveau chauffé à 400 °C.

4.3.3.3 Mesure du coefficient de Klinkenberg

Dans l'analyse il est utile d'observer la variation du coefficient de Klinkenberg suite au chauffage et après « healing » en tenant compte du chargement. Le coefficient de Klinkenberg est généralement supposé être inversement proportionnel à R. On peut étudier sa variation, pour les mortiers traités à 105, 400, 500 et 600 °C. Au début du chargement à 10 MPa de confinement, nous avons vu (au chapitre 3) que ce coefficient diminue nettement avec l'intensité du chauffage ce qui peut se traduire par une augmentation de la taille moyenne des

pores due à la création de « grosses » fissures et/ou à leur élargissement dû au départ d'eau des hydrates qui entraine leur rétractation. Après le déchargement (retour à 10 MPa après chargement jusqu'à 40 MPa) on a, pour l'échantillon traité à 105 °C, une quasi réversibilité de ce coefficient, comme pour la perméabilité i.e. réouverture des fissures. Ce n'est plus le cas à 400 °C et surtout à 500 °C avec une très forte hystérésis. On peut aussi mentionner que l'effet Klinkenberg, négligeable pour les échantillons à 600 °C de traitement, redevient mesurable après « healing ». L'effet du « healing » est très marqué sur le coefficient qui augmente significativement (signe que la taille moyenne des pores a été réduite). En revanche la phase de charge-décharge a un effet négligeable ce qui traduit une réversibilité de l'ouverture-fermeture des pores pour le matériau réhydraté. Il est intéressant de noter que l'échantillon chauffé à 600 °C donne un coefficient β, après « healing » plus grand qu'à 500 °C. Ceci est cohérent avec la mesure de perméabilité donnée dans la Figure 4. 10. La mesure de β ne permet pas quantitativement de donner la taille des pores mais elle confirme indéniablement que le « healing » a réduit cette taille et que le comportement du matériau sous confinement devient réversible (confirmé par la perméabilité).

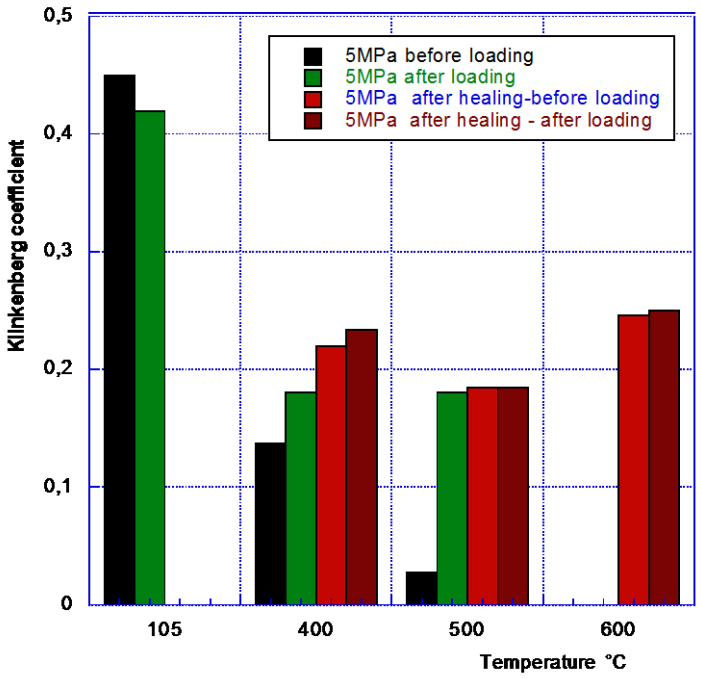
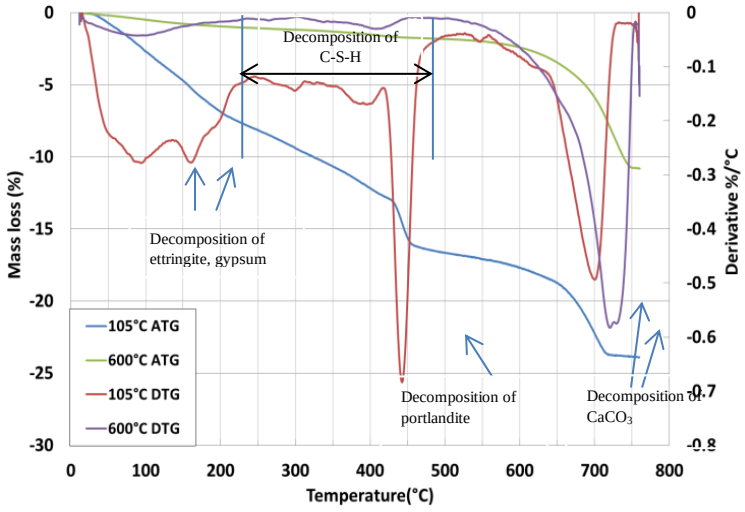


Figure 4. 10 - Coefficient Klinkenberg à 5 MPa de confinement, avant ou après confinement.

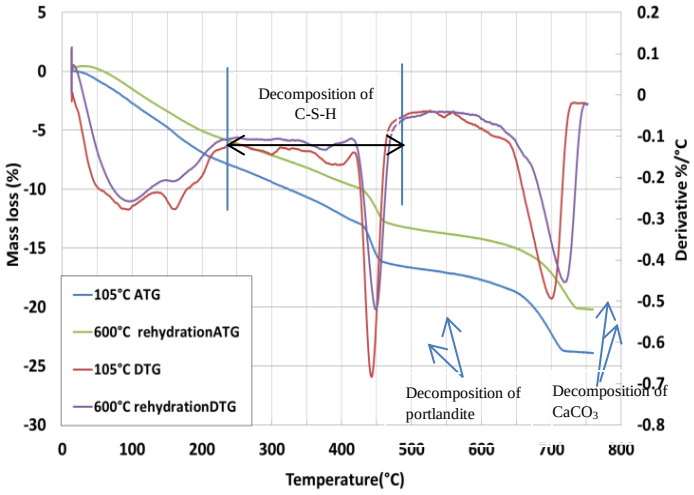
4.3.4 Analyses complémentaires : essais ATG et observations micro-CT

4.3.4.1 Essais ATG

Les résultats de l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) sont présentés dans la Figure 4. 11, de celle-ci on avait pu voir que le chauffage à 600 °C a totalement fait disparaitre la Portlandite. On voit en revanche très clairement qu'après « healing », l'essai sur le matériau traité à 600 °C indique qu'une grande partie de la Portlandite s'est reformée et qu'il y a de nouveau une perte d'eau très significative des hydrates. La décomposition de la calcite n'intervient qu'autour de 700 °C. Vue sous l'angle de cet essai ATG la décomposition de la Portlandite et des C-S-H apparait en grande partie réversible. On peut néanmoins noter que pour le matériau ayant subi le chauffage puis le « healing », la perte de masse n'est pas identique à celle du matériau témoins (105 °C) et reste globalement plus faible. On n'a donc pas retrouvé la quantité initiale d'hydrates ce que laissaient présager les essais de perméabilité et de porosité



(a)

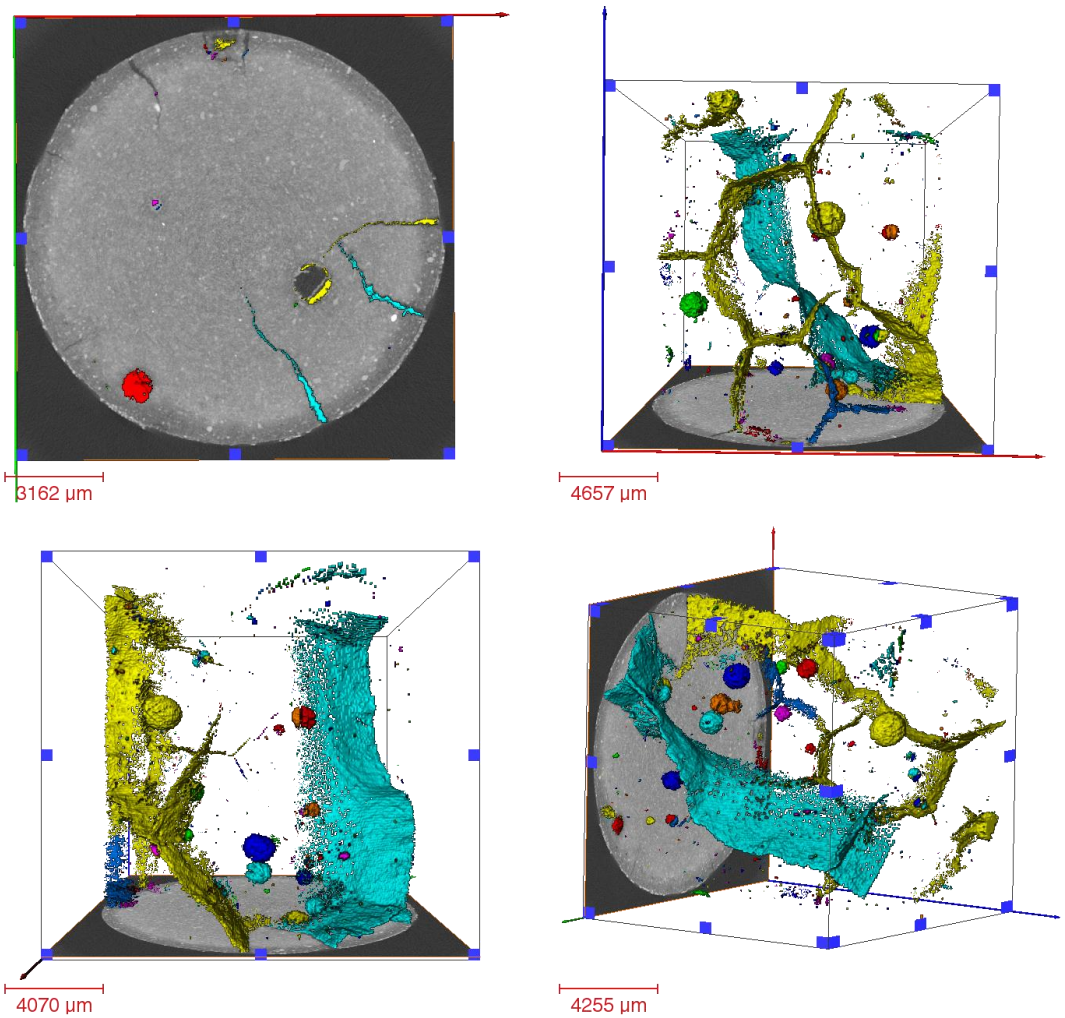


(b)

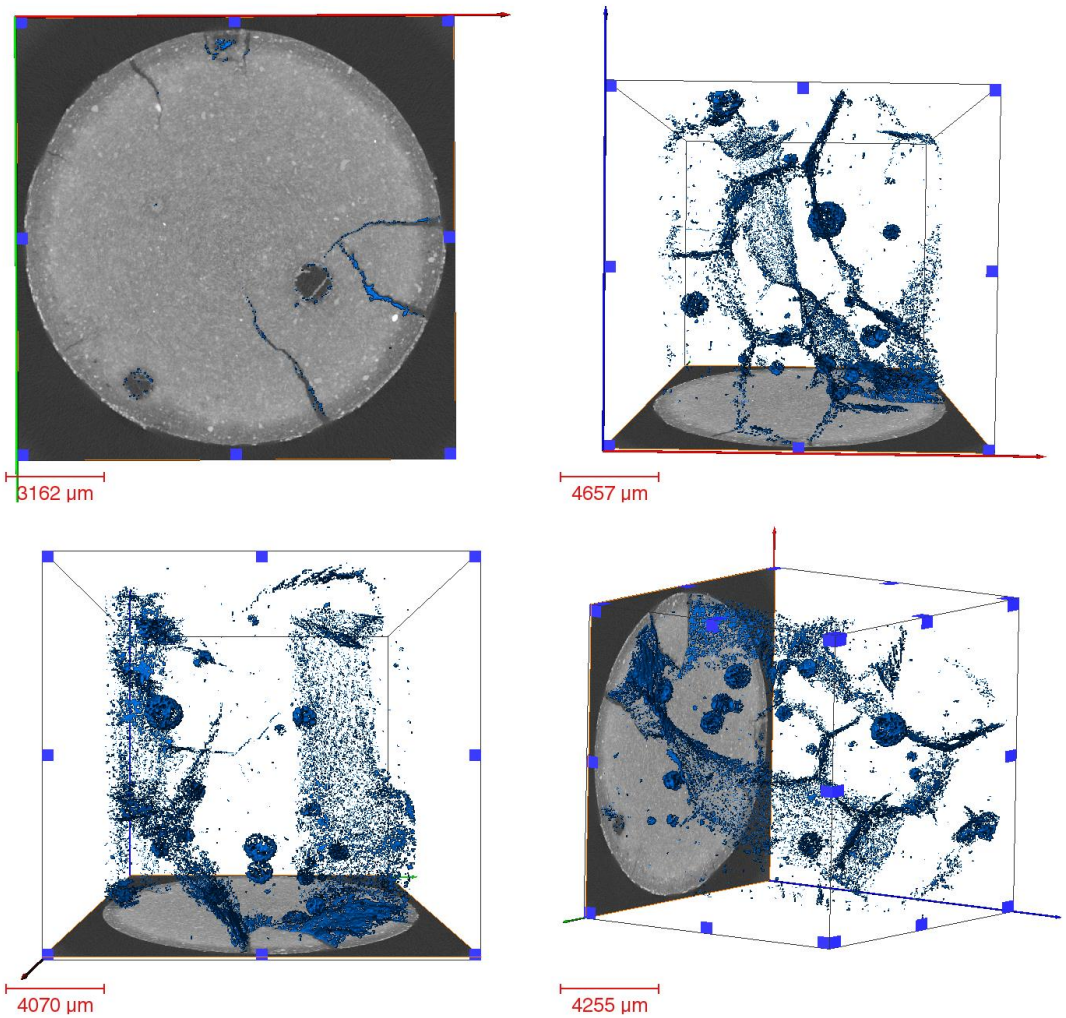
Figure 4. 11 - Comparaison des profils ATG/DTG pour (a) état initial et chauffage à 600 °C ; (b) état initial puis chauffage à 600°C après réhydratation.

4.3.4.2 Observations micro-CT

La morphologie des fissures suite à un traitement thermique à 600 °C suivi d'une réhydratation est représentée sur la Figure 4. 12, respectivement a et b. Chaque couleur correspond à une taille de pore. En soustrayant les images de la Figure 4. 12 (b). (Réhydratation) à la Figure 4. 12 (a). (Traitement thermique à 600 °C avant réhydratation), nous pouvons clairement identifier les produits de réhydratation, cf. Figure 4. 12 (b) (représente la forme des produits de réhydratation). De plus, sur la Figure 4. 12 (a), nous pouvons observer une fissure apparue suite au traitement thermique, celle-ci permet de créer l'accès à la porosité occluse ce qui est confirmé par l'augmentation de la perméabilité au gaz à 600 °C (échantillon section 3.1). Cependant, sur la Figure 4. 12 (b), les nouveaux produits de réhydratation qui sont des C-S-H et du carbonate de calcium remplissent les fissures induites par les traitements thermiques, ce qui empêche le transfert de gaz à travers le matériau. La réhydratation permet donc de réduire la perméabilité des mortiers qui ont subi un traitement thermique.



(a)



(b)

Figure 4. 12 - (a) fissuration après chauffage à 600 °C ; (b) fissuration après chauffage à 600 °C et réhydratation (La couleur bleue représente les produits réhydratés).

4.4. Conclusion

Cette deuxième campagne expérimentale était destinée à évaluer les effets bénéfiques de l'auto-guérison par réhydratation de mortiers fortement chauffés. Ces effets sont généralement évalués par le regain de propriétés mécaniques mais, ici, on a focalisé l'étude sur les propriétés de transfert : perméabilité et porosité au gaz. D'un point de vue global, cette étude, conformément à la campagne antérieure, a montré que le chauffage jusqu'à 600 ou 700 °C dégradait fortement le matériau avec des augmentations de perméabilité de près de 3 ordres de grandeur et de porosité autour de 30 à 40 %. La fragilisation du matériau, dont les hydrates ont perdu l'essentiel de leur eau liée, entraine une grande variation de la perméabilité sous confinement et une irréversibilité importante lors du déchargement. Cette irréversibilité

est attribuée à une fermeture de fissures et un écrasement des pores (collapse) qui ne retrouvent pas leur état initial après cette décharge. L'impact de l'auto-guérison est spectaculaire car les hydrates néo-formés ramènent la porosité à une valeur proche de la porosité avant chauffage, ceci étant vrai quel que soit le niveau de chauffage (jusque 700 °C). La perméabilité redevient aussi très proche de la perméabilité avant chauffage et la sensibilité au confinement est très réduite. Ce point prouve que les hydrates nouvellement (re)formés occupent une part importante des fissures et de la porosité capillaire. Ce point est qualitativement confirmé par les essais micro-CT. Le coefficient de Klinkenberg permet d'indiquer qu'après auto-guérison la taille des pores est considérablement réduite et renforce l'observation sur la faible influence du confinement sur cette taille caractéristique, ce qui est contraire à ce qu'on observe sur matériau chauffé. Les essais complémentaires d'ATG montrent que la réhydratation (re)crée une grande part de la Portlandite décomposée par le chauffage et qu'une nouvelle structure de C-S-H s'est reformée. La suite logique de ce travail sera dans la confirmation mécanique et poro-mécanique de ce phénomène ainsi que dans l'évaluation de la durabilité du matériau réhydraté. On peut néanmoins envisager, dès à présent, un nouvel outil de cure pour les containers de béton, contenant des déchets radioactifs, après un cas d'incendie accidentel en supposant qu'un arrosage continu puisse au moins leur permettre de restaurer en partie leur étanchéité

Chapitre 5 Effets du chauffage et de la réhydratation sur les propriétés poro-mécaniques

5.1 Résumé/Introduction

Cette dernière partie de notre étude expérimentale vise maintenant à évaluer les effets du chauffage et de la réhydratation qui le suit sur les propriétés poro-mécaniques. Les propriétés qui y seront mesurées et analysées portent sur le module de compressibilité drainé K_b, le module H et le coefficient de Biot associé à la compressibilité de la matrice solide. Ces 4 propriétés ont été présentées dans le chapitre 2. On peut néanmoins rappeler et justifier leur intérêt par rapport à une simple mesure de module élastique. Les essais associés à ces mesures sont des essais hydrostatiques qui ont l'intérêt de pouvoir être couplés à des chargements en pression de pore. On s'offre ainsi la possibilité de mobiliser le squelette solide et, via la porosité connectée, de comprimer la matrice du matériau. Le coefficient de Biot permet ensuite de montrer son l'évolution et de mettre en évidence, non seulement la fissuration, mais aussi une perte de cohésion qui transforme peu à peu le matériau cohérent en un matériau fractionné. Pour résumer, si pour un même matériau le coefficient de Biot augmente, cela veut dire qu'il se rapproche d'un « sol » (théorie de Terzaghi), en revanche si le Biot diminue cela traduit que le matériau retrouve de la cohésion. On a donc ici poursuivi l'étude sur le mortier normalisé en ajoutant quelques essais sur un béton initialement de très bonnes qualité.

5.2 Méthodologies expérimentales

Deux types de matériaux cimentaires sont donc utilisés : (1) le mortier normalisé déjà décrit et (2) un béton CEM I avec rapport E/C = 0,48. Ce béton est un des candidats, choisi par l'Andra, pour une utilisation dans le stockage profond des déchets radioactifs. Les informations détaillées sont données dans le Tableau 5. 1. Les mortiers et le béton CEM I ont été conservés dans une eau saturée en chaux pendant 6 mois et 2 ans, respectivement.

L'effet du traitement thermique jusqu'à 600 °C est évalué par comparaison avec l'état de référence. Pour obtenir cet état, les échantillons sont séchés en l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. Après le séchage, les échantillons ont été chauffés soit à 200, 400, 500 ou 600 °C, suivant le mode donné par la Figure 2. 4 (b) dans la section 2.3. On a choisi à chaque fois 4 échantillons pour une température donnée : deux échantillons servent à la mesure des propriétés poro-mécaniques à la suite du chauffage, les deux autres, après saturation à l'eau déminéralisée, permettent d'évaluer la modification de ces propriétés après « self-healing ».

Le processus de réhydratation est explicité dans la section 2.3. Les informations concernant le choix et la référence des échantillons sont présentées dans le Tableau 5. 1.

Tableau 5. 1 - Echantillons soumis à essai couplé poro-mécanique et porosité au gaz.

Echantillon	Température	Série
P-MP-13	105	Non réhydratation (Seulement après le chauffage)
P-MP-14		
P-MP-4	200	
P-MP-5		
P-MP-16	400	
P-MP-17		
P-MP-18	500	
P-MP-19		
P-MP-1	600	
P-MP-2		

Echantillon	Température	Série
R-MP-2	200	Après réhydratation
R-MP-3		
R-MP-6	400	
R-MP-7		
R-MP-9	500	
R-MP-10		
R-MP-21	600	
R-MP-11		

Avant de présenter les résultats, il est important de bien clarifier la méthode de mesure des propriétés poro-mécaniques (ou poro-élastiques ici). Le chauffage du matériau le dégrade fortement et son comportement devient non linéaire et irréversible (écrasement des fissures et des pores). Pour mesurer une propriété élastique on a choisi de procéder par petits déchargements en pression de confinement à partir d'un confinement donné. On bénéficie alors du «retour élastique » qui permet de mesurer les modules K_b ou H et de les intégrer dans un calcul poro-élastique pour obtenir K_s et b. Pour évaluer la dégradation due au chauffage pour un matériau donné on mesurera d'abord les propriétés à 10 MPa de confinement qui devient l'état de référence. On aurait pu choisir le module tangent à l'origine mais ce n'est pas à proprement

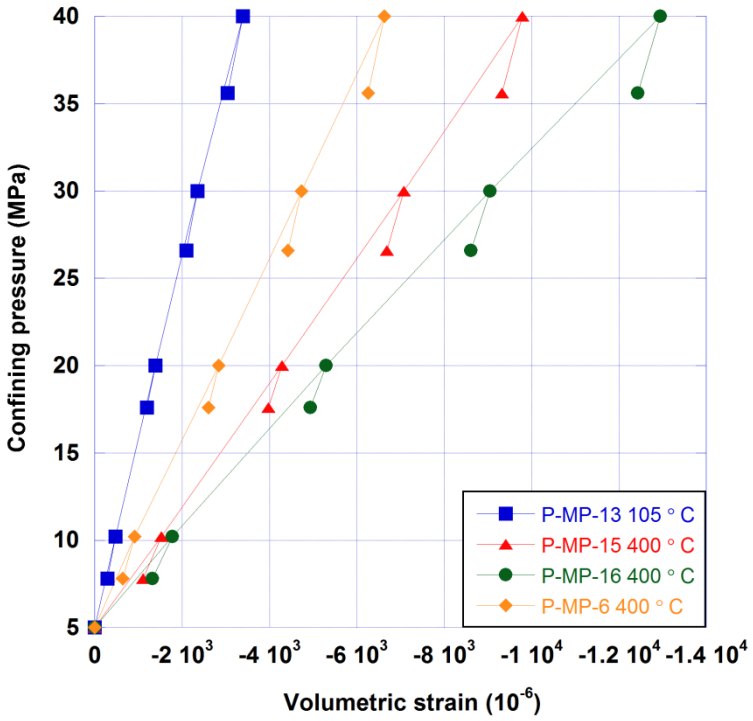
parler un module élastique et il ne pourrait pas être utilisé pour calculer K_s et b. Pour mesurer la variation d'une propriété avec le confinement on procèdera également par une petite décharge à partir du confinement choisi. Tous les résultats présentés dans la suite suivent la même logique de mesure.

5.3 Résultats et discussion pour le mortier

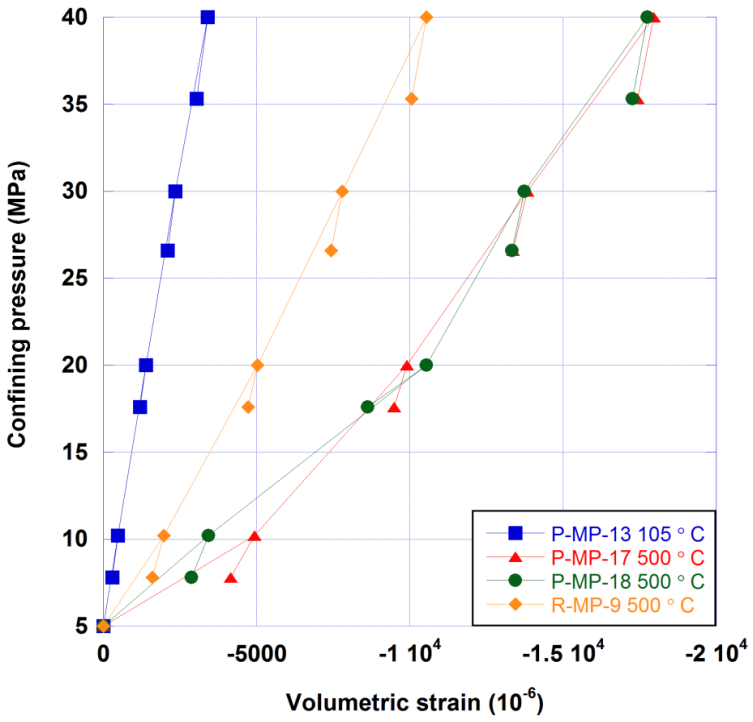
5.3.1 Compressibilité du squelette avant et après réhydratation

La dégradation par chauffage intense va rendre le matériau plus déformable à cause de la fissuration et de la fragilisation des liaisons entre les hydrates par la perte d'eau liée. On l'a vu dans la partie 1 sur le module d'Young, mais l'essai de compressibilité donne ici une observation plus globale. On résume tous les résultats dans la figure 5. 1. Dans chacune des représentations on met le comportement du matériau de référence et sur toutes les courbes figurent les petits paliers de décharge. Les Tableau 5. 1 (a), (b) et (c) permettent de visualiser l'évolution du comportement avec le chauffage. Comme on le prévoyait et malgré une légère fissuration (anticipée par les mesures de perméabilité au gaz et de porosité), le matériau «intact» se comporte linéairement et quasi réversiblement, on peut le qualifier d'élastique linéaire. Avec le chauffage le matériau devient de plus en plus déformable. La courbe de chargement du matériau chauffé à 400 °C reste quasi linéaire mais les phases de déchargement montrent bien l'irréversibilité. Sauf pour le matériau chauffé à 500 °C on a une certaine dispersion des courbes de chargement mais cela ne modifie en rien la tendance générale. Comme nous l'avions mentionné dans le chapitre 3 (pour le matériau chauffé à 600 °C) la déformabilité accrue est due à la fermeture de fissures de plus en plus larges et certainement à un début d'écrasement des pores facilité par l'affaiblissement de « ponts rigides » à cause de la dégradation de la Portlandite. On peut comparer ces déformabilités dans la Tableau 5. 1(d) lors du chargement. On peut clairement voir que pour les échantillons chauffés à 500 °C et 600 °C on retrouve une linéarité et une rigidification accrue au-delà de 20 MPa de confinement. Il est difficile à ce stade d'expliciter l'origine exacte de ces phénomènes. Au-delà de 500 °C une large part (sinon la totalité) de la Portlandite est décomposée. A cela s'ajoute la création de fissures et l'élargissement des pores observé dans le chapitre 4. Tout ceci a pour effet d'accroitre la déformabilité à faible charge. L'effet de la réhydratation est très net sur le regain de rigidité globale des matériaux. Pour les trois échantillons chauffés la déformation volumique avant et après réhydratation est divisée par plus d'un facteur 2. Ce qui était observé sur les propriétés de transfert se retrouve sur les propriétés poro-mécaniques. Le matériau chauffé à 600 °C devient même plus rigide que celui chauffé à 500 °C. Ce point particulier devrait être confirmé sur plus d'échantillons car il peut

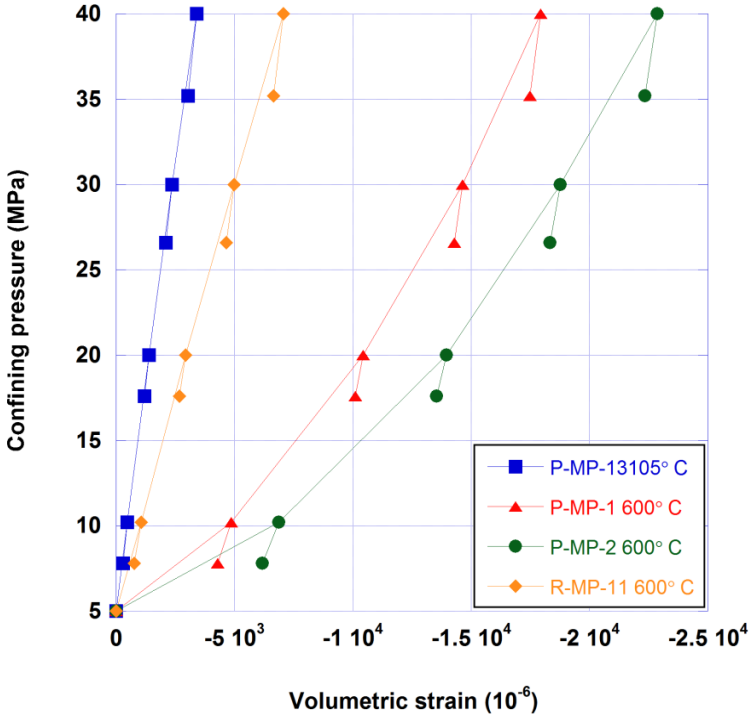
s'agir d'un cas particulier. Il faut simplement retenir de cette phase que les hydrates néo formés permettent au matériau de retrouver une part importante de ses propriétés initiales.



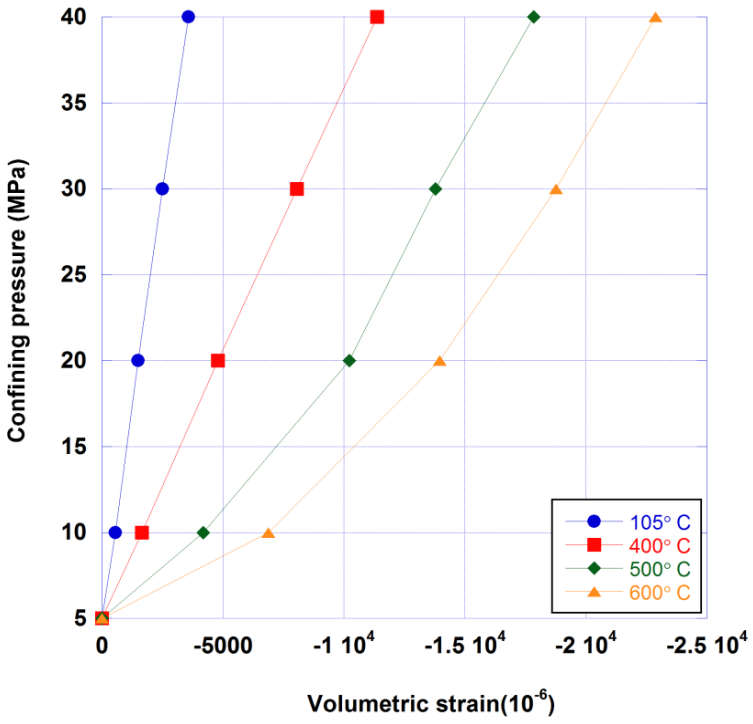
(a)



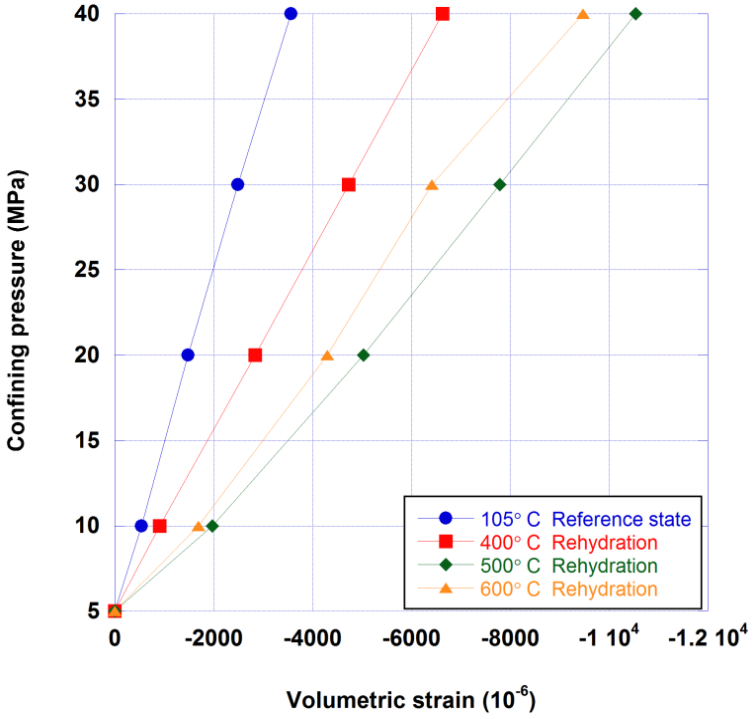
(b)


Confining pressure (MPa)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-5 10^3
-1 10^4
-1.5 10^4
-2 10^4
-2.5 10^4
Volumetric strain (10^-6)
P-MP-13105° C
P-MP-1 600° C
P-MP-2 600° C
R-MP-11 600° C

(c)


Confining pressure (MPa)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-5000
-1 10^4
-1.5 10^4
-2 10^4
-2.5 10^4
Volumetric strain(10^-6)
105° C
400° C
500° C
600° C

(d)



(e)

Figure 5. 1 - Relation entre déformation volumique et pression de confinement dans l'état drainé : (a - c) comparaisons chauffage de 400 à 600 °C suivi de réhydratation avec l'état de référence, respectivement (d) dans le cas du béton CEM I après chauffage à 500 °C.

5.3.2 Influence du chauffage sur K_b, H et b

La Figure 5. 2 donne la variation de K_b en fonction du niveau de traitement thermique. Cette variation confirme le comportement global observé précédemment avec une diminution continue de l'incompressibilité quand la température augmente. Entre 105 et 600 °C, K_b est divisé par plus de 3. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats de la recherche bibliographique (Figure 1. 6 (c)) qui montrait un module d'Young lui aussi divisé par 3 environ. En revanche le chauffage « modéré », à 200 °C, donne une légère augmentation de rigidité, ce point particulier pourrait être lié à la réhydratation de certains hydrates par la migration d'eau évoquée dans la bibliographie. Nous n'avons cependant pas examiné plus en détail ce phénomène car il ne fait pas partie des objectifs initiaux du travail, il serait cependant intéressant à creuser.

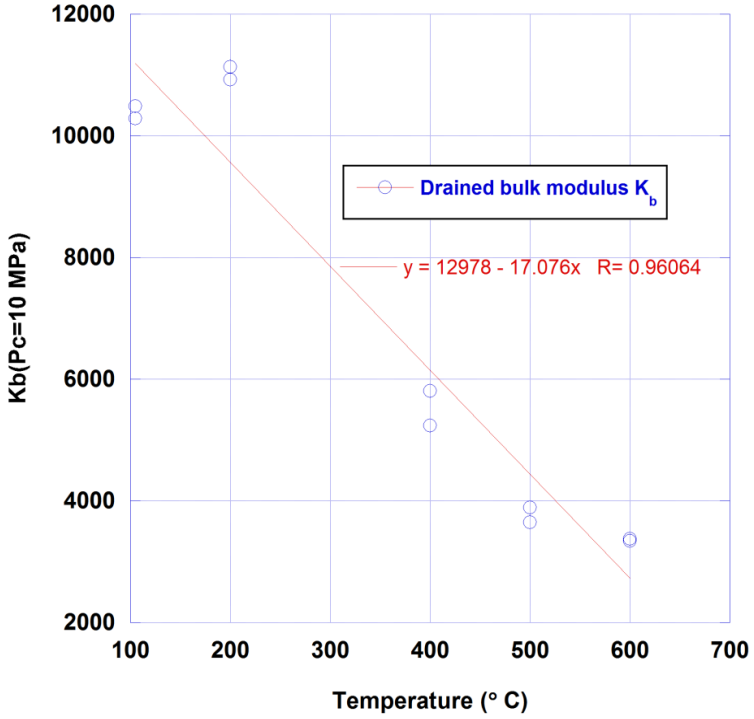


Figure 5. 2 - Module de compressibilité drainée K_b diminuant avec l'augmentation de la température (jusqu'à 600 °C).

Les mesures du module H ont été effectuées après chaque phase de déchargement, phase durant laquelle on peut calculer le module élastique K_b à différentes valeurs de confinement. Nous ne présentons ici que les résultats à 10 MPa de confinement car l'effet de celui-ci sera commenté un peu plus loin. Rappelons que H relie la déformabilité du milieu à l'injection d'un gaz (ou un autre fluide) sous pression dans la porosité connectée. Plus H est faible, plus grande est l'expansion due à cette pression. Pour ces mesures on a aussi fait quelques tests à 200 °C. Très logiquement le module H suit la même tendance que K_b (Figure 5. 3) car il est logique que la perte de rigidité globale du squelette se retrouve dans une expansion accrue par injection de fluide sous pression. Si on applique la relation vue auparavant, le coefficient de Biot ($b = K_b / H$) augmente continument avec le chauffage, cela veut dire que, proportionnellement, le module H décroit plus fortement que K_b. Ceci traduit sans ambiguïté que le matériau perd de plus en plus sa cohésion et se rapproche d'un matériau fractionné, dont « le Biot » vaudrait 1. C'est cohérent avec un matériau qui devient de plus en plus ductile avec le chauffage et dont certains ponts solides ont été rompus par fissuration ou par décomposition (de la Portlandite par exemple). C'est aussi ce phénomène qui nous fait suspecter un (début) d'écrasement de pores sous confinement. On peut alors remarquer (Figure 5. 4 (a)) que le coefficient de Biot atteint presque 0,85 après chauffage à 600 °C alors que sa valeur initiale était plutôt autour de 0,5 - 0,55. On peut de nouveau observer le cas particulier du matériau chauffé à 200 °C. La compressibilité de son squelette est plus petite

que pour le matériau intact mais l'expansion due à la pression interne augmente. Ceci donne un coefficient de Biot qui augmente assez fortement par rapport à l'état intact. Si on emploie l'autre relation vue plus haut : $b = 1 - K_b / K_s$ cela traduit une forte augmentation de la rigidité K_s (plus forte proportionnellement que pour K_b). C'est donc la rigidité de la pâte qui a augmenté car la silice des grains de sable du mortier ne subit pas de changement à ce niveau de chauffage. Si ce phénomène était confirmé par plus de résultats, cela pourrait confirmer la formation de nouveaux hydrates et/ou la rigidification des C-S-H par perte d'eau entrainant un resserrement de ceux-ci, un peu comme avec une précontrainte. Globalement on peut observer que c'est pour 200 °C qu'on obtient le K_s le plus élevé (Figure 5. 4(b)). Pour toutes les autres températures K_s varie peu, c'est le signe qu'on a un effet compétitif entre le gain de rigidité dû au départ d'eau (resserrement des feuillets) et perte de rigidité due à la décomposition, fissuration et création de « trous ». Notons cependant qu'à 10 MPa de confinement beaucoup de fissures sont déjà refermées.

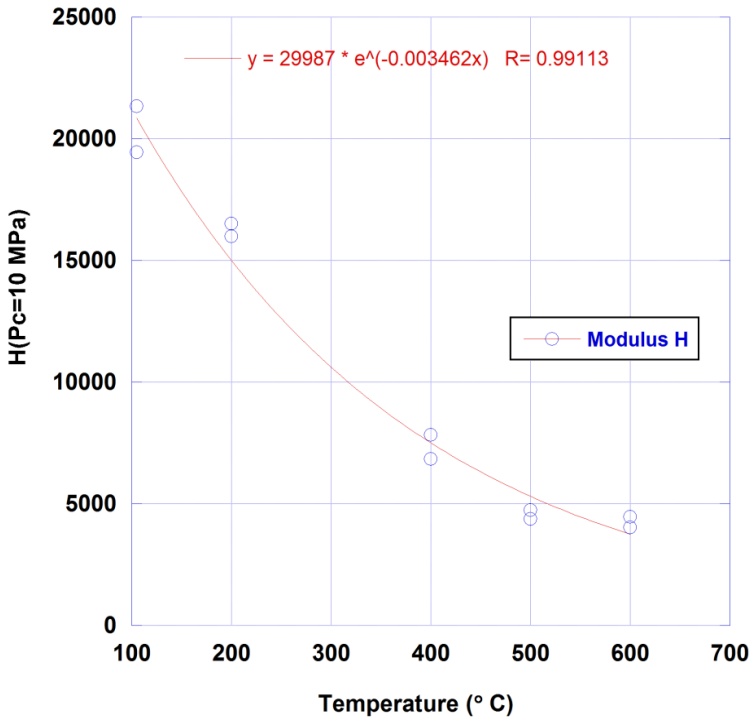
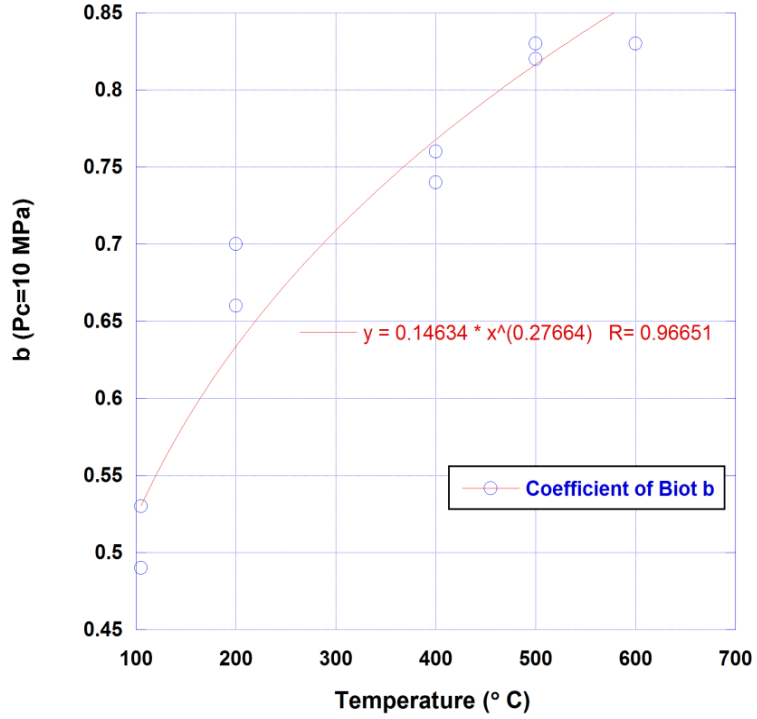
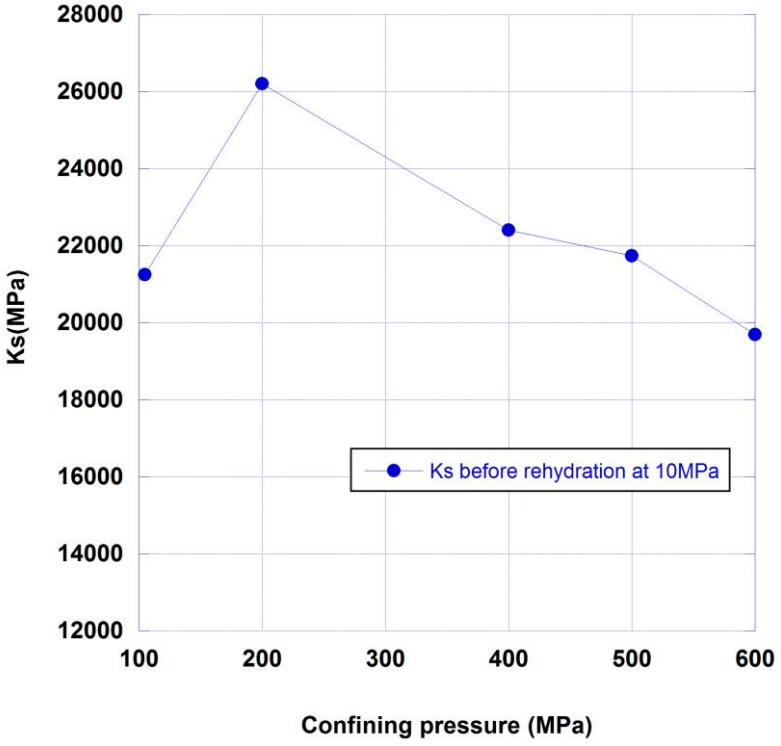


Figure 5. 3 - Module *H* des mortiers traités à partir de 105 jusqu'à 600 °C : diminution de *H* avec l'augmentation de la température du traitement thermique.



(a)



(b)

Figure 5. 4 - Evolution du coefficient de Biot *b* en fonction de l'augmentation de la température jusqu'à 600 °C (P_c = 10 MPa).

5.3.3 Influence de la pression de confinement

L'influence de la pression de confinement est multiple. Pour le squelette elle va refermer les fissures et (éventuellement) induire un écrasement des pores donc normalement rigidifier le matériau. C'est le même effet qui se produit sur la matrice (donc rigidification) mais la fermeture de fissures peut conduire à l'isolement de nouveaux pores dans la matrice (donc assouplissement). On a vu pour la porosité (chapitre 2) que ce phénomène est bien présent, à tous les niveaux de température, et il va se produire un effet compétitif qui sera très visible sur la compressibilité de la matrice comme on le verra plus loin. C'est un mécanisme structurel qui se produit à petite échelle, qui est induit par la pression de confinement et qui est visible à l'échelle macroscopique. On a choisi de représenter les variations des propriétés en les normalisant par rapport à leur valeur initiale à 10 MPa de confinement. Elles sont données dans la figure 5. 5. Dans la Figure 5. 5 (a) on trouvera la variation de K_b et, comme on le pressentait, ce module augmente avec le confinement. Avec clairement 3 cas possibles :

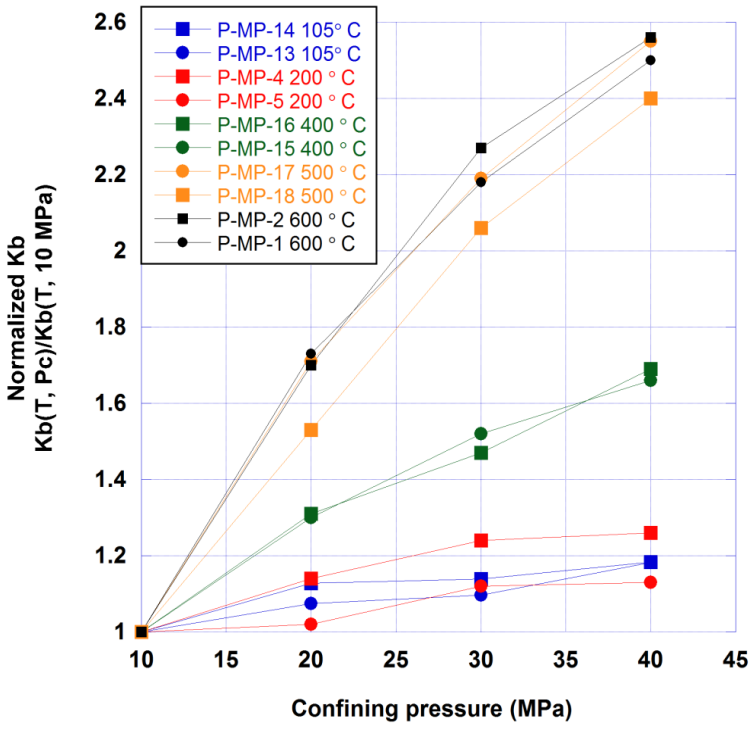
- Le matériau intact ou chauffé à 200 °C, le module augmente très légèrement comme pour tout matériau poreux naturel ou artificiel.
- Le matériau chauffé à 400 °C représente un cas intermédiaire.
- Le matériau chauffé à 500 ou 600 °C. K_b augmente fortement mais il n'y a pas de différence très nette entre les deux températures : nous pensons que la grande différence entre 400 par rapport à 500 ou 600 °C vient surtout de la disparition de la Portlandite qui selon toute vraisemblance doit marquer un cap pour la rigidité du squelette.

La variation du module H est présentée dans la Figure 5. 5 (b) et elle suit exactement la même tendance que pour le module K_b. La variation du module de la matrice illustre complètement l'effet compétitif évoqué un peu plus haut. On peut en effet voir, dans la Figure 5. 5 (c), que même pour le matériau intact ou chauffé à 200 °C trois comportements coexistent :

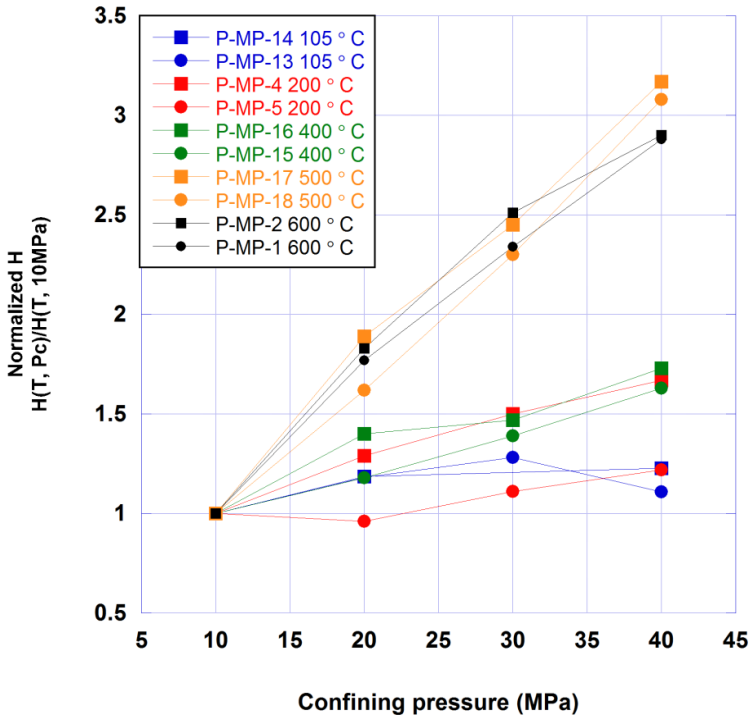
- K_s augmente, c'est le cas intuitif car on suppose que le confinement du squelette qui revient à confiner la matrice entraine une augmentation de rigidité
- K_s diminue, ce cas est contre-intuitif et ne peut s'expliquer que par le piégeage de porosité. C'en est aussi une confirmation car ce phénomène a été présenté dans les parties 3 et 4 du manuscrit.
- K_s augmente (cas logique) puis diminue, cela veut dire qu'à un certain niveau de fermeture de fissures le piégeage des pores devient prépondérant.

Pour les éprouvettes plus fortement chauffées on a systématiquement une matrice qui se rigidifie jusqu'à 30 MPa et qui s'assouplit ensuite sans qu'une hiérarchie particulière puisse être dégagée pour l'amplification relative de cette rigidité. Ces phénomènes mécaniques justifient totalement les observations que l'on avait pu faire sur la porosité piégée dans la matrice dans les chapitres précédents.

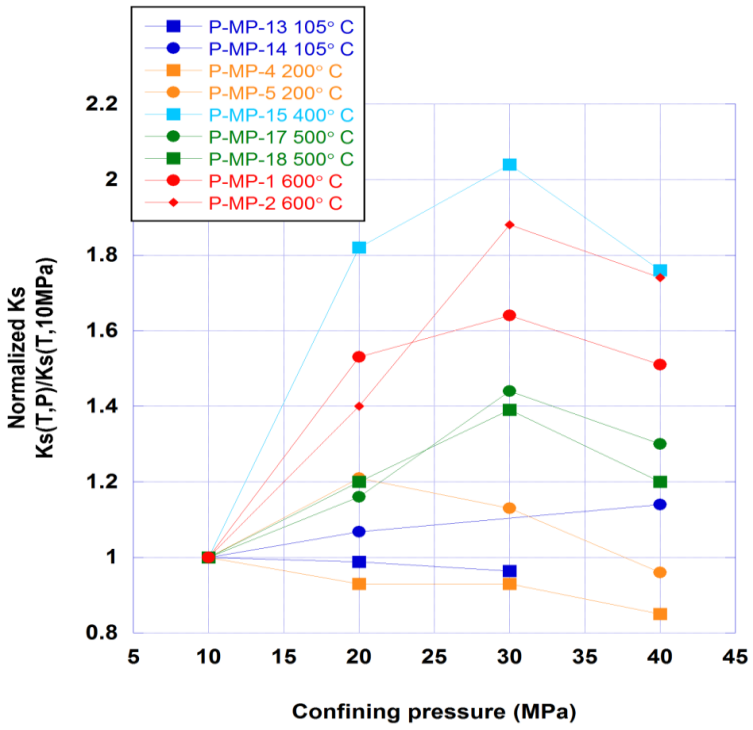
La variation du coefficient de Biot est présentée dans la Figure 5. 5 (d). On peut voir que, pour 105, 200 et 400 °C, elle est négligeable ce qui signifierait que ces matériaux n'ont pas été assez dégradés au sens d'une décohésion pour que le confinement redonne un contraste de rigidité suffisant. En revanche on observe une très significative diminution du coefficient de Biot pour les matériaux traités à 500 et 600 °C qui doit être surtout liée au gain de rigidité (K_b) du squelette.



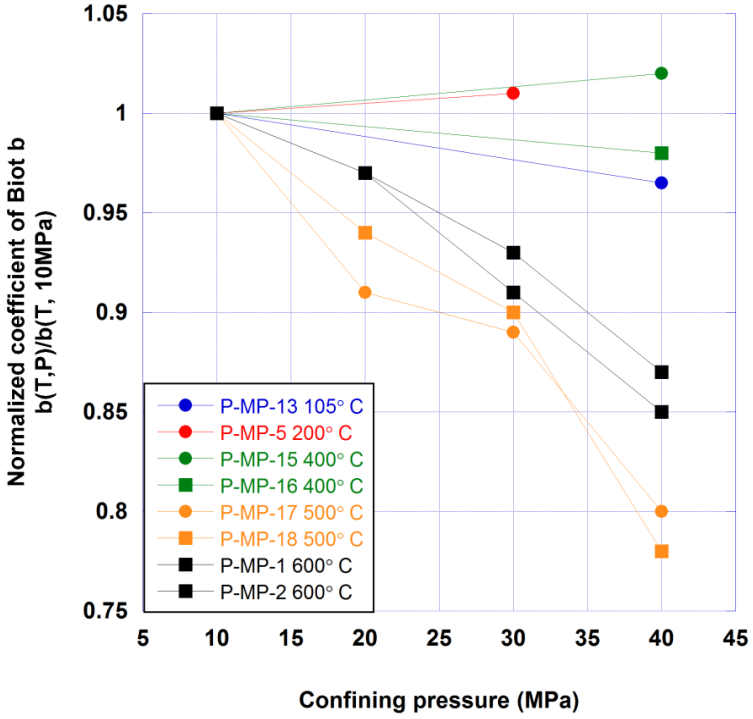
(a)


P-MP-14 105 ° C
P-MP-13 105 ° C
P-MP-4 200 ° C
P-MP-5 200 ° C
P-MP-16 400 ° C
P-MP-15 400 ° C
P-MP-17 500 ° C
P-MP-18 500 ° C
P-MP-2 600 ° C
P-MP-1 600 ° C
Normalized H
H(T, Pc)/H(T, 10MPa)
Confining pressure (MPa)

(b)


P-MP-13 105° C
P-MP-14 105° C
P-MP-4 200° C
P-MP-5 200° C
P-MP-15 400° C
P-MP-17 500° C
P-MP-18 500° C
P-MP-1 600° C
P-MP-2 600° C
Normalized Ks
Ks(T,P)/Ks(T,10MPa)
Confining pressure (MPa)

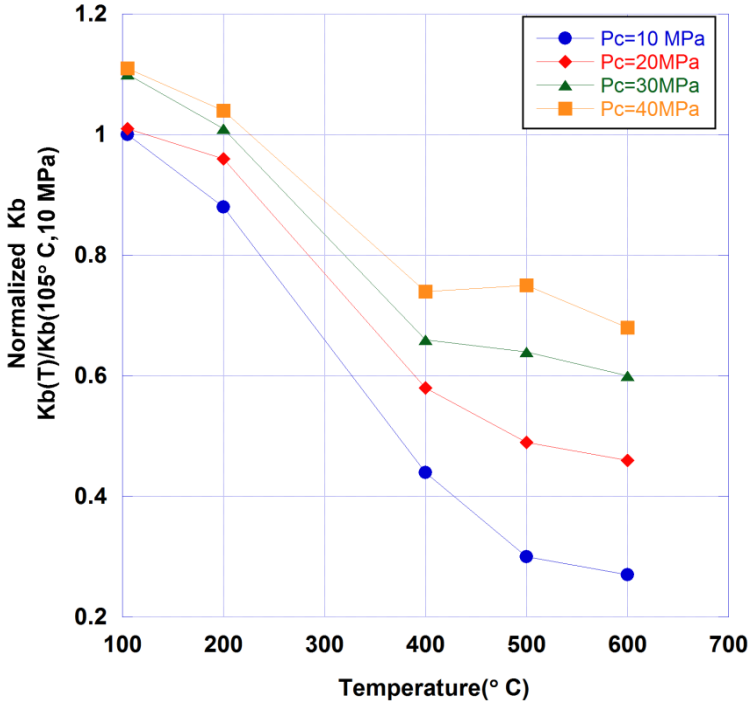
(c)



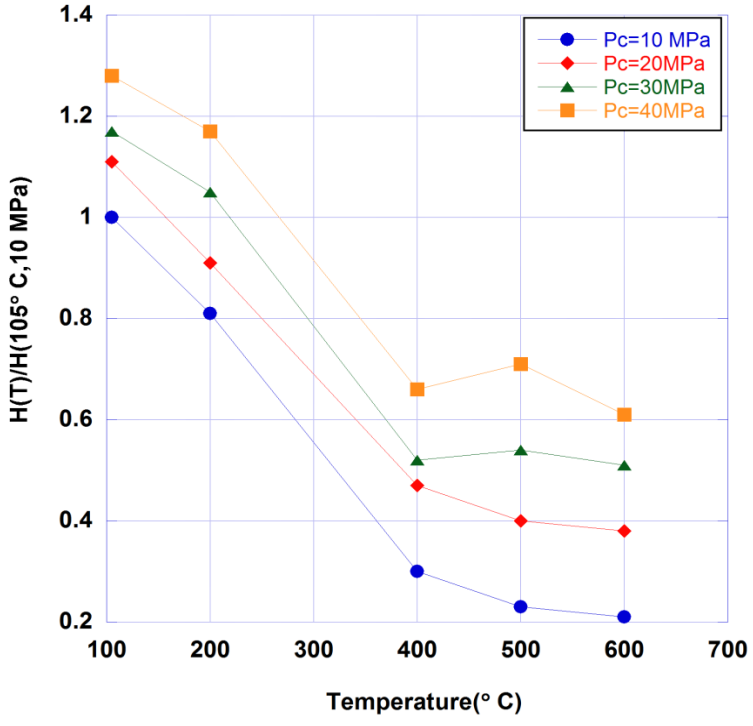
(d)

Figure 5. 5 - Effet de la pression de confinement sur les propriétés poro-mécaniques pour les mortiers après chauffage à différents températures (a) : module d'incompressibilité drainé K_b, (b) : module H, (c) : module d'incompressibilité de la matrice K_s, (d) : coefficient de Biot b.

On peut donner une autre représentation intéressante des phénomènes avec la Figure 5. 6. Elle représente respectivement le rapport $K_b(T, P_c) / K_b(105\ ℃, 10\ MPa)$ – Figure 5. 6 (a) et $H(T, P_c) / H$ (105 ℃, 10 MPa). Sans fournir de nouvelles informations, elle permet de comparer à la fois, pour chaque propriété, l'effet de la température et du confinement pour une moyenne des deux échantillons (testés après un traitement thermique donné).



(a)



(b)

Figure 5. 6 - Comparaisons entre le module K_b et H normalisé avec l'augmentation de la température de 105 °C jusqu'à 600 °C, sous différentes niveaux de pression de confinement.

5.3.4 Influence de la réhydratation

Nous avons vu dans le chapitre 4 que la réhydratation des matériaux chauffés permettait de retrouver une perméabilité un peu plus grande que celle de l'état initial et une porosité comparable également à la porosité initiale tout en étant plus sensible au confinement. Il s'agit maintenant d'évaluer l'effet du « healing » sur les propriétés poro-mécaniques. On a déjà vu dans la Figure 5. 1 que la déformabilité des matériaux réhydratés était bien moindre qu'après le chauffage seul, nous allons un peu plus quantifier ici ce regain de rigidité avec dans un premier temps la variation des propriétés à 10 MPa de confinement qui est notre valeur de référence. La figure 5. 7 permet d'observer un net regain de rigidité globale du squelette par la valeur de son K_b. Les valeurs présentées sont une moyenne pour deux échantillons à chaque fois. Pour les matériaux chauffés à 400 et 600 °C le module drainé est multiplié par presque 2 après le « healing ». C'est un gain assez spectaculaire. Pour les échantillons chauffés à 500 °C, ce gain est un peu moindre. Il confirme en fait ce qui avait été remarqué pour la perméabilité et la porosité qui devenaient, pour l'échantillon chauffé à 600 °C, inférieures à celles obtenues pour le matériau chauffé à 500 °C. Cette « persévérance » nous suggère que ce n'était peut-être pas un artefact mais un réel phénomène physique. Il n'est pas dans l'objet de cette thèse de le fouiller plus avant mais on peut émettre l'hypothèse que le matériau, initialement plus dégradé par le chauffage à 600 °C deviendrait plus sensible à la réhydratation que celui chauffé à 500 °C en laissant plus d'espace aux néo-hydrates pour se reformer ou en offrant plus de cibles potentielles de composés redevenus anhydres aux molécules d'eau. Ce point est ouvert. Le gain de rigidité se retrouve assez naturellement sur l'augmentation du module H présentée en Figure 5. 8. Les hydrates néo-formés font que l'expansion du matériau est moindre sous la pression interne du gaz. Ceci rejaillit sur le coefficient de Biot dont on peut voir la diminution (faible à 400 °C) et très significative à 500 et 600 °C. D'un point de vue physique le matériau a regagné en cohésion mais, sur ce plan, il reste assez éloigné du matériau initial (Figure 5. 9). Le coefficient de Biot a été calculé ici par la relation $b = K_b / H$. Si on retranscrit les résultats en termes de rigidité matricielle il est clair que la matrice a gagné en rigidité et soit devenue moins déformable que celle du matériau dans son état initial (Figure 5. 10). Les écarts sont cependant importants mais il peut s'agir d'un artefact lié au fait que Biot est assez élevé. Ceci veut dire que K_s est comparativement élevé devant K_b et, donc, qu'une très petite variation des déformations de la matrice entraine une grande variation du K_s mesuré. C'est pour cela que nous pensons ne retenir des résultats donnés par la (Figure 5. 10) qu'une augmentation de K_s sans s'attacher outre mesure à commenter son amplitude. Les sources d'augmentation de ce module (à l'exception du chauffage déjà mentionné) sont un comblement d'une fissuration non accessible à 10 MPa de confinement mais que l'eau peut pénétrer à pression atmosphérique (entre grains et matrice ou intra-matricielle) et/ou un comblement de pores occlus à

10 MPa mais ouverts à pression atmosphérique. C'est là aussi une forme de spéculation car il est difficile dans cette campagne expérimentale de prouver cette affirmation.

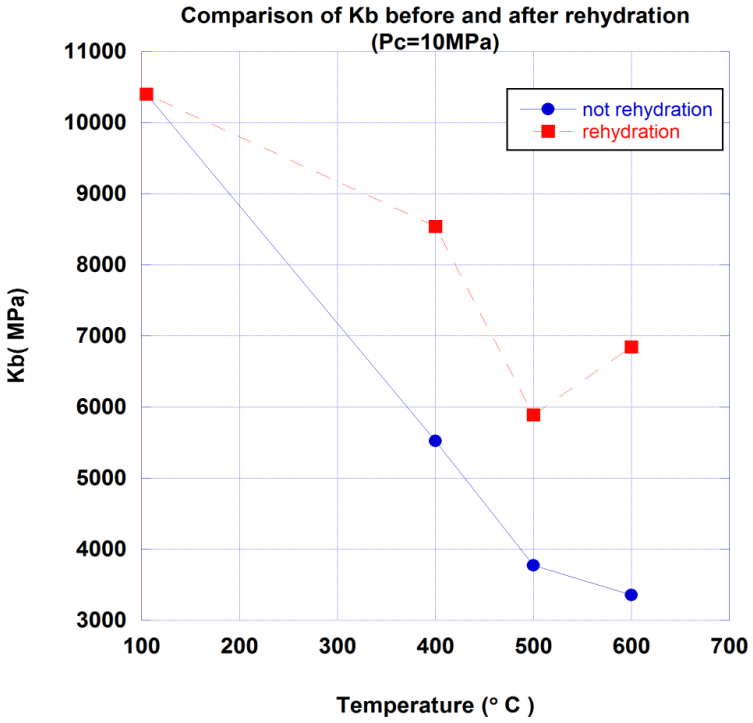


Figure 5. 7 - Récupération de K_b après réhydratation.

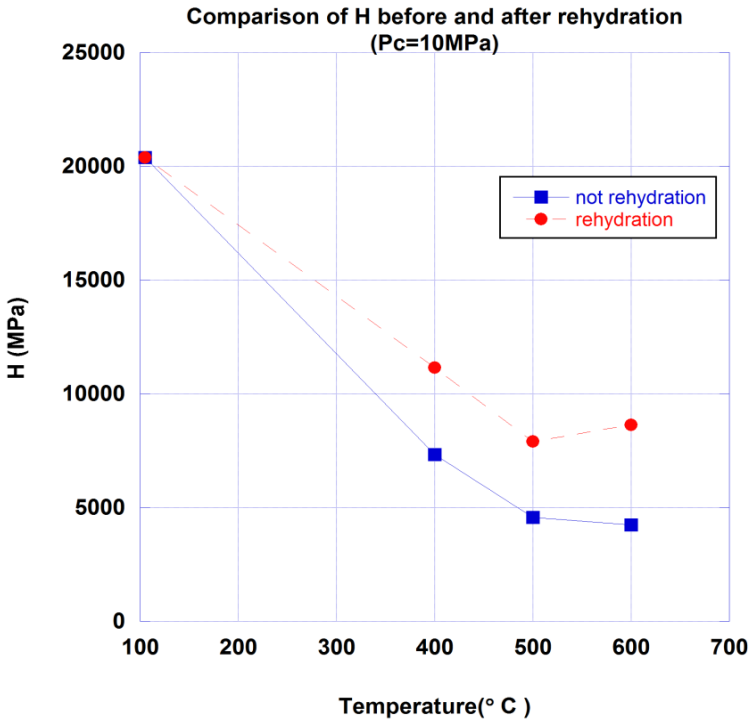


Figure 5. 8 - Variation du module *H* après réhydratation.

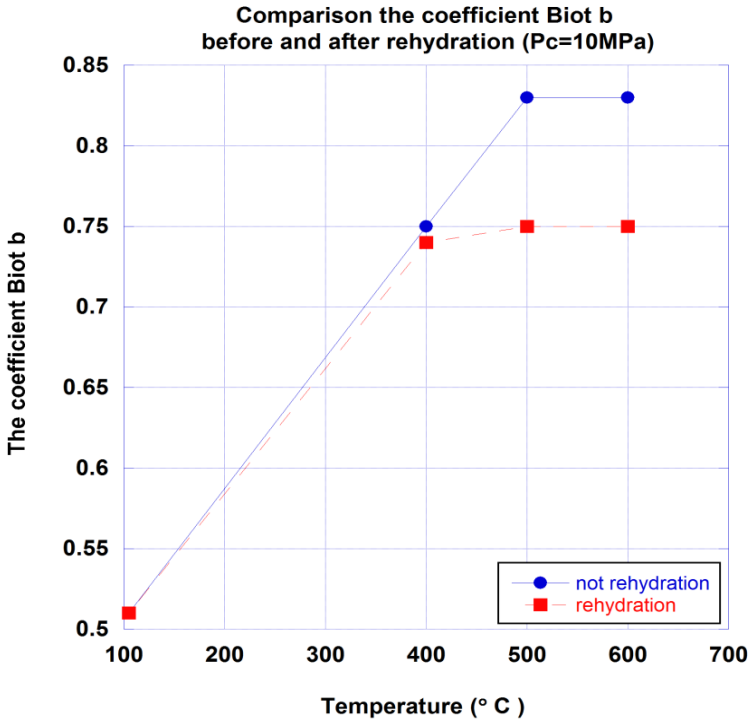
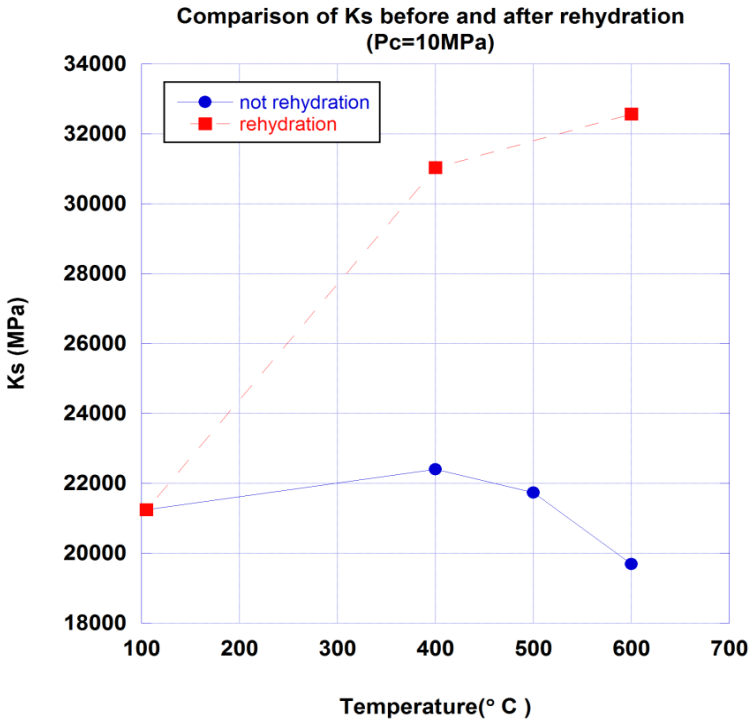
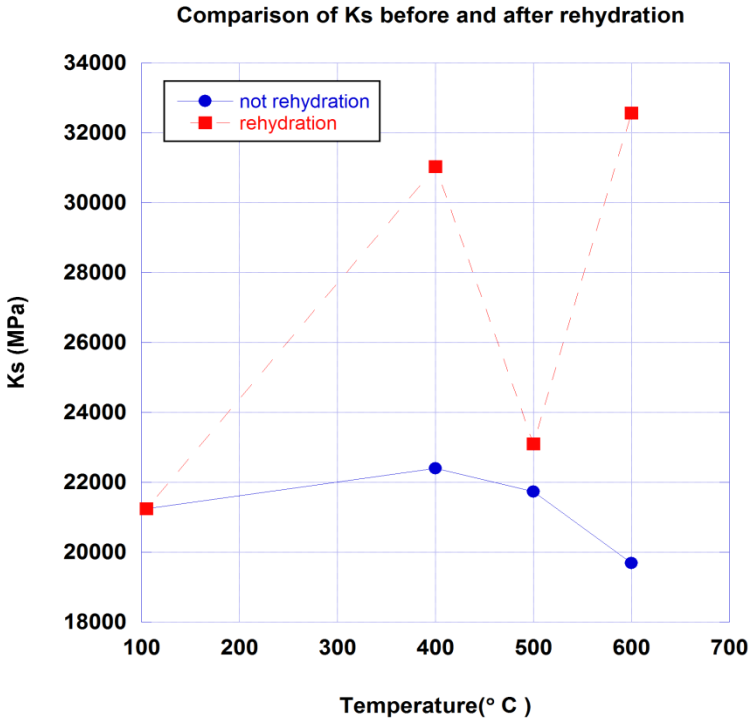


Figure 5. 9 - Diminution du coefficient de Biot suite à la réhydratation.



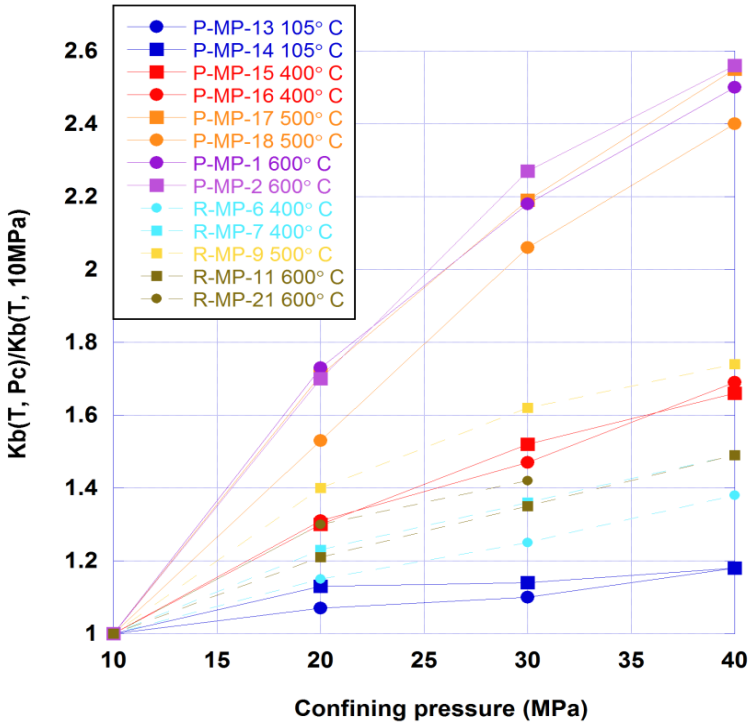
(a)



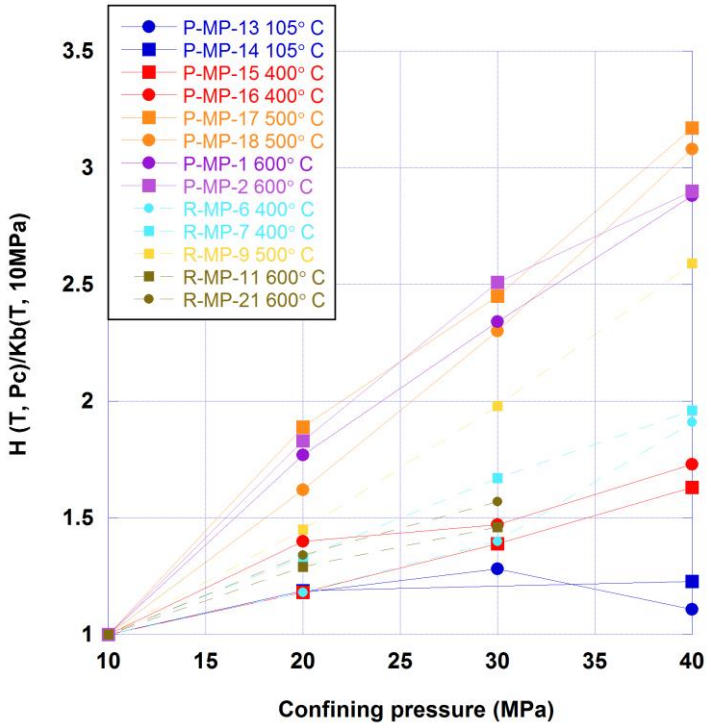
(b)

Figure 5. 10 - Variations de K_s après réhydratation : avec ou sans la valeur moyenne à 500 °C - la valeur à 500 °C doit être prise avec prudence pour les raisons de précision exposées plus haut.

Comme nous l'avons vu précédemment l'influence du confinement sur les propriétés est un outil de caractérisation utile d'évaluation de la dégradation. Nous avons ici choisi de représenter les propriétés normées par leur valeur initiale à 10 MPa (par exemple $K_b(T, P_c)$ / $K_b(T, 10\ \text{MPa})$). L'influence du confinement étant une rigidification du matériau, on trouve logiquement que les modules K_b et H augmentent avec P_c (Figure 5. 11 (a) et (b)). On estime généralement que plus un matériau est fissuré ou fragile (dans le sens où les « ponts » de matière peuvent facilement s'écraser) plus le module d'incompressibilité K_b augmente (relativement) avec P_c. Dans ce cas il apparait bien que le matériau réhydraté est structurellement renforcé par les néo-hydrates car, en particulier à 500 et 600 °C, on a une importante augmentation de K_b à 10 MPa et une moindre sensibilité au confinement (Figure 5. 11 (a)). Cet effet est d'autant plus net quand le matériau est initialement très dégradé (très haute température) car il est moins net à 400 °C.



(a)



(b)

Figure 5. 11 - Variations de K_b et H avec le confinement – Normés avec leur valeur à 10 MPa.

L'effet du confinement sur le module H (Figure 5. 11(b)) suit la même logique que pour le module K_b. Cela est logique car la rigidification apportée par les néo-hydrates rejaillit sur une

moindre expansion due à la pression interne de fluide. Il n'y a qu'à 400 °C que le phénomène est moins net avec globalement des résultats équivalents pour le matériau traité ou non. La réhydratation apporte aussi de notables différences sur la sensibilité de K_s (Figure 5. 12). On a vu en Figure 5. 10 que la réhydratation amenait un surcroît important de rigidité à la matrice et on peut maintenant ajouter que celle-ci devient quasi insensible au confinement (de manière équivalente à 105 °C). Il est clair que le phénomène compétitif : fermeture de fissure (augmentation de rigidité) – piégeage de pores (diminution de rigidité) est grandement atténué même si encore un peu présent. Intuitivement on peut penser que les néo-hydrates ont cicatrisé des fissures ou rempli des pores intra-matriciels et accessibles sans confinement cela va augmenter K_s. L'application du confinement va refermer des fissures mais celles nouvellement occupées par des hydrates n'ont plus qu'un effet réduit sur la pénétration du gaz dans la matrice puisqu'elles sont déjà « bouchées », de plus, les pores comblés par ces mêmes hydrates n'ont plus d'effet sur la rigidité s'ils deviennent inaccessibles au gaz. Cette explication justifierait l'observation « poro-mécanique » mais elle parait moins compatible avec ce qui a été écrit au chapitre 4 dans lequel on remarquait une porosité très sensible au confinement et un piégeage avéré de celle-ci (au moins pour le matériau chauffé à 600 °C). Cependant, si on examine plus finement la Figure 5. 12, on peut voir qu'il y a deux cycles pour le matériau R-MP-600. Le cycle 1 est le chargement initial dans lequel il apparait bien un phénomène d'assouplissement de la matrice par le confinement. Celui-ci disparait lors du deuxième chargement (cycle 2) mais la rigidité de la matrice semble un peu moins sensible au confinement que lors du premier cycle sauf entre 30 et 40 MPa. On peut dès lors penser que le piégeage des pores a un caractère non réversible, compatible avec une fermeture des fissures irréversibles.

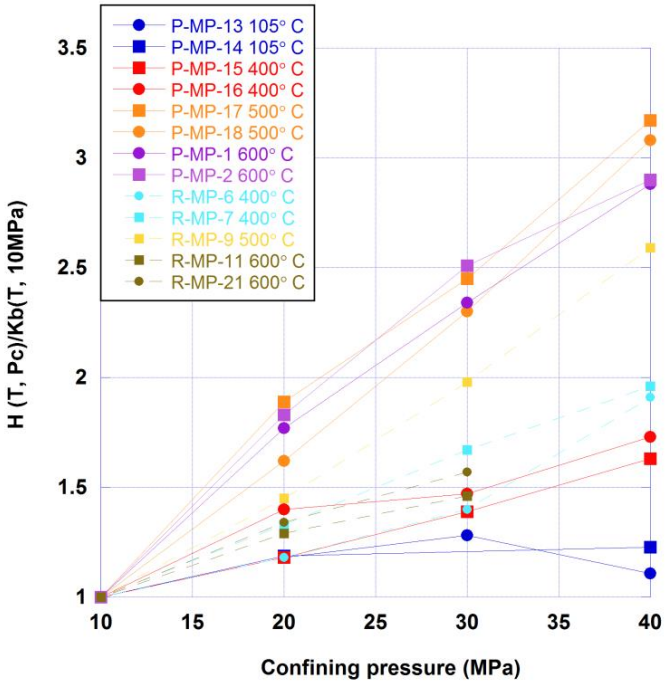


Figure 5. 12 - Variation de K_s avec le confinement.

5.4 Conclusion partielle de cette partie poro-mécanique

Le chauffage a un effet considérable sur les propriétés de transfert (porosité et perméabilité) et la réhydratation redonne aux matériaux chauffés une large part de leurs propriétés initiales (Chapitres 3 et 4). Dans ce dernier chapitre on peut observer que le chauffage intense transforme profondément le matériau pour le faire passer du statut de fortement cohérent (importante rigidité du squelette et faible coefficient de Biot) au statut de milieu fractionné (diminution important de rigidité et augmentation du coefficient de Biot. Le confinement joue alors un rôle considérable sur ce milieu fragilisé en fermant des fissures et en écrasant des pores. Plusieurs indices en apportent la preuve : augmentation très forte de rigidité quand on le confine, piégeage de porosité confirmé par les mesures directes (chapitre 3) et par les mesures de K_s. La réhydratation confirme son effet bénéfique sur le matériau dégradé : regain de rigidité matricielle et de squelette, diminution du coefficient de Biot indiquant une cohésion partiellement retrouvée et atténuation du phénomène de piégeage de pores.

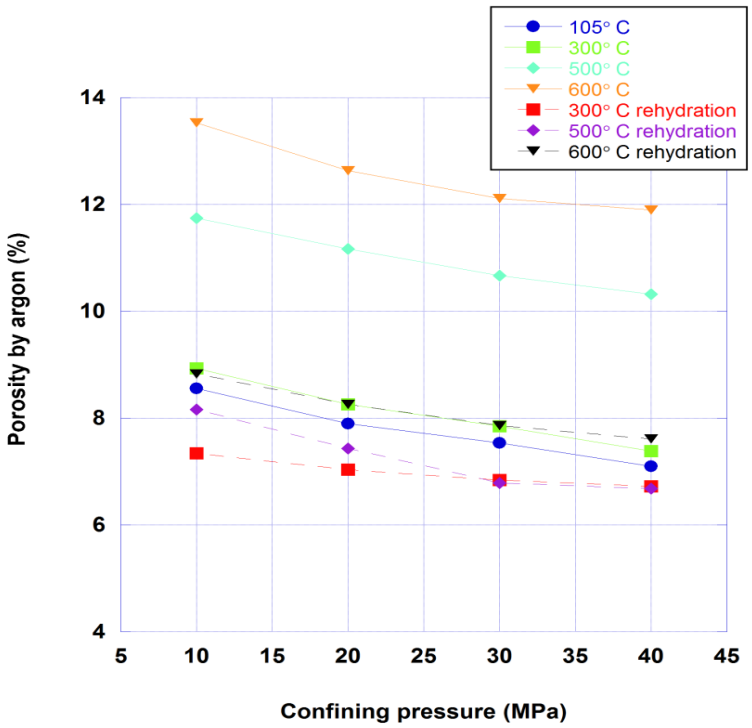
5.5 Etude préliminaire sur bétons CEM I

L'étude précédente sur le mortier normalisé a montré beaucoup de résultats sur l'effet du chauffage et de la réhydratation, tant sur le plan transfert que poro-mécanique. Le temps imparti n'a pas permis une étude aussi complète sur un béton dit CEM I (béton de référence Andra). En revanche il a été possible de dégager certaines tendances qui pourraient être creusées par la suite. Nous les présentons ci-après.

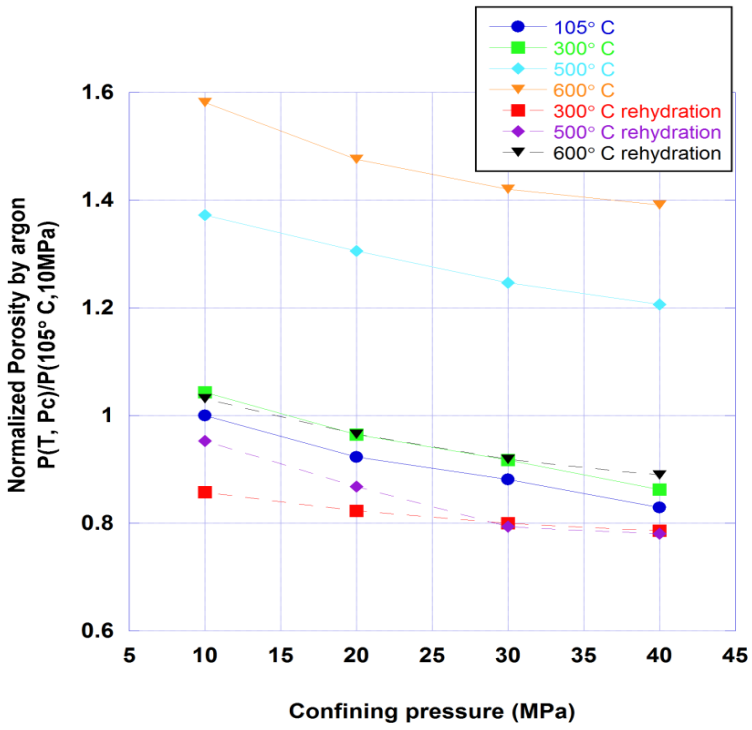
Porosité à l'argon

La Figure 5. 13 ci-dessous montre un matériau cohérent avec les études antérieures effectuées pour l'Andra avec une porosité initiale du matériau de l'ordre de 8 à 9 %. Comme pour le mortier, la porosité du béton CEM I est très sensible au confinement, même dans son état intact (à 105 °C). Dès lors, comme on le verra un peu plus loin sur la perméabilité, ce matériau semble fissuré mais il parait peu vraisemblable que la fermeture des fissures induise une variation de porosité de près de 1 % en valeur absolue (soit plus de 10 % en relatif). On peut donc de nouveau suspecter un phénomène de porosité piégée. L'impact du chauffage est très clair : à 300 °C le gain de porosité est très faible, ce n'est pas le cas à 500 et 600 °C pour lesquels la porosité augmente respectivement de 40 et 60 % environ. La sensibilité au confinement ne parait en revanche pas très modifiée par le niveau de chauffage ce qui semble exclure un effondrement de pore pour le matériau très chauffé mais, comme déjà dit, assez fortement micro-fissuré initialement. Comme pour le mortier la réhydratation remet le matériau à un niveau de porosité proche de l'initial pour le plus chauffé (soit à 600 °C) voire inférieur à l'initiale pour le matériau chauffé à 300 °C et à 500 °C. Ce phénomène a déjà été observé pour le mortier, il est donc spectaculaire pour 300 °C car sa porosité avait très peu évolué avec le chauffage et on est maintenant en présence, après réhydratation, d'un matériau qui a une porosité de 15 % plus faible qu'initialement. Ces résultats sont donnés dans la Figure 5. 13 (a) et (b).

La Figure 5. 14 donne la différence, exprimée en volume, entre la variation de volume des pores (donc de porosité) et la variation de volume de l'échantillon. On peut y voir qu'entre 10 et 20 MPa on perd beaucoup plus de porosité que ce que la logique voudrait (s'il n'y avait pas de porosité piégée) car la différence est positive. Au-delà de 20 MPa, la différence est négative, indiquant que le confinement piège moins (ou plus du tout) de porosité.



(a)



(b)

Figure 5. 13 - Variation de porosité des matériaux chauffés avec le confinement.

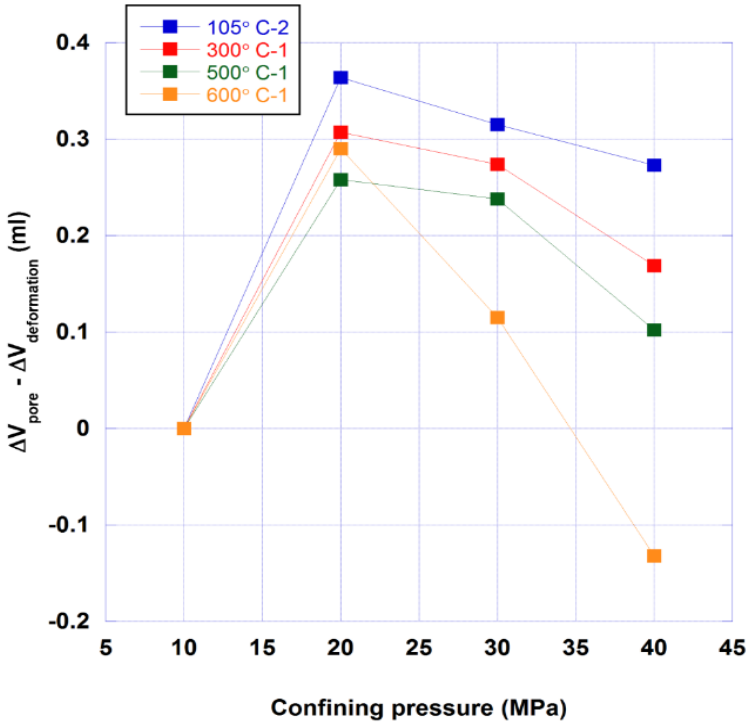


Figure 5. 14 - Comparaison des variations de volume de pores et de volume du matériau sous confinement.

Perméabilité au gaz

Dans la Figure 5. 15 ci-après on trouvera la dégradation de la perméabilité du matériau suite au chauffage ainsi que le regain de performance après réhydratation. Le chauffage augmente celle-ci – pour le matériau chauffé à 300 °C – d'un facteur 12 environ. La réhydratation est bénéfique et elle a pour effet de ramener la perméabilité à une valeur deux fois plus faible que sans traitement. On a donc une tendance encourageante qui confirme ce qui a été observé pour les mortiers.

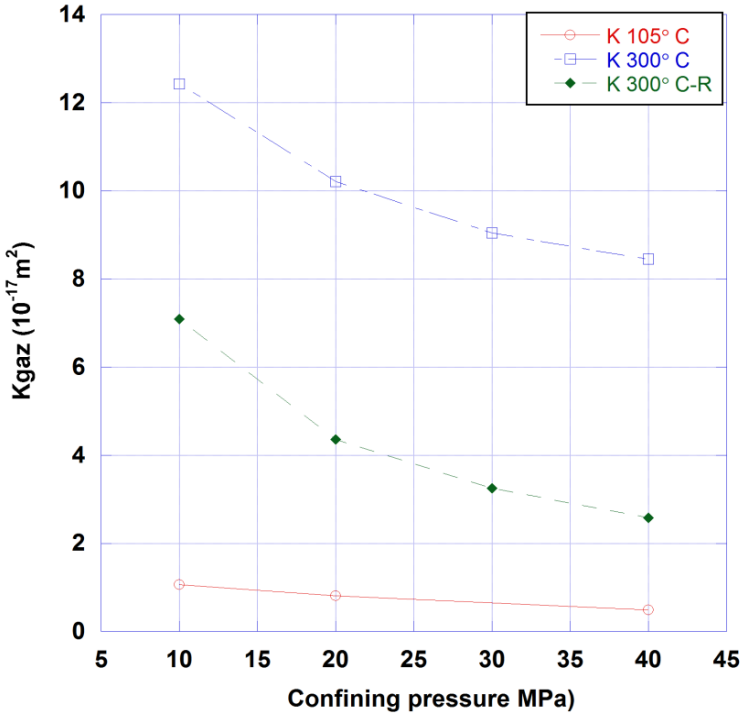
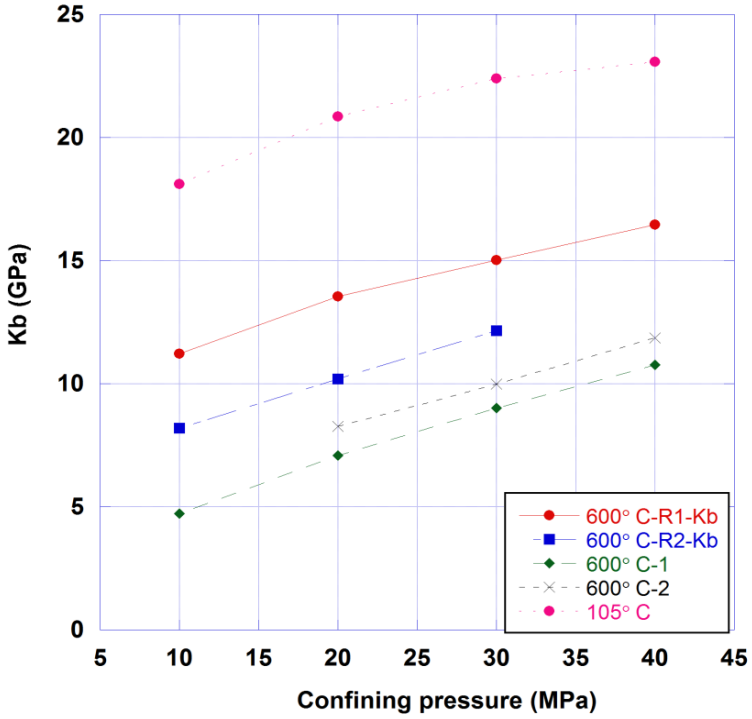


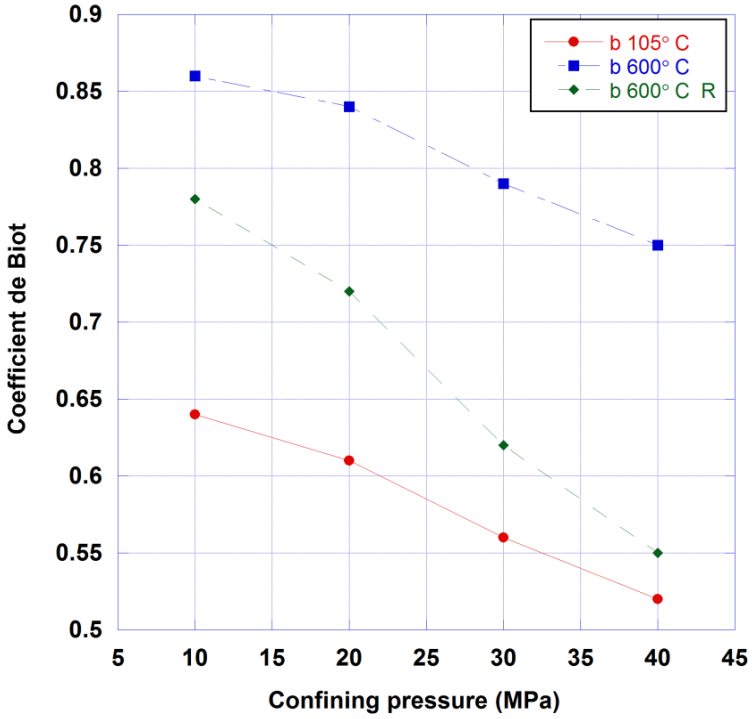
Figure 5. 15 - Comparaison des perméabilités au gaz : échantillon « intact », à 300 °C et à 300 °C après réhydratation.

Quelques aspects poro-mécaniques

Peu d'essais ont pu être menés à bien au cours de ce complément de campagne expérimentale sur le béton CEM I. On trouvera dans la Figure 5. 16 (a) et (b) les effets du chauffage sur le module K_b du squelette et le coefficient de Biot pour le béton chauffé à 600 °C. A 10 MPa de confinement, le chauffage provoque une augmentation du coefficient de Biot qui passe de 0,64 à 0,86. Comme on l'a vu précédemment, ce phénomène est le signe d'une profonde déstructuration du matériau, confirmée par une spectaculaire diminution du module K_b. La réhydratation renforce efficacement le matériau car le module K_b retrouve une valeur intermédiaire entre l'état initial et l'état chauffé et le coefficient de Biot décroit significativement. A 40 MPa de confinement il rejoint presque sa valeur pour l'échantillon initial.



(a)



(b)

Figure 5. 16 - Effets de la réhydratation sur K_b et b pour le matériau chauffé à 600 °C.

5.6 Conclusion de cette partie

Ces quelques essais sur un béton de type BHP ne composent pas une campagne complète et exhaustive, gourmande en temps et en nombre d'essais. D'un point de vue global ils confirment les grandes tendances observées sur le mortier et le coté bénéfique de la réhydratation sur :

- La diminution de porosité et de perméabilité après application sur le béton chauffé,
- Le regain de rigidité du squelette,
- La diminution en parallèle du coefficient de Biot traduisant un regain de cohésion perdue à la suite du chauffage.

Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ce travail expérimental a porté sur la dégradation de deux matériaux cimentaires, un mortier (pour la grande majorité des essais) et un béton, suite à un chauffage intense jusqu'à 600 °C et parfois 700 °C. L'idée qui a sous tendu cette étude était de « mesurer » cette dégradation via les propriétés de transport : la perméabilité au gaz et la porosité au gaz sous contrainte de confinement et certaines propriétés poro-mécaniques. C'est une démarche novatrice car les effets du chauffage ont déjà été bien documentés sur les propriétés mécaniques usuelles mais peu d'études ont été trouvées sur les propriétés de transport sous contrainte. La réparation des structures touchées par de fortes élévations de température est délicate et couteuse, ainsi nous avons décidé de prolonger l'étude sur la dégradation par une démarche similaire sur les matériaux chauffés puis réhydratés. Même si l'application directe de cette opération n'est pas simple et immédiate, il n'en reste pas moins que les regains de performances observés sont prometteur.

Pour mener à bien ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été développées ou améliorées. Il s'agit en particulier de la mesure de porosité au gaz sous contrainte de confinement. L'emploi d'un gaz neutre permet de remplir les vides connectés dans le matériau et de calculer sa porosité. Cette méthode pouvant être appliquée en cellule de confinement, il est ainsi possible, non seulement d'évaluer l'importante augmentation de porosité du matériau cimentaire chauffé mais aussi la déformabilité de la structure poreuse, fragilisée par la décomposition des hydrates et par la fissuration. L'écrasement des pores sous confinement est de plus en plus important avec le niveau de chauffage. Cette augmentation de porosité va de pair avec une augmentation très nette de perméabilité, jusqu'à 3 ordres de grandeur à 600 °C et là encore, présente une sensibilité accrue envers le confinement qui est cohérente avec la variation de porosité. Des mesures poro-mécaniques menées en parallèle montrent que le matériau chauffé est (d'un point de vue volumique) très déformable par rapport au matériau sain. Cette déformation est attribuée à la fermeture de fissures et à l'écrasement des pores (collapse) que l'on suspecte à haut niveau de confinement. Le coefficient de Biot augmente simultanément prouvant alors que le matériau chauffé perd de plus en plus de cohésion avec le niveau de traitement thermique. Tous ces phénomènes ont été largement observés sur le mortier mais quelques essais préliminaires montrent que le comportement du béton n'est pas très différent. Ces différentes mesures se recoupent bien avec l'essai d'ATG et la mesure du coefficient de Klinkenberg.

La réhydratation avec de l'eau déminéralisée a un effet considérable sur les matériaux fortement chauffés car elle restaure une grande partie de la porosité qui retrouve son niveau initial voire parfois une valeur inférieure à celui-ci. Très logiquement le « self-healing » permet aussi de restaurer une large part de la perméabilité qui ne retrouve cependant pas son niveau initial. Les hydrates néo-formés ont donc vraisemblablement une structuration différente de celle des hydrates initiaux, certains pores et fissures ont pu être comblés et (sans doute) d'autres non ou partiellement. La reconstitution des hydrates redonne alors une rigidité importante au matériau dont le coefficient de Biot diminue sans toutefois retrouver son niveau initial. Cela est le signe que le matériau, déstructuré par le chauffage, retrouve une cohésion significative. D'autres aspects du comportement du matériau (non chauffé, chauffé avec ou sans réhydratation) ont pu être mis en évidence. Ils concernent la microstructure de la matrice solide qui renferme des pores qui peuvent être déconnecté de la porosité ouverte quand le confinement augmente. Les expérimentations sur la porosité comparée avec la déformation volumique ont permis cette observation. C'est cependant un (intéressant) phénomène parallèle à la dégradation dont il n'est pas évident à ce stade de déterminer son importance potentielle pour certaines applications du matériau.

Perspectives

En perspective il nous semblerait intéressant de creuser un peu plus la durabilité des hydrates néoformés et/ou le matériau nouveau qui en résulte. Une investigation plus poussée sur la micro CT, associée à des observations plus fines en microscopie, DRX etc. permettraient de « quantifier » plus précisément la qualité des néo-hydrates. A cela il paraîtrait utile de mettre en œuvre des outils usuels (fluage, dessiccation, retraits…) pour évaluer la longévité et la performance de ces nouveaux matériaux. Il n'est pas tout de renforcer le matériau, encore faut-il que ce renforcement soit durable.

Enfin, cette étude montre qu'il est tout à fait possible de caractériser la dégradation du matériau sans faire appel à la notion d'endommagement mécanique. Nous avons ainsi montré que la perméabilité au gaz, couplée ou non avec la porosité, pouvaient à elles seules caractériser la perte de performance du matériau et déterminer un niveau de dégradation utile pour certains maitres d'ouvrages orientés vers le confinement de déchets ou les structures dont l'étanchéité est une propriété clef.

Bibliographies

[1] Al-Nimry, H., R. Haddad, S. Afram, and M. Abdel-Halim, Effectiveness of advanced composites in repairing heat-damaged RC columns, Materials and Structures. 46 (2013) 1843-1860.

[2] Van Breugel, K. Is there a market for self-healing cement-based materials, in Proceedings of the first international conference on self-healing materials. 2007.

[3] Coussy, O., Poromechanics. 2004: John Wiley & Sons.

[4] Gawęska-Hager, I., Comportement à haute température des bétons à haute performance - évolution des principales propriétés mécaniques, (2004).

[5] Neville, A.M. and A.M. Neville, Properties of concrete. 1963: Pitman London.

[6] Baron, J., LE BETON HYDRAULIQUE-CONNAISSANCE ET PRATIQUE-4EME PARTIE : DEFORMATIONS ET RUPTURES DU BETON DURCI ; CHAPITRE 18 : LA RESISTANCE A LA PROPAGATION DE FISSURE. 1982.

[7] Diamond, S., The microstructure of cement paste in concrete, Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cement, Rio de. (1986) 122-147.

[8] Stark, J. and B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton, Der Baustoff als Werkstoff, Baupraxis, FA Finger-Institut für Baustoffe der Bauhaus-Universität Weimar. 2001, Birkhäuser Verlag.

[9] Feldman, R.F. and P.J. Sereda, A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, Materiaux et construction. 1 (1968) 509-520.

[10] Tennis, P.D. and H.M. Jennings, A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, Cement and Concrete Research. 30 (2000) 855-863.

[11] DeJong, M.J. and F.-J. Ulm, The nanogranular behavior of CSH at elevated temperatures (up to 700 C), Cement and Concrete Research. 37 (2007) 1-12.

[12] Prewitt, C. and M. Buerger, Comparison of the crystal structures of wollastonite and pectolite, Mineralogical Society of America Special Paper. 1 (1963) 293-302.

[13] Baroghel-Bouny, V., Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances. 1994, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

[14] Khoury, G.A., Transient thermal creep of nuclear reactor pressure vessel type concretes, (1983).

[15] Castellote, M., C. Alonso, C. Andrade, X. Turrillas, and J. Campo, Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction, Cement and Concrete Research. 34 (2004) 1633-1644.

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

[17] Chen, X.-T., T. Rougelot, C.A. Davy, W. Chen, F. Agostini, F. Skoczylas, and X. Bourbon, Experimental evidence of a moisture clog effect in cement-based materials under temperature, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 1139-1148.

[18] Alonso, C. and L. Fernandez, Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments, Journal of Materials Science. 39 (2004) 3015-3024.

[19] Alarcon-Ruiz, L., G. Platret, E. Massieu, and A. Ehrlacher, The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste, Cement and Concrete Research. 35 (2005) 609-613.

[20] Richardson, I., The nature of CSH in hardened cements, Cement and Concrete Research. 29 (1999) 1131-1147.

[21] Shaw, S., S. Clark, and C. Henderson, Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite (Ca 5 Si 6 O 16 (OH) 2 ·4H 2 O) and xonotlite (Ca 6 Si 6 O 17 (OH) 2): an in situ synchrotron study, Chemical Geology. 167 (2000) 129-140.

[22] Okada, Y., K. Sasaki, B. Zhong, H. Ishida, and T. Mitsuda, Formation Processes of β-C2S by the Decomposition of Hydrothermally Prepared C-S-H with Ca (OH) 2, Journal of The American Ceramic Society. 77 (1994) 1319-1323.

[23] Xu, Y., Y.L. Wong, C.S. Poon, and M. Anson, Impact of high temperature on PFA concrete, Cement and Concrete Research. 31 (2001) 1065-1073.

[24] Crook, D. and M. Murray, Regain of strength after firing of concrete, Magazine of Concrete Research. 22 (1970) 149-154.

[25] Poon, C.-S., S. Azhar, M. Anson, and Y.-L. Wong, Strength and durability recovery of fire-damaged concrete after post-fire-curing, Cement and Concrete Research. 31 (2001) 1307-1318.

[26] Hilloulin, B., D. Hilloulin, F. Grondin, A. Loukili, and N. De Belie, Mechanical regains due to self-healing in cementitious materials: Experimental measurements and micro-mechanical model, Cement and Concrete Research. 80 (2016) 21-32.

[27] Khoury, G., Compressive strength of concrete at high temperatures: a reassessment, Magazine of Concrete Research. 44 (1992) 291-309.

[28] Khoury, G.A., Effect of fire on concrete and concrete structures, Progress in Structural Engineering and Materials. 2 (2000) 429-447.

[29] Lin, W.-M., T. Lin, and L. Powers-Couche, Microstructures of fire-damaged concrete, Aci Materials Journal. 93 (1996).

[30] Piasta, J., Heat deformations of cement paste phases and the microstructure of cement paste, Matériaux et Construction. 17 (1984) 415-420.

[31] Ma, Q., R. Guo, Z. Zhao, Z. Lin, and K. He, Mechanical properties of concrete at high temperature—a review, Construction and Building Materials. 93 (2015) 371-383.

[32] Jacobsen, S. and E.J. Sellevold, Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw, Cement and Concrete Research. 26 (1996) 55-62.

[33] Granger, S., A. Loukili, G. Pijaudier-Cabot, and G. Chanvillard, Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material: Mechanical tests and acoustic emission analysis, Cement and Concrete Research. 37 (2007) 519-527.

[34] Granger, S., Caractérisation expérimentale et modélisation du phénomène d'auto-cicatrisation des fissures dans les bétons, Revue européenne de génie civil. 10 (2006) 1007-1007.

[35] Lauer, K.R. Autogenous healing of cement paste, in Journal Proceedings. 1956.

[36] Ferrara, L., V. Krelani, and M. Carsana, A "fracture testing" based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures, Construction and Building Materials. 68 (2014) 535-551.

[37] Dana, E., Contribution à la caractérisation des écoulements biphasiques dans les matériaux poreux. Etude expérimentale sur trois grès. 1999.

[38] Loosveldt, H., Z. Lafhaj, and F. Skoczylas, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, Cement and Concrete Research. 32 (2002) 1357-1363.

[39] Picandet, V., Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons. 2001, Ecole Centrale de Nantes.

[40] Liu, J., Etude expérimentale de la perméabilité relative des matériaux cimentaires et simulation numérique du transfert d'eau dans le béton. 2011, Ecole Centrale de Lille.

[41] Klinkenberg, L. The permeability of porous media to liquids and gases, in Drilling and production practice. 1941: American Petroleum Institute.

[42] Tanikawa, W. and T. Shimamoto, Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks, Hydrology and Earth System Sciences Discussions. 3 (2006) 1315-1338.

[43] M. Lion, F. Skoczylas and T. Dubois, Evolution de la perméabilité d'une roche et d'un mortier sous températures élevées, Revue européenne de génie civil. 10 (2006) 65-82.

[44] Picandet, V., A. Khelidj, and G. Bastian, Effect of axial compressive damage on gas permeability of ordinary and high-performance concrete, Cement and Concrete Research. 31 (2001) 1525-1532.

[45] Kollek, J., The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation, Materials and Structures. 22 (1989) 225-230.

[46] Khatri, R., V. Sirivivatnanon, and L. Kin yu, Effect of curing on water permeability of concretes prepared with normal Portland cement and with slag and silica fume, Magazine of Concrete Research. 49 (1997) 167-172.

[47] Edvardsen, C., Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, Aci Materials Journal. 96 (1999).

[48] Aldea, C.-M., S. Shah, and A. Karr, Permeability of cracked concrete, Materials and Structures. 32 (1999) 370-376.

[49] Abbas, A., M. Carcasses, and J.-P. Ollivier, Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation, Materials and Structures. 32 (1999) 3-8.

[50] Meziani, H. and F. Skoczylas, An experimental study of the mechanical behaviour of a mortar and of its permeability under deviatoric loading, Materials and Structures. 32 (1999) 403-409.

[51] Edvardsen, C., Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete, ACI Materials Journal-American Concrete Institute. 96 (1999) 448-454.

[52] Reinhardt, H.-W. and M. Jooss, Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width, Cement and Concrete Research. 33 (2003) 981-985.

[53] Lion, M., F. Skoczylas, Z. Lafhaj, and M. Sersar, Experimental study on a mortar. Temperature effects on porosity and permeability. Residual properties or direct measurements under temperature, Cement and Concrete Research. 35 (2005) 1937-1942.

[54] Picandet, V., A. Khelidj, and H. Bellegou, Crack effects on gas and water permeability of concretes, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 537-547.

[55] Van den Heede, P., E. Gruyaert, and N. De Belie, Transport properties of high-volume fly ash concrete: capillary water sorption, water sorption under vacuum and gas permeability, Cement and Concrete Composites. 32 (2010) 749-756.

[56] Chen, W., J. Liu, F. Brue, F. Skoczylas, C.A. Davy, X. Bourbon, and J. Talandier, Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes, Cement and Concrete Research. 42 (2012) 1001-1013.

[57] Bošnjak, J., J. Ožbolt, and R. Hahn, Permeability measurement on high strength concrete without and with polypropylene fibers at elevated temperatures using a new test setup, Cement and Concrete Research. 53 (2013) 104-111.

[58] Rastiello, G., C. Boulay, S. Dal Pont, J.-L. Tailhan, and P. Rossi, Real-time water permeability evolution of a localized crack in concrete under loading, Cement and Concrete Research. 56 (2014) 20-28.

[59] Wang, W., J. Liu, F. Agostini, C.A. Davy, F. Skoczylas, and D. Corvez, Durability of an Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC) under progressive aging, Cement and Concrete Research. 55 (2014) 1-13.

[60] Chen, X.-T., G. Caratini, C.A. Davy, D. Troadec, and F. Skoczylas, Coupled transport and poro-mechanical properties of a heat-treated mortar under confinement, Cement and Concrete Research. 49 (2013) 10-20.

[61] Chen, X.-T., C.A. Davy, J.F. Shao and F. Skoczylas, Experimental and micro-mechanical analysis of the mechanical and transport properties of mortar containing heat-induced micro-cracks, Cement and Concrete Composites. 32 (2010) 678-685.

[62] Farage, M.C.R., J. Sercombe, and C. Gallé, Rehydration and microstructure of cement paste after heating at temperatures up to 300 °C, Cement and Concrete Research. 33 (2003) 1047-1056.

[63] Hearn, N., Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: What is the difference?, Materials and Structures. 31 (1998) 563-567.

[64] Hyde, G. and W. Smith, Results of experiments made to determine the permeability of cements and cement mortars, Journal of the Franklin Institute. 128 (1889) 199-207.

[65] Glanville, W.H., The permeability of Portland cement concrete. 1931: [HM Stationery Office [printed by Harrison and sons, Limited].

[66] Soroker, V. and A. Denson, Autogenous healing of concrete, Zement. 25 (1926) 76.

[67] Clear, C., The effects of autogenous healing upon the leakage of water through cracks in concrete. 1985.

[68] Hearn, N., Saturated permeability of concrete as influenced by cracking and self-sealing. 1993, University of Cambridge.

[69] Fidjestol, P. and N. Nilsen, Field test of reinforcement corrosion in concrete, Special Publication. 65 (1980) 205-222.

[70] Ramm, W. and M. Biscoping, Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete, Nuclear Engineering and Design. 179 (1998) 191-200.

[71] Qian, S.Z., J. Zhou, and E. Schlangen, Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of Engineered Cementitious Composites, Cement and Concrete Composites. 32 (2010) 686-693.

[72] Dhir, R.K., C.M. Sangha, and J.G. Munday. Strength and deformation properties of autogenously healed mortars, in Journal Proceedings. 1973.

[73] Van Tittelboom, K. and N. De Belie, Self-healing in cementitious materials—A review, Materials. 6 (2013) 2182-2217.

[74] Chen, X.-T., Effet du chauffage sur le comportement mécanique et poro-mécanique de matériaux cimentaires : propriétés hydrauliques et changements morphologiques. 2009, Ecole Centrale de Lille.

[75] Mian, C. and C. Zhida, Effective stress laws for multi-porosity media, Applied Mathematics and Mechanics. 20 (1999) 1207-1213.

[76] Chen, X.-T., C.A. Davy, F. Skoczylas, and J.-F. Shao, Effect of heat-treatment and hydrostatic loading upon the poro-elastic properties of a mortar, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 195-205.

[77] Skoczylas, F., N. Burlion, and I. Yurtdas, About drying effects and poro-mechanical behaviour of mortars, Cement and Concrete Composites. 29 (2007) 383-390.

[78] Yurtdas, I., N. Burlion, and F. Skoczylas, Experimental characterisation of the drying effect on uniaxial mechanical behaviour of mortar, Materials and Structures. 37 (2004) 170-176.

[79] Yurtdas, I., N. Burlion, and F. Skoczylas, Triaxial mechanical behaviour of mortar: Effects of drying, Cement and Concrete Research. 34 (2004) 1131-1143.

[80] Andra, D., référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, in matériaux cimentaires (in French). 2005.

[81] Feldman, R.F. and V.S. Ramachandran, Differentiation of interlayer and adsorbed water in hydrated Portland cement by thermal analysis, Cement and Concrete Research. 1 (1971) 607-620.

[82] Taylor, H.F., Cement chemistry. 1997: Thomas Telford.

[83] Recommendation, R.D. and P.D.R. DE LA RILEM, 129-MHT: Test Methods for Mechanical Properties of Concrete at High Temperatures, Materials and Structures. 28 (1995) 410-414.

[84] Hauss, G., Microtomographie X de matériaux à comportement pseudo-fragile: Identification du réseau de fissures. 2012, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.

[85] Burlion, N., D. Bernard, and D. Chen, X-ray microtomography: application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process, Cement and Concrete Research. 36 (2006) 346-357.

[86] Fernández-Jiménez, A., M. Monzo, M. Vicent, A. Barba, and A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements, Microporous and Mesoporous Materials. 108 (2008) 41-49.

[87] Skoczylas, F. and J. Henry. A study of the intrinsic permeability of granite to gas, in International journal of rock mechanics and mining sciences & geomechanics abstracts. 1995: Elsevier.

[88] Poyet, S., Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 1052-1059.

[89] Lothenbach, B., F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, and P. Lunk, Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, Cement and Concrete Research. 37 (2007) 483-491.

[90] Noumowé, A., Effet des hautes températures (20 C–600 C) sur le béton, Cas particulier des bétons à (1995).

[91] Bazant, Z.P. and M.F. Kaplan, Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models. 1996: Longman.

[92] Fu, Y., Y. Wong, C. Tang, and C. Poon, Thermal induced stress and associated cracking in cement-based composite at elevated temperatures—Part II: thermal cracking around multiple inclusions, Cement and Concrete Composites. 26 (2004) 113-126.

[93] Heap, M., Y. Lavallée, A. Laumann, K.-U. Hess, P. Meredith, D.B. Dingwell, S. Huismann, and F. Weise, The influence of thermal-stressing (up to 1000 C) on the physical, mechanical, and chemical properties of siliceous-aggregate, high-strength concrete, Construction and Building Materials. 42 (2013) 248-265.

[94] Luccioni, B., M. Figueroa, and R. Danesi, Thermo-mechanic model for concrete exposed to elevated temperatures, Engineering Structures. 25 (2003) 729-742.

[95] Phan, L.T. and N.J. Carino, Review of mechanical properties of HSC at elevated temperature, Journal of Materials In Civil Engineering. 10 (1998) 58-65.

[96] Choinska, M., A. Khelidj, G. Chatzigeorgiou, and G. Pijaudier-Cabot, Effects and interactions of temperature and stress-level related damage on permeability of concrete, Cement and Concrete Research. 37 (2007) 79-88.

[97] Davy, C.A., F. Skoczylas, J.-D. Barnichon, and P. Lebon, Permeability of macro-cracked argillite under confinement: gas and water testing, Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 32 (2007) 667-680.

[98] Grattan-Bellew, P., Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes, Construction and Building Materials. 10 (1996) 3-16.

[99] Poon, C.-S., S. Azhar, M. Anson, and Y.-L. Wong, Comparison of the strength and durability performance of normal-and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures, Cement and Concrete Research. 31 (2001) 1291-1300.

[100] Escalante-Garcıa, J. and J. Sharp, The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures, Cement and Concrete Research. 31 (2001) 695-702.

[101] Arioz, O., Effects of elevated temperatures on properties of concrete, Fire Safety Journal. 42 (2007) 516-522.

[102] Choinska, M., Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure. 2006, Ecole Centrale de Nantes (ECN)(ECN)(ECN)(ECN).

[103] Handoo, S., S. Agarwal, and S. Agarwal, Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures, Cement and Concrete Research. 32 (2002) 1009-1018.

[104] Harmathy, T., Thermal properties of concrete at elevated temperatures, Journal of Materials. (1970).

[105] Kim, K.Y., T.S. Yun, and K.P. Park, Evaluation of pore structures and cracking in cement paste exposed to elevated temperatures by X-ray computed tomography, Cement and Concrete Research. 50 (2013) 34-40.

[106] Zheng, J., L. Zheng, H.-H. Liu, and Y. Ju, Relationships between permeability, porosity and effective stress for low-permeability sedimentary rock, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 78 (2015) 304-318.

[107] Li, L., H.-H. Liu, J. Birkholzer, and T. Vietor, The use of two-part Hooke's model (TPHM) to model the mine-by test at Mont Terri Site, Switzerland, Computers and Geotechnics. 58 (2014) 28-46.

[108] Duan, Z., C.A. Davy, F. Agostini, L. Jeannin, D. Troadec, and F. Skoczylas, Gas recovery potential of sandstones from tight gas reservoirs, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 65 (2014) 75-85.

[109] Song, Y., Rétention d'eau et microstructure fine de l'argilite de Bure. 2014, Thèse de doctorat, École Centrale de Lille.

[110] Ulm, F.-J., O. Coussy, and Z.P. Bazant, The "Chunnel" fire. I: Chemoplastic softening in rapidly heated concrete, Journal of engineering mechanics. 125 (1999) 272-282.

[111] Van Tittelboom, K., Self-Healing Concrete through Incorporation of Encapsulated Bacteria-or Polymer-Based Healing Agents ('Zelfhelend beton door incorporatie van ingekapselde bacteri. 2012, Ghent University.

[112] Cailleux, E. and V. Pollet. Investigations on the development of self-healing properties in protective coatings for concrete and repair mortars, in 2nd international conference on self healing materials, Chicago, USA. 2009.

[113] Hilloulin, B., K. Van Tittelboom, E. Gruyaert, N. De Belie, and A. Loukili, Design of polymeric capsules for self-healing concrete, Cement and Concrete Composites. 55 (2015) 298-307.

[114] Granger, S., G.P. Cabot, A. Loukili, D. Marlot, and J. Lenain, Monitoring of cracking and healing in an ultra high performance cementitious material using the time reversal technique, Cement and Concrete Research. 39 (2009) 296-302.

[115] Huang, H., G. Ye, and D. Damidot, Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials, Cement and Concrete Research. 60 (2014) 68-82.

[116] Wiktor, V. and H.M. Jonkers, Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete, Cement and Concrete Composites. 33 (2011) 763-770.

[117] Van Tittelboom, K., E. Gruyaert, H. Rahier, and N. De Belie, Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation, Construction and Building Materials. 37 (2012) 349-359.

[118] Qian, S., J. Zhou, M. De Rooij, E. Schlangen, G. Ye, and K. Van Breugel, Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials, Cement and Concrete Composites. 31 (2009) 613-621.

[119] Huang, H., G. Ye, and D. Damidot, Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste, Cement and Concrete Research. 52 (2013) 71-81.

[120] Dana, E. and F. Skoczylas, Gas relative permeability and pore structure of sandstones, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 36 (1999) 613-625.

[121] Lion, M., F. Skoczylas, and B. Ledésert, Determination of the main hydraulic and poro-elastic properties of a limestone from Bourgogne, France, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 41 (2004) 915-925.

Titre

Effets du chauffage sur les matériaux cimentaires - Impact du «self-healing » sur les propriétés de transfert

Résumé

Ce travail expérimental a porté sur la dégradation de deux matériaux cimentaires, un mortier et un béton, suite à un chauffage intense jusqu'à 600 °C et parfois 700 °C. L'idée qui a sous tendu cette étude était de « mesurer » cette dégradation et réhydratation via les propriétés de transport : la perméabilité au gaz et la porosité au gaz sous contrainte de confinement et certaines propriétés poro-mécaniques. Pour mener à bien ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été développées ou améliorées. Il s'agit en particulier de la mesure de porosité au gaz sous contrainte de confinement. L'écrasement des pores sous confinement est de plus en plus important avec le niveau de chauffage. Cette augmentation de porosité va de pair avec une augmentation très nette de perméabilité, jusqu'à 3 ordres de grandeur à 600 °C et là encore, présente une sensibilité accrue envers le confinement qui est cohérente avec la variation de porosité. Des mesures poro-mécaniques menées en parallèle montrent que le matériau chauffé est (d'un point de vue volumique) très déformable par rapport au matériau sain. Enfin, la réhydratation avec de l'eau déminéralisée a un effet considérable sur les matériaux fortement chauffés.

Mots-clefs : matériaux cimentaires, transfert propriétés, température, auto-guérison, auto-cicatrisation

Title

Effects of heat-treatment on cementitious materials - Impact of self-healing on transfer properties

Abstract

This experimental work focused on the degradation of two cementitious materials, mortar and concrete, following intense heating up to 600 °C and 700 °C sometimes. The idea that underpinned the study was to "measure" the degradation and rehydration via the transport properties: gas permeability and porosity to gas under confining stress and some poro-mechanical properties. To carry out this work, several experimental techniques have been developed or improved. This is particularly the porosity measurement gas under a confining stress. The crushing of the pores under confinement is increasingly important with the heating level. This increase in porosity is accompanied by a marked increase in permeability, up to 3 orders of magnitude to 600 °C and, again, has an increased sensitivity to the containment which is consistent with the variation in porosity. In parallel, poro-mechanical measurements conducted that the heated material (to a volume point of view) is highly deformable with respect to the healthy material. Finally, rehydration with demineralized water has a significant impact on the highly heated material.

Key words: Cementitious materials, transfer properties, temperature, self-healing