



HAL
open science

Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires

Lavinia Stefan

► **To cite this version:**

Lavinia Stefan. Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires. Mécanique [physics.med-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2009. Français. NNT : 2009DENS0051 . tel-00624989

HAL Id: tel-00624989

<https://theses.hal.science/tel-00624989v1>

Submitted on 20 Sep 2011

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

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

ENSC -

THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN ET DE L'UNIVERSITÉ LAVAL, CANADA

Présentée par

Madame Lavinia STEFAN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN ET PHILOSOPHIAE DOCTOR
(PHD) DE L'UNIVERSITE LAVAL

Domaine :

MECANIQUE- GENIE MECANIQUE – GENIE CIVIL

Sujet de la thèse :

Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés
mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 25 novembre 2009 devant le jury
composé de :

M. Benoît BISSONNETTE	Professeur	Co-directeur de thèse
M. Farid BENBOUDJEMA	Maître de conférences	Co-encadrant de thèse
M. Claude BOULAY	Ingénieur chercheur	Examineur
M. Nicolas BURLION	Professeur	Président du jury
M. Ahmed LOUKILI	Professeur	Rapporteur
M. Jaques MARCHAND	Professeur	Examineur
M. Alain SELLIER	Professeur	Rapporteur
M. Jean-Michel TORRENTI	Directeur de recherche	Co-directeur de thèse

LMT - Cachan
ENS CACHAN/CNRS/UMR 8535
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN
CEDEX (France)

Centre de Recherche sur le Infrastructures en Béton
Département de Génie Civil
Université Laval, Québec, Canada

REMERCIEMENTS

J'adresse ici mes remerciements ...

... à mes directeurs de thèse: Jean-Michel TORRENTI et Benoît BISSONNETTE pour leurs conseils, pour leur confiance, pour leur patience. Je vous remercie particulièrement pour avoir su m'offrir un environnement scientifique qui m'a permis à m'épanouir tout au long de cette thèse. Je vous remercie aussi pour votre bonne humeur, pour m'avoir aidée à relativiser quand les choses me paraissaient partir dans toutes les directions (sauf la bonne), pour avoir été si présents et disponibles tout au long de ma thèse.

... à Farid BENBOUDJEMA, qui m'a accompagnée dès mes premiers pas dans la recherche, qui m'a transmis sa curiosité et sa passion. Nul n'aurait pu être plus rassurant, plus calme et plus patient. Je te remercie pour les longues heures que tu as passées à mes cotés, pour tes conseils et pour ta gentillesse. Tes qualités scientifiques n'ont rien à envier à tes qualités humaines!

... à Ahmed LOUKILI et Alain SELLIER pour avoir rapporté ce travail de thèse, et pour leurs remarques pertinentes et constructives. Mes remerciements vont aussi à Nicolas BURLION pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Merci également à Claude BOULAY, et Jaques MARCHAND pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

... à Claude BOULAY, pour m'avoir beaucoup appris sur la rigueur expérimentale lors de notre collaboration sur les mesures de retrait endogène. Bien qu'en fin de thèse, ayant déjà acquis des reflexes d'expérimentateur, j'ai d'autant plus apprécié la précision, le niveau de détail de chaque mesure, et la justesse des résultats.

... à mes collègues du LMT, pour tous les moments partagés ensemble, pour la bonne humeur et l'ambiance que vous avez su apporter au quotidien: Nanthilde, Pierre-Etienne, Camille, Christophe, Thomas, Augustin, Gregory, Chloé, Amor, Nathan, Jeff, Martin, Thomas, Boubou...

... aux membres du CRIB pour votre accueil chaleureux. Je tiens à remercier plus particulièrement l'équipe technique – Pascal DORION, Hugues FERLAND et René MALO – jamais aurais-je cru que faire des essais 36 heures en continu puisse être si divertissant! Vos blagues ont su remonter mon moral malgré la fatigue, et vos compétences techniques m'ont plus d'une fois sauvée. Je vous remercie pour votre inventivité, car la plupart des dispositifs que j'ai utilisés nous les avons conçus ensemble, en trouvant un petit moteur ou en empruntant une balance, en coupant

du bois pour faire les supports, ou en fabriquant le dispositif d'essai en traction (car même la taille de mes échantillons n'a pas su être standard!).

... aux étudiants en Génie Civil qui m'ont apporté une aide précieuse: faire des gâchées de 200 litres à 6 heures du matin, et des fois à 40°C n'aurait pas pu être possible sans vous. Je remercie particulièrement à Andréane et à Marie-Christine.

... à mes collègues à Laval, pour leur dynamisme et pour la bonne ambiance qui régnait dans les bureaux: Mathieu, Etienne, Nicolas, Fred, Lukasz, François...

... à Andrei, pour ton amitié sans faille. Pour avoir été à mes côtés et pour avoir su m'encourager quand je pensais que "*je ne vais jamais avoir ce partiel de thermodynamique!!*" ou bien "*je ne vais jamais pouvoir gâcher 200 litres de béton, et en plus c'est salissant, tu sais?!". Pour les éclats de rire et pour avoir toujours pu compter sur ton aide.*

... à ma famille, pour m'avoir soutenue, pour avoir essayé de comprendre pourquoi trois années d'études approfondies sur le béton peuvent être si passionnantes pour moi.

... à Diego, pour avoir partagé (et supporté) les moments de doute, pour avoir traversé avec moi la période de rédaction de thèse, les frayeurs de fin de thèse et le stress, pour avoir regardé ma présentation de thèse (que tu as dû voir plus qu'une fois) sans jamais perdre ta patience. Tu as su m'insuffler le courage qu'il me fallait pour affronter ces moments avec sérénité. Merci tout simplement d'avoir été là, ton soutien quotidien et ton amour ont été sans faille!

ABSTRACT

The purpose of the present work is to develop an easy to use tool that is able to predict the early age evolution and the behavior of cementitious material. The program was developed under a Matlab environment. Hydration laws found in literature were implemented, in order to generate discrete microstructures that evolve from the moment of water – cement contact until the final degree of hydration is reached. The need of modeling an intrinsic characteristic of cementitious materials – setting – arises. An approach, based on percolation and on the so-called “burning” algorithm, which takes into account explicitly the bonding role of hydrates and reveals a degree of hydration threshold below which the rigidity of the material is negligible, is therefore proposed. Analytical calculations, based on existing homogenization models and finite element calculations, are applied on a discrete hydrating microstructure, and more precisely on the percolation cluster given by the burning algorithm, in order to predict the elastic properties of the material. It is shown that as long as the cohesive role played by the hydrates is not taken into account, results at early age remain inaccurate, especially for low water – cement ratios.

An experimental campaign was especially designed in order to assess the predictive capacity of the numerical simulations. A part of the measures that were performed serve as input data for the model, other are used to validate the model. Several types of measurements of the evolution of the properties at early age were tested and evaluated for their capacity to seize the needed phenomenon.

Keywords:

Cement paste; Mortars; Hydration; Setting; Percolation; Early age; Elastic Properties; Autogenous Shrinkage; Microstructure; Modeling.

RÉSUMÉ

L'objectif du présent travail est de développer un outil facile à utiliser qui est capable de prédire l'évolution au jeune âge et le comportement de matériaux cimentaires. Le code de calcul a été développé sous un environnement MATLAB. Des lois d'hydratation trouvées dans la littérature ont été implémentées, afin de générer des microstructures discrètes qui évoluent à partir du moment de l'eau - contact ciment jusqu'au moment auquel le degré d'hydratation final est atteint. La nécessité de modéliser une caractéristique intrinsèque des matériaux cimentaires – la prise – s'impose. Une approche, basée sur l'utilisation d'un algorithme de vérification de la connectivité de la partie solide dans les microstructures numériques est proposée. L'algorithme prend en compte explicitement le rôle de "colle" des hydrates et révèle un seuil du degré d'hydratation en dessous duquel la rigidité du matériau est négligeable. Des calculs analytiques, basés sur des modèles existants d'homogénéisation et des calculs par éléments finis, sont appliqués sur une microstructure hydratante discrète, et plus précisément sur le cluster de percolation donné par l'algorithme de percolation, afin de prédire les propriétés élastiques du matériau. Il est montré que tant que le rôle de cohésion joué par les hydrates n'est pas pris en compte, les résultats obtenus au jeune âge restent imprécis, en particulier pour faibles rapports eau - ciment. Une campagne expérimentale a été spécialement conçue afin d'évaluer la capacité prédictive des simulations numériques. Une partie des mesures qui ont été effectuées sont utilisées comme données d'entrée pour le modèle, d'autres sont utilisées pour valider le modèle. Plusieurs types de mesures de l'évolution des propriétés mécaniques et des déformations au jeune âge ont été testés et évalués pour leur capacité à capturer phénomène recherché.

Keywords:

Pâte de ciment; Mortiers; Hydratation; Prise; Percolation; Jeune âge; Propriétés élastiques; Retrait endogène; Microstructure; Modélisation.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1. : REACTION D'HYDRATATION ET SES CONSEQUENCES SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES	7
1.1 Introduction	7
1.2 Hydratation du ciment Portland	8
1.2.1. Constituants du ciment Portland	8
1.2.2. La réaction d'hydratation	9
1.2.2.1. Phénomène d'hydratation.....	9
1.2.2.2. Produits d'hydratation.....	11
1.2.2.3. Degré d'hydratation	12
1.2.2.4. Degré d'hydratation final.....	13
1.2.2.5. Hydratation des phases.....	13
1.3 Conséquences microstructurales de la réaction d'hydratation.....	14
1.3.1. Formation du squelette solide	14
1.3.2. Formation du réseau poreux.....	15
1.4 Conséquences macroscopiques de la réaction d'hydratation.....	17
1.4.1. Introduction	17
1.4.2. Déformations libres	17
1.4.2.1. Contraction LeChatelier.....	17
1.4.2.2. Autodesiccation.....	18
1.4.2.3. Dépression capillaire.....	19
1.4.2.4. Retrait externe et retrait endogène.....	20
1.4.3. Évolution des propriétés mécaniques	22
1.5 Méthodes expérimentales.....	24
1.5.1. Mesure de la contraction LeChatelier.....	24
1.5.1.1. Introduction.....	24
1.5.1.2. Les mesures dilatométriques (ou mesures par suivi du niveau).....	24
1.5.1.3. Paramètres influençant les mesures dilatométriques	25
1.5.1.4. Les mesures gravimétriques (ou mesures par pesée).....	26
1.5.1.5. Paramètres influençant les mesures gravimétriques	26
1.5.1.6. Paramètres internes influençant le retrait chimique	28
1.5.1.7. Conclusions	30
1.5.2. Mesure du retrait endogène	30
1.5.2.1. Introduction.....	30
1.5.2.2. Les mesures linéiques.....	30
1.5.2.3. Paramètres influençant les mesures linéiques	31
1.5.2.4. Les mesures volumiques.....	34
1.5.2.5. Paramètres influençant les mesures volumiques	34

1.5.2.6.	<i>Paramètres influençant le retrait endogène</i>	37
1.5.2.7.	<i>Conclusions</i>	42
1.5.3.	Mesure de l'humidité relative	43
1.5.4.	Mesure de la dépression capillaire	44
1.5.5.	Mesure de l'évolution des propriétés mécaniques.....	46
1.5.5.1.	<i>Introduction</i>	46
1.5.5.2.	<i>Résistance en compression et facteurs influents</i>	46
1.5.5.3.	<i>Résistance à la traction et facteurs influents</i>	49
1.5.5.4.	<i>Module de Young et facteurs influents</i>	50
1.6	Modélisation du phénomène d'hydratation	52
1.6.1.	Introduction	52
1.6.2.	Modèles analytiques	52
1.6.2.1.	<i>Modèle de Powers et Brownyard</i>	52
1.6.2.2.	<i>Modèle de Jennings et Tennis</i>	54
1.6.3.	Modèles numériques	56
1.6.3.1.	<i>Cemhyd 3D</i>	57
1.6.3.2.	<i>Hymostruc</i>	58
1.7	Modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques	61
1.7.1.	Modèles empiriques	61
1.7.1.1.	<i>Lois mathématiques</i>	61
1.7.2.	Modèles numériques	66
1.7.2.1.	<i>Cemhyd3D</i>	66
1.7.2.2.	<i>Hymostruc</i>	67
1.7.2.3.	<i>Concept de percolation</i>	68
1.7.3.	Modèles d'homogénéisation	72
CHAPITRE 2.	: METHODOLOGIE ET DEVELOPPEMENT DES ESSAIS	79
2.1	Introduction	79
2.2	Matériaux et programme expérimental.....	80
2.2.1.	Matériaux.....	80
2.2.2.	Programme expérimental	82
2.3	Mesures calorimétriques.....	82
2.3.1.	Introduction	82
2.3.2.	Répétabilité de la mesure.....	84
2.3.3.	Degré d'hydratation et temps équivalent	85
2.4	Mesure de prise Vicat	89
2.4.1.	Introduction	89
2.4.2.	Description de l'essai et résultats obtenus	89
2.4.3.	Influence du superplastifiant	91
2.4.4.	Influence des inclusions granulaires	92
2.5	Mesures ultrasonores.....	94
2.5.1.	Introduction	94
2.5.2.	Résultats	95

2.6	Mesure de la contraction LeChatelier	100
2.6.1.	Introduction	100
2.6.2.	Description de la mesure.....	100
2.6.3.	Choix des paramètres de la mesure.....	101
2.6.4.	Validation de l'essai – Essais sur des pâtes de ciment	101
	2.6.4.1. Répétabilité intra gâchée de la mesure.....	101
	2.6.4.2. Répétabilité inter gâchée de la mesure.....	102
	2.6.4.3. Influence du rapport eau – ciment.....	103
	2.6.4.4. Influence du malaxage.....	104
	2.6.4.5. Influence de la mise en œuvre.....	105
2.6.5.	Validation de l'essai – Essais sur des mortiers	106
	2.6.5.1. Influence du malaxage : pâtes vs mortiers.....	106
	2.6.5.2. Répétabilité de la mesure	108
	2.6.5.3. Influence du rapport eau – ciment.....	109
2.6.6.	Conclusions	109
2.7	Mesure de l'évolution de l'humidité relative	110
2.7.1.	Introduction	110
2.7.2.	Résultats	110
2.8	Mesure du retrait endogène	112
2.8.1.	Introduction	112
2.8.2.	Mesures linéiques – Mesure ASTM C490-07	112
	2.8.2.1. Répétabilité de la mesure.....	112
	2.8.2.2. L'influence du rapport eau – ciment.....	113
	2.8.2.3. Conclusions.....	114
2.8.3.	Mesure linéique horizontale	114
	2.8.3.1. Répétabilité de la mesure.....	115
	2.8.3.2. Influence du ressuage et du rapport eau - ciment.....	116
2.8.4.	Mesure linéique verticale	117
	2.8.4.1. Introduction.....	117
	2.8.4.2. Répétabilité de la mesure	119
	2.8.4.3. Influence du tassement.....	119
	2.8.4.4. Influence du ressuage et du rapport eau – ciment.....	120
	2.8.4.5. Mesure du moment de transition liquide – solide	121
2.8.5.	Mesures volumiques.....	123
	2.8.5.1. Choix des paramètres de la mesure.....	123
	2.8.5.2. Description de l'essai.....	124
	2.8.5.3. Influence du liquide d'immersion	127
	2.8.5.4. Influence de mise en rotation.....	130
	2.8.5.5. Étude de la répétabilité de la mesure	132
	2.8.5.6. Influence du rapport eau – ciment.....	132
	2.8.5.7. Mesure de retrait endogène sur mortiers.....	133
	2.8.5.8. Influence de l'ajout granulaire.....	137
	2.8.5.9. Influence du rapport eau – ciment.....	137

2.8.6.	Étude comparative des mesures de retrait endogène	138
2.8.7.	Influence du rapport eau – ciment à partir de la prise Vicat	145
2.8.8.	Influence du rapport eau – ciment à partir de 24 heures	146
	2.8.8.1. Mesures linéiques horizontales	146
	2.8.8.2. Mesures linéiques verticales	147
	2.8.8.3. Mesures volumiques	148
2.8.9.	Conclusions	149
2.9	Suivi de l'évolution des propriétés mécaniques	150
2.9.1.	Introduction	150
2.9.2.	Résistance en compression	151
	2.9.2.1. Description de l'essai	151
	2.9.2.2. Choix des paramètres de la mesure	152
	2.9.2.3. Reproductibilité de la mesure	153
	2.9.2.4. Résultats	154
2.9.3.	Résistance à la traction	161
2.9.4.	Module de Young	164
2.9.5.	Avancement des propriétés mécaniques	168
2.10	Moment de transition liquide – solide	174
2.11	Conclusions	178
CHAPITRE 3. : MODELISATION DE LA TRANSITION LIQUIDE – SOLIDE ET DE L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES		183
3.1	Introduction	183
3.2	Modélisation de l'hydratation	183
3.2.1.	Choix du modèle d'hydratation	183
3.2.2.	Répartition des phases et lois d'hydratation	184
3.2.3.	Algorithme de percolation	185
3.2.4.	Seuil de percolation et évolution de la réaction d'hydratation	188
	3.2.4.1. Modèle de Powers	188
	3.2.4.2. Modèle de Jennings et Tennis	190
3.2.5.	Paramètres influençant le seuil de percolation	192
	3.2.5.1. Taille du VER	192
	3.2.5.2. Influence de la taille et de la distribution des particules solides	193
	3.2.5.3. Influence du rapport eau – ciment	197
	3.2.5.4. Calculs 3D	197
	3.2.5.5. Influence de la définition de la microstructure sur l'évolution de la partie solide	201
	3.2.5.6. Modèle de Jennings et Tennis	203
3.2.6.	Influence des inclusions granulaires sur le seuil de percolation	207
3.2.7.	Conclusions	213
3.3	Méthodes de calcul de l'évolution des propriétés mécaniques	215
3.3.1.	Méthodes aux éléments finis	216
3.3.2.	Méthodes d'homogénéisation	222
3.3.3.	Lois analytiques	224

3.3.4.	Validation – évolution du module de Young pour des pâtes de ciment.....	225
3.3.4.1.	<i>Modèle de Powers</i>	225
3.3.4.2.	<i>Modèle de Jennings et Tennis</i>	229
3.3.5.	Validation du modèle– module de Young pour α_∞	233
3.3.6.	Validation du modèle – évolution du coefficient de Poisson	234
3.3.7.	Validation du modèle – évolution du module de Young pour des mortiers.....	236
3.3.8.	Estimation de l'évolution des résistances.....	239
3.4	Conclusions.....	241
3.5	Perspectives du modèle	242
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....		245
BIBLIOGRAPHIE		249
ANNEXES		263
Annexe A.	Analyse chimique et minéralogique d'un ciment T10.....	265
Annexe B.	Masse des échantillons utilisés pour l'essais de calorimétrie semi adiabatique	266
Annexe C.	Comparaison entre la prise Vicat des pâtes de ciment et des mortiers.....	267
Annexe D.	Mode opératoire de l'essai de retrait chimique.....	268
Annexe E.	Description de l'essai de retrait endogène linéique ASTM C490-07.....	270
Annexe F.	Méthodologie de l'essai de retrait endogène linéique horizontal	272
Annexe G.	Méthodologie et mode opératoire des essais mécaniques	273

LISTE DE FIGURES

Figure 1-1 : Évolutions du flux thermique et de la conductivité électrique d'un ciment Portland (d'après [CHN99] et [MIN81]).....	9
Figure 1-2 : Formation des produits d'hydratation au cours du temps [LOC76].....	12
Figure 1-3 : Distribution volumique des phases en conditions endogènes (d'après [JNS01]).....	13
Figure 1-4 : Degré d'hydratation des C ₃ S et C ₂ S : constituants purs (pointillé) et en mélange 50/50 (continu) ; d'après [PTR65] (tiré de [BRE97])	14
Figure 1-5 : Formation de la microstructure d'un matériau cimentaire hydratant [LOC76].....	15
Figure 1-6 : Évolution de la phase anhydre et des C-S-H pendant la réaction d'hydratation (% volumiques) [YE03]	15
Figure 1-7 : Évolution de la porosité pendant la réaction d'hydratation [YE03]	16
Figure 1-8 : Relation entre la porosité et la perméabilité (d'après [YE03])	16
Figure 1-9 : Représentation de la morphologie des C-S-H ([TEN00a]).....	16
Figure 1-10 : Bilan des proportions volumétriques pour C ₃ S (adapté de [GAR99]).....	18
Figure 1-11 : Diminution de l'humidité relative pour une pâte de e/c = 0.3 (adaptation de [GAR99])	19
Figure 1-12 : Pore capillaire non saturé.....	19
Figure 1-13 : Relation entre l'humidité relative et le rayon des pores [HOL01].....	20
Figure 1-14 : Relation entre l'humidité relative et la pression [HOL01]	20
Figure 1-15 : Schématisation de la contraction Le Chatelier et du retrait externe (adaptation de [CHA03])	21
Figure 1-16 : La contraction Le Chatelier vs retrait externe ([GAR99])	22
Figure 1-17 : Relation retrait externe – dépression capillaire (pâte de ciment e/c = 0.4 [BUA07a])	22
Figure 1-18 : Évolution des propriétés mécaniques [BIS03].....	23
Figure 1-19 : Évolution des résistances mécaniques pour chaque phase du clinker ([BOG52] tiré de [BYF80]).....	23
Figure 1-20 : Influence de la proportion de C ₃ A sur la résistance mécanique de mortiers [POP92]	23
Figure 1-21 : Influence de la porosité sur la résistance mécanique [RAM84].....	23
Figure 1-22 : Dispositif de mesure du retrait Le Chatelier – mesures dilatométriques (adaptation de [JUS94]).....	25
Figure 1-23 : Influence de l'épaisseur sur la mesure de la contraction Le Chatelier (e/c = 0.3 h = épaisseur de la pâte (cm) [GAR99]).....	26
Figure 1-24 : Dispositif de mesure du retrait Le Chatelier – mesures gravimétriques ([MOU03])	26
Figure 1-25 : Dispositif de mesure de retrait Le Chatelier – mesures gravimétriques (adaptation de [SNT06]).....	27

Figure 1-26 : Influence du fluide surnageant; pâte de ciment de rapport $e/c = 0.3$ (adaptation de [SNT06]).....	27
Figure 1-27 : Influence de la température sur la mesure du retrait chimique – pâte de ciment $e/c = 0.3$ (adaptation de [MOU03])	27
Figure 1-28 : Influence du rapport eau – ciment sur les valeurs de la contraction Le Chatelier - [JUS96]	27
Figure 1-29 : Influence de l'ajout des granulats sur les valeurs de la contraction Le Chatelier ($S/C = 1$ – adaptation de [BUA07b])	29
Figure 1-30 : Influence du malaxage sur les valeurs de la contraction Le Chatelier ($e/c = 0.4, S/C = 1$ – adaptation de [BUA07b]).....	29
Figure 1-31 : Influence du ressuage sur le retrait endogène ($e/c = 0.4$ – adaptation de [BJO04])	31
Figure 1-32 : Influence du type de mesure sur le retrait endogène ($e/c = 0.25$, pâte de ciment – adaptation de [BUA07a])	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1-33 : Influence de la sédimentation sur la densité de l'éprouvette [BUA07b])	33
Figure 1-34 : Influence du type de mesure sur le retrait endogène (adaptation de [GAR99])	33
Figure 1-35 : Mesure du retrait endogène volumique	34
Figure 1-36 : Influence du ressuage et de la rotation (pâte de ciment – adaptation de [SEL97]) .	35
Figure 1-37 : Influence de la pénétration d'eau [SCH00]	35
Figure 1-38 : Influence de l'imperméabilité de la membrane [GAR99]	36
Figure 1-39 : Pénétration de l'huile à la surface du matériau [BUA07b]	36
Figure 1-40 : Corrélation des différentes mesures de retrait endogène ([SNT06])	37
Figure 1-41 : Influence de la présence des bulles d'air occlus (mortier [MIT02])	37
Figure 1-42 : Influence du rapport eau – ciment. [PAR02] à gauche ; [MIY05] à droite (pâtes de ciment) adaptation – courbes réinitialisées à 24 heures.	38
Figure 1-43 : Influence du rapport eau – ciment pour des pâtes de ciment [BAR06]	38
Figure 1-44 : Corrélation entre le retrait endogène et le rapport eau – ciment (adaptation de [BAR06] à gauche et [MIY05] à droite)	39
Figure 1-45 : Cinétique de l'évolution du retrait endogène (adaptation de [BAR06] à gauche et [MIY05] à droite)	39
Figure 1-46 : Influence du rapport eau – ciment dans le cas des mesures volumiques sur pâtes de ciment ; à droite courbes réinitialisées à 24 heures [BUA07a]	40
Figure 1-47 : Mise en évidence de la phase de gonflement [MIT02] ($e/c = 0.35$, mortier)	40
Figure 1-48 : Influence de la température ($e/c = 0.25$) [TUR02]	40
Figure 1-49 : Mouvement de l'eau entre la pâte de ciment et le granulat au cours de l'hydratation [BUA07b]	42
Figure 1-50 : Influence de la dérive de la température sur la mesure de l'humidité relative [GAR99].....	43
Figure 1-51 : Influence de la surface d'échange sur la mesure de l'humidité relative [GAR99]	43
Figure 1-52 : Influence du rapport e/c sur l'humidité relative [JIA05].....	44
Figure 1-53 : Retrait endogène vs. l'humidité relative [JIA05]	44
Figure 1-54 : Dispositif de mesure de la dépression capillaire [BUA07b]	45
Figure 1-55 : Influence des inclusions sur la dépression capillaire [BUA07b].....	45

Figure 1-56 : Dépression capillaire vs retrait endogène – adaptation de [BUA07b]	45
Figure 1-57 : Retrait externe – adaptation de [BUA07b]	45
Figure 1-58 : Influence du rapport e/c sur la résistance en compression [BYF80]	47
Figure 1-59 : Influence de la porosité sur la résistance en compression [YAM02a].....	47
Figure 1-60 : Comportement comparatif en compression d'une pâte, d'un béton et d'un granulat [MIN81]	48
Figure 1-61 : Influence des inclusions granulaires sur l'évolution relative des résistances [BYF80]	48
Figure 1-62 : Influence de la taille des granulats sur les résistances en compression et à la traction [BYF80].....	49
Figure 1-63 : Influence de la méthode de mesure sur le module [KRA06].....	51
Figure 1-64 : Influence du rapport e/c [BYF80]	51
Figure 1-65 : Calcul des proportions volumiques selon le modèle de Powers	53
Figure 1-66 : Calcul du degré d'hydratation final	53
Figure 1-67 : Avancement de l'hydratation avec le temps pour chaque phase	55
Figure 1-68 : Calcul des proportions volumiques selon le modèle de Jennings et Tennis [JEN94]; e/c = 0.5	56
Figure 1-69 : Images d'une microstructure Cemhyd3D ; microstructure initiale (à gauche) et hydratée (à droite) [CHE07].....	58
Figure 1-70 : Représentation schématique de l'hydratation selon le modèle Hymostruc [SUN04]	59
Figure 1-71 : Images d'une microstructure en cours d'hydratation (e/c = 0.6) [SUN04]	60
Figure 1-72 : μ_{ic} : exemple de l'hydratation des microstructures de ciments de différentes distributions granulométriques [BSH08].....	60
Figure 1-73 : Relation module de Young – porosité capillaire (tiré de [GUI04])	63
Figure 1-74 : Relation $f_c - \alpha$ selon [TAP59] à gauche et [LOC76] à droite	64
Figure 1-75 : Courbe réelle $f_c - \text{temps}$ [ALO01]	66
Figure 1-76 : Superposition en utilisant le temps équivalent [ALO01]	66
Figure 1-77 : Valeurs expérimentales et prédiction du modèle [BTZ97]	67
Figure 1-78 : Concept de surface de contact [SUN05]	67
Figure 1-79 : Corrélation entre la surface effective de contact et la résistance en compression [SUN05].....	67
Figure 1-80 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les résultats numériques issus des différents modèles [PRI03].....	68
Figure 1-81 : Développement du squelette solide en fonction du rapport eau – ciment au cours de l'hydratation	69
Figure 1-82 : Modification du modèle iBMB [KRA06]	70
Figure 1-83 : Évolution de la résistance en compression [SHT96]	70
Figure 1-84 : Chemin des solides interconnectés : Cemhyd corrélé a une méthode FTT à gauche [SML06], Hymostruc à droite [SUN04].....	71
Figure 1-85 : Analogie entre moment de prise Vicat et l'évolution de la partie solide connectée simulée numériquement [BTZ08].....	71

Figure 1-86 : Matériau avec inclusions discontinues [SML06]	74
Figure 1-87 : Matériau a structure interconnectée [SML06]	74
Figure 1-88 : Décomposition selon l'échelle de la microstructure [BER03]	75
Figure 2-1 : Optimisation des mélanges de mortier	80
Figure 2-2 : Mesure de la température pour des quantités différentes de mortier	84
Figure 2-3 : Dégagement de chaleur dans un essai Langavant. Répétabilité inter gâchée pour un mélange e/c = 0.4SP (mortier)	85
Figure 2-4 : Évolution de la chaleur d'hydratation avec le temps réel et le temps équivalent (mortier)	86
Figure 2-5 : Augmentation de la température enregistrée au sein des échantillons en fonction du rapport eau – ciment pour la même quantité de mortier	86
Figure 2-6 : Degrés d'hydratation à court terme en fonction du temps équivalent pour les mélanges de mortier	87
Figure 2-7 : Degrés d'hydratation à moyen terme en fonction du temps équivalent pour les mélanges de mortier	88
Figure 2-8 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la cinétique d'hydratation; mortiers, e/c = 0.4	89
Figure 2-9 : Appareil de mesure de la prise Vicat [BRE06]	90
Figure 2-10 : Étude de répétabilité des mesures Vicat (mortier, e/c = 0.3)	94
Figure 2-11 : Effet des inclusions granulaires et de l'ajout de SPN (e/c = 0.4)	91
Figure 2-12 : Effet de l'ajout de superplastifiant sur le temps de prise (pâtes de ciment)	91
Figure 2-13 : Effet du rapport e/c sur le temps total de prise (pâtes de ciment)	91
Figure 2-14 : Influence des inclusions granulaires sur la prise; e/c = 0.5	92
Figure 2-15 : Influence des inclusions granulaires et du superplastifiant sur le temps de prise; e/c = 0.3	93
Figure 2-16 : BTPULS, dispositif de mesure aux ultrasons [STA08]	95
Figure 2-17 : Vitesse de propagation des ondes longitudinales en fonction du temps	96
Figure 2-18 : Comparaison entre la prise Vicat et les mesures aux ultrasons en fonction des rapports e/c	97
Figure 2-19 : Vitesses de propagation des ondes correspondant à la prise initiale et finale Vicat, en fonction du rapport eau - ciment	98
Figure 2-20 : Mesure de la température au cœur de l'échantillon: à gauche BTPULS, à droite BTPULS vs le dispositif de mesure Vicat, pour un e/c = 0.4	99
Figure 2-21 : Présentation schématique de l'influence d'une cinétique plus rapide, sur la lecture des vitesses de propagation	99
Figure 2-22 : Dispositif d'essai de la contraction Le Chatelier	100
Figure 2-23 : Contraction Le Chatelier : répétabilité intra – gâchée d'un mélange e/c = 0.3, procédure de malaxage B (voir Annexe D)	102
Figure 2-24 : Contraction Le Chatelier : répétabilité intra-gâchée d'un mélange e/c = 0.5, procédure de malaxage A (voir Annexe D)	102
Figure 2-25 : Contraction Le Chatelier : répétabilité inter-gâchée d'un mélange e/c = 0.3, procédure de malaxage B (voir Annexe D)	103

Figure 2-26 : Influence du rapport eau – ciment, procédure de malaxage C (voir Annexe D).....	104
Figure 2-27 : Influence du malaxage, procédure de malaxage C (voir Annexe D).....	105
Figure 2-28 : Influence de la mise en œuvre sur le retrait chimique.	106
Figure 2-29 : Influence du malaxage $e/c = 0.3$ (pâtes vs mortiers).....	107
Figure 2-30 : Influence du malaxage $e/c = 0.5$ (pâtes vs mortiers).....	107
Figure 2-31 : Contraction Le Chatelier : répétabilité intra-gâchée d'un mélange $e/c = 0.3$, procédure de malaxage B (voir Annexe D).....	108
Figure 2-32 : Contraction Le Chatelier : répétabilité inter-gâchée d'un mélange $e/c = 0.4SP$, procédure de malaxage B (voir Annexe D).....	108
Figure 2-33 : Influence du rapport eau – ciment sur des mortiers malaxés à la main	109
Figure 2-34 : Influence du rapport eau – ciment sur l'évolution de l'humidité relative interne (mortiers)	110
Figure 2-35 : Influence du e/c sur les valeurs d'humidité relative au très jeune âge - mortiers	111
Figure 2-36 : Reproductibilité intra – gâchée (mortiers, $e/c = 0.3$)	113
Figure 2-37 : Reproductibilité inter – gâchée (mortier, $e/c = 0.5$)	113
Figure 2-38 : Influence du rapport eau – ciment (mortier)	114
Figure 2-39 : Dispositif de mesure du retrait endogène linéique horizontal [CHA03].....	115
Figure 2-40 : Répétabilité de la mesure (mortier, $e/c = 0.3$)	115
Figure 2-41 : Réinitialisation de la mesure après la fin de la période de gonflement (mortier, e/c $= 0.3$)	116
Figure 2-42 : Influence du ressuage (mortier).....	117
Figure 2-43 : Ensemble du dispositif de mesure vertical [BOU07]	118
Figure 2-44 : Suivi des températures au sein du l'échantillon.....	118
Figure 2-45 : Répétabilité de la mesure linéique verticale (mortier, $e/c = 0.3$).....	119
Figure 2-46 : Influence du tassement – à partir du début d'enregistrement (mortier)	120
Figure 2-47 : Influence du ressuage à partir de la prise Vicat finale (mortier)	121
Figure 2-48 : Comparaison entre les déformations enregistrés: Bâti A sans ressorts, Bâti B avec ressorts (mortier; $e/c = 0.3$).....	121
Figure 2-49 : Comparaison avec les mesures volumiques (mortier; $e/c = 0.3$)	122
Figure 2-50 : Comparaison entre les déformations enregistrés: Bâti A sans ressorts, Bâti B avec ressorts (mortier; $e/c = 0.4$).....	123
Figure 2-51 : Dispositif de retrait endogène volumique [CHA03].....	124
Figure 2-52 : Détail du système rotatif [CHA03]	125
Figure 2-53 : Suivi des températures des bassins	126
Figure 2-54 : Modification du dispositif du retrait endogène.....	126
Figure 2-55 : Influence du liquide d'immersion sur les mesures de retrait au très jeune âge (pâte de ciment; $e/c = 0.3$)	127
Figure 2-56 : Influence du liquide d'immersion sur les mesures de retrait sur 7 jours (pâte de ciment; $e/c = 0.3$)	128
Figure 2-57 : Influence de la membrane élastique sur les mesures de retrait – essais dans l'eau (pâte de ciment; $e/c = 0.3$, rotation)	129

Figure 2-58 : Influence de la membrane élastique sur les mesures de retrait – essais dans l'huile (pâte de ciment; $e/c = 0.3$)	129
Figure 2-59 : Influence de la membrane élastique et du liquide d'immersion sur les mesures de retrait (pâte de ciment)	130
Figure 2-60 : Influence de la mise en rotation pour un faible rapport eau – ciment (pâte de ciment; $e/c=0.3$)	131
Figure 2-61 : Influence de la mise en rotation sur les mesures de retrait pour un fort rapport eau – ciment (pâte de ciment; $e/c=0.5$)	131
Figure 2-62 : Étude de répétabilité de la mesure de retrait volumique. Essais dans huile et mise en rotation (pâte de ciment)	132
Figure 2-63 : Influence du rapport eau – ciment sur la mesure de retrait volumique (pâte de ciment)	132
Figure 2-64 : Influence du rapport eau – ciment sur la mesure de retrait endogène volumique – courbe réinitialisée après la prise Vicat finale (pâte de ciment)	133
Figure 2-65 : Dispositif de mesure du retrait endogène volumique statique (après Weiss et coll. [LUR03])	134
Figure 2-66 : Dispositif de mesure du retrait endogène volumique dynamique avec mise en rotation de l'échantillon.....	134
Figure 2-67 : Répétabilité de la mesure volumique de retrait endogène pour un faible rapport e/c – mesures statiques (traits continus) et dynamiques (points) pour un mortier de $e/c = 0.3$	135
Figure 2-68 : Répétabilité de la mesure volumique pour un mortier de rapport $e/c = 0.4$ – mesures statiques (traits continus) et dynamiques (points)	135
Figure 2-69 : Influence de l'eau de ressuage sur les forts rapports eau – ciment ($e/c = 0.5$, mortiers); mesures statiques (traits continus) et dynamiques (points).	136
Figure 2-70 : Influence de l'ajout granulaire sur les valeurs des déformations endogènes.....	137
Figure 2-71 : Influence du rapport eau – ciment sur le retrait endogène volumique (mortiers)	138
Figure 2-72 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir du début d'enregistrement ($e/c = 0.3$; mortiers).....	139
Figure 2-73 : Comparaison des mesures de retrait endogène avec la mesure de retrait chimique ($e/c = 0.3$)	140
Figure 2-74 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de la prise ($e/c = 0.3$)	140
Figure 2-75 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de la prise ($e/c = 0.4$)	141
Figure 2-76 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 12h ($e/c = 0.3$)	142
Figure 2-77 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 12h ($e/c = 0.4$)	143
Figure 2-78 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 12h ($e/c = 0.5$)	143
Figure 2-79 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 24h ($e/c = 0.3$)	144
Figure 2-80 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 24h ($e/c = 0.4$)	145
Figure 2-81 : Influence du rapport eau – ciment (mortier) à partir de 24h; mesure linéique horizontale.....	147
Figure 2-82 : Influence du rapport eau – ciment (mortier); mesure linéique verticale.	147

Figure 2-83 : Influence du rapport eau – ciment sur le retrait endogène volumique ; courbes réinitialisées à 24 heures (mortier); mesure volumique.	148
Figure 2-84 : Influence du rapport eau – ciment sur les valeurs des déformations endogènes – courbe réinitialisée à 24 heures (pâtes de ciment)	149
Figure 2-85 : Développement des propriétés mécaniques ($e/c = 0.5$)	150
Figure 2-86 : Développement des propriétés mécaniques au très jeune âge ($e/c = 0.5$)	151
Figure 2-87 : Influence de la taille des échantillons sur les valeurs de la résistance en compression	153
Figure 2-88 : Répétabilité des essais de résistance en compression ($e/c = 0.5$).....	154
Figure 2-89 : Influence du rapport eau – ciment sur la résistance en compression à très jeune âge	154
Figure 2-90 : Influence du rapport eau – ciment sur la résistance en compression à long terme	155
Figure 2-91 : Influence du rapport eau – ciment sur la cinétique d'évolution de la résistance en compression	156
Figure 2-92 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance en compression au très jeune âge.....	156
Figure 2-93 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la dispersion des grains et leur hydratation	157
Figure 2-94 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance en compression à long terme	157
Figure 2-95 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la teneur en air du mélange.....	158
Figure 2-96 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la cinétique de l'évolution de la résistance en compression à long terme	159
Figure 2-97 : Influence de la température sur la résistance en compression au très jeune âge..	159
Figure 2-98 : Influence de la température sur la résistance en compression à long terme	160
Figure 2-99 : Influence de la température sur la cinétique de l'évolution de la résistance en compression à long terme	160
Figure 2-100 : Dispositif de l'essai de fendage.....	161
Figure 2-101 : Répétabilité de l'essai de résistance à la traction	162
Figure 2-102 : Influence du rapport eau – ciment sur la résistance à la traction au très jeune âge	163
Figure 2-103 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance à la traction à court terme	163
Figure 2-104 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance à la traction à long terme.....	164
Figure 2-105 : Dispositif d'essai pour le module élastique	165
Figure 2-106 : Répétabilité des mesures de module de Young	166
Figure 2-107 : Influence du rapport eau – ciment sur le module de Young	166
Figure 2-108 : Influence du rapport eau – ciment sur la cinétique de l'évolution du module de Young.....	167

Figure 2-109 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de module élastique	167
Figure 2-110 : Taux de développement des propriétés mécaniques vs taux de chaleur dégagée (e/c = 0.4)	169
Figure 2-111 : Taux de développement des déformations (e/c = 0.4).....	169
Figure 2-112 : Taux de développement de la chaleur d'hydratation, en fonction des rapports e/c.	170
Figure 2-113 : Taux de développement de la résistance en compression vs taux de chaleur dégagée.....	171
Figure 2-114 : Relation entre les résistances en compression et le degré d'hydratation, en fonction du rapport eau - ciment	171
Figure 2-115 : Relation entre les résistances en compression les résistances en traction, en fonction du rapport eau - ciment	172
Figure 2-116 : Relation entre les résistances en compression les résistances en traction, en fonction du rapport eau - ciment.....	173
Figure 2-117 : Évolution du module de Young avec le degré d'hydratation	173
Figure 2-118 : Prise Vicat et courbes de retrait chimique et retrait volumique endogène (mortiers)	175
Figure 2-119 : Taux de chaleur d'hydratation et courbes de retrait chimique et retrait volumique endogène (mortiers)	176
Figure 2-120 : Moment de prise en fonction du rapport e/c selon différentes méthodes	176
Figure 2-121 : Début des essais mécaniques et courbes de retrait chimique et retrait volumique endogène (mortiers).....	177
Figure 2-122 : Relation entre la déformation endogène et l'humidité relative.....	179
Figure 3-1 : Microstructure initiale (gauche) et hydratée (droite) ; modèle de Powers, e/c = 0.5.	184
Figure 3-2 : Microstructure initiale (gauche) et hydratée (droite) ; modèle de Jennings et Tennis, e/c = 0.5.....	185
Figure 3-3 : Illustration de l'algorithme de percolation	186
Figure 3-4 : Lois de transmission entre les grains solides	186
Figure 3-5 : Cluster de percolation en fonction de la méthode de transmission.....	187
Figure 3-6 : Différents clusters obtenus après la vérification sur les 4 directions avec l'algorithme de percolation et cluster de percolation final	188
Figure 3-7 : Évolution des fractions solides : microstructure entière (traits continus) et cluster de percolation (points)	189
Figure 3-8 : Évolution de la fraction solide totale (hydrates + anhydres) : microstructure entière (traits continus) et cluster de percolation (points).....	189
Figure 3-9 : Avancement de l'hydratation avec le temps pour chaque phase (« ini » pour les courbes données avec les coefficients initiaux tel que définis par Jennings et Tennis)	190
Figure 3-10 : Degré d'hydratation en fonction du temps : modélisation (équation (1-20) à gauche et équation (3-4) à droite) et résultats expérimentaux (e/c = 0.5).....	191

Figure 3-11 : Évolution des fractions solides dans la microstructure entière ; anhydres à gauche, hydrates à droite.	191
Figure 3-12 : Évolution des fractions solides dans la microstructure percolée ; hydrates à gauche, fraction solide à droite.	192
Figure 3-13 : Influence de la taille du VER sur le seuil de percolation – pâtes de ciment (2D, Powers)	193
Figure 3-14 : Simulations des microstructures et cluster de percolation en fonction de la taille du grain de ciment ($e/c = 0.5$).	194
Figure 3-15 : Influence de la taille du grain de ciment sur le seuil de percolation (PP – probabilité de percolation)	195
Figure 3-16 : Simulations d'une microstructure générée aléatoirement (à gauche) et d'une microstructure défloculée (à droite) pour une pâte de ciment à $e/c = 0.6$ (modèle de Powers)	195
Figure 3-17 : Probabilité de percolation d'une microstructure générée aléatoirement et d'une microstructure défloculée pour une pâte de ciment à $e/c = 0.6$ (Powers)	196
Figure 3-18 : Probabilité de percolation en fonction de l'algorithme de percolation appliqué ; pâte de ciment à $e/c = 0.5$ (Powers)	196
Figure 3-19 : Influence du rapport eau – ciment (pâtes de ciment, Powers)	197
Figure 3-20 : Comparaison entre les résultats de prise Vicat et la probabilité de percolation (PP) pour des microstructures 2D	198
Figure 3-21 : Exemple de génération et hydratation d'une microstructure 3D	199
Figure 3-22 : Influence de la taille de la microstructure 3D sur le seuil de percolation. Pâte de ciment, $e/c = 0.5$	199
Figure 3-23 : Probabilité prise initiale et finale Vicat; étude faite sur 7 échantillons.....	200
Figure 3-24 : Influence de la taille de la microstructure sur le seuil de percolation ; comparaison avec la prise Vicat. Pâtes de ciment. Modèle de Powers, calculs 3D.....	201
Figure 3-25 : Prise Vicat vs probabilité de percolation. Pâtes de ciment. Modèle de Powers.....	201
Figure 3-26 : Évolution de la phase solide percolée à court terme (à gauche) et à long terme (à droite). Modèle de Powers, $e/c = 0.5$	202
Figure 3-27 : Évolution de la phase solide percolée en fonction du nombre d'éléments dans la microstructure. Modèle de Powers, calculs 3D ($e/c = 0.5$).	202
Figure 3-28 : Évolution de la partie solide connectée en fonction de la fraction solide totale (en fonction du degré d'hydratation) trouvée dans la microstructure (Jennings à gauche et Powers à droite) ; pâte de ciment.....	204
Figure 3-29 : Évolution de la partie solide connectée en fonction de la fraction solide totale trouvée dans la microstructure obtenue avec Hymostruc [SUN05]; pâte de ciment.....	204
Figure 3-30 : Volume de solides connectés en fonction du temps. Modèle de Jennings et Tennis à gauche. Comparaison avec Cemhyd3D à droite [SML06].....	205
Figure 3-31 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée et la prise Vicat en fonction du temps (à gauche) et du temps équivalent (à droite) ; $e/c = 0.50$	206
Figure 3-32 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée et la prise Vicat en fonction du temps (à gauche) et du temps équivalent (à droite) ; $e/c = 0.30$	206

Figure 3-33 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée et la divergence entre le retrait chimique et le retrait endogène (trait gris).....	207
Figure 3-34 : Influence du volume des inclusions granulaires sur le seuil de percolation (2D, Powers, $e/c = 0.5$, rayon des granulats de 10 pixels).....	208
Figure 3-35 : Influence de la taille des inclusions granulaires sur le seuil de percolation (2D, Powers, $e/c = 0.5$, volume des inclusions granulaires de 40%).....	209
Figure 3-36 : Déformation enregistrée pour des différentes tailles de granulat, $e/c = 0.4$ [BUA07b].	210
Figure 3-37 : Influence de la taille du VER sur le seuil de percolation – mortiers (2D, Powers, $e/c = 0.5$, 40% inclusions granulaires, $R = 15$).....	211
Figure 3-38 : Influence du rapport eau – ciment sur le seuil de percolation – mortiers (2D, Powers, 40% inclusions granulaires, $R = 15$).....	211
Figure 3-39 : Influence du rapport eau – ciment sur le moment de prise (essais Vicat).....	212
Figure 3-40 : Partie solide – pâte de ciment et granulats – dans le cluster de percolation en fonction du degré d'hydratation.....	212
Figure 3-41 : Partie des granulats percolés fonction de la partie solide de la pâte de ciment percolée (anhydres et hydrates).....	213
Figure 3-42 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée en fonction du degré d'hydratation. Modèle de Powers et de Jennings et Tennis, $e/c = 0.35$	214
Figure 3-43 : Influence de la valeur de module de Young des pores sur les résultats de calculs mécaniques de la pâte de ciment.....	216
Figure 3-44 : Influence de la valeur de module de Young des éléments joints sur les résultats de calculs mécaniques de la pâte de ciment.....	217
Figure 3-45 : Conditions limites pour les calculs EF.....	218
Figure 3-46 : Calcul EF (2D), appliqué sur partie solide totale.....	218
Figure 3-47 : Calcul EF (2D), éléments d'interface ([TOR05]).....	218
Figure 3-48 : Évolution du module de Young – calculs 2D EF.....	219
Figure 3-49 : Évolution du module de Young – éléments d'interface vs algorithme de percolation	219
Figure 3-50 : Évolution du module de Young – dispersion des résultats.....	220
Figure 3-51 : Influence du type d'éléments sur l'évolution du module de Young – calculs 2D EF ($e/c = 0.35$).....	220
Figure 3-52 : Influence du nombre d'éléments sur l'évolution du module de Young – calculs 2D EF ($e/c = 0.50$).....	220
Figure 3-53 : Influence de la résolution du VER sur les valeurs du module de Young [HAE05].....	221
Figure 3-54 : Comparaison avec les résultats expérimentaux – mesures statiques, pâtes de ciment.....	222
Figure 3-55 : Comparaison avec les résultats expérimentaux – mesures dynamiques, pâtes de ciment.....	222
Figure 3-56 : Influence du rapport eau – ciment sur le seuil de percolation [BER03].....	223
Figure 3-57 : Méthode auto-cohérente avant l'application de l'algorithme de percolation.....	223

Figure 3-58 : Évolution du module de Young; méthode auto-cohérente appliquée sur le cluster de percolation. Modèle de Powers, calculs 3D.	224
Figure 3-59 : Comparaison calculs 2D et 3D. Modèle de Powers.	224
Figure 3-60 : Comparaison entre la loi analytique (trait pointillé) et les calculs d'homogénéisation 3D (trait continu)	225
Figure 3-61 : Résultats expérimentaux de Boumiz et modèle de Powers.....	226
Figure 3-62 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5	227
Figure 3-63 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5, à base de C ₃ S.....	228
Figure 3-64 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5, à base de C ₃ S, microstructures non percolées.	229
Figure 3-65 : Résultats expérimentaux de Boumiz et numériques de Smilauer pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.40; modèle de Powers.....	229
Figure 3-66 : Résultats expérimentaux de Boumiz et numériques de Smilauer pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.40; modèle de Jennings et Tennis.	231
Figure 3-67 : Résultats expérimentaux et numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.30	232
Figure 3-68 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.25	233
Figure 3-69 : Module de Young pour des forts degrés d'hydratation; modèle de Powers et résultats expérimentaux.....	234
Figure 3-70 : Module de Young pour des forts degrés d'hydratation; modèle de Jennings et Tennis et résultats expérimentaux.	234
Figure 3-71 : Évolution du coefficient de Poisson en fonction du rapport eau – ciment; modèle de Powers.....	235
Figure 3-72 : Comparaison entre différents modèles; pâte de C ₃ S, e/c = 0.45.....	235
Figure 3-73 : Résultats expérimentaux [BMZ95] et numériques [SML06]; pâte de ciment, e/c = 0.35.....	235
Figure 3-74 : Résultats expérimentaux [BMZ95] et numériques [SML06]; pâte de ciment, e/c = 0.40.....	236
Figure 3-75 : Passage à l'échelle du mortier avec le schéma de Mori – Tanaka	237
Figure 3-76 : Évolution des modules de Young: comparaison numérique (trait) – expérimental (points).....	238
Figure 3-77 : Résultats expérimentaux (points) [BMZ95] et numériques (traits) [SML06]; mortier, e/c = 0.387	239
Figure 3-78 : Évolution (numérique et expérimentale) des résistances en compression.....	240
Figure 3-79 : Évolution (numérique et expérimentale) des résistances en compression; loi proposée par Boumiz.....	240
Figure 3-80 : Évolution du coefficient de Biot avec le degré d'hydratation pour différents rapports eau – ciment.	244

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Composition minéralogique du ciment Portland [GUI04], [SOR93]	8
Tableau 1-2 : Calcul du déficit volumique des C ₃ S (tiré de [BRC03])	18
Tableau 1-3 : Valeurs de la densité des C-S-H selon différents auteurs (tiré de [BRE97])	18
Tableau 1-4 : Évolution du rapport e/c pendant la mesure [BRC01]	36
Tableau 1-5 : Coefficients utilisés dans l'équation (1-20) [TAY89]	55
Tableau 1-6 : Coefficients matériau	64
Tableau 2-1: Différence en quantité de SPN utilisée	81
Tableau 2-2: Formulations des matériaux	81
Tableau 2-3: Valeurs de la chaleur d'hydratation des phases minéralogiques principales [WAL99].....	83
Tableau 2-4: Précision de l'essai de prise Vicat; mortiers, e/c = 0.3.....	94
Tableau 2-5: Temps de prise des pâtes et mortiers sans superplastifiant	93
Tableau 2-6: Valeurs de l'humidité relative (e/c = 0.3)	111
Tableau 2-7: Phénomènes possibles enregistrés à partir d'une heure	139
Tableau 2-8 : Phénomènes possibles enregistrés à partir de la prise.....	141
Tableau 2-9 : Phénomènes possibles enregistrés à partir de 12h.....	143
Tableau 2-10 : Phénomènes possibles enregistrés à partir de 24h	144
Tableau 2-11: Échéances des tests.....	152
Tableau 2-12 : T ₀ selon différentes méthodes	177
Tableau 3-1 : Coefficients utilisés dans l'équation (1-20)	190
Tableau 3-2 : Fraction de solides percolés au seuil de percolation	204
Tableau 3-3 : Propriétés élastiques des phases constitutives de la pâte de ciment	215
Tableau 3-4 : Données d'entrée dans le modèle de Powers.....	216
Tableau 3-5 : Propriétés mécaniques des éléments d'interface	217
Tableau 3-6 : Composition minéralogique du ciment [BMZ95]	230
Tableau 3-7 : Composition minéralogique du ciment BAM (tiré de [SML06])	231
Tableau 3-8 : Composition minéralogique du ciment de Kamali (tiré de [SML06])	232

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PROBLÉMATIQUE

Les matériaux cimentaires sont les matériaux les plus utilisés dans le domaine du génie civil à l'heure actuelle. Leur faible coût par rapport aux autres matériaux, leurs propriétés mécaniques de plus en plus performantes (grâce aux recherches de plus en plus poussées ces 30 dernières années) constituent des avantages indéniables pour leur utilisation à grande échelle. Cependant, plusieurs problèmes scientifiques, liés au comportement de ce matériau multi - échelle et fortement hétérogène, subsistent. Le risque de fissuration précoce est un des aspects les plus sensibles, accru par une utilisation croissante des matériaux à hautes performances. À cause de l'importance de l'enjeu économique, de nombreuses études ont été menées, pour expliquer les phénomènes qui se produisent au sein de la microstructure durcissante. Ces études ont ciblé de plus en plus la période de jeune, voire très jeune âge, période définie par des transformations complexes :

- Suite à une réaction chimique entre les grains de ciment anhydre et l'eau, le matériau passe d'un état fluide visqueux à un état solide en seulement quelques heures. Ce phénomène est connu sous la dénomination de *prise*.
- Les propriétés mécaniques ont une évolution rapide. Le module de Young gagne en seulement quelques jours une valeur proche de sa valeur de service, ainsi que les résistances en traction et en compression.
- La réaction d'hydratation est définie par un bilan volumique négatif entre les produits initiaux (ciment anhydre et eau) et les produits finaux (les hydrates formés), ce qui entraîne une déformation avant prise.
- La consommation d'eau capillaire par l'hydratation des grains de ciment (autodessiccation) entraîne une dépression capillaire dans les pores, qui entraîne à son tour une déformation après prise.

L'évolution du module de Young au jeune âge est plus rapide que l'évolution des résistances en traction et compression. Cette évolution rapide de la rigidité corrélée aux déformations imposées au matériau par la réaction d'hydratation, augmente les risques vis-à-vis de la fissuration. En effet, si les déformations sont empêchées (par les coffrages, ou par le support de coulage), le matériau, lorsqu'il a gagné assez de rigidité, tend à s'y opposer. Cependant sa résistance en traction ayant une évolution plus lente, conduit à un risque de fissuration.

L'utilisation de matériaux avec un faible dosage en eau présente, certes, des avantages du point de vue des résistances acquises par une telle formulation, mais ils seront d'autant plus sujets à des déformations importantes au jeune âge.

Ainsi, pour pouvoir conclure sur la sensibilité à la fissuration d'une formulation donnée, le comportement du matériau doit être déterminé expérimentalement. Si des études exhaustives portant sur l'évolution des propriétés mécaniques ont été faites depuis le début du XXe siècle, les phénomènes complexes liés aux déformations ne sont pas encore entièrement expliqués. Les études expérimentales ont mis en lumière des contradictions en ce qui concernent les résultats obtenus par les différentes études. Les différents types de mesure du retrait endogène (linéiques verticale ou horizontale et volumique) donnent des valeurs très différentes (des écarts allant jusqu'à 600% entre les mesures volumiques et linéiques peuvent être enregistrées).

Pendant les dernières dix années, des études croisées sur plusieurs types de dispositifs ont été faites, dans le but d'éliminer les facteurs qui interviennent dans la mesure (artefacts). Des mesures qui arrivent à des valeurs cohérentes du retrait endogène sont nécessaires pour pouvoir passer au pas suivant, c'est-à-dire à la prédiction des risques de fissuration à travers des modèles numériques.

En complément des essais, une modélisation ayant un caractère prédictif du comportement matériau, et englobant tous les phénomènes complexes qui arrivent dans la microstructure durcissante des matériaux cimentaires, peut s'avérer très utile pour un grand nombre d'applications. Les essais seront alors réduits en nombre, et utilisées uniquement pour la validation des simulations numériques. Plusieurs modèles sont aujourd'hui proposées dans la littérature, modèles qui arrivent à simuler l'évolution de la réaction d'hydratation, du module d'Young, des résistances en traction et en compression, des déformations de retrait endogène, de retrait thermique et de fluage propre. Mais pour ces modèles, la période qui est aux alentours de la prise reste encore un point sensible, ainsi que l'évolution des propriétés à ce moment.

DÉMARCHE ET OBJECTIFS

L'objectif de la présente étude est de créer un modèle prédictif qui arrive à caractériser le comportement du matériau à partir du moment de contact eau – ciment et jusqu'à l'hydratation finale. Pour cela, la validation expérimentale constitue un passage obligatoire.

Des essais spécifiques ont été mis au point. Un soin particulier est apporté à la mise en œuvre des méthodes expérimentales, qui doivent rendre de manière très précise, une vision d'ensemble des phénomènes qui se produisent au sein du matériau. La campagne expérimentale

est construite de manière à pouvoir croiser les informations obtenues et caractériser de manière concluante l'évolution du matériau.

Les essais qui ont été considérés nécessaires sont les suivants :

- Suivi de l'avancement de la réaction d'hydratation par calorimétrie
- Mesures indiquant la transition liquide – solide : prise Vicat, suivi par ultrasons
- Mesures d'humidité relative
- Mesure de la contraction Le Chatelier
- Mesure des déformations endogènes
- Suivi de l'évolution des propriétés mécaniques (module de Young, résistance en compression, résistance en traction)

L'étude bibliographique montre que la précision des résultats expérimentaux dépend directement de facteurs externes qui peuvent interférer avec les mesures. L'intervention trop importante de l'opérateur peut mener à une faible répétabilité des résultats. Des mesures qui minimisent l'interaction de l'opérateur avec la mesure ont été privilégiées (mesures prises en continu). Ceci est d'autant plus important au jeune âge, quand la cinétique des phénomènes est très rapide, et les mesures ponctuelles risquent d'ignorer des étapes importantes. L'intervention de l'opérateur, même réduite, doit être toutefois prise en compte. En utilisant plusieurs opérateurs, et en comparant les résultats, les procédures d'essais peuvent être épurées, pour assurer un besoin minimal d'intervention externe. La répétabilité de l'essai est ensuite regardée. Les artefacts de mesure ont été aussi intensivement étudiés, par la mise en œuvre de plusieurs dispositifs qui étudient le même phénomène. La comparaison entre les résultats obtenus permet de conclure sur la capacité d'un essai à accéder à l'information souhaitée. Au final, la simplicité de la mise en œuvre, la stabilité et la bonne répétabilité des résultats permettront de choisir la méthode d'essai. Des critères d'utilisation des méthodes d'essai testées sont établis, en fonction de la composition du matériau. L'importance d'une telle rigueur dans la campagne expérimentale est liée au fait que le pouvoir prédictif du modèle s'appuie directement sur la précision des résultats expérimentaux obtenus, par le biais de la validation numérique.

Une fois les résultats expérimentaux recueillis, ils seront en partie utilisés en partie en tant que données d'entrée, ou comme support de validation. Des modèles d'hydratation de la littérature ont été implémentés, dans le but de pouvoir simuler l'avancement de la réaction d'hydratation dans une microstructure numérique. Bien que plusieurs modèles plus complexes existent déjà dans la littérature, la présente étude ne se veut pas un apport du point de vue des équations stoechiométriques de la réaction chimique entre le ciment et l'eau, mais un outil transparent, flexible et simple à l'utilisation qui arrive à prédire le comportement au jeune âge en s'appuyant

sur un minimum de données d'entrée. Une fois le modèle validé en termes des points qui nous semblent les plus sensibles (prédiction du moment de transition liquide – solide, évolution des propriétés mécaniques), très peu des données seront nécessaires pour la prédiction du comportement des matériaux cimentaires (pâtes de ciment et mortiers) des différentes formulations : rapport eau – ciment, composition minéralogique du ciment anhydre, volume des inclusions granulaires.

Le présent rapport est structuré en trois parties. La *première partie* présente de manière succincte la problématique liée à la réaction d'hydratation, ainsi que les phénomènes de nature chimique et physique qui en résultent. Une étude des méthodes expérimentales, ainsi que des problèmes rencontrés dans les travaux antérieurs, est faite, et est considéré comme point de départ dans la définition de la présente campagne expérimentale. Les différentes approches prédictives seront ensuite présentées, qu'ils s'agissent des modèles empiriques ou des méthodes de calcul numériques. La *deuxième partie* est dédiée à la présentation de la campagne expérimentale, et à la mise en œuvre des méthodes proposées. Une analyse sur la pertinence des différents essais est ensuite faite. La comparaison et l'interprétation des résultats closent cette partie. La *troisième partie* est consacrée à la présentation des méthodes numériques utilisées pour la modélisation de l'avancement de la réaction d'hydratation. Une méthode de prédiction du moment de la prise est associée aux méthodes analytiques ou numériques de calcul des propriétés élastiques. Une validation des résultats issus du modèle avec des résultats expérimentaux et une comparaison avec les résultats obtenus par d'autres modèles de la littérature positionnera le présent travail dans le contexte général de l'étude des structures cimentaires au jeune âge.

PARTIE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La présente partie de l'étude introduit les phénomènes agissant au sein des matériaux cimentaires pendant la réaction d'hydratation, et est composé de trois parties. Une première partie traite la problématique liée aux concepts théoriques et tente une explication des phénomènes physiques et chimiques: formation des hydrates, avancement du degré d'hydratation, déformations de nature chimique (contraction Le Chatelier), transition liquide – solide et formation du squelette solide, dépression capillaire, humidité relative, déformations de nature physique (retrait endogène), évolution des propriétés mécaniques. La deuxième partie se veut une synthèse bibliographique sur les méthodes expérimentales d'investigation des matériaux cimentaires. Une identification des artefacts de mesure est nécessaire afin de développer une meilleure compréhension des facteurs intervenant dans les différentes méthodes qui seront utilisées pendant la campagne expérimentale. La dernière partie présentera les outils numériques développés pour simuler le phénomène d'hydratation, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques.

CHAPITRE 1. : REACTION D'HYDRATATION ET SES CONSEQUENCES SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

1.1 INTRODUCTION

Grâce à leurs propriétés mécaniques et aux faibles coûts de fabrication par rapport à d'autres matériaux de construction, les matériaux cimentaires sont les plus utilisés dans le domaine du génie civil. Leur sensibilité devant les facteurs liés à la réaction d'hydratation et aux paramètres extérieurs qui interviennent a suscité de nombreuses études. Ainsi, les mécanismes qui engendrent la réaction d'hydratation des matériaux cimentaires ont été étudiés par les scientifiques depuis plus d'un siècle. À la frontière de plusieurs domaines – la chimie, la physique et la mécanique – l'hydratation a soulevé une multitude de questions et a généré plusieurs controverses. Les matériaux à base de ciment sont des matériaux « vivants », avec des périodes bien définies dans leur vie. Le jeune âge commence avec le contact entre l'eau et le ciment qui provoque un enchaînement de réactions avec les phases anhydres du ciment. C'est une période d'activité chimique intense, gérée par une cinétique très rapide des réactions, accompagnée d'un dégagement de chaleur. Le matériau passe d'un état fluide à un état solide, la microstructure commence à se définir, et le matériau gagne en résistance mécanique et rigidité. Les propriétés intrinsèques de la réaction d'hydratation, comme le bilan volumique négatif des produits d'hydratation, et les conséquences physiques qui en découlent, donnent naissance aux déformations subies par la microstructure durcissante. Le matériau mature, avec sa microstructure affinée, est confronté aux problèmes de durabilité, intrinsèquement liés aux propriétés de transport, mais aussi aux produits chimiques qui se trouvent dans la composition du matériau (dû à la dissolution possible des phases). En fin de vie, les matériaux à base cimentaire, n'arrivent plus à remplir leur mission, d'un point de vue structural, et doivent être réparés ou remplacés. L'étude des matériaux cimentaires permet d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes qui agissent au sein de leur microstructure fortement hétérogène, et d'un point de vue pratique c'est un moyen de comprendre le matériau pendant ses premiers jours en vue d'assurer une meilleure durabilité, donc une plus longue durée de vie du matériau mature. Effectivement, connaître le développement de la microstructure du matériau (de son squelette solide et de sa porosité), de ses propriétés mécaniques, suivre l'ampleur des déformations qu'il subit au jeune âge et estimer sa capacité à fluer pour relaxer les contraintes développées, nous permet de connaître le risque de fissuration auquel il sera sujet au jeune âge, mais aussi d'estimer son potentiel en tant que matériau mature à résister aux attaques chimiques (en connaissant entre autres sa porosité, sa composition, donc les phases qui seront solubles par des composants externes).

Les mécanismes qui sont à la base de la réaction d'hydratation seront présentés dans la section qui suit, ainsi que le développement de la microstructure hydratante au jeune âge. Ensuite, une étude sur les conséquences physiques de la réaction d'hydratation sera faite.

1.2 HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

1.2.1. Constituants du ciment Portland

Plusieurs types de ciment existent, mais nous ne nous intéressons dans la présente étude qu'au ciment Portland. Le ciment Portland est une poudre fine obtenue par le broyage du clinker (mélange entre le calcaire et l'argile, cuit à haute température), auquel on rajoute du gypse. Le gypse (jusqu'à 5% de la masse totale) est utilisé pour suffisamment retarder la prise du matériau, dans le but de pouvoir assurer une bonne mise en place du matériau.

En fonction de l'application qui nécessite l'emploi d'un matériau à base cimentaire, plusieurs types de ciment existent. Ils sont définis par leur composition minéralogique et par la finesse des grains de ciment. Ces facteurs vont influencer le comportement du béton par rapport à sa résistance aux attaques chimiques, sa résistance mécanique au jeune âge ou la chaleur dégagée pendant la réaction d'hydratation. Le ciment Portland est constitué de 4 phases minéralogiques principales, qui se regroupent autour de 2 familles (voir Tableau 1-1) – les silicates, qui représentent la majorité des phases présentes, et les aluminates. Les phases minéralogiques trouvées dans le clinker ne se présentent pas sous une forme pure. Une dénomination à part indique le contenu des impuretés des phases minéralogiques (e.g. le silicate tricalcique contenant du magnésium et de l'aluminium est appelé alite [RAM84]). Il existe aussi, dans la composition du ciment Portland des phases mineures, comme la chaux (CaO), la magnésie (MgO) ou des sulfates alcalins (Na₂SO₄, K₂SO₄). Les différentes propriétés des phases principales, comme par exemple le développement des propriétés mécaniques, la chaleur d'hydratation dégagée ou la vitesse de la prise (Tableau 1-1) font que la connaissance précise des proportions de chaque phase s'impose, pour pouvoir prédire le comportement à court et à long terme du matériau.

Tableau 1-1 : Composition minéralogique du ciment Portland [GUI04], [SOR93]

	Silicate tricalcique	Silicate bicalcique	Aluminate tricalcique	Aluminoferrite tetracalcique
Formule	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
Abréviation	C ₃ S – alite	C ₂ S – belite	C ₃ A – celite	C ₄ AF
Proportions	50 à 70%	15 à 30%	5 à 15%	5 à 15%
Prise	Rapide (heures)	Lente (jours)	Instantanée	Très rapide (minutes)
Développement des résistances	Rapide (jours)	Lente (semaines)	Très rapide (1 jour)	Très rapide (1 jour)
Chaleur d'hydratation	Moyenne 500 J/kg	Faible 250 J/kg	Importante 850 J/kg	Moyenne 420 J/kg

Les pourcentages des diverses phases trouvées dans le ciment, les variétés polymorphiques des cristaux, ainsi que la finesse des grains de ciment, dépendent tout d'abord de la matière première utilisée et ensuite du procédé de fabrication du clinker. Connaître les proportions des phases, et la finesse des grains de ciment devient ainsi un élément de départ important dans l'étude du comportement des matériaux cimentaires. Deux types de méthodes de détermination des proportions des phases minéralogiques existent. Les méthodes directes impliquent

l'observation expérimentale des phases des grains de ciment. Parmi les méthodes utilisées on peut énumérer l'analyse par diffraction des rayons X ([BRC01], [GAR99], [SIG96]), l'analyse par fluorescence aux rayons X ([BRC01], [SIG96]) ou l'observation par microscopie optique ou électronique ([BRC01]) des sections polies. L'analyse par fluorescence aux rayons X ne permet pas d'avoir accès à la structure cristalline, mais elle permet de connaître la composition chimique du clinker. L'analyse par diffraction donne accès à la structure cristalline, mais dû au grand nombre des formes allotropiques des phases présentes, la mesure reste délicate [SIG96].

Les méthodes indirectes se présentent sous la forme de formules mathématiques empiriques lesquelles, à partir d'une composition chimique du ciment donnée, permettent l'estimation quantitative des phases minéralogiques. La méthode la plus utilisée reste celle proposée par Bogue [BOG52]. Cependant, plusieurs hypothèses sont intégrées dans le calcul (réaction complète lors de fabrication du clinker, pas de prise en compte de certaines phases mineures...). Une corrélation avec les résultats obtenus expérimentalement n'a pas toujours été trouvée [BRE97]. Néanmoins, cette méthode permet d'avoir une estimation rapide et souvent assez précise des phases, et reste largement utilisée dans la documentation scientifique.

1.2.2. La réaction d'hydratation

1.2.2.1. Phénomène d'hydratation

La réaction d'hydratation est un phénomène complexe, déclenché au contact entre l'eau et les particules de ciment. C'est une réaction exothermique et thermo-activée. Les mécanismes de la réaction ont été amplement étudiés, et plusieurs théories ont été développées [BOG52]. Jusqu'à nos jours, certains aspects du phénomène n'ont pas encore été entièrement expliqués. Chaque phase minéralogique qui se trouve dans la composition du ciment anhydre réagit à sa propre manière et avec sa propre cinétique. Étant une réaction exothermique, la réaction d'hydratation peut être suivie en observant la courbe d'évolution du flux thermique. La courbe d'évolution de la conductivité électrique permet de suivre la formation des espèces chimiques dans la solution interstitielle, et une corrélation entre les deux informations peut être établie (Figure 1-1).

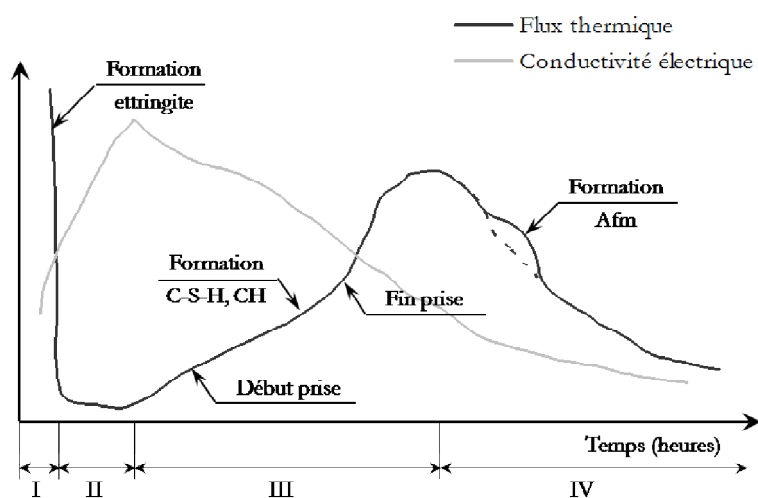


Figure 1-1 : Évolutions du flux thermique et de la conductivité électrique d'un ciment Portland (d'après [CHN99] et [MIN81])

Pre-induction (I). C'est la réaction initiale qui a lieu dans les premières minutes après le contact eau – ciment. C'est une période pendant laquelle une importante quantité de chaleur est dégagée. Les C_3S et les C_3A réagissent en premier. Selon [JEN79], les ions calcium sont relâchés dans la solution interstitielle, ainsi que de faibles quantités de silicate d'aluminium. L'aluminium (provenant du C_3A) réduit la solubilité des Si. Autour des grains de ciment, une fine couche, qui contient de l'Al et du Si, se forme. La durée de cette période est fonction de la solubilité du Si. Ainsi, plus on retrouve de Al dans la solution, plus cette période sera courte. Selon [SCR84], la couche qui se trouve autour des grains est un produit amorphe, colloïdal, riche en Al et Si, confirmant les observations de [BOG52]. Après environ 10 minutes, des aiguilles d'ettringite (trisulfoaluminate) se forment sur la surface des grains de ciment, mais aussi dans la matrice.

Période d'induction ou période dormante (II). Les réactions chimiques qui ont lieu pendant les premières minutes après le gâchage sont suivies par une période pendant laquelle le dégagement de chaleur est faible. Cependant la courbe de conductivité est en croissance, à cause de la dissolution des ions dans la solution. La durée de cette période est une fonction de plusieurs facteurs, comme la température, la composition chimique du ciment, sa finesse et la présence des ajouts. La période dormante est très importante d'un point de vue pratique, car le matériau reste plastique, permettant sa mise en œuvre.

Plusieurs théories essaient d'expliquer les phénomènes qui se passent pendant cette période. Selon la théorie de la couche protectrice [JEN79], pendant la période d'induction le Ca^{++} se dissout dans la solution, avec une cinétique lente, et contrôlée par la diffusion des ions à travers la couche protectrice formée au tout début. Toute autre activité est considérée négligeable. La solution interstitielle devient très riche en ions calcium. La fin de la période d'induction arrive quand la portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH) commence à précipiter, à l'intérieur ou à l'extérieur de la couche. Ce processus de précipitation affaiblit la couche qui est finalement déchirée par endroits. Au même moment il y a une croissance des aiguilles d'ettringite dans la matrice. Les deux phénomènes font que la couche est petit à petit détruite. La théorie de la nucléation retardée [TAY97] propose un autre mécanisme. Pour arriver à la précipitation de la portlandite, les Ca^{++} et OH^- doivent atteindre une certaine concentration dans la solution interstitielle. Pendant la période dormante, ils vont se dissoudre lentement et une fois que la solution est saturée, le phénomène de précipitation est rendu possible. Il s'agit d'un effet de gâchette chimique, tel que défini par [VRN92], accélérant la précipitation des hydrates.

Période d'accélération (III). Lorsque la période d'induction prend fin, un fort dégagement de chaleur est observé ([TAY97], [SCR84]). Le dégagement de chaleur devient très important à cause de l'accélération de la réaction, et la conductivité, qui a atteint son pic à la fin de la période dormante, a une évolution décroissante à cause de la précipitation des hydrates. Les hydrates (les C-S-H et la portlandite) sont formés à partir des C_3S et C_2S (à une cinétique très rapide dans le cas des C_3S). Les C-S-H se forment autour des grains de ciment et des aiguilles d'ettringite déjà formées, avec des morphologies différentes, selon l'espace disponible. La portlandite se forme dans la matrice en cristaux massifs. La couche de C-S-H continue à se former autour des grains, vers l'extérieur et devient de plus en plus épaisse. Avec la croissance de l'épaisseur de la couche, la partie solide s'interconnecte, formant un squelette solide. Cela correspond au moment de la prise finale (au sens de l'aiguille Vicat, cf. paragraphe 2.4). Vers la fin de la période

d'accélération on constate une nouvelle croissance des aiguilles d'ettringite (à partir des aluminates), plus allongées que celles formées au tout début.

Période de décélération (IV). Jusque là, le phénomène d'hydratation était gouverné par la dissolution, mais au fur et à mesure que la couche d'hydrates devient de plus en plus épaisse et peu perméable, la réaction devient contrôlée par la diffusion de l'eau à travers les hydrates. Les C-S-H commencent à se former à l'intérieur de la couche. La concentration en sulfates dans la solution diminue, l'ettringite se dissout pour former du monosulfoaluminate (Afm), et la réaction avec les aluminates continue sous cette forme.

1.2.2.2. Produits d'hydratation

La période qui suit le contact eau – ciment, et jusqu'à quelques jours après, est une période d'importantes transformations de la microstructure des matériaux cimentaires. Les deux familles minéralogiques principales dans le ciment anhydre, les silicates et les aluminates, réagissent de manière différente avec l'eau, pour former des hydrates. Les étapes de formation des produits d'hydratation sont illustrées sur la Figure 1-2. Les silicates (C_3S et C_2S), en contact avec l'eau, forment les mêmes produits d'hydratation. Tout au début de l'hydratation, la dissolution des C_3S mène à la précipitation d'une fine couche de C-S-H (silicates de calcium hydratés). Les C-S-H sont des produits amorphes et mal cristallisés, raison pour laquelle ils sont souvent appelés dans la documentation scientifique sous le nom générique de gel. La stoechiométrie des C-S-H dépend de la concentration des espèces ioniques trouvées dans la solution interstitielle et demeure variable. La forme des C-S-H dépend de la période de l'hydratation pendant laquelle ils ont précipité [DIA86].

Les C-S-H externes sont formés pendant les premiers jours d'hydratation. Ils se présentent sous forme d'aiguilles ou sous forme de nid d'abeilles [DIA86] ($0.5 - 2 \mu\text{m}$) et sont les produits d'hydratation des C_3S , qui réagissent en premier avec l'eau. Après quelques jours d'hydratation, la morphologie des C-S-H change, et ils prennent la forme de disques ou des sphères (environ $0.2 \mu\text{m}$). Selon [LOC76], les C-S-H internes représentent les produits d'hydratation des C_2S , qui réagissent plus lentement en contact avec l'eau. Avec le remplissage des pores par les hydrates formés, il ne reste pas beaucoup d'espace libre pour la formation de nouveaux produits d'hydratation. Ainsi, le C-S-H interne se forme à l'intérieur de la couche d'hydrates, ayant une densité plus grande que les produits externes. Cette différenciation des C-S-H, en fonction de la période où ils se sont formés, a été mise en évidence par plusieurs auteurs, et sous différentes appellations. Selon Taplin [TAP59], il existe 2 types de C-S-H, dénommés "produit interne – produit externe" (inner and outer product, tiré de [RIC99]), le produit externe étant celui qui se forme dans l'espace poreux. Richardson [RIC99] reprend le concept, mais en départageant les deux types de C-S-H en fonction de leur morphologie et leur taille. Diamond *et al.* [DIA93] proposent par la suite l'appellation de "phenograins" et "groundmass", la distinction entre les deux se faisant en fonction de la porosité importante de la partie nommée "groundmass" et la taille de la partie nommée "phenograins", qui se trouve englobée dans la première. Une autre étude faite par [JEN00] propose une délimitation entre les deux types de C-S-H en fonction de leur densité ("low density" et "high density" C-S-H). Dans une première phase de la réaction d'hydratation, seulement le C-S-H de faible densité se forme, à cause de l'espace libre disponible

dans la microstructure. Le C-S-H "high density" apparaît pour un degré d'hydratation plus avancé.

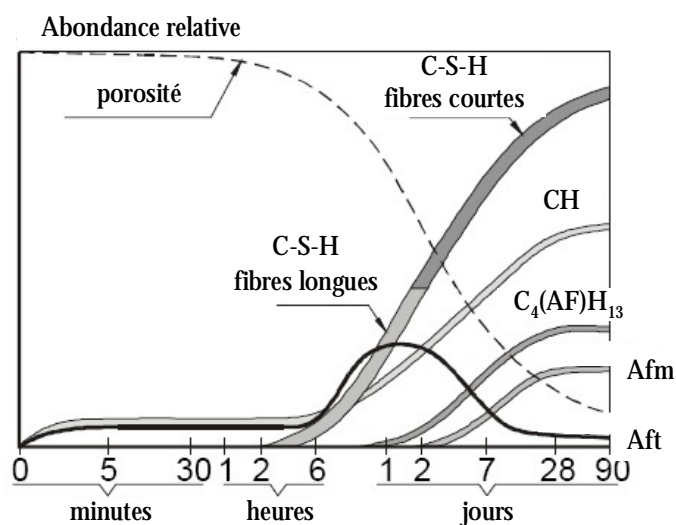


Figure 1-2 : Formation des produits d'hydratation au cours du temps [LOC76]

Le C-S-H se trouve dans des proportions importantes dans la pâte de ciment. Étant donné que la structure de cet hydrate varie avec le rapport e/c, la température et la durée d'hydratation, il est noté de manière générique 'C-S-H'.

Le deuxième produit d'hydratation des silicates est la portlandite (CH). Elle se présente sous la forme de cristaux massifs (100 μm), hexagonaux, et se forme dans la porosité capillaire. La portlandite représente 10 à 20% du volume des hydrates, avec une surface spécifique moins importante que les C-S-H. Comme dans sa structure une quantité importante de calcium est présente, la portlandite est plus soluble que les C-S-H [MEH01], et peut influencer sur les propriétés de transport et la résistance aux attaques chimiques du matériau mature.

Le produit d'hydratation des aluminates est l'ettringite. Pendant la période d'induction, la phase C_3A est la première à réagir, et des cristaux d'ettringite apparaissent dans la matrice et sur les grains de ciment. Les cristaux d'ettringite peuvent servir comme surface de nucléation pour les C-S-H. Pendant la phase d'accélération, de plus longues aiguilles d'ettringite qui pénètrent la couche d'hydrates sont formées [SCR84]. Une fois la source de sulfate épuisée, l'ettringite existante se dissout pour former du monosulfoaluminate (Afm), produit plus stable qui se cristallise sous forme de plaquettes hexagonales.

1.2.2.3. Degré d'hydratation

L'avancement de la réaction d'hydratation est un indicateur qui caractérise l'évolution du matériau dans le temps. Le degré d'hydratation est défini comme étant le rapport entre la quantité d'hydrates formés pour un temps t, et la quantité initiale de ciment [BRE97]:

$$a(t) = \frac{\text{quantité de ciment hydraté}}{\text{quantité initiale de ciment}} \quad (1-1)$$

La cinétique de l'évolution de l'hydratation dépend de plusieurs facteurs comme la finesse du ciment, la teneur en phases majeures initiales, la température, les ajouts minéraux, le rapport eau – ciment, etc. Un suivi du comportement des matériaux cimentaires se fait d'abord à l'échelle de la microstructure, en suivant l'évolution chimique du phénomène d'hydratation, mais aussi à l'échelle macroscopique avec l'évolution des propriétés mécaniques, des déformations (retrait, fluage). Rappporter les résultats par rapport au temps rend difficile la comparaison des différentes mesures, sur différents matériaux, car les facteurs mentionnés auparavant ne peuvent pas être pris en compte de manière explicite. Par contre, les rapporter par rapport au degré d'hydratation présente l'avantage de nous donner une vision d'ensemble sur l'évolution des propriétés à l'échelle macroscopique, car il inclut dans sa définition les facteurs liés à l'hydratation.

Le degré d'hydratation peut être déterminé de manière expérimentale à partir des essais qui suivent des propriétés liées à l'évolution de la réaction d'hydratation, comme des mesures de chaleur dégagée, de quantité d'eau liée, de retrait chimique, de la portlandite formée, de l'évolution de la surface spécifique, etc. Une présentation détaillée sur les avantages et désavantages de chaque méthode est faite par [BRE97].

1.2.2.4. Degré d'hydratation final

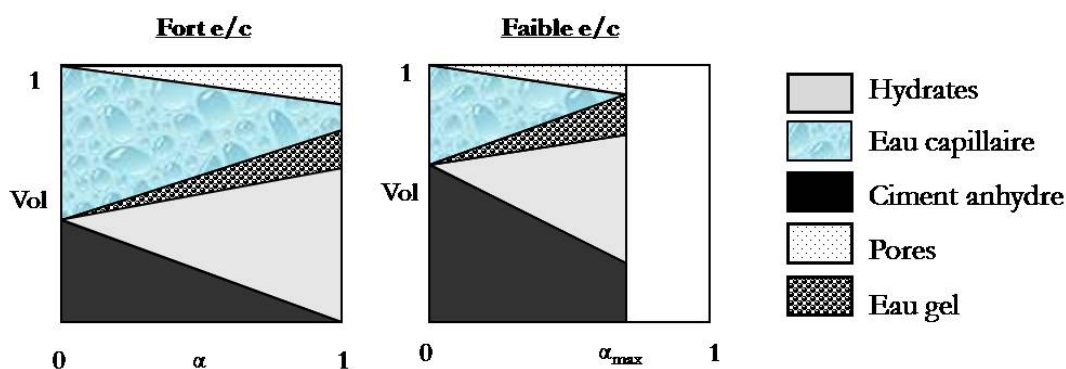


Figure 1-3 : Distribution volumique des phases en conditions endogènes (d'après [JNS01])

La notion de degré d'hydratation final devient nécessaire pour la compréhension du comportement des matériaux cimentaires dans le contexte moderne des mélanges à faible rapport eau – ciment. Selon [BRE97] l'hydratation se poursuit jusqu'au moment où l'eau disponible pour la réaction est consommée, ou jusqu'au moment où il n'y a plus de place pour la formation de nouveaux hydrates. En effet, dans la pratique, les matériaux à faible e/c sont utilisés souvent grâce à leurs propriétés mécaniques accrues. La consommation d'eau de gâchage par le ciment anhydre mène à une chute rapide de la quantité d'eau dans les pores capillaires. Assez vite, le système manque d'eau pour que l'hydratation se poursuive (Figure 1-3). Pour des rapports e/c en deçà de 0.42, le système clos ne peut pas conduire à une hydratation complète des grains anhydres [JNS01]. De plus, selon [POW47], pour des faibles rapports eau – ciment, le manque de place disponible pour la précipitation de nouveaux hydrates entraîne l'arrêt de la réaction.

1.2.2.5. Hydratation des phases

Les différentes phases minéralogiques du ciment anhydre s'hydratent à des taux différents. Selon [BRE97], mis à part les interactions d'ordre chimique entre les constituants, il y a une

interaction d'ordre physique. Étant donné que la vitesse de réaction des phases n'est pas la même, on obtient un rapport eau / constituant différent pour chaque phase. En effet, les C_2S , qui réagissent moins vite, auront moins d'eau disponible au moment du début de leur hydratation, car une grande partie de l'eau initiale a déjà été consommée par l'hydratation des C_3S et C_3A .

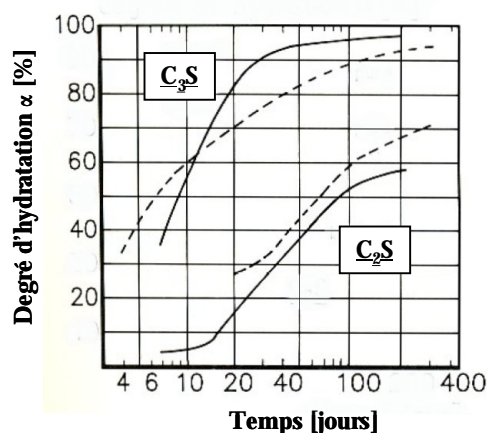


Figure 1-4 : Degré d'hydratation des C_3S et C_2S : constituants purs (pointillé) et en mélange 50/50 (continu) ; d'après [PTR65] (tiré de [BRE97])

Bentur *et al.* ([BNT79], tiré de [BRE97]) montrent que la présence des C_2S augmente le taux de réaction des C_3S . Comme illustré sur la Figure 1-4, le taux d'hydratation des phases pures est différent du taux d'hydratation d'un mélange 1 : 1 entre les deux phases [PTR65]. Ceci complique le travail de modélisation de la réaction d'hydratation car, bien que l'interaction entre les différentes phases a été mise en lumière, des équations stœchiométriques exactes n'ont pas encore été établies.

1.3 CONSEQUENCES MICROSTRUCTURALES DE LA REACTION D'HYDRATATION

1.3.1. Formation du squelette solide

Les étapes de formation du squelette solide sont illustrées sur la Figure 1-5. Tout au début de l'hydratation, les particules de ciment se trouvent en suspension dans l'eau. Le matériau, à l'état frais, ne présente ni résistance, ni rigidité (Figure 1-5 A). Au fur et à mesure de l'avancement du processus d'hydratation, les aiguilles d'ettringite formées au tout début augmentent en taille et commencent à faire des ponts entre les grains de ciment dispersés. En même temps, les hydrates commencent à précipiter, les CH dans l'espace libre, les C-S-H sur la surface des particules solides. Une fois qu'un degré d'hydratation suffisamment avancé est atteint, les grains de ciment anhydre sont reliés entre eux par les couches d'hydrates formées (Figure 1-5 B). C'est le moment de la prise initiale (au sens de l'aiguille Vicat, cf. paragraphe 2.4). Des chemins de percolation de la phase solide sont formés à grande vitesse à l'intérieur de la microstructure, avec la formation rapide des produits d'hydratation. On se trouve pendant la période d'accélération (Figure 1-5 C). La prise finale (au sens de l'aiguille Vicat, cf. paragraphe 2.4) est atteinte pendant cette période. Le matériau peut être défini désormais par une résistance mécanique et une rigidité. Dû au remplissage des espaces vides par les hydrates, la réaction continue avec une cinétique ralentie, pour arriver à une microstructure dense, caractérisant le matériau mûr (Figure 1-5 D).

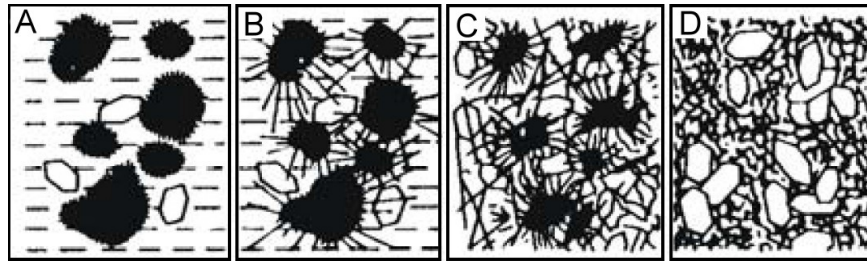


Figure 1-5 : Formation de la microstructure d'un matériau cimentaire hydratant [LOC76]

Des images BSE (électrons rétro diffusés) ont été obtenues et analysées par [YE03] montrent l'évolution des phases solides dans la microstructure, pour des pâtes à rapports eau – ciment différents (Figure 1-6). Les courbes démarrent 1 jour après le gâchage. La croissance des C-S-H se déroule à un taux élevé pendant les premières 7 jours d'hydratation, pour ralentir par la suite. La consommation des grains de ciment anhydre suit la même évolution, mais elle sera décroissante.

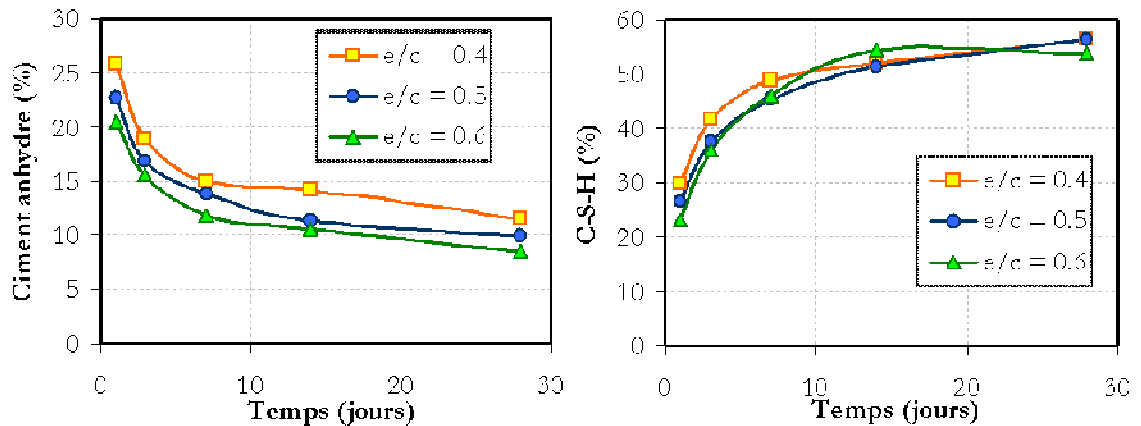


Figure 1-6 : Évolution de la phase anhydre et des C-S-H pendant la réaction d'hydratation (% volumiques) [YE03]

1.3.2. Formation du réseau poreux

Le réseau poreux des matériaux cimentaires est un système multi – échelle évolutif. Plusieurs tailles de pores peuvent être observées entre les bulles d'air entraîné (de l'ordre du millimètre – limite supérieure), la porosité capillaire (de l'ordre du micromètre millimètre – limite supérieure) et la porosité intrinsèque des hydrates (de l'ordre du nanomètre).

La porosité capillaire du matériau mature représente l'espace de la matrice qui n'a pas été rempli par les hydrates. Au début de l'hydratation, la porosité capillaire est remplie d'eau qui est consommée par la réaction. Avec l'avancement de l'hydratation, les pores sont comblés au fur et à mesure par la formation des hydrates. Une diminution de la porosité capillaire avec le temps est illustrée sur la Figure 1-7 en fonction du rapport eau – ciment (d'après [YE03]). Le dernier représente un facteur important qui influence la porosité capillaire : plus il est élevé, plus d'espace entre les grains de ciment doit être comblé par les hydrates.

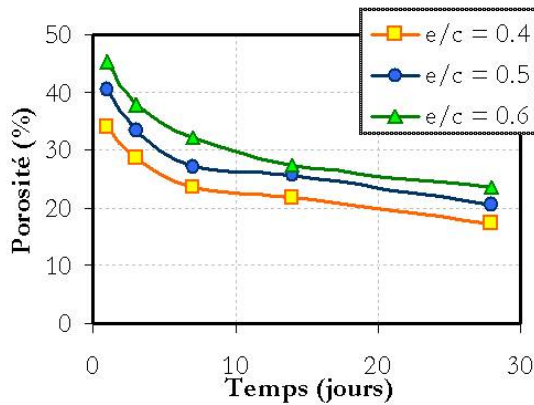


Figure 1-7 : Évolution de la porosité pendant la réaction d'hydratation [YE03]

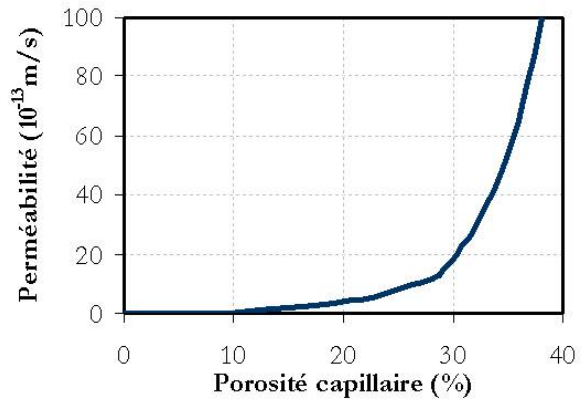


Figure 1-8 : Relation entre la porosité et la perméabilité (d'après [YE03])

À une échelle plus fine (0.5-10 nm [BRA94]) on trouve la porosité du gel. Tandis qu'avec l'avancement de l'hydratation, la porosité capillaire est comblée et décroît, la porosité des hydrates est une caractéristique intrinsèque des produits formés. Plus l'hydratation avance, plus cette porosité augmente. Cependant, c'est la porosité capillaire qui est la principale responsable des propriétés de transport des matériaux cimentaires (Figure 1-8).

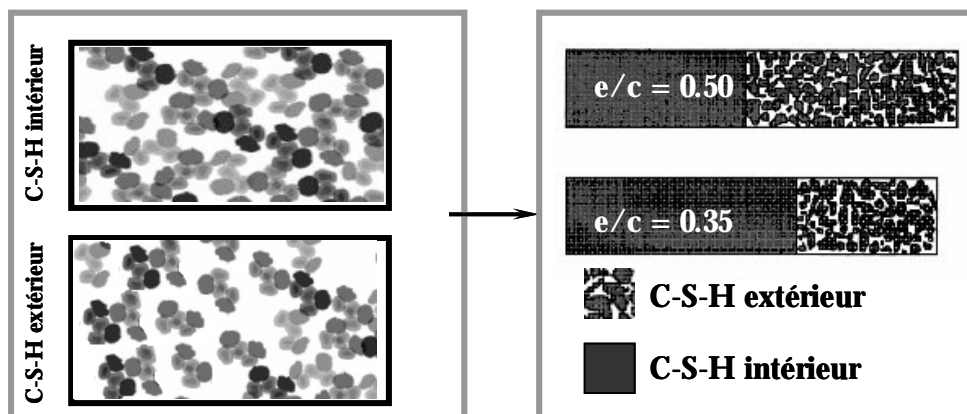


Figure 1-9 : Représentation de la morphologie des C-S-H ([TEN00a])

Plusieurs modèles, qui essaient de définir la morphologie des C-S-H ont été proposés. Selon Powers et Brownard ([POW47]), les particules de C-S-H ont une nature colloïdale, et se regroupent ensemble, pour former le 'gel'. Le gel est considéré avoir sa propre porosité intrinsèque. Feldman et Sereda [FEL68] proposent un modèle basé sur une morphologie en feuillets de C-S-H. Les feuillets se regroupent ensemble par 2 ou 3, et l'espace entre plusieurs feuillets regroupés forme la porosité du gel. La distribution de l'eau entre les feuillets, ainsi que les mouvements de l'eau pendant l'hydratation (ou le séchage) sont pris en compte par le modèle, et permettent un meilleur rapprochement des phénomènes physiques observés expérimentalement. Toutefois, les techniques plus modernes d'investigation ont permis l'observation des densités différentes des C-S-H formés. Le modèle de Jennings et al. ([TEN00a], [THO06], [JEN07], [JEN01]) propose une structure colloïdale des C-S-H rassemblés comme montré sur la Figure 1-9. Deux morphologies différentes de C-S-H sont considérées, en fonction de l'espace dont les hydrates disposent. Le regroupement des particules présente une surface spécifique, une porosité interne et un espace inter-couche. Le modèle permet le réarrangement

des particules sous un effort, et ouvre des possibilités de modélisation du comportement visqueux du matériau.

1.4 CONSEQUENCES MACROSCOPIQUES DE LA REACTION D'HYDRATATION

1.4.1. Introduction

La réaction d'hydratation, tel que décrite au paragraphe précédent, est un phénomène complexe, avec des conséquences importantes sur les propriétés futures du matériau durcissant. La formation des nouveaux produits, le passage d'un état liquide à un état solide, l'évolution de la porosité sont des transformations intenses et rapides qui engendrent l'apparition de plusieurs phénomènes au sein du matériau. Dans cette partie, les phénomènes physiques qui sont la conséquence de l'hydratation seront présentés, ainsi que les facteurs qui affectent les propriétés et le comportement à l'échelle de la structure.

Les matériaux cimentaires subissent l'influence de nombre de facteurs, qu'ils soient internes ou externes, pendant les premiers jours de vie. Les conditions externes sont multiples (comme le départ d'eau par évaporation, le mûrissement à l'eau, l'humidité relative environnante) et engendrent des gradients de transfert hydrique ayant une importance majeure sur les propriétés au jeune âge. Les facteurs internes, comme la consommation d'eau par la réaction d'hydratation, se rajoutent aux facteurs externes, et de moins en moins d'eau est disponible dans la matrice en mutation. Cependant, pour pouvoir étudier les conséquences physiques de la réaction d'hydratation, l'influence externe doit être découplée des phénomènes reliés à l'hydratation seulement. Ainsi, dans les paragraphes qui suivent, les matériaux sont considérés isolés de tout échange hydrique avec l'extérieur (c'est ce que nous allons appeler désormais des conditions endogènes) et gardés à température constante.

1.4.2. Déformations libres

1.4.2.1. Contraction Le Chatelier

Ce phénomène, observé pour la première fois par Le Chatelier dans les années 1900, est dû à un bilan volumique négatif entre les réactants (l'eau et le ciment) et les hydrates formés. À l'échelle de la pâte hydratante, le retrait chimique observé est aux alentours de 6-7 ml par gramme de ciment ([POW47]) :

$$V_{\text{hydrates}} = V_{\text{eau}} + V_{\text{anhydres}} - \Delta V \quad (1-2)$$

avec ΔV le déficit volumique engendré par la réaction d'hydratation.

Chaque phase principale du ciment anhydre présente une valeur propre de la contraction Le Chatelier. En supposant connues les équations stoechiométriques de la réaction d'hydratation, ainsi que les masses molaires et les densités des réactants, un calcul simple permet de déterminer l'ampleur de la contraction pour chaque phase. Un exemple de calcul de l'hydratation des C_3S fait par [BRC03] est montré dans le Tableau 1-2.

Quoi qu'il en soit, les calculs sont tributaires des valeurs de densité considérées. En ce qui concerne les valeurs de la densité des phases majeures du ciment anhydre, et des cristaux de morphologie bien définie (la portlandite et l'ettringite), les valeurs trouvées dans la littérature concordent. Toutefois, une étude bibliographique de [BRE97] montre que la densité des C-S-H peut prendre des valeurs sur une plage assez étendue (Tableau 1-3).

En prenant la même équation stœchiométrique que celle montrée dans le Tableau 1-2, mais avec une valeur de la densité des C-S-H de 2.35 cm³/g, [GAR99] obtient un déficit volumétrique de 16.5% des C₃S. Non seulement la valeur de la densité des C-S-H est – elle tributaire du rapport eau – ciment, mais, comme cela a été montré par [TEN00a] (voir aussi Figure 1-9), il y a au moins deux densités différentes de C-S-H. Ceci s'ajoute au fait que les équations stœchiométriques et la morphologie exacte des C-S-H sont encore sujets à interprétation dans la documentation scientifique.

Tableau 1-2 : Calcul du déficit volumétrique des C₃S (tiré de [BRC03])

Équation stœchiométrique	C ₃ S	+	5.2H	→	C _{1.7} SH _{3.9}	+	1.3CH
Masse molaire [g/mol]	228		18		225.4		74
Densité [cm ³ /g]	3.15		1		2.01		2.24
Bilan	72.4		93.6		112.1		42.9
Déficit :	6.6%		166	→			155

Auteur	e/c	Densité C-S-H [cm ³ /g]
Powers et al.	0.4	1.97
Koster et al.	0.3 – 0.8	2.65 – 2.15
Feldmann	0.5 – 0.8	2.44 – 2.25
Hansen et al.	0.4	2.39
Young et al.	0.4	2.18

Tableau 1-3 : Valeurs de la densité des C-S-H selon différents auteurs (tiré de [BRE97])

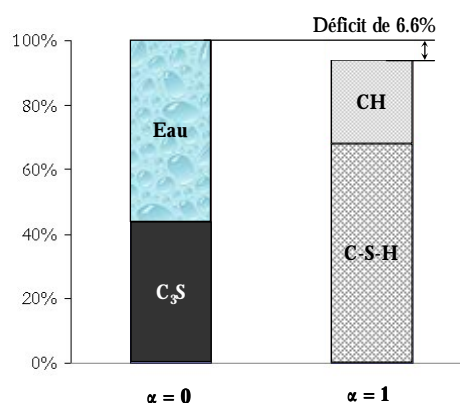


Figure 1-10 : Bilan des proportions volumétriques pour C₃S (adapté de [GAR99])

Un bilan des proportions volumétriques, tel que calculées dans le Tableau 1-2, montre sur la Figure 1-10 les deux propriétés intrinsèques de la réaction d'hydratation. D'un côté, une réduction du volume total, et de l'autre côté l'augmentation du volume des solides – le volume d'hydrates étant environ 2.2 fois plus important que le volume des anhydres selon [POW47].

1.4.2.2. Autodesiccation

Tel qu'évoqué dans les paragraphes précédents, l'hydratation implique la consommation de l'eau de gâchage, pour former des nouveaux produits solides. Les pores capillaires saturés au

début, vont se vider à fur et à mesure de l'avancement de l'hydratation. Ceci, couplé au déficit volumique de la réaction, engendre une diminution de l'humidité relative du système, comme illustré sur la Figure 1-11. Le phénomène de diminution de la teneur en eau dans l'espace poreux de la microstructure causé par la consommation d'eau par la réaction d'hydratation est appelé autodessiccation.

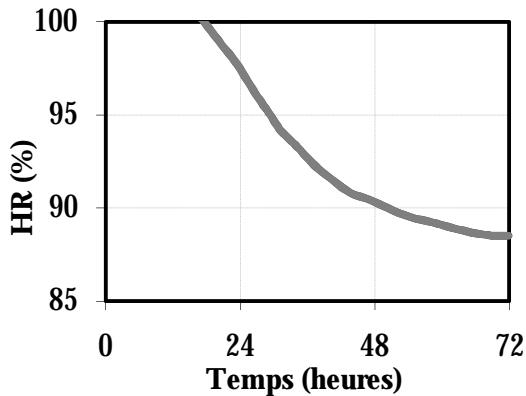


Figure 1-11 : Diminution de l'humidité relative pour une pâte de $e/c = 0.3$ (adaptation de [GAR99])

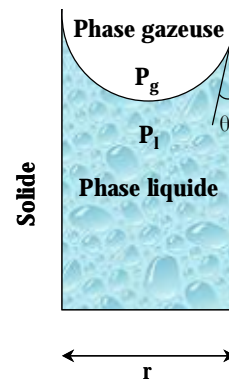


Figure 1-12 : Pore capillaire non saturé

1.4.2.3. Dépression capillaire

Le phénomène d'autodessiccation entraîne l'augmentation du volume gazeux dans la porosité capillaire. En effet, comme montré dans la Figure 1-11, la chute de l'humidité relative survient bien au-delà du moment de la prise. Le squelette solide est défini, et aucun apport d'eau extérieur n'est permis. L'espace de la porosité capillaire occupé par l'eau est remplacé par des vides. La création des vides est accompagnée par une dépression dans les capillaires, avec l'apparition des forces à l'interface gaz - liquide. Les forces développées induisent une tension dans la phase liquide ce qui se traduit par la naissance des contraintes de compression sur les parois des pores.

Pour illustrer le phénomène, l'hypothèse des pores parfaitement cylindriques est faite (voir Figure 1-12). L'ampleur des forces agissant sur le squelette solide peut être calculée en combinant la loi de Laplace qui exprime l'équilibre mécanique d'un ménisque en fonction de la variation des pressions, et la loi de Kelvin qui définit l'équilibre hygrométrique entre la phase liquide et la phase gazeuse de l'eau (en appliquant les lois des gaz parfaits).

Loi de Laplace

$$P_g - P_l = \frac{2S}{r} \cos q \quad (1-3)$$

Loi de Kelvin

$$P_l - P_g = \frac{RT r_l}{M} \ln(HR) \quad (1-4)$$

$$P_g - P_l = -\frac{RT r_l}{M} \ln(HR) = \frac{2S}{r} \cos q \quad (1-5)$$

Avec :

P_g = pression de la phase gazeuse (air sec)

R = cte. gaz parfaits

+ vapeurs d'eau)
 P_l = pression de l'eau liquide
 σ = tension superficielle à l'interface
 liquide / gaz
 r = rayon de pore
 θ = angle de mouillage

T = température
 ρ_l = masse volumique de l'eau
 M = masse molaire de l'eau
 HR = humidité relative

Plusieurs constats quant au comportement des matériaux cimentaires en tant que milieu poreux non saturés peuvent être faits à partir de l'équation (1-5). Tout d'abord, comme illustré sur la Figure 1-13, le rayon des pores qui sont remplis d'eau est fonction de l'humidité relative gouvernant le système. L'autodessiccation entraîne une chute de la teneur en eau, et ce sont les capillaires ayant les plus grands rayons qui se vident en premier. Plus l'humidité relative est faible, plus le phénomène se translate vers la porosité de petite dimension. En conséquence, les valeurs de la dépression capillaire augmentent avec la diminution de l'humidité relative (Figure 1-14). En effet, plus le rayon attaqué par le front de dessiccation est faible, plus l'intensité des pressions exercées sur les parois capillaires sera importante. D'autant plus qu'avec l'avancement de l'hydratation, la porosité capillaire devient de plus en plus fine.

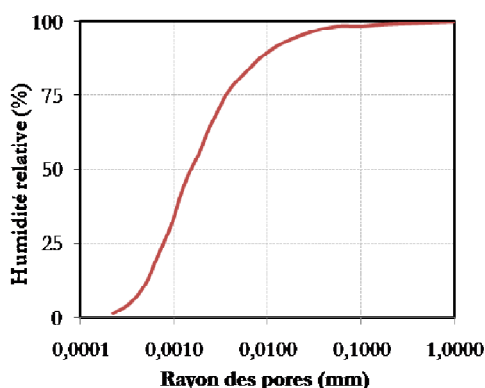


Figure 1-13 : Relation entre l'humidité relative et le rayon des pores [HOL01]

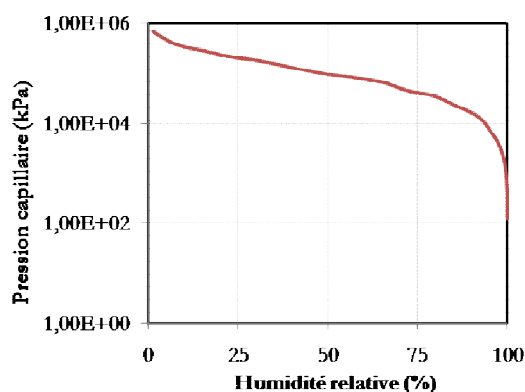


Figure 1-14 : Relation entre l'humidité relative et la pression [HOL01]

1.4.2.4. Retrait externe et retrait endogène

Pendant la phase initiale, les grains de ciment se trouvent en suspension dans la solution interstitielle. Le matériau, n'ayant pas encore fait prise, a un comportement fluide – visqueux. Au tout début, avec la formation des hydrates, la contraction Le Chatelier se fait déjà ressentir. À ce point, les déformations imposées ne sont aucunement empêchées. Le bilan volumique négatif se traduit au niveau macroscopique par une diminution absolue équivalente, le matériau plastique s'affaissant sur lui-même (phase 1 sur la Figure 1-15). Une fois la prise initiale atteinte, les contacts formés entre les grains solides confèrent une rigidité au système. Le matériau passe de l'état fluide à l'état solide, et est capable désormais de s'opposer aux déformations imposées par la contraction Le Chatelier (phase 2 sur la Figure 1-15). À partir de ce moment, le squelette solide ne peut plus permettre la diminution de volume imposée par la contraction Le Chatelier, entraînant l'apparition d'un volume gazeux dans la porosité capillaire (phase 3 sur la Figure 1-15). Quelques heures après la prise, la chute d'humidité relative contraction Le Chatelier, donnera naissance aux efforts imposés par la dépression capillaire.

Le retrait chimique (ou contraction Le Chatelier) correspond à la *diminution du volume absolue* subie par le matériau à l'échelle de la microstructure. Le volume absolu de la microstructure est défini comme étant la somme des volumes initiaux des phases liquide et solide (Figure 1-15).

Le retrait externe est défini comme étant la déformation subie par le matériau à l'échelle macroscopique, à température constante et sans échange hydrique avec le milieu environnant, à partir du moment de contact eau - ciment. Il représente la diminution du volume enregistrée à l'échelle macroscopique, et correspond au déficit de l'ensemble des phases liquide, solide et gazeuse. C'est la *diminution du volume apparente* observée de la structure (Figure 1-15).

Le retrait endogène correspond à la diminution apparente du volume, enregistrée à l'échelle macroscopique, à partir du moment où le squelette commence à gagner en rigidité. Ce moment est appelé t_0 . Une discussion sur la définition du t_0 , en fonction des différentes méthodes de mesure, est faite au paragraphe 2.10.

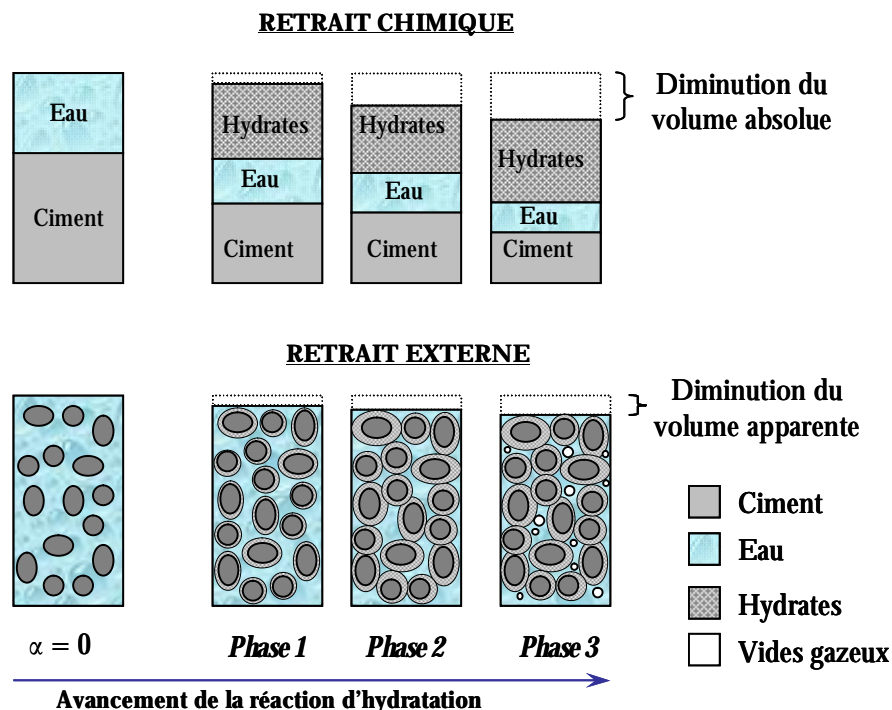


Figure 1-15 : Schématisation de la contraction Le Chatelier et du retrait externe (adaptation de [CHA03])

Les mesures de la contraction Le Chatelier et du retrait endogène viennent à l'appui des hypothèses faites dans les paragraphes précédents. Les deux courbes superposées, comme illustré sur la Figure 1-16, montrent une évolution quasi - identique des mesures jusqu'au moment de la prise, car le matériau se déforme librement. À partir de la prise initiale, dès que les premiers chemins de la partie solide se forment à l'intérieur de la microstructure, les deux courbes divergent. Le matériau gagne en rigidité et s'oppose aux déformations imposées. Pendant la phase de durcissement le retrait chimique - conséquence intrinsèque de l'hydratation - continue à augmenter, tandis que le retrait endogène prend des valeurs beaucoup plus faibles.

Les travaux de [BUA07a] montrent que le début de l'évolution de la dépression capillaire concorde avec le moment de la prise finale Vicat (Figure 1-17), tandis que la divergence entre la courbe de retrait chimique et endogène survient un peu avant. Le moment de prise initial peut être considéré comme étant le moment auquel les premiers amas solides sont formés à travers la microstructure. C'est le début de la période de durcissement et le matériau commence à s'opposer aux déformations. Le ralentissement de l'évolution du retrait externe par rapport au retrait chimique a lieu entre la prise initiale et la prise finale. Une fois que la prise finale est atteinte, l'apparition des vides gazeux dans la microstructure annonce le comportement de solide du matériau.

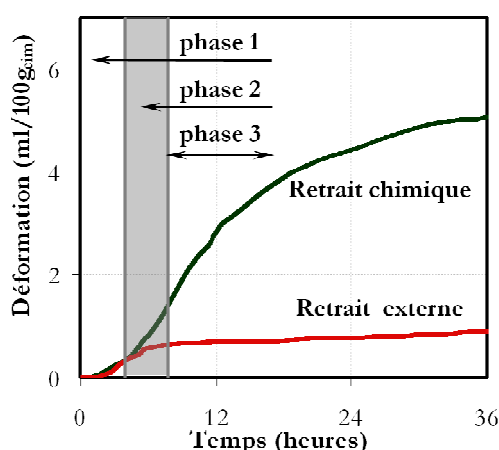


Figure 1-16 : La contraction Le Chatelier vs retrait externe ([GAR99])

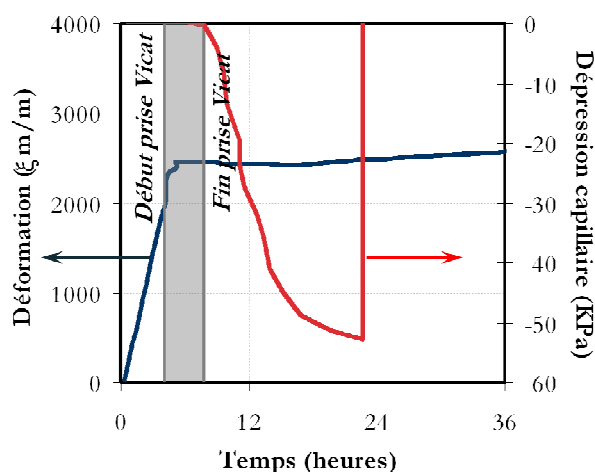


Figure 1-17 : Relation retrait externe – dépression capillaire (pâte de ciment e/c = 0.4 [BUA07a])

1.4.3. Évolution des propriétés mécaniques

Les matériaux cimentaires sont des matériaux qui présentent un fort caractère évolutif au jeune âge. Connaître l'évolution des propriétés mécaniques constitue une nécessité d'un point de vue pratique pour nombre d'applications (décoffrage, mise en précontrainte, mise en charge, réparation, reprise de bétonnage, etc.). D'un autre point de vue, connaître l'évolution mécanique du matériau permet la prédiction des risques de fissuration. En effet, après la prise, le développement du module de Young est beaucoup plus rapide que celui des résistances (en compression et en traction [KAN99] , [KAS71], [KHA96]). Le module de Young croît continûment de 0 à une valeur proche de sa valeur en service après quelques jours seulement (voir Figure 1-18). Ceci implique le fait que, au jeune âge, le matériau atteint une rigidité importante, mais sa résistance est encore loin d'avoir atteint la valeur de service [BIS03]. De plus, si les déformations hydriques et thermiques sont gênés par les conditions aux limites, le matériau est assez rigide pour s'opposer à cette réduction, mais sa résistance est encore faible, d'où un risque de fissuration au jeune âge des matériaux cimentaires.

L'évolution des propriétés mécaniques est liée à la formation des hydrates qui remplissent la microstructure, et forment des ponts entre les particules solides. La transition entre la phase liquide et la phase solide survient au moment où assez d'hydrates se sont formés pour créer des

chemins continus à travers la microstructure. Le moment de transition, autrement dit la prise, dépend de divers facteurs : le rapport eau – ciment, les ajouts, les inclusions granulaires, le type de ciment, soit les mêmes facteurs qui influencent la cinétique de la réaction d'hydratation dans son ensemble.

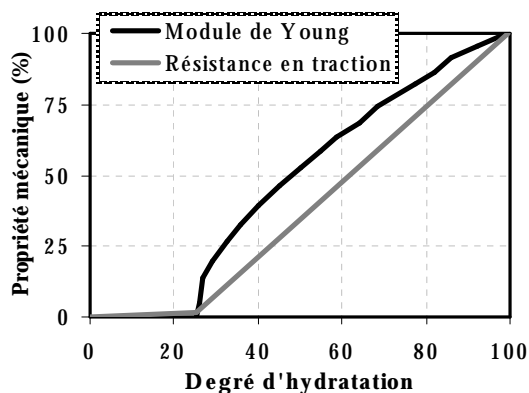


Figure 1-18 : Évolution des propriétés mécaniques [BIS03]

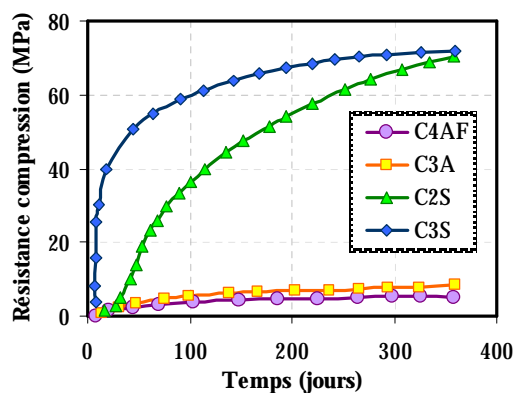


Figure 1-19 : Évolution des résistances mécaniques pour chaque phase du clinker ([BOG52] tiré de [BYF80])

La contribution des diverses phases du clinker à l'évolution de la résistance en compression est variable, comme le montre la Figure 1-19 ([BOG52] tirée de [BYF80]), et chaque phase réagit à sa propre vitesse. L'apport principal en ce que concerne la résistance mécanique est dû aux silicates.

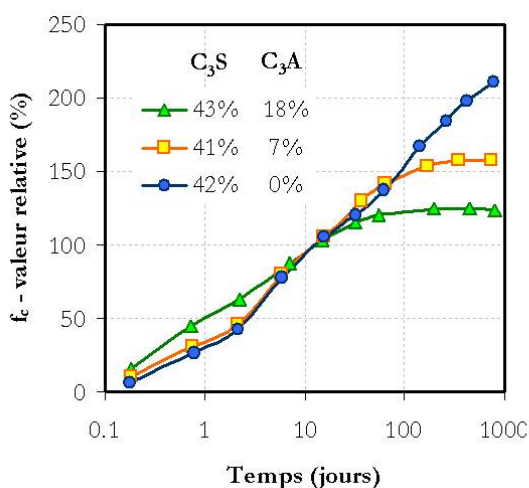


Figure 1-20 : Influence de la proportion de C₃A sur la résistance mécanique de mortiers [POP92]

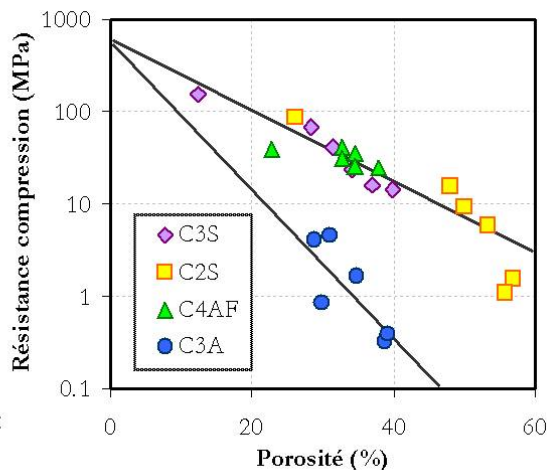


Figure 1-21 : Influence de la porosité sur la résistance mécanique [RAM84]

Des proportions plus importantes de C₃S et C₃A augmentent les résistances mécaniques à très jeune âge. Ceci est dû à la vitesse de réaction des 2 phases, qui ont une cinétiques très élevée en début d'hydratation. Cependant, d'un point de vue de la résistance à long terme, des valeurs plus faibles sont obtenues lorsque la proportion de C₃A augmente, comme illustré sur la Figure 1-20 – où les valeurs des résistances sont relatives à la valeur à 28 jours [POP92]. Ceci est attribué, selon [JON80] (cité par [BRE01]), à la forte consommation d'eau par les C₃A au jeune âge, ce qui

a une influence négative sur l'hydratation de C_3S pour la suite. Par ailleurs, la porosité de chaque phase joue sur les propriétés mécaniques de matériau, comme montré sur la Figure 1-21 ([RAM84]). Des formulations mathématiques qui prennent en compte le pourcentage des phases pour modéliser l'évolution de la résistance en compression ont été développées, et seront présentées au paragraphe 1.7.

1.5 METHODES EXPERIMENTALES

1.5.1. Mesure de la contraction Le Chatelier

1.5.1.1. Introduction

Pour suivre la contraction Le Chatelier plusieurs facteurs doivent être pris en compte. Tout d'abord il s'agit d'une mesure qui caractérise l'évolution du matériau à l'échelle de la microstructure, car c'est une conséquence directe de la formation des hydrates pendant la réaction d'hydratation, et qui commence dès le contact eau – ciment. Alors, un suivi continu et dès le plus jeune âge doit être assuré. Une autre caractéristique est que la mesure doit suivre un matériau qui est tout d'abord fluide, et que, juste après le moment de la prise, l'apparition des vides dans la porosité capillaire du matériau durcissant doit être prise en compte, car, comme discuté au paragraphes précédents, c'est l'amplitude du retrait absolu qui définit la contraction Le Chatelier. Plusieurs types de mesure ont été mises en place, mais ayant cependant le même principe de base. La pâte de ciment est placée dans un récipient, le système est rempli d'eau et ensuite hermétiquement fermé. Pendant l'hydratation l'eau initiale de gâchage est consommée, et la contraction du matériau est suivie. Une fois la prise atteinte, l'eau surnageant la pâte remplit deux objectifs : être à la disposition des grains anhydre pour la formation des hydrates et combler les vides créés. Comme la porosité de la pâte se raffine, la perméabilité du matériau diminue, menant potentiellement à une sous – estimation des valeurs du retrait chimique. Plusieurs dispositifs de mesure ont été utilisés dans la littérature, mais 2 familles principales seront présentées dans ce qui suit.

1.5.1.2. Les mesures dilatométriques (ou mesures par suivi du niveau)

La mesure du retrait chimique faite par Le Chatelier est une mesure qui nécessite un montage très simple. La pâte du ciment est introduite dans un récipient qui est ensuite soigneusement rempli d'eau et scellé. Un tube capillaire gradué est inséré dans le bouchon, rempli d'eau et scellé avec de l'huile, afin d'éviter les pertes par évaporation (Figure 1-22 – A). L'essai consiste à mesurer la diminution de l'hauteur d'eau dans le tube capillaire. Le volume d'eau mesuré correspond au départ à l'affaissement de la pâte sur elle-même, et progressivement au volume de vides comblés par de l'eau. C'est une mesure utilisée par nombreux chercheurs ([BUI90], [TAZ95], [GAR99], [BRE06]). La mesure, initialement proposée par Le Chatelier, a été améliorée par [BUI90], qui a mis au point un essai qui permet l'enregistrement automatique.

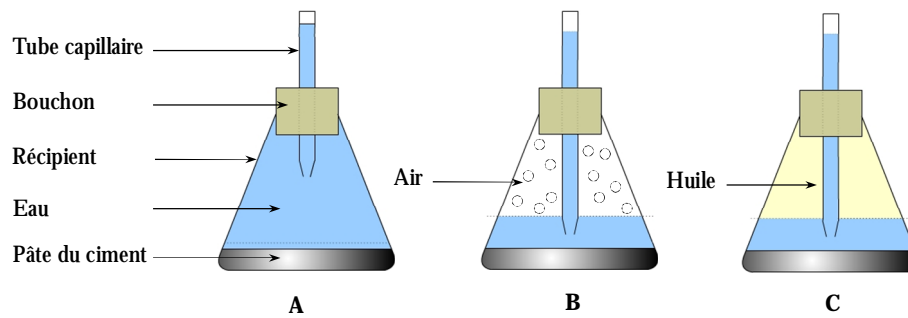


Figure 1-22 : Dispositif de mesure du retrait Le Chatelier – mesures dilatométriques
(adaptation de [JUS94])

1.5.1.3. Paramètres influençant les mesures dilatométriques

De point de vue de la mise en place de la mesure, plusieurs facteurs externes peuvent intervenir :

- Forme et composition du récipient

[JUS94] ont utilisé plusieurs récipients différents pour étudier l'influence de la forme de récipient sur les mesures du retrait : des tubes en plastique ($\varphi = 25\text{mm}$, $h = 75\text{mm}$), des tubes en verre ($\varphi = 25\text{mm}$, $h = 150\text{mm}$), et des récipients Erlenmeyer (50 ml). Les tubes en plastique ont été testés pour éviter la réaction entre les alkalis et le verre, mais lors de l'opération d'étanchéisation du tube, les déformations induites dans le tube n'ont pas pu être évitées, ce qui menait à des mesures peu fiables. La forme du récipient s'est révélée aussi un facteur très important, car plus la surface de contact eau - pâte est grande, meilleure est la pénétration de l'eau à l'intérieur du matériau.

- Lessivage de la pâte

Une autre source d'erreur potentielle peut venir de la dissolution du CH et du gypse dans l'eau qu'on rajoute. Pour empêcher ce phénomène deux solutions ont été testées par [JUS94]: une quantité d'eau suffisante pour assurer l'hydratation complète de la pâte est rajoutée sur la surface de la pâte, et le récipient est ensuite scellé (Figure 1-22 – B), ou le restant du récipient est rempli avec de l'huile (Figure 1-22 – C). Dans premier cas, les résultats ont montrés une grande sensibilité à la température ambiante. Le niveau du tube capillaire fluctuait selon les moindres variations de la température. Dans le cas des récipients remplis d'huile, les résultats obtenus étaient surestimés, à cause de la diminution du frottement entre les bouchons et les récipients, due à l'effet lubrifiant de l'huile.

- L'effet d'échelle

Un autre facteur qui influence la qualité de la mesure est l'épaisseur de la pâte du ciment dans le récipient, phénomène mis en lumière par plusieurs chercheurs ([TAZ95], [GAR99]). Si l'épaisseur est trop importante, l'eau ne peut pas remplir l'intégralité des pores qui sont formés en profondeur, à cause de la faible perméabilité de la pâte. La mesure de retrait sera ainsi sous-estimée, comme montré par [GAR99] (Figure 1-23). Les résultats correspondent à des pâtes de ciment de rapport $e/c = 0.3$. Pour des plus forts rapports eau – ciment ($e/c = 0.5$) l'influence de l'épaisseur de la pâte se fait peu ressentir (épaisseurs testées : entre 1.0 et 3.5 cm), à cause d'un réseau poreux plus perméable. Les résultats de [TAZ95] montrent aussi la sensibilité de la mesure à l'épaisseur, avec la différence que les épaisseurs utilisées sont plus importantes (entre 3 et 12 cm) et que la surface de contact entre la pâte et l'eau est plus grande.

1.5.1.4. Les mesures gravimétriques (ou mesures par pesée)

Les mesures gravimétriques ont à la base le principe de la pesée hydrostatique. La pâte est mise en place dans le récipient de la même manière que pour les mesures dilatométriques. Le récipient est ensuite rempli d'eau et immergé dans un bain contenant de l'eau et suspendu à une balance (voir Figure 1-24). La contraction Le Chatelier est déduite à partir de la variation de masse apparente qui est enregistrée au cours de l'essai. Le récipient qui contient la pâte de ciment communique avec le liquide d'immersion par le biais d'un fin capillaire – mis en place pour empêcher les phénomènes de diffusion de l'eau interstitielle [MOU03]. La mesure, qui a été initialement proposée par [REY50] (tiré de [MOU03]) permet l'enregistrement en continu des données, et sans l'intervention de l'opérateur, ce qui favorise une bonne précision au jeune âge. Grâce aussi à la simplicité du mode opératoire, de nombreuses études utilisant le même principe ont été réalisées ([GEI82], [PAU92], [GAR99], [MOU03], etc.).

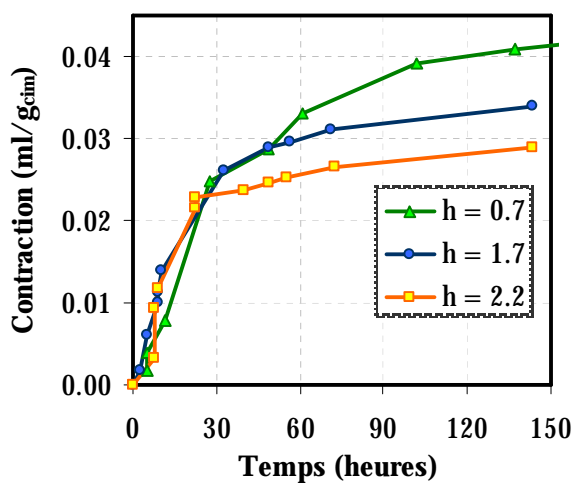


Figure 1-23 : Influence de l'épaisseur sur la mesure de la contraction Le Chatelier ($e/c = 0.3$
 h = épaisseur de la pâte (cm) [GAR99])

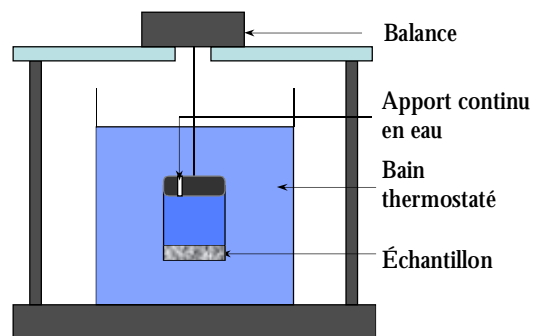


Figure 1-24 : Dispositif de mesure du retrait Le Chatelier – mesures gravimétriques ([MOU03])

1.5.1.5. Paramètres influençant les mesures gravimétriques

- Lessivage de la pâte

Comme montré dans le paragraphe précédent, la mesure dilatométrique n'est pas adéquate pour mettre en lumière les problèmes de lessivage de la pâte liés à la quantité importante d'eau dans le récipient. Cependant, dans le cas de la mesure gravimétrique, [SNT06] ont mis en place une mesure qui permet d'illustrer l'influence du liquide surnageant. Le dispositif est illustré dans la Figure 1-25. La quantité d'eau ajoutée sur l'échantillon est calculée de manière à être suffisante pour l'hydratation de la pâte. Ensuite le récipient est rempli avec de l'huile et immergé dans un bain d'huile thermostaté et la mesure est prise de façon automatique.

L'influence de la composition du fluide qui est en contact avec la pâte a été étudiée. Un liquide ayant des caractéristiques proches du liquide qui se trouve dans les pores (P1 : pH = 13.30), et le même liquide saturé en chaux (P2 : pH = 13.27) ont été préparés et les résultats ont été comparés aux résultats obtenus avec de l'eau déionisée (P3 : pH = 7.65). La quantité de liquide rajoutée sur la pâte est établie à 10 g. L'influence de l'épaisseur de la couche de liquide est aussi

illustrée avec un ajout de 40 g d'eau déionisée pour un échantillon. Les résultats sont présentés sur la Figure 1-26. Un retrait plus important est obtenu dans le cas de l'échantillon ayant 40 g d'eau rajoutés. La saturation en chaux ne modifie pas les résultats obtenus par rapport à l'échantillon témoin à 10 g d'eau déionisée. Le retrait le plus faible est obtenu dans le cas de l'échantillon P1. Les résultats de [GAR99] ont montré la même faible sensibilité des résultats par rapport à la saturation en chaux de l'eau introduite dans le récipient.

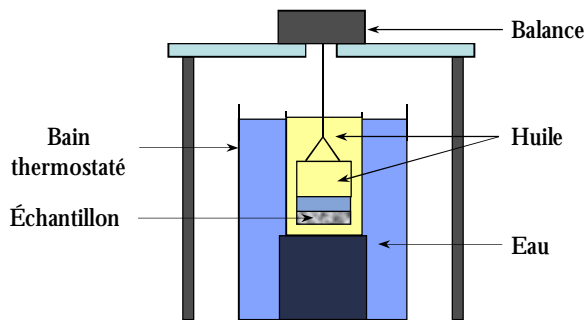


Figure 1-25 : Dispositif de mesure de retrait Le Chatelier – mesures gravimétriques (adaptation de [SNT06])

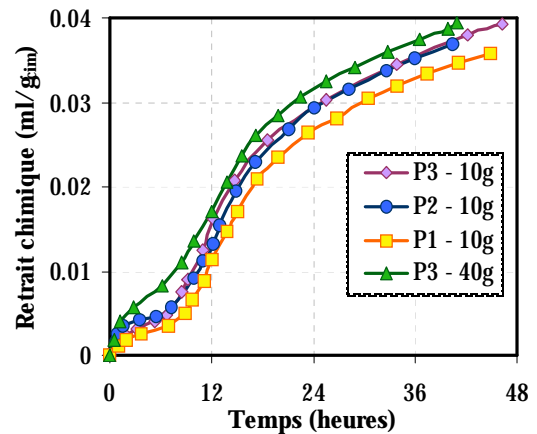


Figure 1-26 : Influence du fluide surnageant; pâte de ciment de rapport $e/c = 0.3$ (adaptation de [SNT06])

- Influence de la température

La température constitue un paramètre très important dans la mesure de la contraction Le Chatelier. L'augmentation de la température change de manière drastique la cinétique de la réaction (la pente initiale augmente avec l'augmentation de la température), comme montré par [MOU03] (Figure 1-27).

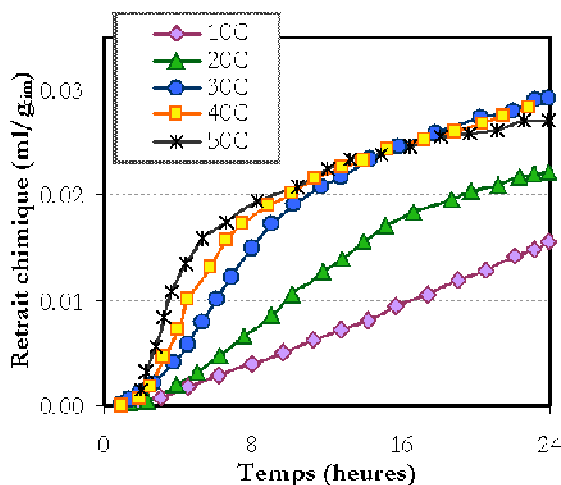


Figure 1-27 : Influence de la température sur la mesure du retrait chimique – pâte de ciment $e/c = 0.3$ (adaptation de [MOU03])

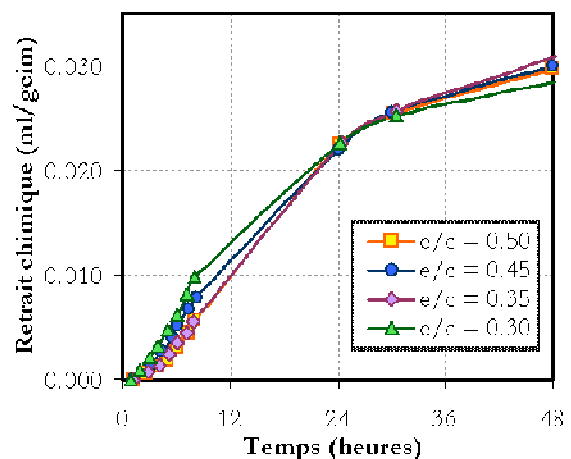


Figure 1-28 : Influence du rapport eau – ciment sur les valeurs de la contraction Le Chatelier - [JUS96]

Des résultats similaires ont été obtenus par [BRE06] sur différents types de ciment, et différents rapports eau – ciment. Étant donné que la réaction d'hydratation est une réaction thermoactivée,

la cinétique de la réaction augmente avec la température. Ainsi, le retrait chimique, étant lié directement à la réaction d'hydratation, va aussi être influencé par l'augmentation de la température. Finalement, à long terme, le même retrait chimique sera atteint, indifféremment de la température de cure, mais les valeurs à court terme seront fortement influencées.

Même si l'influence de la température sur les évolutions des diverses propriétés des matériaux cimentaires ne fait pas l'objet de la présente étude, il reste néanmoins important de souligner le fait qu'une mesure de retrait chimique sans un contrôle rigoureux de la température environnante perd son sens.

1.5.1.6. Paramètres internes influençant le retrait chimique

Plusieurs paramètres internes peuvent potentiellement influencer les résultats obtenus. Parmi les plus marquants, on notera le rapport eau – ciment, l'effet des ajouts granulaires dans le cas des mortiers, l'effet de l'ajout de superplastifiant, et l'effet de la finesse du ciment. Une étude concernant les résultats de la littérature obtenus pour les trois premiers facteurs sera faite dans ce qui suit.

- Influence du rapport eau - ciment

Dans le cas de la contraction Le Chatelier, le rapport eau – ciment a une signification réduite dans le sens propre du terme si l'on tient compte du fait que l'eau rajoutée pour la mise en place de la mesure participe à l'hydratation des grains anhydres. Cependant, le rapport e/c initial peut influencer les résultats à travers la cinétique d'hydratation. En effet, pour un faible rapport e/c initial, la microstructure est plus dense, et la cinétique d'hydratation sera ralentie.

Sur des pâtes de rapport e/c variant entre 0.5 et 0.9 [POW35] trouve que la contraction Le Chatelier augmente avec l'augmentation du rapport eau – ciment, résultats qui concordent avec ceux retrouvés par [BUI79], mais pour des plus faibles rapports eau – ciment. [GAR99] trouve pour deux formulations différentes (0.26 et 0.50) que c'est principalement la cinétique des courbes qui est influencée, et pas nécessairement les valeurs du retrait chimique. Les travaux de [BUA07a] (voir Figure 1-28) ont mis en lumière des résultats indépendants du rapport e/c initial (mesures prises jusqu'à 24h). Ceci est en concordance avec les résultats obtenus par [HOL01] et [JUS96] (voir Figure 1-28).

Il est assez logique de penser que la valeur finale (à l'hydratation complète) de la contraction n'est pas une fonction du rapport eau – ciment, mais les valeurs obtenues pour des degrés d'hydratation intermédiaires dépendent de la cinétique de la réaction d'hydratation.

- Influence de l'ajout de superplastifiant

L'ajout de superplastifiant semble changer la cinétique d'évolution de la contraction Le Chatelier au jeune âge. Les mélanges ayant dans leur composition du superplastifiant ont une cinétique initiale plus rapide au très jeune âge (jusqu'à environ 24 heures [HOL01]), par effet de dispersion. Ensuite, les deux pentes se stabilisent et, pour un degré d'hydratation élevé les informations disponibles laissent supposer que la même valeur de la contraction sera atteinte.

- **Influence des ajouts granulaires**

La contraction Le Chatelier est une propriété intrinsèque de la pâte de ciment. Cependant l'ajout des granulats a été à plusieurs reprises identifié dans la littérature comme facteur qui intervient sur les valeurs de retrait chimique. Plusieurs phénomènes peuvent être à la base de ce comportement.

L'ajout granulaire semble influencer les valeurs de la contraction Le Chatelier au très jeune âge. Les résultats de [HOL01] obtenus sur des mortiers (sans ajout de superplastifiant) montrent que les valeurs du retrait chimique sont d'autant plus importantes que le rapport e/c est faible. Les mêmes observations sont faites par [BUA07b]. Ceci est différent par rapport aux pâtes de ciment pour lesquelles le rapport e / c ne change pas la valeur du retrait chimique au jeune âge.

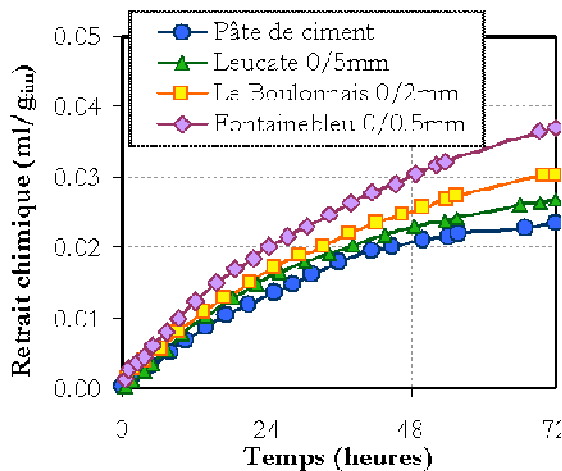


Figure 1-29 : Influence de l'ajout des granulats sur les valeurs de la contraction Le Chatelier (S/C=1 – adaptation de [BUA07b])

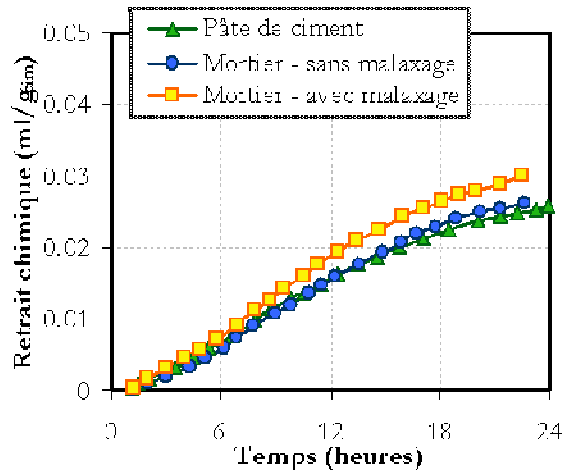


Figure 1-30 : Influence du malaxage sur les valeurs de la contraction Le Chatelier (e/c = 0.4, S/C = 1 – adaptation de [BUA07b])

Selon [BUA07b], le retrait chimique est d'autant plus important que les granulats sont fins à cause de l'augmentation de la surface spécifique qui servirait de site de nucléation pour les hydrates (voir Figure 1-29) – classe granulaire : Leucate 0/5mm, Le Boulonnais 0/2mm, Fontainebleu 0/0.5mm. La même étude montre que le retrait chimique augmente avec l'augmentation du rapport sable – ciment.

Une autre hypothèse qui peut expliquer ce comportement est l'effet dispersant que les granulats ont sur les floccs de ciment pendant le malaxage [HOL01]. La dispersion des grains de ciment anhydre mène à une cinétique d'hydratation plus rapide. C'est un effet similaire à l'action du superplastifiant. La formation de l'auréole de transition autour des granulats (l'ITZ) qui peut faciliter la pénétration de l'eau à l'intérieur du matériau est une autre hypothèse proposée par [HOL01].

- **Influence du malaxage**

L'influence du malaxage peut être observée en changeant la méthode de fabrication des mélanges – soit en imposant différentes vitesses de malaxage, soit en comparant les résultats à un mélange témoin, malaxé à la main. [BUI79] trouve, pour des pâtes de ciment de faible rapport eau – ciment (0.27), des valeurs plus importantes du retrait chimique dans le cas des mélanges

vibrés ou malaxés mécaniquement, que pour les mélanges malaxés à la main (des écarts jusqu'à 25% ont été obtenus). Cet effet n'est pas en concordance avec d'autres études dans la littérature ([GAR99], [BUA07a]), qui montrent que les valeurs du retrait chimique des pâtes ne sont pas dépendantes de la procédure de malaxage. Cependant ceci n'est pas le cas des mortiers. L'influence du malaxage peut être observée sur la Figure 1-30 (d'après [BUA07b]). Le mélange malaxé à la main montre des valeurs très proches de celles obtenues pour une pâte de ciment. Ceci peut impliquer le fait que l'effet dispersant des flocons de ciment pendant le malaxage reste le facteur qui influence la différence entre les résultats obtenus sur les mortiers et ceux obtenus sur les pâtes.

1.5.1.7. Conclusions

La mesure de la contraction Le Chatelier s'avère une mesure très sensible aux facteurs externes. Les points les plus importants pour la mise en œuvre d'un essai concluant sont :

- La mesure se montre très sensible à la variation de l'épaisseur de la pâte. Pour une étude rigoureuse, une épaisseur critique doit être établie, de manière à assurer la pénétration de l'eau dans l'ensemble de l'échantillon.
- Le lessivage de la pâte par l'ajout d'une trop grande quantité d'eau doit être évité.
- Un contrôle strict de la température pendant l'essai doit être assuré, car la mesure est fortement influencée par les variations de température.

Une étude faite par [GAR99] montre qu'entre les deux types de mesures présentées (dilatométriques et gravimétriques) il y a une bonne corrélation. Cependant la mesure gravimétrique nous offre quelques avantages non négligeables:

- Il s'agit d'une mesure en continu, ce qui permet l'accès à des informations plus précises.
- La dispersion de la solution porale peut être empêchée en contrôlant la quantité d'eau à rajouter sur l'échantillon, et en remplaçant le liquide surnageant.

1.5.2. Mesure du retrait endogène

1.5.2.1. Introduction

La mesure du retrait endogène doit se plier à plusieurs exigences. Par sa définition, il s'agit d'une mesure qui se déroule sans échange hydrique avec le milieu environnant, et à température constante. Ainsi, la mise en place de l'essai nécessite une étanchéité parfaite de l'échantillon et un contrôle permanent de la température. C'est aussi une mesure qui caractérise le matériau durcissant. Une condition requise devient alors le besoin de démarrer l'acquisition des données le plus tôt possible. Plusieurs méthodes de mesure du retrait endogène ont été utilisées dans la littérature. La présentation des méthodes de mesures, ainsi que des facteurs les affectant, sera faite dans ce qui suit.

1.5.2.2. Les mesures linéiques

Les mesures linéiques correspondent au suivi des variations dimensionnelles d'une éprouvette ayant fait la prise, sur sa direction longitudinale. L'essai consiste à insérer des plots métalliques dans le matériau frais et de suivre l'évolution des déformations une fois la prise faite. La mesure

peut être faite verticalement sur l'échantillon démoulé et rendu étanche, par le biais des extensomètres ([BAR94], [ASTMC490]) sur l'éprouvette gardée dans le moule d'origine en utilisant des capteurs LVDT ou des extensomètres ([LER95], [LOU95]). Selon le cas, le suivi commence soit après la prise, soit à partir de 24h. En effet, le matériau doit atteindre une certaine rigidité pour être capable d'entraîner les inserts métalliques. Pour assurer un suivi avant le moment de prise, quelques auteurs ([MIA00], [BOU07]) utilisent un moule très flexible qui n'empêche pas la déformation du matériau. Les mesures peuvent être prises horizontalement, en utilisant des capteurs LVDT ([CHA01]), des jauges ([BAR06]), des capteurs IDT (inductive displacement transducers [BJO04]) ou des lasers ([FOU00]). Pour pouvoir suivre les déformations dès la mise en place de l'échantillon, des moules flexibles ont aussi été proposés pour les mesures horizontales ([JNS95], [SNT06], [BUA07b], [BOU07]).

1.5.2.3. Paramètres influençant les mesures linéiques

- Influence du ressuage

Les matériaux avec de forts rapports eau – ciment présentent un risque de ressuage. L'accumulation de l'eau à la surface de l'échantillon, qui est ensuite réabsorbée une fois que la prise est faite, se traduit par une sous – estimation des valeurs du retrait endogène. Bjøntegaard *et al.* [BJO04] montrent clairement l'influence du ressuage sur un béton de rapport eau – ciment de 0.4 (voir Figure 1-31). Les matériaux pour lesquels l'eau de ressuage a été enlevée présentent une plus forte contraction que les matériaux témoin. De même, en rajoutant de l'eau à la surface des échantillons, la contraction mesurée diminue.

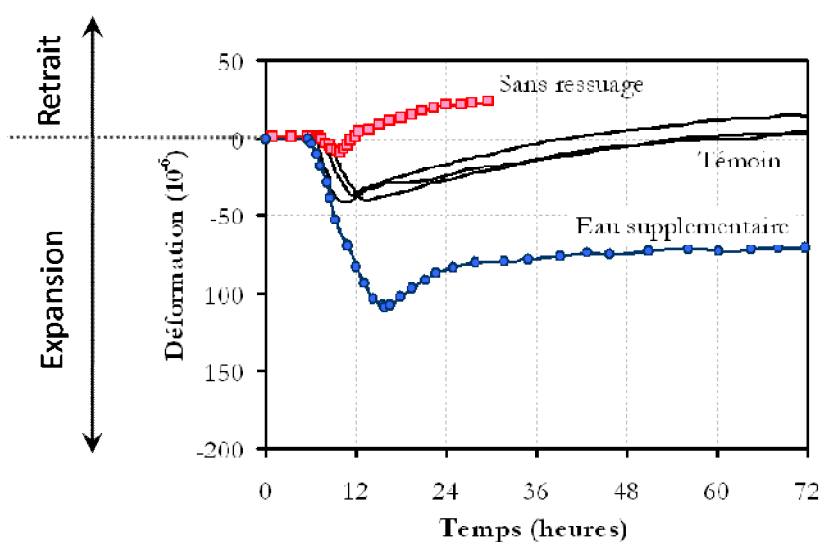


Figure 1-31 : Influence du ressuage sur le retrait endogène (e/c = 0.4 – adaptation de [BJO04])

Cependant, enlever l'eau de ressuage change le rapport eau – ciment du matériau final. Contourner le problème par l'utilisation d'agents viscosants risque de changer le processus d'hydratation, et aura également des répercussions sur les valeurs obtenues. Une solution trouvée par [LER95] pour empêcher les artefacts de mesure liées au ressuage est la mise en rotation des échantillons jusqu'au moment de la prise, solution adoptée par plusieurs chercheurs pour la suite ([GAR99], [BAR01], [MOU04]).

- Frottement avec le support, tassement et sédimentation

Un problème qui se pose souvent concernant la validité des essais linéiques horizontaux est l'influence du frottement entre l'échantillon et le moule au très jeune âge. Pour diminuer l'ampleur des frottements, plusieurs solutions ont été envisagées : l'utilisation de lubrifiants sur le support, de films plastiques et de la poudre de talc, etc ([TOM99], [CHA03], [BJO04]). Cependant, il reste difficile d'estimer l'ampleur des frottements exercés, car un moyen de comparaison rigoureux n'existe pas. La majorité des dispositifs de mesure verticaux ne sont pas soumis au frottement, cependant la mesure commence généralement plus tard, car le matériau doit atteindre une rigidité suffisante, pour permettre les opérations de démoulage sans risquer d'endommager les échantillons. Le moment entre la prise et 24 heures reste la période des amplitudes les plus importantes du retrait et représente une information nécessaire pour pouvoir conclure sur les effets du frottement, mais les études dans la littérature ne sont pas nombreuses. De plus, des nouveaux dispositifs de mesure verticaux ont été conçus, avec des moules souples, qui permettent l'enregistrement des déformations dès la mise en place de l'échantillon ([BUA07a], [BOU07]). Mais ce type de mesure subit l'influence du tassement et de sédimentation. Pour pouvoir connaître l'ampleur des déformations endogènes, il faut d'abord enlever tous les facteurs qui interviennent dans la mesure.

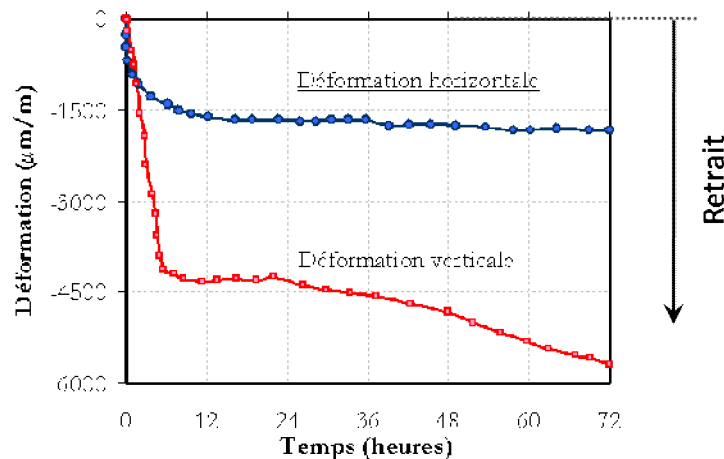


Figure 1-32 : Influence du type de mesure sur le retrait endogène ($e/c = 0.25$, pâte de ciment – adaptation de [BUA07a])

Récemment, Bouasker *et coll.* ([BUA07a]) ont développé deux dispositifs – linéique horizontal et linéique vertical – pour lesquels la mise en place est identique (deux moules souples, identiques), ce qui permet une comparaison entre les deux méthodes. Les mesures horizontales dans des moules souples ne subissent pas les effets du frottement. Ainsi, une comparaison entre les deux dispositifs peut mettre en lumière les problèmes intervenant dans le cas des mesures verticales. Les résultats sont montrés à la Figure 1-32. La déformation mesurée verticalement est beaucoup plus importante que celle mesurée horizontalement. Deux périodes peuvent être identifiées:

- Jusqu'à 6 heures les déformations verticales sont beaucoup plus importantes que les déformations horizontales (Figure 1-32). Le même résultat est obtenu par [GAR99]. Cette différence est causée par le tassement. Le matériau, jusqu'au moment de la prise,

n'est pas encore assez rigide, et il va se tasser sous son propre poids. Les dispositifs verticaux enregistrent le tassement du matériau comme une déformation supplémentaire. Même si le tassement survient aussi dans le cas des échantillons coulés horizontalement, ce qui a été démontré par [HOL01], ceci n'intervient pas dans la mesure des déformations à cause de l'agencement des dispositifs de mesure.

- Après 24 heures, la déformation verticale a une pente plus importante que la déformation mesurée horizontalement (Figure 1-32).

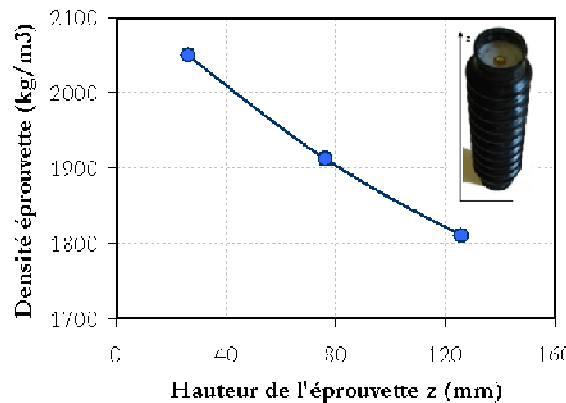


Figure 1-33 : Influence de la sédimentation sur la densité de l'éprouvette [BUA07b])

Une mesure de la densité des échantillons faite sur les échantillons d'une pâte de rapport eau – ciment 0.4 montre un gradient de densité sur l'axe z. L'effet de la sédimentation, surtout pour les forts rapports eau – ciment, engendre une différence de densité en fonction de l'hauteur (Figure 1-33 - e/c = 0.4, pâte de ciment, mesure verticale). Ceci fait qu'en surface, à cause de la sédimentation qui est souvent associée aussi à la présence de l'eau de ressuage, la pâte présente un plus fort rapport e/c. Après la prise, le matériau consomme l'eau de ressuage, et la déformation mesurée prend des valeurs qui se trouvent entre le retrait chimique et le retrait endogène. Jusqu'à 12 – 16 heures les mesures surestimées peuvent être ainsi expliqués. À partir de cette période des valeurs comparables devraient être trouvées pour les deux mesures. Cependant les déformations obtenues à partir des échantillons verticaux semblent plus importantes (Figure 1-32).

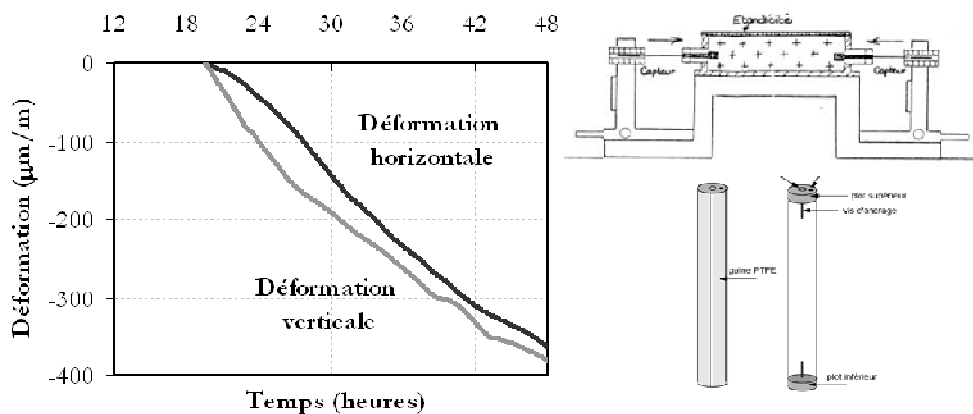


Figure 1-34 : Influence du type de mesure sur le retrait endogène (adaptation de [GAR99])

Barcelo *et al.* [BRC99] ont comparé plusieurs configurations d'essai, et trouvent qu'à partir de 20 heures, les mesures linéiques – horizontale et verticale – présentent une très bonne concordance (Figure 1-34 - $e/c = 0.26$, pâte de ciment). Les auteurs considèrent que, après 24 heures, le matériau a gagné suffisamment en rigidité, pour que les effets de la friction moule – échantillon ne soient plus ressentis. La différence, par rapport aux mesures de [BUA07a], consiste dans le traitement des échantillons coulés verticalement avant la prise. Pour diminuer les risques de sédimentation, les échantillons sont mis en rotation (les risques de ressuage sont assez faibles, dû au rapport eau – ciment utilisé, et à l'ajout d'un agent viscosant). Les résultats de [GAR99] montrent une densité beaucoup plus uniforme sur l'hauteur des éprouvettes mises en rotation comparativement à des éprouvettes témoins coulées verticalement et gardés ainsi pendant la période de durcissement.

Cependant, les résultats de [GAR99] montrent une importante influence du frottement dans le cas des mesures linéiques horizontales, pour des déformations mesurées entre le moment de prise et 20 heures après le contact eau – ciment.

1.5.2.4. Les mesures volumiques

Les mesures volumiques ressemblent beaucoup aux mesures de retrait chimique gravimétrique. Cependant, l'étanchéité du système doit être assurée, pour travailler dans les conditions endogènes requises par la mesure. Le matériau est coulé dans une membrane souple, imperméable, qui est capable de suivre les déformations volumiques de l'échantillon. L'échantillon est immergé dans un bassin thermostaté rempli d'eau (Figure 1-35). La mesure des déformations est faite en continu et peut commencer dès la fabrication des échantillons.

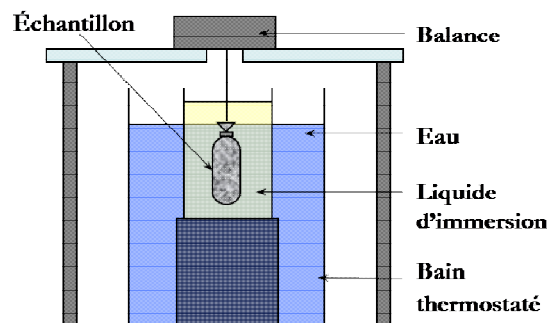


Figure 1-35 : Mesure du retrait endogène volumique

1.5.2.5. Paramètres influençant les mesures volumiques

Les mesures volumiques ont été très favorablement accueillies par la communauté des chercheurs, grâce à la facilité de la mise en place, à l'intervention réduite de l'opérateur, à l'accès aux déformations dès le plus jeune âge et à la possibilité qu'elles offrent pour éviter les problèmes liés au frottement. Cependant, plusieurs autres facteurs interviennent lors de l'utilisation de la méthode.

- Ressuage

Le ressuage peut intervenir aussi dans le cas des mesures volumiques, car l'eau de ressuage se forme entre la membrane et l'échantillon, et elle est adsorbée après la prise, menant à une surestimation des déformations. Une mise en rotation des échantillons faite par [SEL97] montre l'impact de ce facteur sur la mesure volumique (Figure 1-36). Les matériaux à fort rapport eau – ciment qui présentent un risque de ressuage affichent des valeurs exagérées des déformations endogènes – entre 4 à 8 fois plus importantes ([SEL97]) que les valeurs enregistrées sur les échantillons qui ont été mis en rotation (notées 'dynamique' sur la Figure 1-36). Pour les faibles rapports eau – ciment (matériaux non – ressuyants), la mise en rotation n'apporte pas des changements importants, comme montré sur la Figure 1-36.

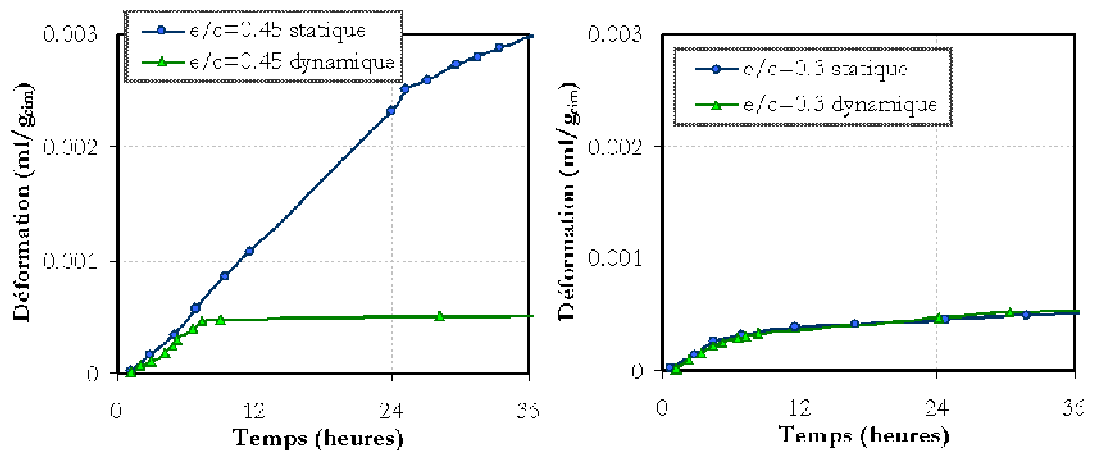


Figure 1-36 : Influence du ressuage et de la rotation (pâte de ciment – adaptation de [SEL97])

Ainsi, le ressuage peut être évité par la rotation des échantillons, ce qui n'empêche pas la prise de mesures (ponctuelles) au très jeune âge (contrairement aux mesures linéiques).

- Perméabilité de la membrane

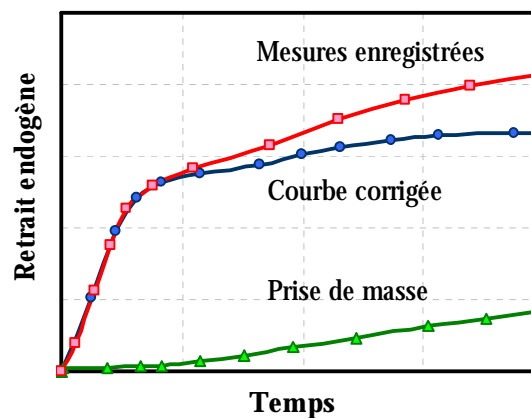


Figure 1-37 : Influence de la pénétration d'eau [SCH00]

Les membranes élastiques (en latex généralement) utilisées pour l'essai doivent assurer l'étanchéité parfaite de l'échantillon. Cependant plusieurs études faites ont montré que les membranes ne sont pas parfaitement imperméables à l'eau ([BRC01], [SCH00], [MIT02],

[MOU04], [BRE06]). Dans un premier temps, les membranes en latex absorbent l'eau lors de leur immersion. L'effet d'imbibition des membranes peut être contrecarré par l'immersion préalable aux essais [SCH00] afin d'établir l'équilibre hydrique. Cependant, on constate un gain de masse supplémentaire à long terme (Figure 1-37). Un suivi de cette prise de masse des échantillons permet de corriger les courbes de retrait endogène mesurées. Cependant, en utilisant cette méthode, une corrélation entre les mesures linéiques et volumiques n'a pas pu être établie [GAR99], car les mesures volumiques semblent surestimer la valeur du retrait endogène, comme illustré sur la Figure 1-38.

Barcelo [BRC01] a montré le changement du rapport eau – ciment dû à la consommation d'eau supplémentaire qui passe à travers la membrane (Tableau 1-4). L'effet à court terme semble cependant tout à fait négligeable et n'explique pas l'ampleur des différences entre les mesures volumiques et les mesures linéiques.

Tableau 1-4 : Évolution du rapport e/c pendant la mesure [BRC01]

Temps e/c	t = 0	1 semaine	1 mois	2 mois	3 mois	1 an
	0.300	0.302	0.310	0.320	0.329	0.419

L'importance de l'effet de l'apport d'eau à travers la membrane élastique a été mise en lumière par [SNT06]. En remplaçant le liquide d'immersion par l'huile, un fluide plus visqueux, et moins susceptible d'interagir avec le matériau, des résultats très proches entre la mesure volumique et plusieurs types de mesures linéiques ont été obtenues (Figure 1-40). Cependant, une membrane élastique en latex est à éviter, lorsque le liquide d'immersion est remplacé par l'huile. L'utilisation de matériaux différents du latex pour les essais dans huile est conseillée, car même si l'huile n'interagit pas sur la cinétique d'hydratation du matériau, un gain de masse sera toutefois enregistré lors de l'endommagement de la membrane par l'huile (voir Figure 1-39 - [BUA07b]).

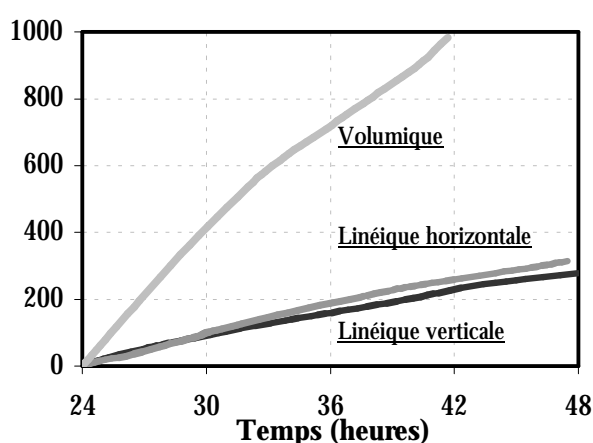


Figure 1-38 : Influence de la perméabilité de la membrane [GAR99]

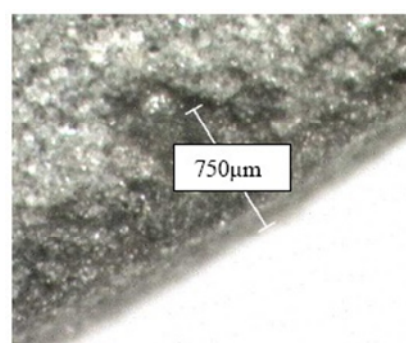


Figure 1-39 : Pénétration de l'huile à la surface du matériau [BUA07b]

- Effet de l'air occlus et de la vibration

La présence de bulles d'air dans la matrice cimentaire a été identifiée comme étant un facteur qui influence les mesures de retrait endogène. Dans sa phase fluide, la présence des bulles d'air

peut augmenter la compressibilité du matériau [MOU04], menant vers des valeurs plus importantes du retrait mesuré. Sur la Figure 1-41, [MIT02] montre la surestimation initiale causée par une augmentation de la quantité de l'air occlus.

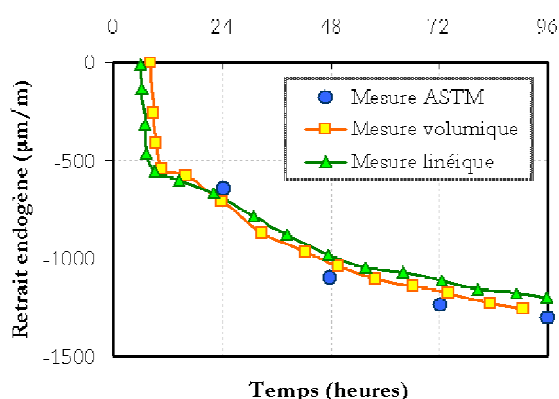


Figure 1-40 : Corrélation des différentes mesures de retrait endogène ([SNT06])

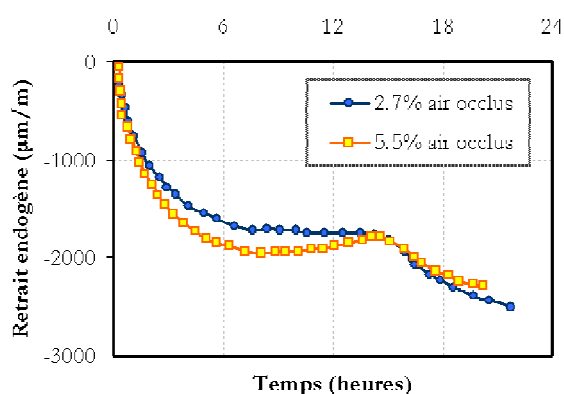


Figure 1-41 : Influence de la présence des bulles d'air occlus (mortier [MIT02])

En ce qui concerne la mise en vibration des mélanges – une pratique très courante lors de la mise en œuvre des échantillons de retrait endogène – une très faible sensibilité à la durée et à la fréquence de la vibration est mise en lumière [MIT02]. Des études étendues sur l'importance de ce facteur ne sont pas nombreuses dans la littérature, malgré son importance. Pour assurer une mesure indépendante de l'influence de la présence des bulles d'air, le malaxage sous vide est recommandé, de même qu'une consolidation des échantillons sur une table vibrante – pour éviter d'entraîner des vides lors du moulage.

- Effet de l'échelle

Un effet de la taille de l'échantillon sur les valeurs mesurées n'a pas été observé dans le cas des mesures volumiques. Les résultats de [MOU04] montrent une sensibilité liée à la taille de l'éprouvette légèrement supérieure à l'écart – type de la mesure, pour une variation d'environ 30% entre le volume de l'échantillon le plus petit et le plus grand. Mitani ([MIT02]), avec une variation de plus de 200% entre les tailles testés (en volume) obtient des résultats sensiblement proches. On peut conclure que la mesure est indépendante de la taille de l'échantillon.

1.5.2.6. Paramètres influençant le retrait endogène

- Effet du rapport eau – ciment

Le rapport eau – ciment est un des facteurs qui a une influence majeure sur l'évolution du retrait endogène des matériaux cimentaires. En effet, le phénomène du retrait endogène est, comme montré au paragraphe 1.4.2.4, une conséquence de la dépression capillaire. Or, la dépression capillaire est d'autant plus prononcée que le rapport eau – ciment est faible. Plusieurs auteurs ont montré une augmentation du retrait endogène avec la diminution du rapport eau – ciment ([GAR99], [HOL01] etc). Cependant, même si le phénomène est physiquement explicable, les valeurs présentées seront plus considérées d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif, car les valeurs restent tributaires de la méthode de mesure utilisée.

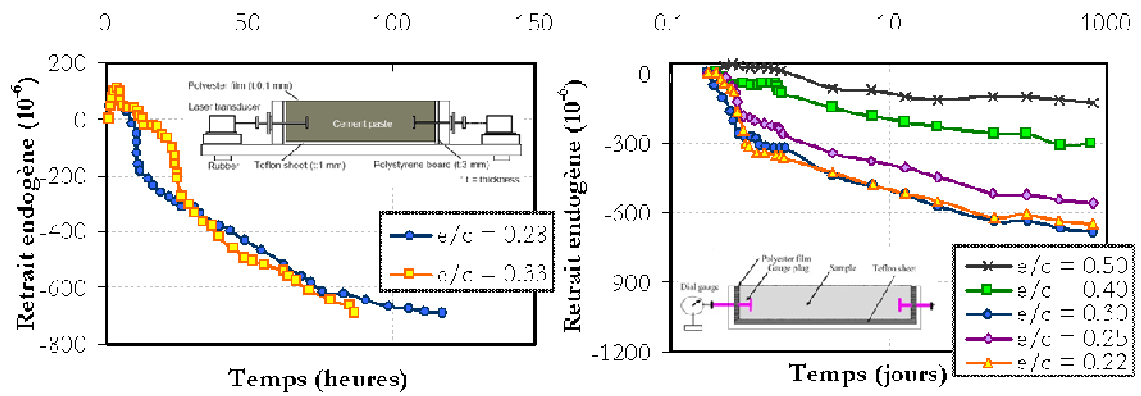


Figure 1-42 : Influence du rapport eau – ciment. [PAR02] à gauche ; [MIY05] à droite (pâtes de ciment) adaptation – courbes réinitialisées à 24 heures.

Park *et al.* [PAR02] obtiennent des valeurs similaires du retrait endogène pour 2 rapports eau – ciment différents sur des pâtes de ciment ordinaires (OPC) en utilisant une méthode linéique horizontale (Figure 1-42). Miyazawa *et al.* [MIY05] montrent une augmentation du retrait endogène avec la diminution du rapport eau – ciment pour des mélanges des pâtes de ciment ordinaires (OPC) qui varient entre 0.50 et 0.30, comme illustrée sur la Figure 1-42. Cependant, des valeurs moins importantes sont obtenues pour des rapports de 0.22 et 0.25 que pour le mélange à 0.30.

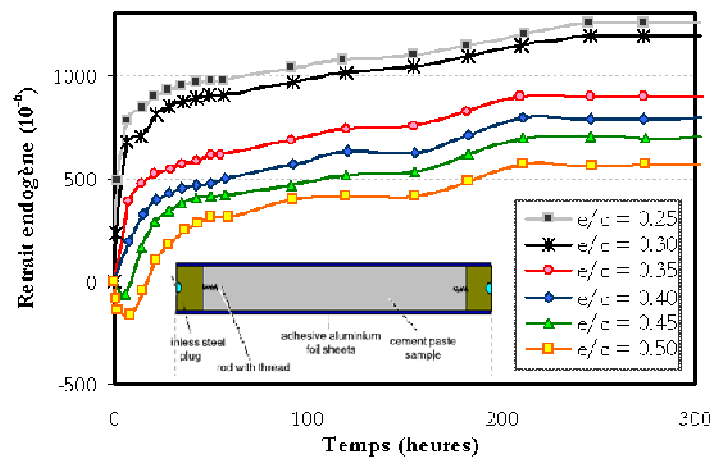


Figure 1-43 : Influence du rapport eau – ciment pour des pâtes de ciment [BAR06]

Les résultats obtenus par [BAR06] montrent pour les forts rapports eau – ciment une phase initiale de gonflement (Figure 1-43). Ce phénomène a été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature ([TAZ95], [TAZ98], [LUR03]) et a été attribué à plusieurs facteurs. Des études sur la croissance des cristaux à l'intérieur de la microstructure montrent une poussée accélérée de l'ettringite [ODL99], et de la portlandite [MIT02], expansion qui peut mener à un gonflement dans les premières heures. Cependant il est difficile d'expliquer l'influence prononcée de ce phénomène sur les forts rapports eau – ciment, sachant qu'ils présentent plus d'espace libre dans leur microstructure que les faibles e/c . Garcia Boivin [GAR99] attribue ce phénomène à la croissance des cristaux massifs de portlandite, leur taille étant dépendante de la place existante dans la microstructure couplée à une faible dépression capillaire pour les rapports eau – ciment importants. Pour les faibles rapports eau – ciment, la dépression capillaire est assez importante

pour masquer le phénomène de gonflement. Une autre explication peut être la réadsorption de l'eau de ressuage, qui toucherait sensiblement les plus forts rapports eau – ciment. En effet, comme montré sur la Figure 1-31, le simple fait d'enlever manuellement l'eau de ressuage réduit fortement l'expansion observée. La faible expansion rémanente après l'opération est attribuée au ressuage interne ([BJO04]).

Une relation quasi – linéaire peut être établie entre le retrait endogène et le rapport eau – ciment Figure 1-44, à différentes échéances de mesure, comme montré par [BAR06].

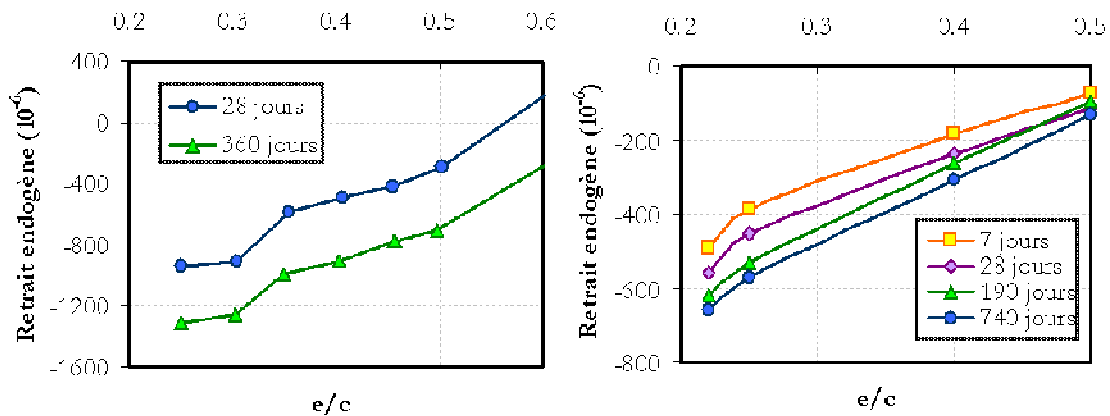


Figure 1-44 : Corrélation entre le retrait endogène et le rapport eau – ciment (adaptation de [BAR06] à gauche et [MIY05] à droite)

Le retrait endogène est un phénomène qui survient principalement au jeune âge des matériaux cimentaires. Comme montré sur la Figure 1-45, la cinétique est très rapide jusqu'à 24 heures, et surtout pour les faibles valeurs e/c . Selon [BAR06], pour le mélange à $e/c = 0.25$, 42% des déformations sont enregistrées entre le moment de la prise Vicat et 24 heures. Entre 7 jours (62%) et 50 jours (78%) la cinétique ralentit, pour plafonner vers 200 jours. Ceci vient à l'appui de l'importance de la mise en place des essais qui commencent dès le plus jeune âge, afin de ne pas rater la plage la plus rapide de développement des déformations.

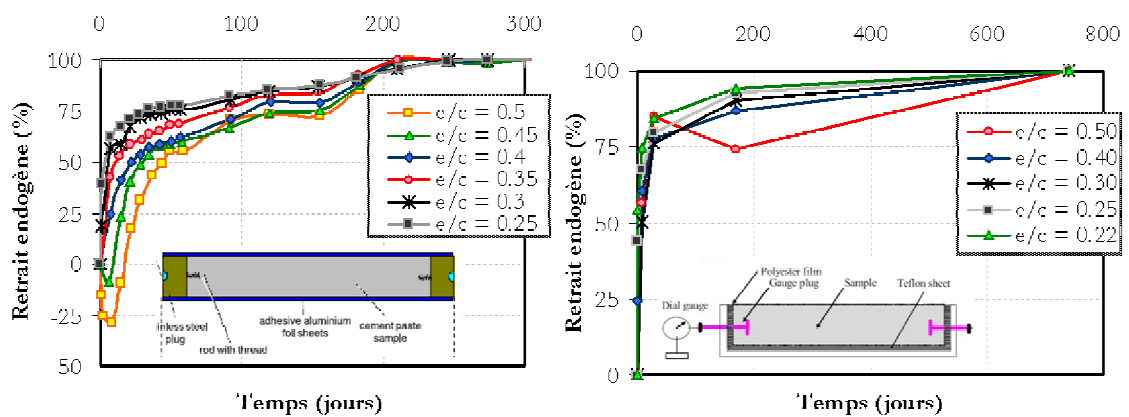


Figure 1-45 : Cinétique de l'évolution du retrait endogène (adaptation de [BAR06] à gauche et [MIY05] à droite)

En ce qui concerne les mesures volumiques, les valeurs obtenues semblent être dépendantes du rapport eau – ciment dans la majorité des cas rapportés dans la littérature. Les résultats de [BUA07a] sont présentés sur la Figure 1-46. Celui-ci a testé deux types de ciment différents. L'influence du rapport eau – ciment est très visible. Cependant, en réinitialisant les courbes à 24 heures, la valeur du retrait endogène (pour une pâte à base de CEM II) semble ne pas être affectée par le rapport e/c.

La phase de gonflement au très jeune âge est aussi présente dans le cas des essais volumiques, comme illustré à la Figure 1-47 ([MIT02]). Cependant, le gonflement enregistré survient dans les premières heures (dans le cas des mesures linéiques il peut aller au delà de 24 heures), et il concerne les plus faibles rapports eau – ciment. Dans ce cas, une expansion ettringitique peut expliquer la nature du phénomène. Ceci est contraire à ce qu'on peut observer en étudiant l'allure des courbes obtenues en utilisant les mesures linéiques, pour lesquelles le gonflement est obtenu pour les forts rapports eau – ciment. Il faut aussi ajouter que le gonflement des mélanges à faible rapport eau – ciment observé avec la méthode volumique a été enregistré pour des mortiers, et il n'a jamais été mis en lumière sur des pâtes de ciment.

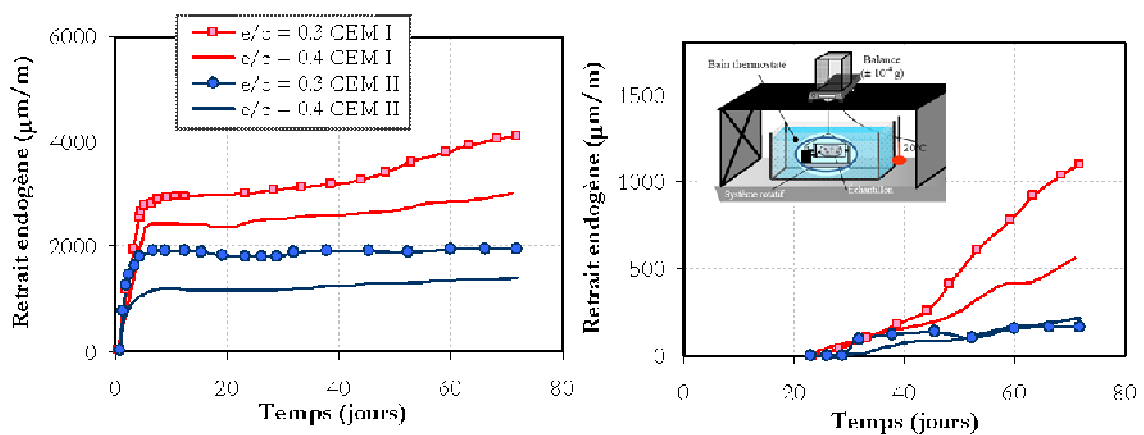


Figure 1-46 : Influence du rapport eau – ciment dans le cas des mesures volumiques sur pâtes de ciment ; à droite courbes réinitialisées à 24 heures [BUA07a]

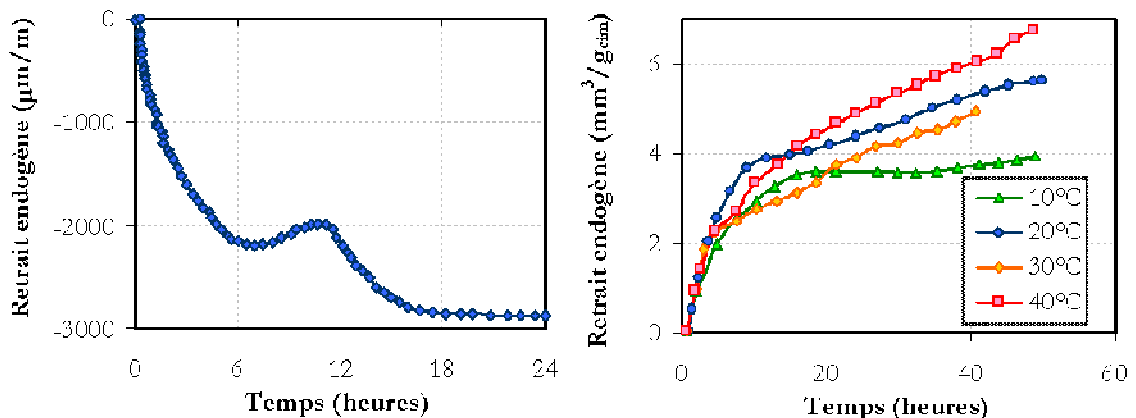


Figure 1-47 : Mise en évidence de la phase de gonflement [MIT02] (e/c = 0.35, mortier)

Figure 1-48 : Influence de la température (e/c = 0.25) [TUR02]

- Effet de la température

L'effet de la température sur l'évolution du retrait endogène reste un sujet soumis controversé. À plusieurs reprises il a été montré dans la littérature que l'amplitude des déformations endogènes ne dépend pas nécessairement de la température de cure. Lura *et al.* [LUR03] trouvent qu'une plus grande température ne mène pas systématiquement vers un retrait plus important. Les observations faites par les auteurs indiquent le fait que le type de ciment utilisé joue un rôle important vis-à-vis de l'évolution de l'ampleur des déformations obtenues à des températures de cure différentes.

Les résultats de [BJO99] sur des bétons ont mis en lumière des déformations plus importantes des mélanges gardés à 5 et à 13° C que pour ceux gardés à 20° C. Le même comportement est observé en ce qui concerne les pâtes de ciment, comme le montrent Mounanga *et al.* [MOU06]. L'étude, qui est effectuée sur un mélange de rapport eau – ciment de 0.25, montre par ailleurs que des déformations similaires sont obtenues à 20 et à 30° C.

Une approche originale est proposée par [TUR02]. Sur une pâte de ciment (type I) de rapport eau – ciment de 0.25, les résultats obtenus ne montrent pas une relation systématique entre les déformations endogènes et la température (Figure 1-48). Cependant les auteurs considèrent que l'effet de la température sur la cinétique d'hydratation doit être pris en compte en utilisant le principe de la maturité, et un découplage entre les déformations thermiques et de retrait endogène doit être fait.

Enfin, dans le cas des mesures volumiques du retrait endogène, les variations de la masse volumique du liquide d'immersion utilisé risquent de fausser les valeurs enregistrées. Il est donc nécessaire de pratiquer l'essai en isotherme.

- Effet des inclusions granulaires

L'influence des granulats sur le retrait endogène a été mise en évidence par [BRN71] qui montre une diminution importante du retrait des bétons par rapport aux pâtes (de 6 à 10 fois). Toutefois, l'ampleur de la différence dépend de plusieurs facteurs dont la fraction volumique des inclusions granulaires ([TAZ98], [BUA07b], [HOL01]), la teneur en eau des granulats ([TOM01]), la rigidité des granulats ([TAZ97]) et la forme et finesse des inclusions ([BUA07b]) Une étude approfondie des facteurs d'influence et des phénomènes physiques qui expliquent la diminution du retrait endogène avec l'augmentation de la fraction granulaire est faite par [BUA07b].

Une étude sur l'évolution de la dépression capillaire ([BUA07b]) montre que plus le rapport sable – ciment est important, plus la dépression capillaire enregistrée est faible. Si pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment la dépression enregistrée à 72 heures est de 54 kPa, pour un mortier à rapport sable ciment de 2, une diminution de 17 kPa est observée (Figure 1-55). De plus, le moment où la chute des dépressions capillaires arrive est retardé d'autant plus que le rapport sable – ciment est grand. L'ampleur des déformations endogènes est directement liée à l'évolution de la dépression capillaire (voir paragraphe 1.4.2.4). Plus le phénomène d'autodessiccation est prédominant, plus les déformations enregistrées seront importantes.

La réduction de la dépression capillaire dans le cas de mortiers est due à l'absorption de l'eau de gâchage par les granulats ([BUA07b]). Au moment où l'eau commence à manquer dans le système, les granulats se comportent comme un réservoir, et vont relâcher l'eau dans la matrice (Figure 1-49).

Le type de granulat influence ainsi la valeur de retrait endogène, car les granulats peu poreux vont moins absorber de l'eau au début de l'hydratation. Même si une différence quant au retrait endogène en fonction de la taille de granulat a été observée par [BUA07b] (les déformations sont plus importantes avec la diminution de la taille de granulat), elle reste assez faible.

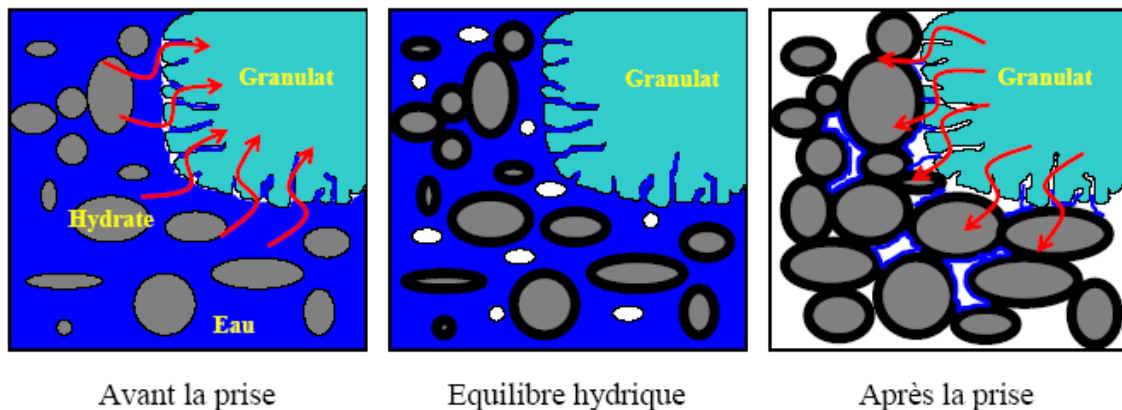


Figure 1-49 : Mouvement de l'eau entre la pâte de ciment et le granulat au cours de l'hydratation [BUA07b]

1.5.2.7. Conclusions

La mesure du retrait endogène est le sujet des nombreuses études dans la littérature. Sa sensibilité aux artefacts de mesure rend souvent difficile la comparaison entre les multiples méthodes. La mise en rotation des échantillons, pour éviter les problèmes liés au ressuage et à la sédimentation, retarde le moment de début des mesures. Or, comme cela a été montré aux paragraphes précédents, une partie importante des déformations a lieu entre le moment de la prise et l'échéance de 24 heures après le gâchage. Les mesures horizontales sont assujetties aux problématiques liées au frottement et au ressuage, et le mode opératoire rend très difficile la mise en rotation des échantillons. Les essais volumiques permettent d'éviter le frottement échantillon – moule, et la mesure commence dans l'heure qui suit le contact eau – ciment. Cependant, la perméabilité de la membrane mène souvent à une surestimation des valeurs enregistrées.

Parmi les facteurs qui influencent le retrait endogène, le rapport eau – ciment reste un paramètre critique pour la présente étude. En effet, ce facteur relie les aspects microstructuraux (hydratation, prise, dépression capillaire) au comportement de l'ouvrage (déformations subies par la structure). Plus le rapport eau – ciment est faible, plus le retrait endogène est important.

D'autres facteurs, comme le type de ciment, les ajouts minéraux, la taille et la géométrie des inclusions granulaires ne sont pas dénués d'importance, mais ne feront pas l'objet de la présente étude.

1.5.3. Mesure de l'humidité relative

La mesure de l'humidité relative sur des échantillons gardés dans des conditions endogènes se fait en utilisant des capteurs hygrométriques. Des mesures d'humidité relative ont été faites par plusieurs chercheurs ([COP95], [WAL99], [WIT68], [BUI90], [GAR99]). La mesure de l'humidité relative est une opération très sensible. La plupart des capteurs présentent une précision peu satisfaisante dans la gamme des valeurs d'humidité relative très élevées (95 à 100% HR). De plus, la calibration des capteurs doit être faite de manière rigoureuse et à des intervalles de temps relativement courts (selon [JNS00] des erreurs de jusqu'à 1 % peuvent s'accumuler pendant 1 seul mois). Un contrôle en température pas suffisamment strict au cours de l'essai peut aussi mener à d'importantes erreurs de mesure – pour 1° C d'écart, jusqu'à 6% d'erreur peut être enregistré [JNS00]. Ceci est aussi illustré par [GAR99] – voir Figure 1-50.

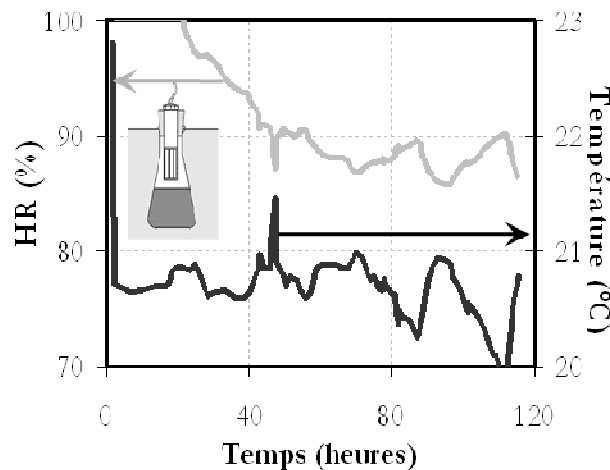


Figure 1-50 : Influence de la dérive de la température sur la mesure de l'humidité relative [GAR99]

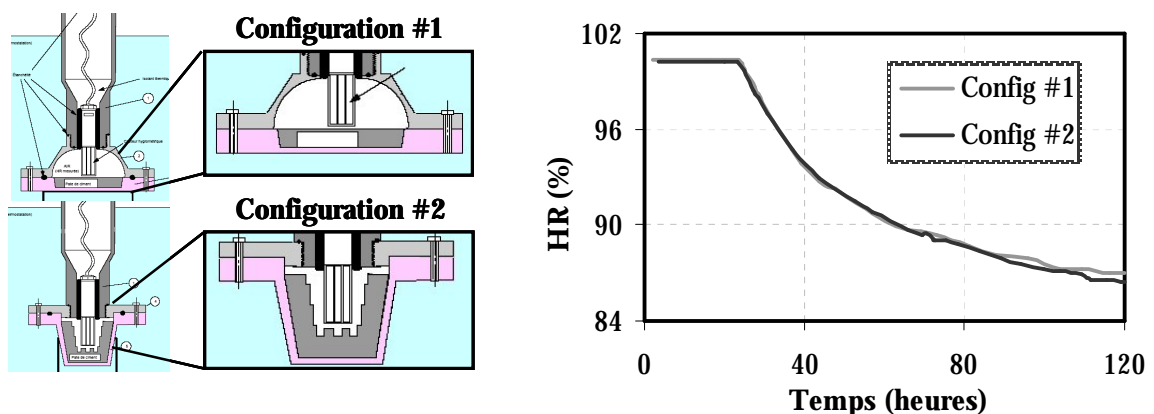


Figure 1-51 : Influence de la surface d'échange sur la mesure de l'humidité relative [GAR99]

Selon [GAR99], le volume d'air dans le récipient doit être minimisé pour pouvoir atteindre l'équilibre hygrométrique dans les délais les plus courts. En effet, ceci semble d'autant plus important à très jeune âge, lorsque la cinétique de la réaction est accélérée. Il se pose aussi la question d'assurer une surface d'échange pâte – air maximale, pour les mêmes raisons. Deux

configurations différentes pour la mesure ont été conçues par [GAR99] pour, dans un premier temps assurer un bon contrôle de la température, et vérifier l'impact d'une plus grande surface d'échange sur la mesure. Les résultats sont illustrés sur la Figure 1-51, obtenus pour une formulation de pâte à $e/c = 0.27$, et ils ne montrent pas une réelle sensibilité à l'augmentation de la surface d'échange.

L'influence du rapport eau – ciment est indiscutable dans le cas de la mesure de l'humidité relative, qui sera d'autant plus faible que le rapport e/c est faible à cause de la porosité moindre et raffinée (Figure 1-52). La variation de la température change aussi de manière considérable l'évolution de l'humidité relative, par l'accélération de la cinétique d'hydratation ([JNS99]). D'ailleurs tous les facteurs qui ont un impact sur la réaction d'hydratation (finesse du ciment, adjuvants, etc.) vont se traduire par une modification de l'évolution de l'humidité relative [BTZ08].

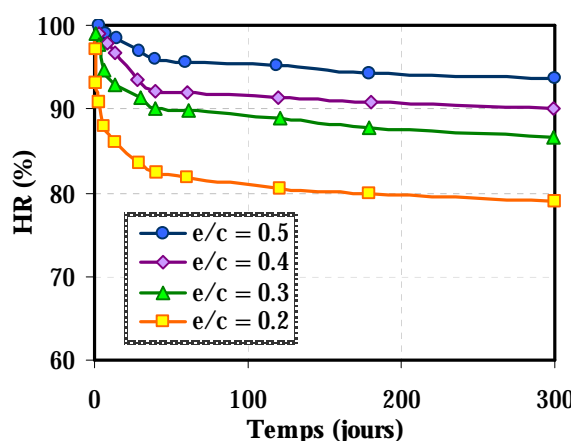


Figure 1-52 : Influence du rapport e/c sur l'humidité relative [JIA05]

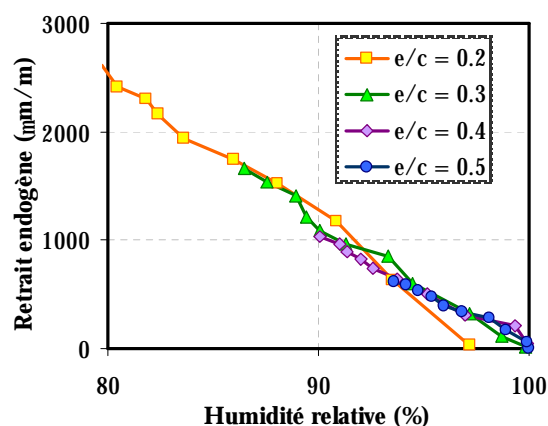


Figure 1-53 : Retrait endogène vs. l'humidité relative [JIA05]

Jiang *et al.* [JIA05] montrent qu'il existe une relation linéaire entre l'humidité relative et le retrait endogène, comme illustré sur la Figure 1-53 (essais sur pâte de ciment). Ainsi, indifféremment du rapport eau – ciment, lorsqu'un connaît la valeur de l'humidité relative on peut en déduire la valeur du retrait endogène.

1.5.4. Mesure de la dépression capillaire

La mesure de dépression capillaire des matériaux en cours d'hydratation se fait en utilisant des capteurs de pression. Le principe est de plonger à l'intérieur du matériau une tige remplie d'eau, qui est directement connectée à un capteur de pression. L'extrémité de la tige qui se trouve en contact avec le matériau est pourvue d'une céramique poreuse. Dès que les pores capillaires commencent à se vider, l'eau qui se trouve à l'intérieur de la tige transmet la dépression à travers la céramique poreuse, et l'intensité de la succion est mesurée par le capteur de pression. Un tel dispositif est illustré à la Figure 1-54.

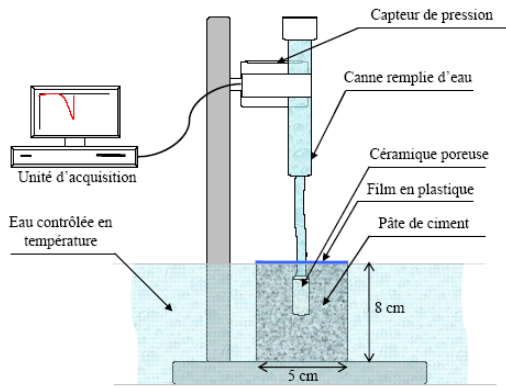


Figure 1-54 : Dispositif de mesure de la dépression capillaire [BUA07b]

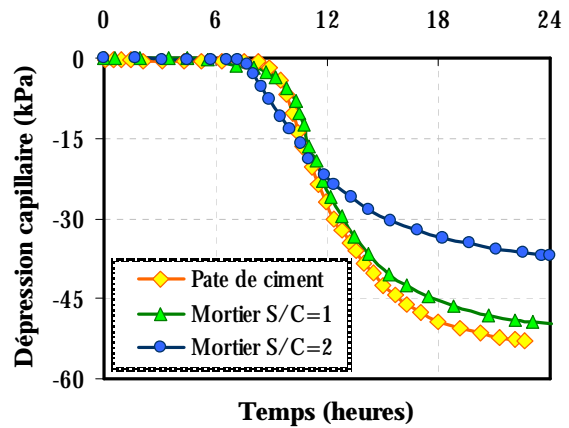


Figure 1-55 : Influence des inclusions sur la dépression capillaire [BUA07b]

La dépression capillaire, tout comme l'humidité relative, dépend des facteurs qui jouent un rôle important dans la réaction d'hydratation : le rapport eau – ciment, le type et la finesse du ciment, les inclusions granulaires (comme montré sur la Figure 1-55), etc.

L'évolution de la dépression capillaire en fonction du retrait endogène est illustrée sur la Figure 1-56. Jusqu'au moment de la prise, l'effet de la dépression capillaire ne se fait pas ressentir. D'ailleurs, les déformations subies par le matériau jusqu'à ce moment correspondent à la contraction Le Chatelier. Pour pouvoir suivre de manière rigoureuse les déformations qui correspondaient au retrait endogène, les valeurs devraient être réinitialisées au moment de la prise. Après la prise, la relation entre la dépression capillaire et le retrait endogène, jusqu'à environ 15 kPa, ne semble pas être influencée par le rapport eau - ciment. Après ce point, les courbes divergent. Cependant, les courbes de retrait endogène, à partir desquelles la relation retrait – dépression a été construite, semblent avoir une très faible évolution entre la prise et 24 heures (Figure 1-57) par rapport aux courbes trouvées dans la littérature. Cela surtout pour le mortier à rapport sable – ciment de 2, pour lequel le retrait endogène semble diminuer légèrement avec le temps. Pour pouvoir établir si une relation indépendante du rapport s/c entre la dépression capillaire et le retrait endogène existe, des études plus approfondies devraient être menées.

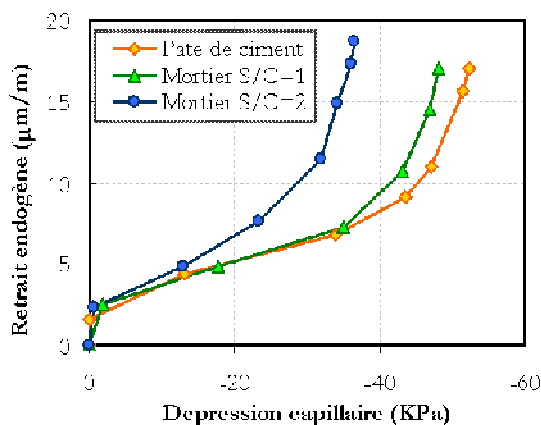


Figure 1-56 : Dépression capillaire vs retrait endogène – adaptation de [BUA07b]

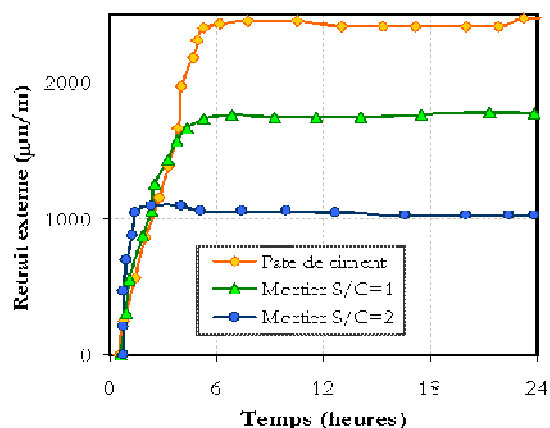


Figure 1-57 : Retrait externe – adaptation de [BUA07b]

1.5.5. Mesure de l'évolution des propriétés mécaniques

1.5.5.1. Introduction

Les valeurs des résistances mécaniques (traction et compression) dépendent fortement de plusieurs facteurs : la forme de l'éprouvette, ses dimensions, la vitesse de chargement, les conditions de cure du matériau, la presse utilisée, etc. Pour permettre une comparaison entre divers résultats, les conditions des essais sont prévues par les normes. Les essais classiques pour caractériser le matériau d'un point de vue de sa résistance mécanique en compression consistent à mener le matériau à la rupture en utilisant une presse. Les essais de traction directe sont plus délicats, étant donnée la difficulté de mise en œuvre d'un tel essai. Surtout au jeune âge, les échéances très rapprochées ne permettent pas la mise en œuvre aisée de la mesure de traction directe. Des essais indirects (essai de fendage ou de flexion) sont plutôt utilisés pour déterminer la résistance à la traction. Cependant, les mesures destructives impliquent qu'une certaine résistance soit acquise par le matériau pour permettre les opérations de démoulage et de mise en charge sans endommager les éprouvettes. Les mesures ne peuvent donc commencer qu'après le moment de prise Vicat. Le suivi du module de Young est plus problématique au jeune âge, car on doit attendre que le matériau gagne en résistance, pour permettre un chargement à 30% de sa valeur ultime en compression. Ainsi, les mesures peuvent commencer bien après la prise, ce qui est d'autant plus gênant pour ce type de mesure que le matériau gagne rapidement en rigidité dès le très jeune âge. L'évolution du module pendant cette période ne peut pas être capturée en utilisant les essais mécaniques classiques. Au très jeune âge, la technique des mesures ultrasonores peut être utilisée. Ce type de mesure donne des informations sur le moment de prise, sur l'évolution du module de Young et du coefficient de Poisson, moyennant certaines hypothèses fortes. Cependant, l'avantage que ce type de mesure présente, c'est-à-dire un suivi à très jeune âge, apporte un regard qui prend en compte l'évolution du matériau au niveau de la microstructure et peut être un complément très utile aux mesures classiques.

1.5.5.2. Résistance en compression et facteurs influents

Les études sur la résistance en compression des matériaux cimentaires sont nombreuses dans la littérature. Ceci est dû au fait que c'est l'une des propriétés les plus importantes de point de vue structural, car les éléments en béton sont principalement conçus pour résister aux efforts de compression.

La résistance en compression est obtenue selon les normes en vigueur, qui régissent tous les paramètres liés à la mesure. Ainsi une étude sur l'influence des facteurs qui interviennent pendant la mesure n'a pas été faite. Cependant, plusieurs facteurs liés à la composition du mélange, ou aux facteurs externes, affectent le comportement et les propriétés mécaniques du matériau.

- Effet de la finesse du ciment

L'augmentation de la surface spécifique des grains solides augmente la cinétique d'hydratation, et plus d'hydrates sont formés en début d'hydratation. Ceci a une influence directe sur l'évolution de la résistance au jeune âge, qui est intrinsèquement liée à l'apparition des amas de

particules solides à travers la microstructure. La résistance en compression est ainsi d'autant plus importante que la surface spécifique est grande [BYF80].

- Effet de la porosité

L'effet de la porosité sur l'évolution de la résistance en compression a été montré par de nombreuses études ([POW47], [BYF80], [RÖB85], [BEA71], [YAM02a]). Les résultats expérimentaux montrent qu'une plus importante porosité mène vers des valeurs plus faibles de la résistance en compression. Cependant, la porosité est générée par plusieurs facteurs. Tout d'abord, le rapport eau – ciment initial détermine l'espace qui existe en début d'hydratation entre les grains solides. Pour les forts rapports e/c , la porosité initiale n'est pas complètement comblée par les produits d'hydratation, et sa porosité capillaire va être plus importante. Ainsi, une relation existe entre le rapport e/c et la résistance développée par le matériau, qui sera d'autant plus faible, que le premier est important, comme cela est montré sur la Figure 1-58.

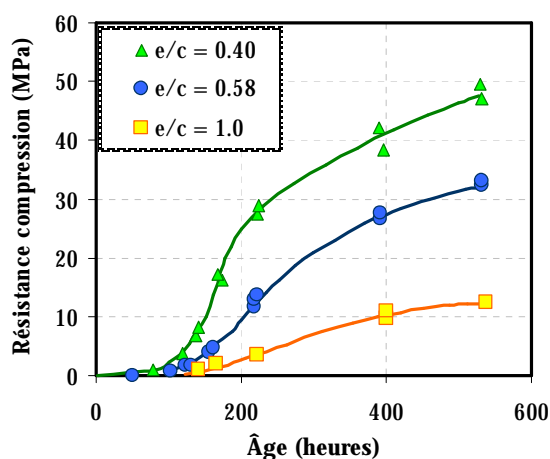


Figure 1-58 : Influence du rapport e/c sur la résistance en compression [BYF80]

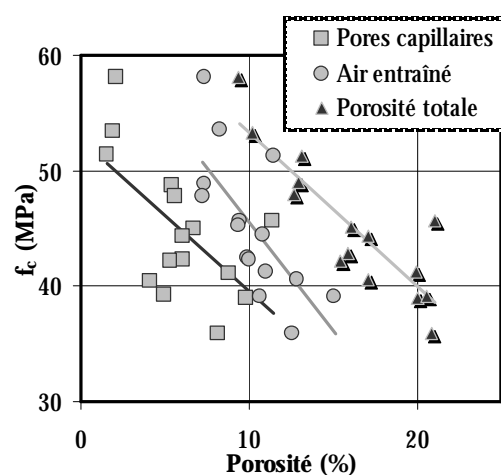


Figure 1-59 : Influence de la porosité sur la résistance en compression [YAM02a]

La porosité capillaire ne définit pas à elle seule la porosité totale du matériau. L'apport de l'air entraîné doit être aussi pris en compte. Byfors [BYF80] montre clairement, pour un même rapport eau – ciment, l'influence négative de l'air entraîné sur les valeurs de la résistance en compression, sur un suivi de l'évolution jusqu'à 28 jours. Yaman *et al.* [YAM02a] découpent l'effet des deux types de porosités, comme montré sur la Figure 1-59. Tenant compte des observations expérimentales, des relations reliant la porosité à la résistance en compression ont été établies, et sont présentées au paragraphe 1.7.1.1.

- Effet des inclusions granulaires

La résistance de la pâte de ciment est généralement considérée plus grande que celle de béton (avec des différences jusqu'à 30% entre les deux, en fonction du matériau testé [BRE01]). Cette différence dérive de plusieurs facteurs : la géométrie des granulats (forme, dimensions), les propriétés mécaniques des granulats utilisés, leurs propriétés de surface (comme la rugosité) qui gèrent l'adhérence pâte – granulat, la fraction volumique des inclusions, l'aurole de transition (ITZ). Une étude étendue sur l'influence de ces facteurs a été faite par [LEE98].

Si une différence de comportement entre les pâtes de ciment et les bétons, tel qu'illustré sur la Figure 1-60, est généralement observée, des études montrent que dans certaines conditions (faible e/c , ajout de fumée de silice), la résistance mécanique du béton peut excéder celle de la pâte correspondante ([BRE01]).

L'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires dépend de l'évolution de la réaction d'hydratation, comme montré par [BYF80] (Figure 1-61). En effet, si on regarde l'évolution des résistances en compression en termes de la valeur relative (valeur mesurée au temps t , rapportée à la valeur de la résistance à 28 jours), des différences notables n'ont pas été observés pour des mélanges de béton ayant des granulats de tailles différentes dans leur composition. L'évolution de la résistance en compression relative semble donc indépendante des ajouts granulaires.

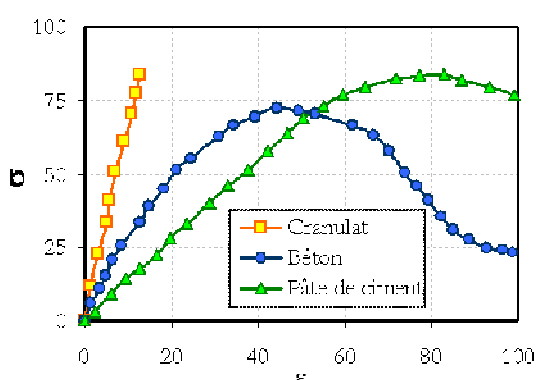


Figure 1-60 : Comportement comparatif en compression d'une pâte, d'un béton et d'un granulat [MIN81]

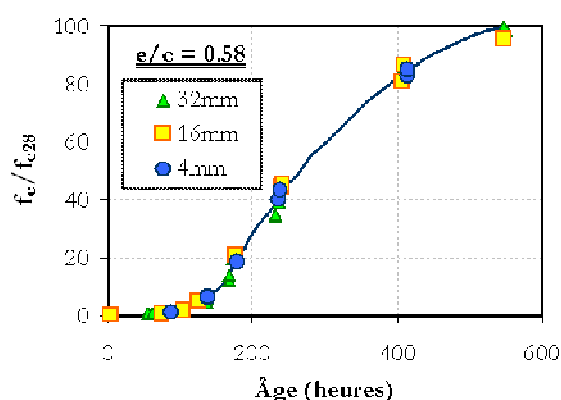


Figure 1-61 : Influence des inclusions granulaires sur l'évolution relative des résistances [BYF80]

- **Effet de la température**

Les études sur les effets de la température de cure sur la résistance en compression des matériaux cimentaires ne mènent pas vers des résultats systématiques [BRE01]. Cependant, deux traits communs aux résultats trouvés dans la littérature peuvent être répertoriés :

- au très jeune âge, les valeurs des résistances sont d'autant plus importantes que la température augmente. En effet, la réaction d'hydratation est thermoactivée et une augmentation de la température augmente la cinétique d'hydratation.
- après 28 jours, et pour des températures au-delà de 20° C, l'augmentation de la température de cure se traduit par la diminution des résistances en compression. Comme cela a été montré par [REG82], ceci est dû à une différence de la nature, structure et disposition dans la matrice des produits d'hydratation formés à hautes températures. Cet effet ne peut pas être pris en compte par la thermoactivation. Ça reste une limite des modèles type Arrhenius, et des approches maturométriques.

La désynchronisation des résultats obtenus dans la littérature concerne les mélanges qui ont subi une cure entre 5°C et 20°C. Une conclusion nette sur l'influence de la température à long terme dans ce cas ne peut pas être tirée, car les résultats présentés sont contradictoires et

varient en fonction du type de ciment utilisé, de sa finesse et de l'utilisation des adjuvants ([POP92], [BRE01], [KAN99], [EZZ07], [KSZ02]).

1.5.5.3. Résistance à la traction et facteurs influents

Les études sur l'évolution de la résistance à la traction des matériaux cimentaires ont connu au début un moindre intérêt des chercheurs. Ceci est le résultat de l'intersection de plusieurs facteurs. Dans un premier temps, les éléments structuraux en béton sont principalement prévus pour résister aux sollicitations en compression. Ensuite, la réalisation des essais de traction directe est délicate et la préparation des éprouvettes nécessite des moyens conséquents. Ceci est d'autant plus gênant lorsqu'un suivi de l'évolution au jeune âge est requis. Avec le développement de formulations de matériaux cimentaires de plus en plus performantes et qui ne sont pas nécessairement utilisées pour fabriquer des éléments structuraux armés (réparation des ouvrages, dalles minces, etc.), l'apparition des risques de fissuration au jeune âge rend nécessaire la caractérisation du matériau d'un point de vue de sa résistance à la traction. En effet, après la prise, le développement du module de Young est beaucoup plus rapide que celui de la résistance (en compression et en traction [KAS71], [KAN99], [KHA96]). Le module de Young croît continûment de 0 à une valeur proche de sa valeur en service après quelques jours seulement (voir Figure 1-18). Ceci implique le fait que, au jeune âge, le matériau atteint une rigidité importante, mais sa résistance est encore loin d'avoir atteint sa valeur de service. Si le retrait endogène est gêné par les conditions aux limites, le matériau est assez rigide pour développer des contraintes de traction, pouvant dépasser sa résistance à la traction encore faible, d'où le risque de fissuration.

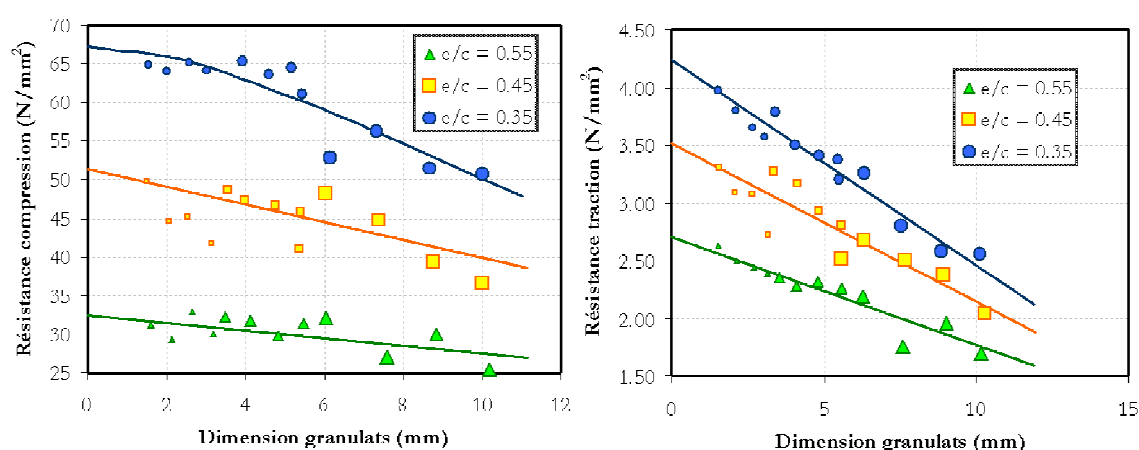


Figure 1-62 : Influence de la taille des granulats sur les résistances en compression et à la traction [BYF80]

Une étude étendue sur les différentes méthodes de test utilisées pour obtenir la résistance à la traction peut être trouvée dans [BYF80]. Les mêmes facteurs qui ont une influence sur les valeurs des résistances en compression sont identifiés comme agissant sur les résistances à la traction :

- du point de vue de la mise en œuvre des essais : le moyen expérimental utilisé, la vitesse de chargement, la géométrie de l'éprouvette, etc.

- *du point de vue de la formulation des mélanges* : le rapport eau – ciment, le type de ciment, les inclusions granulaires, etc.

Les résultats de la littérature, compilés par [BYF80], montrent les suivantes lignes directrices concernant l'évolution de la résistance à la traction :

- Entre la résistance à la traction (uniaxiale ou fendage) et la résistance en compression une relation linéaire existe au jeune âge. Cependant, pour les matériaux matures cette relation devient non linéaire.
- La résistance à la traction est beaucoup plus sensible à la taille des granulats que la résistance en compression (Figure 1-62).
- Au jeune âge, la résistance à la traction a une évolution plus rapide que celle de la résistance en compression.
- Une relation approximativement linéaire existe entre les essais de traction directe et ceux par fendage. Cependant les valeurs issues de ces derniers sont plus faibles (de l'ordre de 10 à 20%).
- Les mêmes facteurs qui influencent la croissance de la résistance en compression vont influencer sur la résistance à la traction.

1.5.5.4. Module de Young et facteurs influents

La mesure de l'évolution du module de Young au très jeune âge est rendue difficile par plusieurs facteurs. En effet, la mesure statique du module de Young nécessite des cycles de chargement jusqu'à environ 30 à 40% de la résistance ultime, afin de rester dans le domaine élastique linéaire. Dans les premières heures après la prise, les résistances ultimes, en compression comme en traction, sont très faibles, et le module sécant de la courbe contraintes – déformations est donc difficile à déterminer avec précision. Il faut aussi prendre en compte les propriétés visco – élastiques du matériau, qui conduisent à un fluage du matériau. Plus le chargement est lent, le matériau sera soumis au fluage, et plus les valeurs du module obtenu seront faibles. L'influence de ce phénomène est d'autant plus accentuée que le matériau est jeune. Pour contourner ce problème, des mesures par ultrasons ont été développées ([BMZ96], [KRA06], [VOI05]). Ce type de mesure permet d'accéder à de l'information via les valeurs dites dynamiques de la propriété recherchée. Une corrélation solide entre les mesures statiques et dynamiques n'a toutefois pas été encore établie, les dernières menant systématiquement vers des valeurs plus importantes, comme cela est montré sur la Figure 1-63 ([KRA06]).

Selon [BYF80], le seul facteur qui joue sur la différence entre le module dynamique et le module statique reste le fluage ressenti par le matériau dans le cas des mesures statiques. Pourvu que des informations concernant le fluage soient disponibles, des lois phénoménologiques reliant E_{statique} au $E_{\text{dynamique}}$ peuvent être définies.

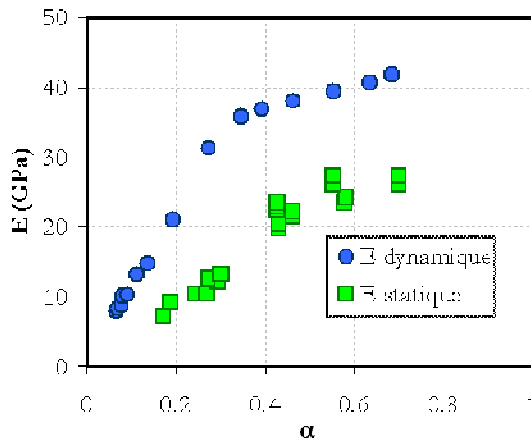


Figure 1-63 : Influence de la méthode de mesure sur le module [KRA06]

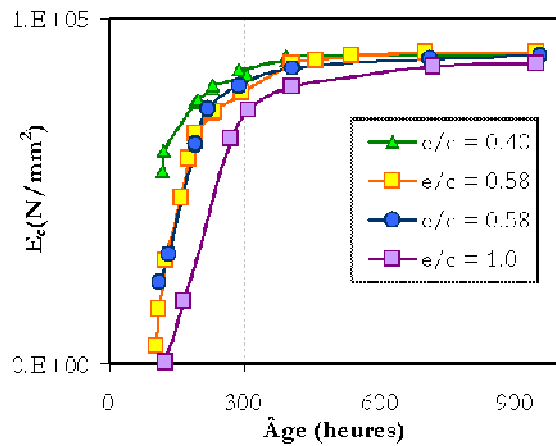


Figure 1-64 : Influence du rapport e/c [BYF80]

Une autre question qui se pose, dans le cas des mesures statiques, est l'influence du type de chargement (traction ou compression) sur les valeurs du module. Une étude faite par [KAN99] a mis en évidence le fait que le module de Young reste indépendant du sens de chargement. Cependant, [HAG02] montrent qu'un rapport entre 1.07 et 1.18 existe entre les modules en traction et en compression. Selon [ATR03] cette faible différence est attribuable aux différentes procédures d'essais.

Du point de vue de la formulation des mélanges (rapport eau – ciment, type de ciment), aussi bien que des facteurs environnants (comme la température), le module de Young semble être sensiblement moins influencé que ne sont les résistances. En effet, comme cela est montré sur la Figure 1-64 ([BYF80]), si au très jeune âge un rapport e/c faible se traduit par une évolution plus rapide de son module, la différence observée à 28 jours reste minimale. De la même manière, une température plus importante augmente la cinétique au jeune âge. Cependant, à 28 jours les différences se dissipent. Cette observation n'est pas valable dans le cas des mesures dynamiques, où le rapport eau – ciment semble avoir une influence plus importante sur le module de Young du matériau durci [SUN07].

1.6 MODELISATION DU PHENOMENE D'HYDRATATION

1.6.1. Introduction

Modéliser le comportement du béton au jeune âge reste un enjeu industriel important. Les risques de fissuration liées aux contraintes générées dans la microstructure durcissante nécessitent un modèle prédictif qui peut estimer le comportement d'un matériau donné. La nature multiéchelle des matériaux à base cimentaire et la complexité de l'étude des phénomènes liés à l'hydratation soulèvent des interrogations sur la manière la plus convenable de créer un modèle réaliste. Plusieurs modèles ont été développées dans la littérature. Les paragraphes suivants porteront sur les travaux de modélisation les plus marquants.

1.6.2. Modèles analytiques

1.6.2.1. Modèle de Powers et Brownyard

Les travaux de Powers et Brownyard [POW47], au milieu du XXe siècle sont considérés comme une référence importante encore de nos jours. Les auteurs présentent un modèle capable de calculer les fractions volumiques des phases avec l'avancement de la microstructure. Plusieurs chercheurs ont utilisé ce modèle pour évaluer sa capacité prédictive ([YOU87], [STE05], [BTZ09]), [TAY97], [JNS01], [BR004], [BR005]). La microstructure de la pâte de ciment est divisée en trois phases principales : le ciment anhydre, l'eau et les hydrates. A partir des études sur des isothermes de sorption et de l'eau liée par gramme de ciment, Powers et Brownyard [POW47] classifient l'eau en 3 catégories : eau libre (qui se trouve dans les capillaires), eau liée physiquement (eau du gel) et eau liée chimiquement (considérée comme non évaporable). Les fractions volumétriques calculées par le modèle (en fonction du degré d'hydratation) sont les suivantes :

$$\text{Porosité initiale} \quad p = \frac{c}{\frac{e}{c} + \frac{\rho_e}{\rho_c}} \quad (1-6)$$

$$\text{Ciment anhydre} \quad V_c = (1 - p)(1 - \alpha) \quad (1-7)$$

$$\text{Hydrates} \quad V_H = 1.52(1 - p) \alpha \quad (1-8)$$

$$\text{Eau gel} \quad V_{EG} = 0.60(1 - p) \alpha \quad (1-9)$$

$$\text{Eau capillaire} \quad V_{EC} = p - 1.32(1 - p) \alpha \quad (1-10)$$

$$\text{Retrait chimique} \quad V_{RC} = 0.20(1 - p) \alpha \quad (1-11)$$

Volume total

$$V_c + V_H + V_{EG} + V_{EC} + V_{RC} = 1 \quad (1-12)$$

Avec ρ_e, ρ_c les masses volumiques de l'eau et du ciment anhydre et α le degré d'hydratation. En utilisant les équations présentées, il est facile de procéder au calcul des proportions des phases en fonction du degré d'hydratation. Sur la Figure 1-65, le calcul pour un rapport eau – ciment de 0.2 est illustré.

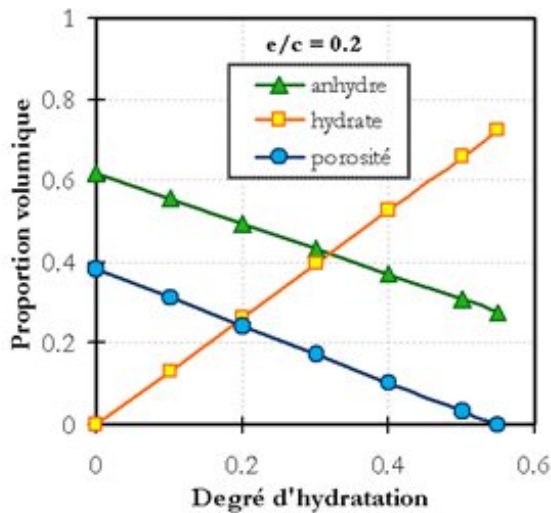


Figure 1-65 : Calcul des proportions volumiques selon le modèle de Powers

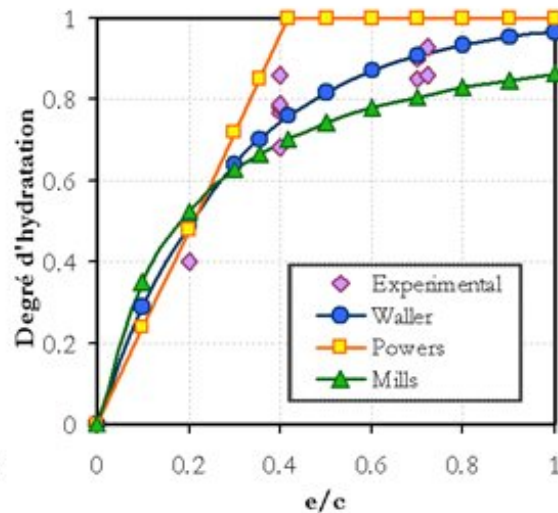


Figure 1-66 : Calcul du degré d'hydratation final

Un degré d'hydratation final est aussi considéré dans le modèle, correspondant au moment où il n'existe plus de place dans la microstructure pour la formation de nouveaux hydrates. Le degré d'hydratation final est une fonction de l'espace initial de la microstructure :

$$\alpha_{max} = \frac{e/c}{1.31/3.13} \quad \text{si } e/c < 0.418 \quad (1-13)$$

$$\alpha_{max} = 1 \quad \text{si } e/c > 0.418$$

Selon l'équation (1-13), pour des rapports eau – ciment plus faibles que 0.418, il n'existe pas suffisamment de place pour atteindre l'hydratation complète des grains anhydres. Cependant, dans ses travaux, Mills ([MIL66] tiré de [BRE97]) propose une autre équation phénoménologique pour le calcul du degré d'hydratation final, qui toutefois ne peut pas prendre en compte ni la finesse du ciment, ni le type de ciment, éléments qui peuvent influencer sur la cessation du processus d'hydratation :

$$\alpha_{max} = \frac{1.031 * e/c}{0.194 + e/c} \quad (1-14)$$

Waller [WAL99] compare les deux équations ((1-13) et (1-14)) avec des résultats expérimentaux et trouve que, d'un côté, avec le modèle de Powers on se retrouve

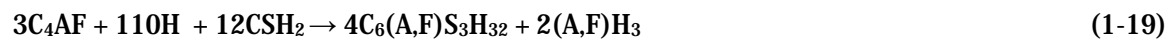
systématiquement avec des valeurs surestimées du degré d'hydratation total, tandis que Mills tends vers une sous-estimation. Ainsi, l'auteur propose une loi qui permet de retrouver l'évolution expérimentale, qui est sous la forme :

$$\alpha_{max} = 1 - \exp(-A * e/c) \quad (1-15)$$

où A est un paramètre matériau, identifié sur les courbes expérimentales. Les évolutions données par chaque loi sont présentées sur la Figure 1-66.

1.6.2.2. Modèle de Jennings et Tennis

Le modèle proposé par Jennings et Tennis ([JEN94]) part des équations proposées par Bogue et modifiées par Taylor ([TAY89] tiré de [JEN94]), pour calculer les fractions volumétriques de chaque phase minéralogique trouvée dans le ciment anhydre :



Partant de l'hypothèse que chaque phase minéralogique présente sa propre cinétique d'hydratation, et en considérant que le degré d'hydratation de chaque phase peut être approximé en utilisant une équation de type Avrami, le degré d'hydratation total est donné par la moyenne pondérée des degrés d'hydratation individuels.

$$\alpha_i = 1 - \exp(-a_i(t - b_i)^{c_i}) \quad (1-20)$$

avec a_i le degré d'hydratation de chaque phase, t le temps et a_i , b_i , c_i des coefficients matériau propres à chaque phase (donnés dans le Tableau 1-5).

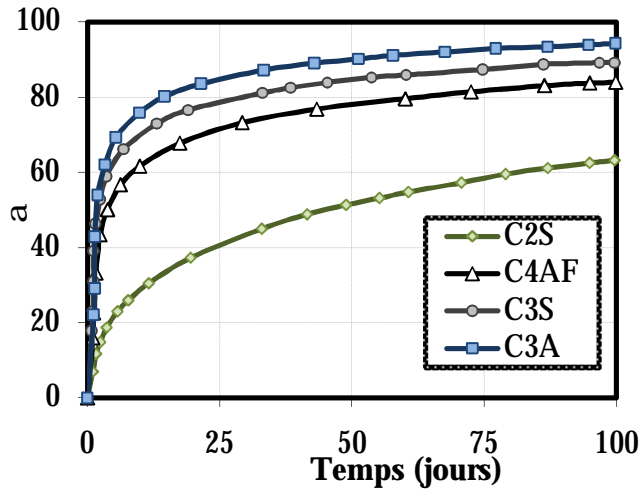


Figure 1-67 : Avancement de l'hydratation avec le temps pour chaque phase

Phase	A	b	c
C ₃ S	0.25	0.90	0.70
C ₂ S	0.46	0	0.12
C ₃ A	0.28	0.90	0.77
C ₄ AF	0.26	0.90	0.55

Tableau 1-5 : Coefficients utilisés dans l'équation (1-20) [TAY89]

Le calcul des fractions volumiques des phases est fait selon les équations suivantes :

Ciment anhydre initial
$$c = \frac{1}{1 + e/c} \quad (1-21)$$

Ciment anhydre
$$V_C = c(1 - \alpha_{total}) * \frac{1}{\rho_C} \quad (1-22)$$

Portlandite
$$V_{CH} = c(0.189 \alpha_{C_3S} p_{C_3S} + 0.058 \alpha_{C_2S} p_{C_2S}) \quad (1-23)$$

Monosulfoaluminate
$$V_{AFm} = c(0.849 \alpha_{C_3A} p_{C_3A} + 0.472 \alpha_{C_4AF} p_{C_4AF}) \quad (1-24)$$

C-S-H solide
$$V_{CSH_S} = c(0.278 \alpha_{C_3S} p_{C_3S} + 0.369 \alpha_{C_2S} p_{C_2S}) \quad (1-25)$$

Pores capillaires
$$V_{cap} = (1 - c) - \sum_{i=1}^4 (\alpha_i p_i \Delta_i) \quad (1-26)$$

Pores des C-S-H
$$V_{CSH_P} = 0.219 * V_{CSH_S} \quad (1-27)$$

Volume poreux total
$$V_{tot_pores} = V_{CSH_P} + V_{cap} \quad (1-28)$$

où le terme D_i prend en compte le déficit de volume entre les réactants initiaux, et les produits d'hydratation, et p représente la fraction volumique de chaque phase. Le modèle permet ainsi de prédire la croissance des hydrates, en fonction du degré d'hydratation, comme cela est montré sur la Figure 1-68.

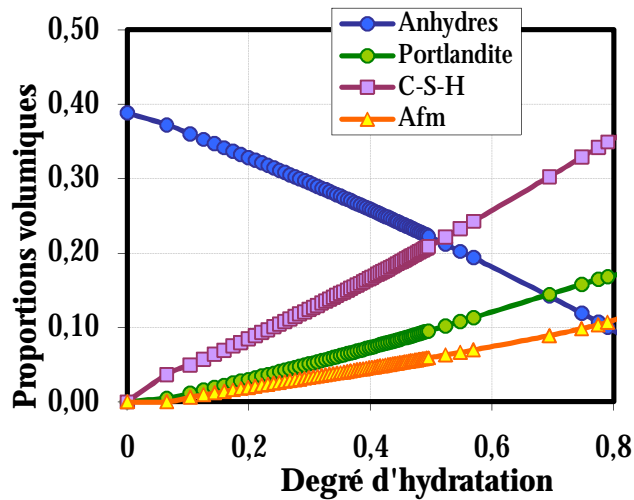


Figure 1-68 : Calcul des proportions volumiques selon le modèle de Jennings et Tennis [JEN94];
 $e/c = 0.5$

Ce modèle présente plusieurs avantages. Tout d'abord, la prise en compte des différentes phases minéralogique du ciment anhydre, avec leur propre cinétique d'hydratation, et le calcul d'un degré d'hydratation total en fonction du temps, permet de pouvoir vérifier par des moyens expérimentaux la validité des résultats obtenus. Le modèle initial ne considère pas la formation d'ettringite, mais une version ultérieure permet le calcul de cette phase, et sa transformation en monosulfoaluminate ([JEN00]). Il reste aussi à souligner l'importance de la prise en compte dans le calcul de la porosité des C-S-H, ainsi que la classification des C-S-H en 2 catégories, externe et interne, chacun avec sa propre densité. Des études expérimentales approfondies sur la porosité des C-S-H (remplacement du solvant, sorption, porosimétrie au mercure et détermination de la quantité d'eau évaporable [JEN00]), des études sur la nature colloïdale des C-S-H ([THO06], [JEN08]), ainsi que des études de nanoindentation, et SANS (small-angle neutron scattering [JEN07]) ont contribué à une meilleure compréhension, et à l'évolution du modèle.

Une discussion sur le calcul du degré d'hydratation s'impose cependant, car, comme cela est souligné par les auteurs, le modèle d'Avrami décrit la nucléation et la croissance pour des réactions chimiques simples. La nature complexe des interactions entre les différentes phases pendant l'hydratation (comme vu au paragraphe 1.2.2.5, et sur la Figure 1-4) ne peut pas être estimée par ce modèle. Ainsi, le modèle fait l'hypothèse que les phases minéralogiques s'hydratent de manière indépendante [JEN00]. De plus, le modèle donne accès aux informations sur l'hydratation à partir d'un jour d'hydratation. Or, pour des applications au très jeune âge nous nous intéressons aux évolutions dès le contact eau – ciment.

1.6.3. Modèles numériques

La complexité de la problématique posée par la réaction d'hydratation et la nécessité d'une description plus robuste et précise de l'évolution de la microstructure des matériaux cimentaires ont conduit à une nouvelle approche: la génération numérique des microstructures.

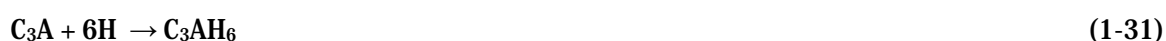
De manière générale, les méthodes utilisées pour la description du phénomène d'hydratation peuvent être classées en deux catégories distinctes :

- Les modèles discrets, qui divisent la matière en pixels. Le développement de la microstructure est défini par des lois qui opèrent au niveau de chaque pixel.
- Les modèles continus, qui, après la distribution des particules (en général sphériques) dans un VER, opèrent sur les propriétés de chaque particule générée, en modifiant ses propriétés.

Plusieurs modèles ont été développés dans la littérature ([BTZ97], [BRE97], [ISH97], [BSH09]). Le paragraphe suivant se veut une présentation succincte des hypothèses principales qui sont à la base des modèles les plus utilisés.

1.6.3.1. Cemhyd 3D

Le modèle Cemhyd3D, développé au NIST, représente une reconstitution numérique des microstructures au cours de l'hydratation ([BTZ97], [BTZ99a]). À partir des observations expérimentales des matériaux, en utilisant la microscopie électronique à balayage et des analyses de la distribution granulométrique du ciment anhydre, une microstructure 3D est reconstruite dans un VER ayant une taille considérée comme représentative. La microstructure numérique obtenue ainsi est divisée en unités (voxels) en attribuant à chaque voxel les caractéristiques spécifiques respectives. La reconstruction de la microstructure initiale consiste ainsi à générer les particules solides selon une loi de distribution Rosin – Rammler, et à les diviser en diverses phases minéralogiques du ciment anhydres correspondantes. L'avancement de l'hydratation se poursuit selon les équations stœchiométriques implémentées dans le modèle :



La formation des produits et l'avancement de l'hydratation suit également des lois de dissolution/collision/nucléation en fonction de la phase hydrate considérée, gérées sous la forme de probabilités. Les itérations effectuées sont reliées au temps par le biais d'une relation quadratique :

$$t = t_0 + B \times (\text{cycles})^2 \quad (1-37)$$

Le paramètre B est un paramètre matériau et est identifié à partir des essais expérimentaux. Le modèle est calibré pour pouvoir estimer l'avancement de la réaction d'hydratation en fonction du temps (en utilisant soit $\alpha(t)$ soit $f_c(t)$ vs les résultats expérimentaux) :

$$A = A_u \frac{k(t - t_0)^{1/2}}{1 + k(t - t_0)^{1/2}} \quad (1-38)$$

avec A_u la valeur de la propriété considérée pour une hydratation complète et k une constante reliée à la cinétique. L'effet de la température est pris en compte en utilisant une loi de type Arrhenius, basée sur des mesures de l'énergie d'activation.

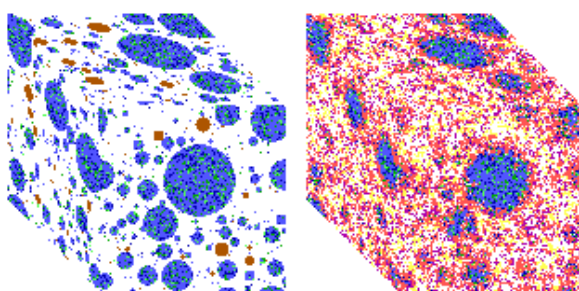


Figure 1-69 : Images d'une microstructure Cemhyd3D ; microstructure initiale (à gauche) et hydratée (à droite) [CHE07]

Un des principaux avantages du modèle est que la génération de la microstructure est basée sur des morphologies étudiées expérimentalement, qui rend compte d'une description réaliste du matériau, des phases solides (ciment anhydre et hydrates formés) et de la porosité au cours de l'hydratation (Figure 1-69). Le modèle permet la prise en compte de plusieurs facteurs qui ont une influence marquée sur la cinétique d'hydratation : la composition minéralogique du ciment anhydre, la finesse du ciment ([BTZ99b]), les ajouts minéraux, etc.

Un des facteurs importants qui joue sur la précision des résultats obtenus reste l'influence de la taille du VER. Les diverses études montrent qu'à partir de microstructures de taille supérieure à $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$, l'erreur reliée à la taille reste négligeable. Cependant, pour des ciments de taille plus grossière l'erreur sera plus importante. Un autre point de discussion concerne la taille d'un voxel (établie à $1 \mu\text{m}$), car des particules (anhydres, hydrates) de taille plus faible peuvent être retrouvées dans une pâte de ciment.

1.6.3.2. Hymostruc

Le modèle Hymostruc a été développé à l'Université de Delft par van Breugel ([BRE97], [BRE95a]). Les particules de ciment anhydre, considérées sphériques, sont distribuées de manière aléatoire dans le VER (Figure 1-70). Plusieurs hypothèses sont faites concernant la réaction d'hydratation. Les différentes tailles des particules anhydres (qui suivent une distribution granulométrique selon une loi Rosin - Rammler) influencent la manière d'avancement de la réaction : à taille égale, la cinétique d'hydratation est identique,

indépendamment de la position de la particule dans la microstructure. Les produits de réaction se forment de manière concentrique autour des grains anhydres. La densité du produit d'hydratation est considérée constante pendant l'hydratation, pour une cure isotherme. L'effet de la température sur la structure des pores capillaires est géré indépendamment, et l'effet de la composition du ciment est pris en compte.

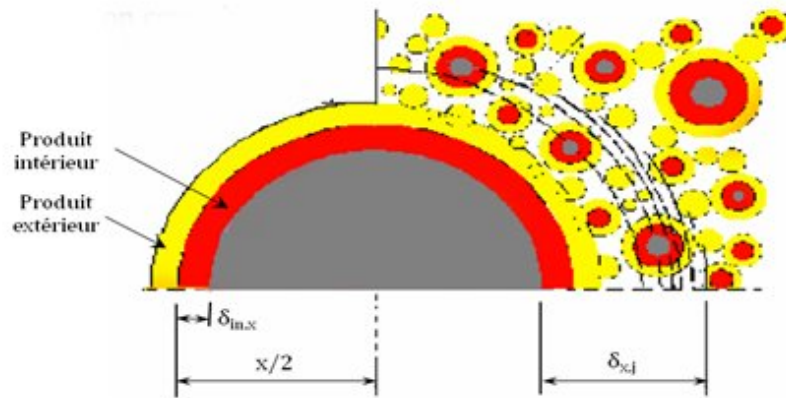


Figure 1-70 : Représentation schématique de l'hydratation selon le modèle Hymostruc [SUN04]

La réaction initiale est définie par la dissolution et l'expansion des phases. La cinétique est contrôlée par la dissolution du ciment anhydre, suivie par la précipitation des hydrates. La phase initiale est définie par une loi empirique :

$$K_0(C_3S) = 0.02 + 6.6 \times 10^{-6} \times [C_3S\%]^2 \quad (1-39)$$

où K_0 est un facteur qui gère la cinétique initiale. La vitesse de pénétration du front de la réaction dans une particule de ciment pour un temps t donné est donnée par la formule :

$$\frac{\Delta \delta_{in,x,j+1}}{\Delta t_{j+1}} = K_0 \omega_1 \omega_2 \omega_3 F_1 \left[F_2 \left(\frac{\delta_{tr}}{\delta_{x,j}} \right)^{\beta_i} \right]^\lambda \quad (1-40)$$

Les facteurs prennent en compte respectivement la consommation d'eau par les grains de ciment anhydre, la distribution de l'eau dans le réseau poreux, les effets de l'autodessiccation et l'influence de la température sur le processus d'hydratation.

$$\omega_2(\alpha) = \frac{\phi_{eau,\alpha} - \phi_0}{\phi_{pore,\alpha} - \phi} \cdot \frac{\phi_{pore,\alpha}}{\phi_{eau,\alpha}}$$

$\phi_{eau,\alpha}$ est le diamètre du pore le plus large encore rempli d'eau (1-41)

$\phi_{pore,\alpha}$ est le diamètre du pore le plus grand trouvé dans le VER

ϕ_0 est la dimension caractéristique minimale des pores de gel

$$\omega_3(\alpha) = \frac{w_0 - 0.4\alpha}{w_0} \quad (1-42)$$

w est le rapport eau – ciment

α est le degré d'hydratation

$$F_1(T, \alpha, C_3S) = A \cdot e^{\frac{AE\{T, \alpha, C_3S\}}{R(273+T)}}$$

AE est l'énergie d'activation

(1-43)

R est la constante universelle des gaz

T est la température de cure

Une fois qu'une épaisseur limite d_{tr} ($\approx 2 - 6 \mu\text{m}$) de produits d'hydratation est atteinte, la réaction est contrôlée par la diffusion, et le terme à droite de l'équation (1-40) devient :

$$F_2(\bar{T}) = \left(\frac{v(\bar{T})}{v}\right)^{\beta_2}$$

\bar{T} est la température moyenne dans le domaine d'hydratation

(1-44)

v est la densité des produits d'hydratation

β_2 est une constante empirique

Un exemple de microstructure en cours d'hydratation est donné dans la Figure 1-71. Le modèle prédit à tout instant les fractions volumétriques de la phase solide (ciment anhydre et hydrates), de la porosité et de l'eau trouvée dans le réseau poreux.

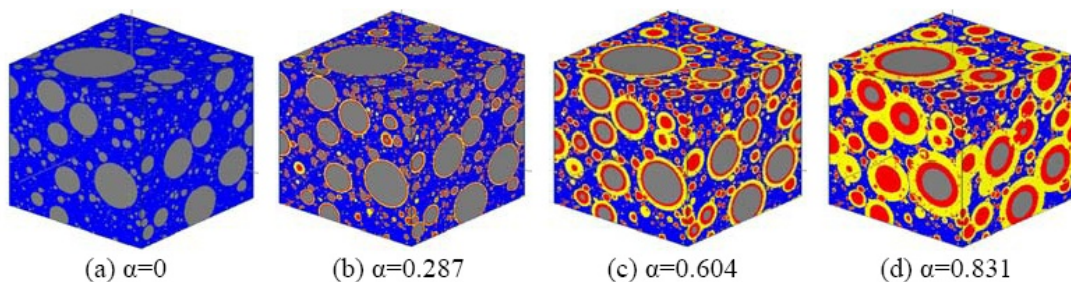


Figure 1-71 : Images d'une microstructure en cours d'hydratation ($e/c = 0.6$) [SUN04]

Une autre approche vectorielle de la modélisation de la réaction d'hydratation a été faite par Bishnoi [BSH08], à l'EPFL. Le modèle, μic , a à la base une approche type Navi et Pignat [NAV99] (conçu pour simuler l'hydratation des C_3S), qui est étendue par Bishnoi pour prendre en compte l'hydratation des toutes les phases minéralogiques contenues dans le ciment anhydre (Figure 1-72).

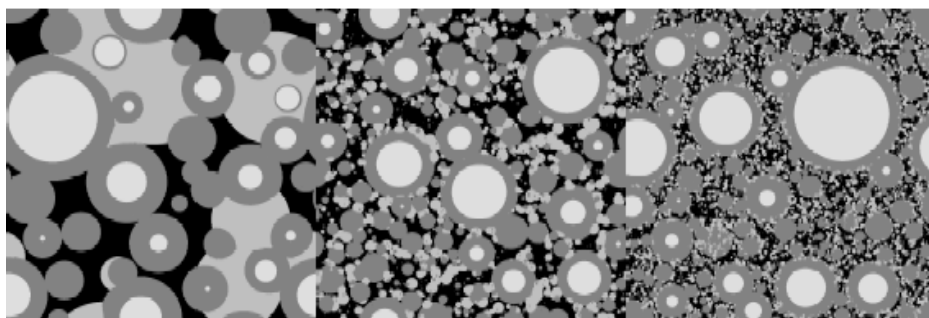


Figure 1-72 : μic : exemple de l'hydratation des microstructures de ciments de différentes distributions granulométriques [BSH08]

1.7 MODELISATION DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES

Le besoin de connaître l'évolution des résistances développées par les matériaux cimentaires à partir du moment de la prise, pour des raisons pratiques (âge de décoffrage, âge de mise en précontrainte, etc.) mène la communauté scientifique à développer des outils qui arrivent à prédire le comportement, en utilisant des lois mathématiques dérivées des observations expérimentales. Au début des années 1900 l'étude sur la chimie de la réaction d'hydratation a connu un grand intérêt de la part des chercheurs. D'importantes campagnes expérimentales ont été menées pour la caractérisation du matériau le plus utilisé pour la construction des ouvrages. À partir des bases de données générées, des lois mathématiques ayant pour objectif de prédire l'évolution des résistances sont développées pour permettre de contourner le besoin d'effectuer des essais expérimentaux pour chaque mélange visé. Cependant, ce type de loi n'est prédictif que lorsque certains paramètres matériaux sont identifiés à partir des courbes expérimentales. De plus, l'introduction d'un ajout minéral ou tout autre changement à la formulation implique une nouvelle identification des paramètres. Avec le développement des modèles numériques, des nouvelles méthodes, nécessitant un jeu restreint de paramètres d'entrée, ont pu être testées, mettant ainsi en évidence leur caractère prédictif. Une présentation des lois développées dans la littérature sera faite dans les paragraphes qui suivent.

1.7.1. Modèles empiriques

1.7.1.1. Lois mathématiques

Féret [FER92] propose en 1892 une formule qui relie l'évolution de la résistance d'un mélange, avec sa formulation:

$$f_c = K_g \left(\frac{V_c}{V_c + V_e + V_a} \right)^2 \quad (1-45)$$

avec V_c , V_e , V_a les volumes de ciment initial, d'eau et d'air occlus. La formule prend ainsi en compte l'influence du rapport eau – ciment sur la résistance en compression, ainsi que celle de la teneur de l'air occlus au moment de gâchage. Le coefficient matériau K_g prend en compte la résistance du ciment, le type de granulats, etc.

Une des premières lois qui essayent de donner une estimation de la croissance des résistances en compression est donnée par Abrams en 1918 [ABR18]. L'observation des courbes expérimentales qui relient la résistance en compression à 28 jours, au rapport eau – ciment des bétons, mène à la relation :

$$f_c = A \times B^{-e/c} \quad (1-46)$$

avec A et B des paramètres matériau qui dépendent du type de ciment utilisé, de l'âge du matériau, des conditions de cure, etc. La loi souligne l'effet marquant du rapport eau – ciment sur les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires, et par le biais des paramètres identifiés, elle prend en compte de manière empirique les autres facteurs d'influence.

Ce n'est que plus tard que l'apport de la composition du ciment est introduit de manière explicite dans les lois. À partir de l'hypothèse que le C_3S se trouve en importante proportion dans les grains anhydres, à partir de 3 jours une relation linéaire entre la teneur en C_3S et la résistance en compression est supposée ([WOD32], [WOD33], [BRE01]). À partir de 28 jours après le contact eau – ciment, une relation linéaire avec la teneur en C_2S est trouvée. Popovics [POP92] donne une relation qui relie la résistance en compression à la quantité de C_3S , et, par le biais de paramètres matériau, à la température, à la quantité de C_3A , à la finesse du ciment, au rapport eau – ciment, etc.

$$f_{rel} = 100 \frac{f}{f_{28}} = 100 \frac{C_3S(1 - e^{-a_1 t}) + (100 - C_3S)(1 - e^{-a_2 t})}{C_3S(1 - e^{-28a_1}) + (100 - C_3S)(1 - e^{-28a_2})} \quad (1-47)$$

t est l'âge de l'éprouvette
 C_3S est la quantité de C_3S calculée
 a_1, a_2 sont des paramètres matériau

Plusieurs autres lois qui relient la résistance en compression à la composition du ciment, à la température de cure ou à la porosité existent dans la littérature. Elles sont généralement basées sur le même principe d'identification de paramètres matériau à partir les courbes expérimentales [POP92].

Partant de l'idée que la résistance du matériau est réduite par la présence des pores dans la microstructure, [HAN66] propose une loi qui relie la résistance en compression à la porosité sous la forme :

$$f_c = f_0 \times (1 - 1.12P^{2/3}) \quad (1-48)$$

avec f_0 la résistance de la partie solide et P la porosité. D'autres relations qui expriment l'interdépendance porosité – résistance en compression, peuvent également être trouvées dans la littérature :

$$f_c = f_0 \times (1 - P)^A \quad \text{proposé par [BAL49]} \quad (1-49)$$

$$f_c = f_0 \times \exp(-A_1 P) \quad \text{proposé par [RYS53]} \quad (1-50)$$

Les paramètres à déterminer dépendent du type de sollicitation, de la distribution des pores et de la forme des pores.

Le concept de "gel – space" ratio a été proposé par Powers et Brownyard [POW47]. Le "gel – space" ratio X représente le rapport entre le volume des produits d'hydratation et la somme des volumes des produits d'hydratation et de la porosité capillaire. À partir du modèle de Powers, X peut être exprimé en fonction du rapport eau – ciment et le degré d'hydratation α .

$$X(\alpha) = \frac{V_{gel}}{V_{gel} + V_{porosité\ capillaire}} = \frac{0.68 \alpha}{\frac{e}{c} + 0.32 \alpha} \quad (1-51)$$

La résistance en compression est reliée au concept de "gel – space ratio" par la relation :

$$f_c = f_0 \times X^3 \quad (1-52)$$

avec f_0 la résistance intrinsèque de la pâte. Le concept relie le gain en résistance à l'évolution de la microstructure.

De la même manière, le module de Young peut être relié à la porosité capillaire, avec une décroissance du module avec l'augmentation de la proportion des pores capillaires trouvés dans la microstructure, comme illustré sur la Figure 1-73.

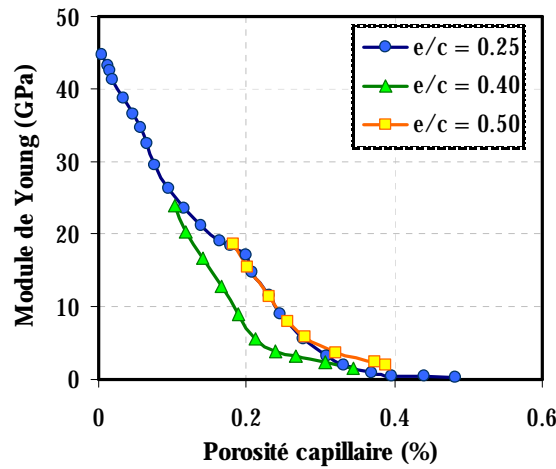


Figure 1-73 : Relation module de Young – porosité capillaire (tiré de [GUI04])

Powers [POW60] exprime cette relation sous la forme:

$$E = E_0 \times (1 - p)^3 \quad (1-53)$$

avec E_0 le module intrinsèque de la pâte, porosité non comprise.

Une relation similaire, mais qui prend en compte une porosité critique, p_{cr} , pour laquelle le module de Young est nul, est proposée par [KAD73].

$$E = E_0 \log \left(\frac{p_{cr}}{p} \right) \quad (1-54)$$

La prise en compte de tous les facteurs qui interviennent pendant le durcissement des matériaux cimentaires dans une seule loi nécessite l'identification d'un nombre important de paramètres matériau. Ainsi, en partant de l'hypothèse que l'augmentation de la résistance en compression est proportionnelle à la quantité des hydrates formés, des expressions qui relient les propriétés mécaniques à l'évolution du degré d'hydratation sont développées. Le modèle iBMB (tiré de [KRA06]) propose la relation suivante :

$$X_i = X_{i1} \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)^{n_i} \quad (1-55)$$

$$X_i(\alpha) \in \{E_{ct}, f_{ct}, f_c\} \quad n_i = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{pour } E_{ct} \\ 1 & \text{pour } f_{ct} \\ \frac{3}{2} & \text{pour } f_c \end{cases}$$

X_{i1} = propriété finale ($\alpha=1$)
 α_0 = fin de la période dormante
 n_i = paramètre de la propriété

Cependant, selon De Schutter *et al.* ([SHT96]), les valeurs des coefficients dépendent aussi du le type de ciment utilisé, comme cela est illustré dans le Tableau 1-6.

Tableau 1-6 : Coefficients matériau

	$\eta_{E_{ct}}$	$\eta_{f_{ct}}$	η_{f_c}
CEM I 52.5	0.26	0.46	0.84
CEM III/B 32.5	0.62	0.88	1.40
CEM III/C 32.5	0.43	0.78	0.97

Des lois exponentielles qui relient les résistances mécaniques au temps équivalent existent, et une identification des paramètres matériau sera également nécessaire ([KRA06], [ATR03]):

$$X_i(t_e) = X_{28} \left\{ \exp \left[s \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t_e - t_0}} \right) \right] \right\}^{n_i} \quad (1-56)$$

$$X_i(t_e) \in \{E_{ct}, f_{ct}, f_c\} \quad n_i = \begin{cases} \text{en fonction du matériau pour } E_{ct} \\ \text{en fonction du matériau pour } f_{ct} \\ 1 & \text{pour } f_c \end{cases}$$

X_{28} = propriété à 28 jours
 t_e = temps équivalent
 t_0 = prise mécanique
 n_i, s = paramètres matériau

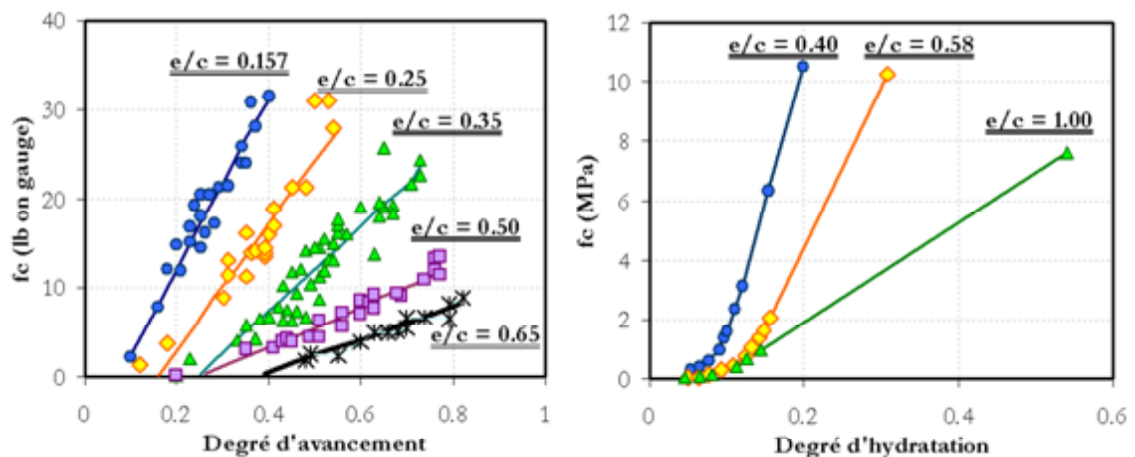


Figure 1-74 : Relation $f_c - \alpha$ selon [TAP59] à gauche et [LOC76] à droite

Les résultats expérimentaux montrent une relation linéaire entre la résistance en compression pour certains auteurs ([TAP59], [BYF80]), et une loi non – linéaire surtout pour des faibles degrés d'hydratation, pour d'autres ([LOC76]), comme illustré sur la Figure 1-74.

L'effet des températures différentes de cure n'est pas pris en compte par les modèles présentés. Comme montré par plusieurs chercheurs ([BYF80], [TOR92]), la relation résistance – degré d'hydratation dépend de la température du béton. La prise en compte des effets supplémentaires induits par les différences de température sur la cinétique d'hydratation et de gain en résistance est possible en utilisant le concept de *maturité*. La loi de maturité, énoncée par Saul ([SAU51] tiré de [ALO01]), affirme que : « Deux bétons de même composition ayant même valeur de maturité, auront même résistance quelle que soit l'histoire de températures ayant conduit à cette valeur de maturité ». Elle est exprimée par une loi qui se trouve sous la forme :

$$M(t, H(T)) = \int_0^t K(T(\tau)) d\tau \quad (1-57)$$

$M(t, H(T))$ = maturité à l'instant t, pour une histoire de températures H(T)
 $K(T)$ = constante cinétique pour la température T donnée
 $T(t)$ = température absolue à l'instant t

L'expression de la constante cinétique englobe la réponse à la sensibilité de la vitesse de la réaction du matériau à la température. Une loi d'Arrhenius, qui permet pour grand nombre de réactions chimiques de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température, est utilisée dans le cas des matériaux cimentaires ([REG80]):

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-58)$$

A = constante de proportionnalité [1/s]

R = constante des gaz parfaits [J/mol K]

E_a = énergie d'activation apparente [J/mol]

En exprimant le concept de temps équivalent, qui représente le temps nécessaire au matériau maintenu à une température de 20°C pour atteindre la même maturité qu'en conditions réelles de cure :

$$t_{eq} = \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T(\tau)} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right) d\tau \quad (1-59)$$

et en imposant 2 histoires de température différentes, l'énergie d'activation peut être définie selon :

$$E_a = -\frac{R}{\frac{1}{T_1(\alpha)} - \frac{1}{T_2(\alpha)}} \ln \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1(\alpha)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2(\alpha)} \quad (1-60)$$

avec $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$ le taux d'avancement de la réaction exprimée par une loi de type Arrhenius, qui dépend du degré d'avancement de la réaction, α .

Cela revient à générer deux courbes de résistance en compression du même matériau, qui a subi deux histoires de température différentes (Figure 1-75), les superposer, et déterminer l'énergie d'activation en exprimant les résistances en fonction du temps équivalent (Figure 1-76).

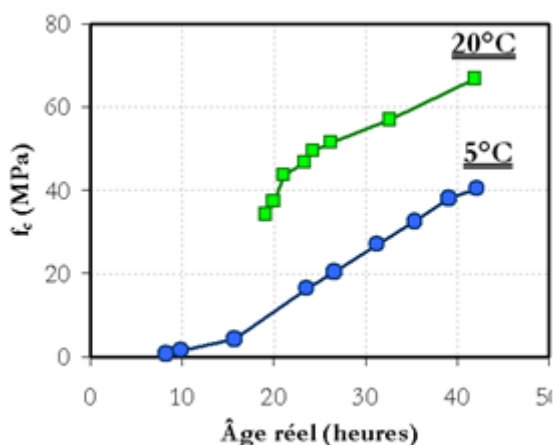


Figure 1-75 : Courbe réelle f_c – temps [ALO01]

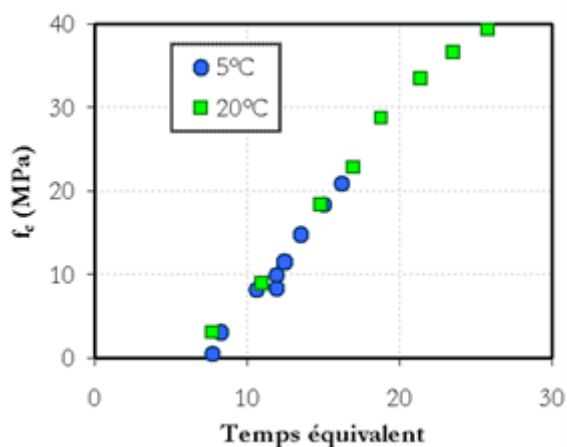


Figure 1-76 : Superposition en utilisant le temps équivalent [ALO01]

De la même manière, l'énergie d'activation peut être trouvée à partir des mesures calorimétriques.

1.7.2. Modèles numériques

1.7.2.1. Cemhyd3D

La prédiction des fractions volumiques au cours de la réaction d'hydratation faite par le modèle, rend facile l'application du concept « gel – space ratio » de Powers et Brownnyard [POW47]. Ainsi, l'équation (1-52) devient :

$$f_c(t) = f_0 \times X(t)^n \quad (1-61)$$

avec n un paramètre matériau se trouvant dans la plage de valeurs de 2.6 – 3.0 [BTZ97]. De plus, les résultats obtenus peuvent tenir compte de la température de cure, suite à l'implantation des lois de maturité, et du concept de temps équivalent.

Sur la Figure 1-77 les résultats obtenus par le modèle sont confrontés aux valeurs expérimentales. Le modèle arrive, avec le concept de "gel – space ratio", à prédire le gain en résistance pour des proportions différentes des phases minéralogiques du ciment anhydre initial.

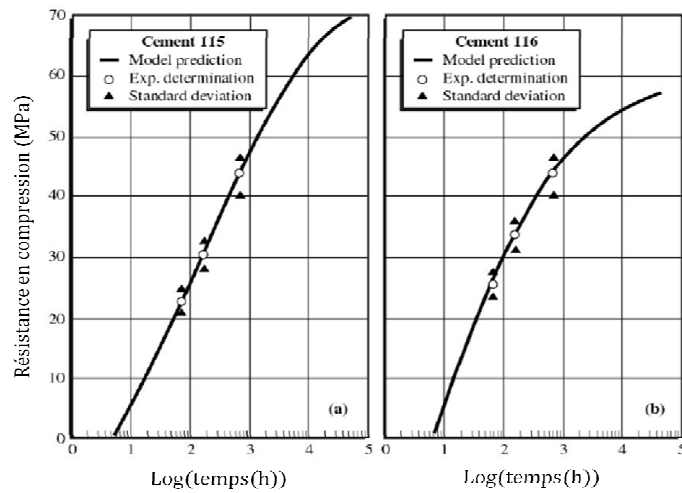


Figure 1-77 : Valeurs expérimentales et prédiction du modèle [BTZ97]

1.7.2.2. Hymostruc

Hymostruc ([BRE97], [BRE95a]) peut être utilisé pour simuler le développement de la microstructure. Comme discuté auparavant (paragraphe 1.6.3.2), pendant la simulation de la réaction d'hydratation, les particules de ciment se dissolvent pour former les produits d'hydratation autour des grains anhydres. Au fur et à mesure du processus d'hydratation, la partie solide devient interconnectée.

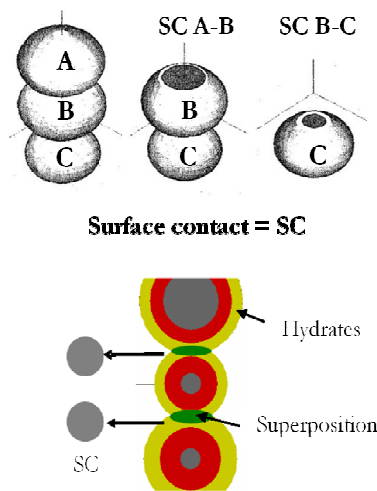


Figure 1-78 : Concept de surface de contact [SUN05]

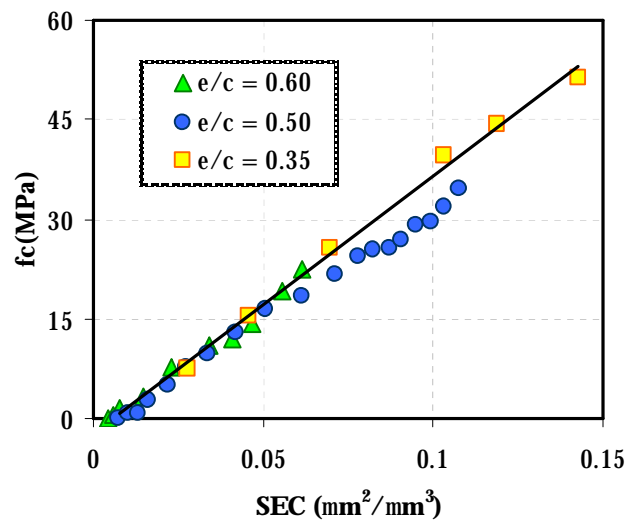


Figure 1-79 : Corrélation entre la surface effective de contact et la résistance en compression [SUN05]

Le logiciel peut calculer, pour chaque pas d'hydratation, la surface de contact entre les particules solides (Figure 1-78). Le concept de surface effective de contact (SEC) est défini par [SUN05] comme étant la surface de contact entre les grains, à un instant donné, dans la direction normale d'un effort appliqué sur la microstructure. La surface effective de contact totale d'un VER est la somme des surfaces effectives sur les trois directions x, y et z. [SUN05] montrent qu'il existe une corrélation entre la SEC totale calculée par Hymostruc, et la résistance en compression. Partant du principe que c'est l'avancement de la réaction d'hydratation et la formation d'hydrates « collant » les grains solides ensemble qui contribuent au gain en résistance, une corrélation est

trouvée entre la surface de contact et la résistance en compression, comme illustré sur la Figure 1-79. L'étude a été réalisée sur plusieurs mélanges de pâte de ciment, à différents rapports eau – ciment. La relation semble indépendante du rapport eau – ciment.

Selon [BRE95b], au début de l'hydratation, un nombre important des particules libres, de taille réduite, existent dans la microstructure. Avec l'avancement de l'hydratation, les particules de plus petite taille seront "englouties" par des particules qui agrandissent à cause de la formation d'hydrates autour des grains. Vers la fin d'hydratation un nombre réduit de particules de taille plus importante se trouvent dans la microstructure. Cette transition d'un grand nombre de particules de faible taille vers un faible nombre de particules, mais de taille importante, est mise en lumière expérimentalement par Odler *et al.* ([ODL89] tiré de [BRE95b]). Une comparaison de l'évolution de la taille des grains prédite numériquement dans la microstructure avec les résultats expérimentaux de [ODL89] montre une tendance similaire, validant ainsi les hypothèses qui sont à la base du modèle. Ainsi, pour quantifier l'influence de la partie solide connectée sur l'évolution de la résistance en compression, [PRI03] utilisent la notion de volume de grains connectés, sous la forme :

$$f_c(t) = k \times V(t)_{connecté} \quad (1-62)$$

Les résultats montrent une bonne corrélation entre l'évolution de la résistance calculée avec Cemhyd, des résultats expérimentaux, et de l'évolution de la partie solide interconnectée calculée avec Hymostruc (Figure 1-80).

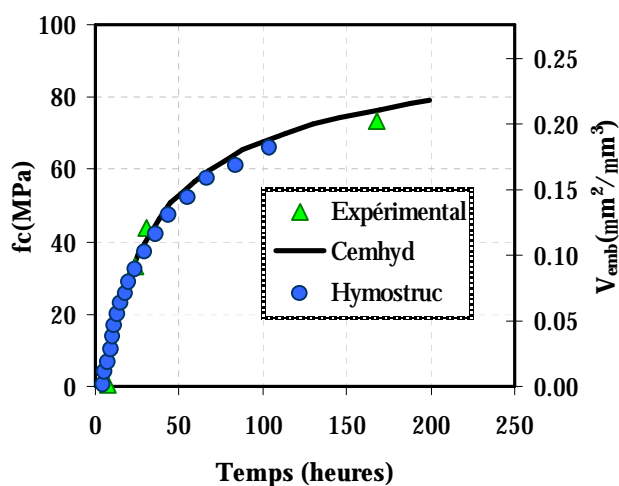


Figure 1-80 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les résultats numériques issus des différents modèles [PRI03]

1.7.2.3. Concept de percolation

Comme discuté au paragraphe 1.4.3, l'estimation de l'évolution des propriétés mécaniques au très jeune âge reste un paramètre crucial dans la prédiction des risques de fissuration des matériaux cimentaires. Le moment de transition liquide – solide est accessible du point de vue expérimental par différents types de mesure. Une approche classique est la mesure de la prise Vicat (voir paragraphe 2.4), mesure qui quantifie l'évolution du matériau durcissant. Cependant

des mesures mécaniques, de conductivité électrique, de retrait (chimique vs endogène), de propagation des ondes ultrasonores, etc., offrent l'accès à une information similaire. Une étude expérimentale exhaustive et une comparaison entre les différentes méthodes est faite par Bullard *et al* [BUL06].

D'un point de vue physique, la prise peut être assimilée à un phénomène de percolation. Le seuil de percolation est défini comme étant le moment à partir duquel un squelette solide continu est formé d'un côté à l'autre de la microstructure. Du point de vue de la réaction d'hydratation, assez d'hydrates se sont formés pour pouvoir relier les particules solides (anhydres) qui se trouvent en suspension dans la matrice. Le seuil de percolation des matériaux cimentaires dépend du rapport eau – ciment d'un mélange donné.

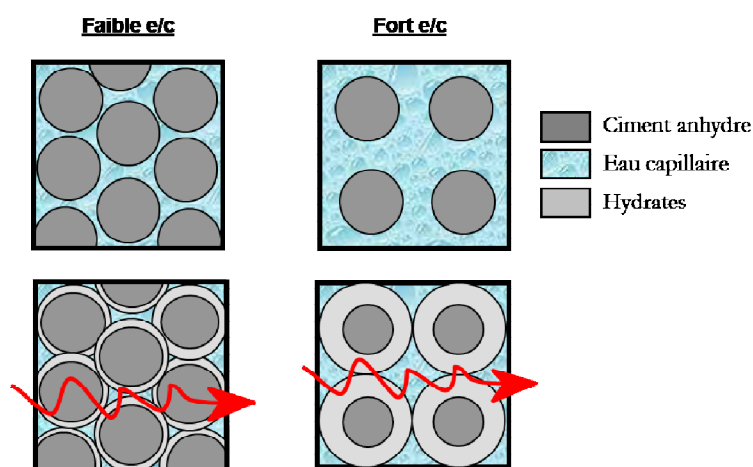


Figure 1-81 : Développement du squelette solide en fonction du rapport eau – ciment au cours de l'hydratation

Dans le cas des forts rapports eau – ciment, les grains anhydres se trouvent à une certaine distance les uns par rapport aux autres. Au moment de la prise, une quantité suffisante d'hydrates s'est formée autour des grains anhydres (voir Figure 1-81). Toutefois, comme les grains de ciment sont écartés, une quantité importante d'hydrates doit se former pour assurer une transmission des efforts. Dans les cas des faibles rapports eau – ciment, les grains anhydres sont empilés les uns contre les autres (voir Figure 1-81). Avec la formation des hydrates, les espaces libres sont vite occupés, diminuant la porosité de la matrice. Dès que les premières liaisons entre les grains anhydres sont formées par le biais du gel qui se comporte comme une colle, le matériau gagne très vite en rigidité.

L'estimation expérimentale du moment de percolation peut donner des résultats différents, en fonction de la technique utilisée. Les mesures qui définissent l'évolution du matériau d'un point de vue mécanique (prise Vicat, mesures mécaniques) nécessitent qu'assez d'hydrates soient formés, pour assurer une certaine rigidité (pour assurer les opérations de préparation de l'éprouvette et/ou mise sous charge). Le seuil de percolation mesuré est alors élevé. Les mesures aux ultrasons capturent un seuil de percolation de la partie solide, sans nécessairement lui donner un sens mécanique. Pourvu que le rapport eau – ciment soit assez faible, les particules solides sont en contact les unes avec les autres, et un enregistrement de la propagation des

ondes est possible. La formation d'une couche suffisante d'hydrates qui assure la cohésion de la partie solide n'est pas nécessaire. Le seuil de percolation mesuré sera ainsi plus faible.

C'est pour cela qu'une définition du seuil de percolation doit être établie, pour désambiguïser :

- Le "*seuil de percolation solide*" représente le degré d'hydratation pour lequel une connexion entre les grains solides est détectée pour la première fois. Dans le cas des faibles rapports eau – ciment, le seuil de percolation solide est enregistré très tôt, et bien avant le moment de prise Vicat. Une parallèle peut être faite avec un tas de sable (empilement des particules solides, en contact), qui aura une résistance en compression, mais une résistance en traction nulle.
- Le "*seuil de percolation mécanique*" représente le degré d'hydratation pour lequel, dû à l'apport des hydrates et leur propriétés cohésives, le matériau peut être défini par sa résistance en compression et en traction. Il apparaît lorsque les particules solides sont connectées entre elles par les nouveaux produits d'hydratation formés. Le seuil de percolation mécanique peut être associé à la prise Vicat.

Si les modèles présentés permettent l'estimation des propriétés mécaniques à des degrés d'hydratation plus avancés, la modélisation de la transition liquide – solide est plus difficile à capturer. Pour des faibles degrés d'hydratation, les modèles analytiques n'arrivent pas à prédire l'évolution des propriétés mécaniques, à cause de la difficulté à capturer le moment de prise. Krauß *et al.* ([KRA06]) ont modifié le modèle existant (voir équation (1-55)) en définissant une plage entre le début des mesures ultrasonores et les premières mesures mécaniques, définie en termes de degrés d'hydratation respectifs. Dans cette plage, ils proposent une modification de la loi, pour arriver à mieux capturer le seuil de percolation, et l'évolution des propriétés autour de ce moment (voir Figure 1-82). DeSchutter *et coll.* [SHT96] partent d'une loi similaire à [KRA06], et identifient expérimentalement le paramètre α_0 (voir équation (1-55)), de manière à pouvoir capturer le moment de début de gain en résistance (Figure 1-83). Cependant, la nécessité d'identification des paramètres avec des valeurs expérimentales réduit la capacité prédictive des modèles analytiques.

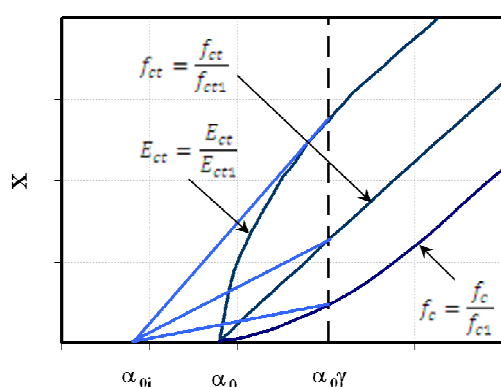


Figure 1-82 : Modification du modèle iBMB [KRA06]

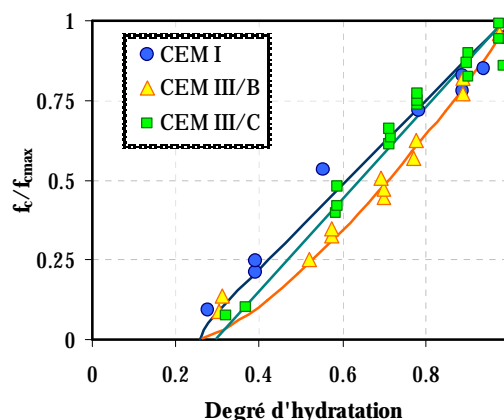


Figure 1-83 : Évolution de la résistance en compression [SHT96]

Les modèles numériques simulent la réaction d'hydratation, par le biais des équations stoechiométriques qui sont implantées. Avec des paramètres d'entrée comme la distribution

granulométrique du ciment anhydre, et sa composition minéralogique, et avec des lois selon lesquelles les produits d'hydratation se forment, le seuil de percolation représente un des paramètres de sortie. Les modèles prédisent les fractions volumiques de chaque phase au fur et à mesure de l'hydratation, ainsi que la disposition géométrique. Trouver le seuil de percolation revient alors à tester, pour chaque pas d'hydratation, si la partie solide est interconnectée (Figure 1-84). Une fois qu'un chemin de percolation est créé à travers le VER, le seuil de percolation est défini comme étant le degré d'hydratation à partir duquel le premier chemin est enregistré. L'algorithme est créé de manière à ne pas prendre en compte la transmission entre deux grains anhydres. Il s'agit ainsi d'un *seuil de percolation mécanique*.

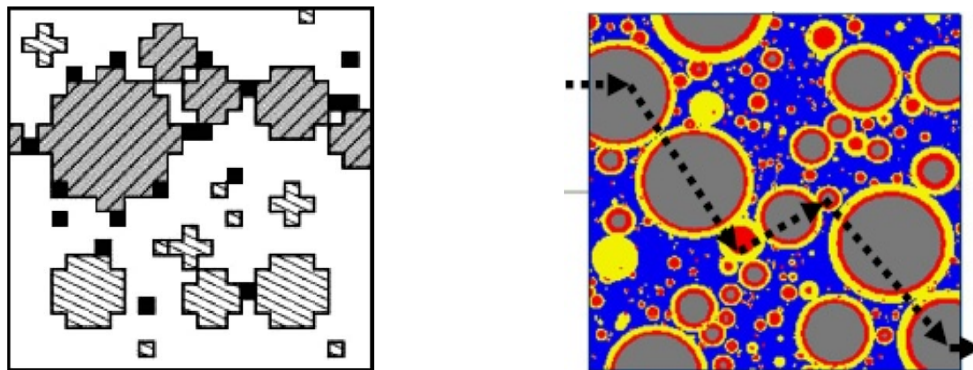


Figure 1-84 : Chemin des solides interconnectés : Cemhyd corrélé à une méthode FTT à gauche [SML06], Hymostruc à droite [SUN04]

Le seuil de percolation dépend du rapport eau – ciment [VOI05], de la distribution granulométrique et de la finesse du ciment ([BTZ99b], [DOV95]), des inclusions granulaires [TOR05], etc.

Une corrélation entre les essais de prise Vicat et l'évolution de la phase solide interconnectée est montré sur la Figure 1-85. La mesure de prise Vicat donne une information sur le durcissement du matériau. Les deux figures montrent des tendances similaires quant à l'influence du rapport eau – ciment sur le seuil de percolation.

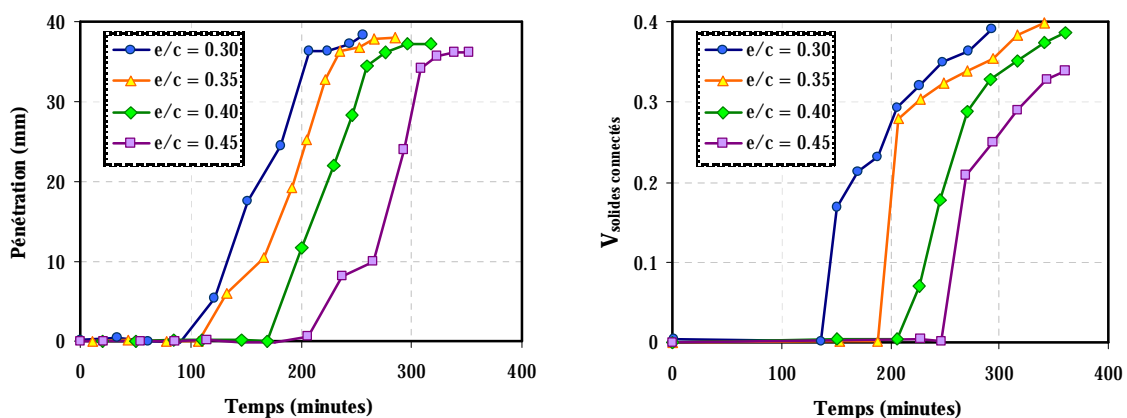


Figure 1-85 : Analogie entre moment de prise Vicat et l'évolution de la partie solide connectée simulée numériquement [BTZ08]

L'approche faite par les modèles microstructuraux nécessite peu d'informations expérimentales. Les données d'entrée les plus importantes sont la composition minéralogique du ciment, et sa distribution granulométrique. Une corrélation avec $\alpha(t)$ expérimental est faite pour calibration dans le cas de Cemhyd, et pour validation dans le cas de Hymostruc. Ensuite, les données de sortie sont dans le cas des deux logiciels validées par les résultats expérimentaux. De plus, une comparaison entre les deux modèles montre une bonne corrélation des résultats ([PRI03]).

1.7.3. Modèles d'homogénéisation

Les matériaux cimentaires sont des matériaux hétérogènes multiéchelle. La prédiction des propriétés élastiques par des moyens empiriques pour un tel matériau, qui a en plus un caractère fortement évolutif au très jeune âge, n'est pas adéquate. Avec le développement d'outils numériques qui arrivent à prédire les fractions volumiques de chaque phase il devient possible d'appliquer les méthodes d'homogénéisation au niveau du VER. Ces méthodes permettent de prédire les caractéristiques élastiques d'un matériau composite, à partir des caractéristiques connues des phases constituantes. La description de la méthodologie est tirée de [BOR01] et [SML06].

Les modèles d'homogénéisation relient les grandeurs microscopiques locales (contraintes et déformations) aux grandeurs respectives macroscopiques. Le premier pas est de décrire la géométrie de l'ensemble, ainsi que d'identifier les phases qui se trouvent dans le VER défini. Sur la géométrie choisie, des conditions limites sont imposées (en termes de contraintes et de déformations homogènes sur le contour du VER considéré), sous la forme :

$$p(x) = \Sigma n \quad (1-63)$$

$$u(x) = Ex \quad (1-64)$$

Σ est la contrainte macroscopique
 E est la déformation macroscopique

Les valeurs moyennes pour le VER :

$$\Sigma = \frac{1}{V} \int_V \sigma(x) dV = \langle \sigma \rangle \quad (1-65)$$

$$E = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(x) dV = \langle \varepsilon \rangle \quad (1-66)$$

L'étape suivante est de décrire les lois de localisation des contraintes et des déformations :

$$\sigma(x) = B(x) : \Sigma \quad (1-67)$$

$$\varepsilon(x) = A(x) : E \quad (1-68)$$

avec $A(x)$ et $B(x)$ des fonctionnelles de localisation. Ainsi, les grandeurs macroscopiques sont reliées aux grandeurs locales. Les équations constitutives qui relient les grandeurs locales sont définies sous la forme :

$$\sigma(x) = c(x) : \varepsilon(x) \quad (1-69)$$

$$\varepsilon(x) = s(x) : \sigma(x) \quad (1-70)$$

$c(x)$ représente le tenseur des rigidités
 $s(x)$ représente le tenseur des souplesses

Pour obtenir les tenseurs des rigidités et de souplesses effectives, les équations (1-67) et (1-70) sont introduites dans équation (1-66) (de même pour les équations (1-68), (1-69) et (1-65)) :

$$\Sigma = \frac{1}{V} \int_V c_r : A_r : E \, dV = \sum_r f_r c_r : A_r : E = C^{eff} : E \quad (1-71)$$

$$E = \frac{1}{V} \int_V s_r : B_r : \Sigma \, dV = \sum_r f_r s_r : B_r : \Sigma = S^{eff} : \Sigma \quad (1-72)$$

avec r les phases, et f_r leur fraction volumique. En suivant les étapes du calcul d'homogénéisation, et en passant ensuite par le calcul des bornes, l'estimation des constantes élastiques des matériaux composites est ensuite possible. Les bornes de Hill sont applicables aux matériaux biphasiques, en combinant l'approche du modèle en parallèle de Voigt avec le modèle en série de Reuss. Les hypothèses prises sont que la déformation est homogène en tout point et égale à la déformation moyenne. Il y en va de même pour les contraintes. Les bornes de Hashin et Shtrikman sont applicables de manière plus générale aux matériaux hétérogènes à n phases.

Plusieurs méthodes d'homogénéisation ont été développées. Le cadre général d'applicabilité, selon la morphologie du matériau à modéliser et de la précision requise mène vers l'utilisation de deux méthodes particulières dans le cas des matériaux cimentaires. Le schéma de Mori – Tanaka est applicable pour des matériaux avec une matrice bien définie, ayant des inclusions rigides discontinues, comme montré sur la Figure 1-86. Les équations pour calculer le module de compressibilité et de cisaillement sont ([SML06]):

$$k_{hom} = \frac{\sum_r f_r k_r \left(1 + \alpha_0 \left(\frac{k_r}{k_0} - 1 \right) \right)^{-1}}{\sum_r f_r \left(1 + \alpha_0 \left(\frac{k_r}{k_0} - 1 \right) \right)^{-1}} \quad (1-73)$$

$$\mu_{hom} = \frac{\sum_r f_r \mu_r \left(1 + \beta_0 \left(\frac{\mu_r}{\mu_0} - 1 \right) \right)^{-1}}{\sum_r f_r \left(1 + \beta_0 \left(\frac{\mu_r}{\mu_0} - 1 \right) \right)^{-1}} \quad (1-74)$$

$$\alpha_0 = \frac{3k_0}{3k_0 + 4\mu_0} \quad (1-75)$$

$$\beta_0 = \frac{6k_0 + 12\mu_0}{15k_0 + 20\mu_0} \quad (1-76)$$

avec les indices 0 et r qui représentent respectivement la matrice et les inclusions. Les termes α_0 et β_0 sont dérivés de la définition du tenseur d'Eshelby.



Figure 1-86 : Matériau avec inclusions discontinues [SML06]



Figure 1-87 : Matériau a structure interconnectée [SML06]

Le modèle auto cohérent est applicable aux milieux à structure désordonnée, comme cela est montré sur la Figure 1-87, et défini par des équations à solution implicite. Le milieu de référence est le milieu homogénéisé [BER03] :

$$k_{hom} = \sum_{i=1}^{1=n} f_i k_i \left[1 + \alpha_m \left(\frac{k_i}{k_{hom}} - 1 \right) \right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^{i=n} f_i \left[1 + \alpha_m \left(\frac{k_i}{k_{hom}} - 1 \right) \right] \right]^{-1} \quad (1-77)$$

$$\mu_{hom} = \sum_{i=1}^{1=n} f_i k_i \left[1 + \beta_m \left(\frac{\mu_i}{\mu_{hom}} - 1 \right) \right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^{i=n} f_i \left[1 + \beta_m \left(\frac{\mu_i}{\mu_{hom}} - 1 \right) \right] \right]^{-1} \quad (1-78)$$

Les méthodes d'homogénéisation ont été appliquées par plusieurs chercheurs pour estimer l'évolution des propriétés élastiques des matériaux cimentaires. Les modèles numériques peuvent donner, pour chaque pas d'hydratation, les fractions volumiques des phases solides (anhydres et hydrates) et de la porosité. Pour pouvoir poursuivre aux calculs, la connaissance des propriétés élastiques de chaque phase est nécessaire. Avec le développement des techniques de nanoindentation, les propriétés élastiques des C-S-H et des phases minéralogiques principales du clinker ont été évaluées ([ACK01], [CST04], [VEL01]). Ainsi, en regroupant un modèle d'hydratation qui donne les proportions volumiques, auxquelles on associe les caractéristiques élastiques trouvées expérimentalement, toutes les données d'entrée nécessaires pour poursuivre les calculs par homogénéisation sont réunies.

Bernard *et al.* ([BER03]) proposent un modèle d'hydratation basé sur un jeu d'équations qui suivent l'avancement et la cinétique d'hydratation, et divisent le matériau en plusieurs échelles, comme illustré à la Figure 1-88. Pour chaque échelle, une méthode d'homogénéisation est appliquée, en fonction de la définition du VER.

À l'échelle de la pâte de ciment, la méthode auto-cohérente est appliquée, à cause des caractéristiques géométriques imposées par un matériau au cours de l'hydratation, ayant un fort caractère évolutif. Une délimitation claire entre la matrice et les inclusions est difficile à faire, surtout au voisinage du seuil de percolation. De plus le schéma auto-cohérent a dans sa définition, un seuil de percolation imposé à 50% de solides en volume. Bernard *et al.* ([BER03])

montrent que cela correspond à un mélange à rapport eau – ciment de 0.318, et que, pour de plus faibles valeurs de ce rapport, l'application du schéma auto-cohérent donne des prédictions inexactes à très jeune âge. Une décomposition similaire, en fonction de l'échelle du matériau est faite par [CST04] pour des pâtes de ciment, et [YAM02b] applique les méthodes d'homogénéisation à l'échelle du béton. En utilisant un modèle d'hydratation discret (Cemhyd3D), [SML06] utilise l'homogénéisation associée au concept de percolation implémenté dans le logiciel, pour pouvoir capturer le moment de connexion entre les phases solides.

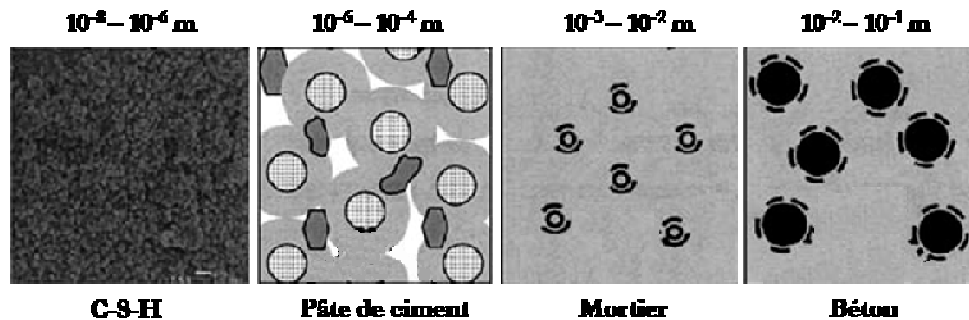


Figure 1-88 : Décomposition selon l'échelle de la microstructure [BER03]

Il faut aussi préciser que le seuil de percolation du schéma autocohérent est tributaire de la morphologie des phases. Le schéma considère les particules comme étant sphériques, mais Sanahuja *et coll.* ([SAN07]) montrent qu'en utilisant des particules de forme elliptique ou des aiguilles (au niveau des C-S-H), la réponse du modèle est différente en termes de seuil de percolation et de l'évolution du module de Young.

PARTIE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

La deuxième partie présente les résultats expérimentaux obtenus, et sera structurée en deux sections principales. Une première section présente la méthodologie utilisée pour le développement des essais expérimentaux nécessaires à la validation du modèle. Chaque essai est décrit, suivant les lignes directrices qui nous ont amenés à choisir une procédure au détriment d'une autre. Une étude des facteurs influençant les essais, et les mesures prises pour enlever les artefacts expérimentaux, ainsi que les résultats issus de chaque essai, avec une analyse sur la validité des courbes, seront présentés. Dans une deuxième partie, une comparaison entre les divers résultats obtenus sera faite. Les essais seront compilés, de manière à estimer l'évolution du développement des propriétés des matériaux cimentaires au jeune âge. Une étude comparative avec les résultats les plus importants issus de la littérature clora la section.

CHAPITRE 2. : METHODOLOGIE ET DEVELOPPEMENT DES ESSAIS

2.1 INTRODUCTION

Le travail de recherche présenté dans cette section s'intéresse à la caractérisation, de la manière la plus précise, de l'évolution de la microstructure du matériau étudié au cours des premiers jours d'hydratation, en conditions endogènes. La validation des travaux numériques nécessite aussi de développer plusieurs essais spécifiques permettant d'estimer les phénomènes complexes qui se produisent au cours de l'hydratation. La campagne expérimentale a été conçue de manière à atteindre plusieurs objectifs :

- Pouvoir caractériser de manière concluante l'évolution d'un matériau qui passe d'un état liquide-visqueux à un état solide en juste quelques heures; ceci implique parfois l'utilisation de plusieurs types d'essais en parallèle.
- Observer le développement de la microstructure à différentes échelles.
- Définir les essais qui, seuls ou regroupés, peuvent nous apporter une vision d'ensemble sur les phénomènes survenant au très jeune âge des matériaux cimentaires.
- D'éliminer les paramètres qui peuvent nuire à la précision des résultats obtenus.

Les premiers objectifs s'imposent, dans le cadre des présents travaux, comme une conséquence de la nature complexe du phénomène que nous devons observer et modéliser. L'hydratation de la pâte de ciment se traduit, à l'échelle du matériau, par un durcissement initial, suivi par l'augmentation rapide des propriétés mécaniques pendant ses premiers jours de vie. À l'échelle de la microstructure de la pâte de ciment une multitude de réactions chimiques et de phénomènes physiques ont lieu à cet âge. Les deux échelles d'observation sont intrinsèquement reliées, et pour pouvoir correctement prédire l'évolution du matériau, nous ne pouvons pas ignorer l'une au détriment de l'autre. Ainsi, les essais développés couvrent les deux échelles d'observation.

Le dernier objectif dérive des autres, sans pour autant être, moins important. En effet, le pouvoir prédictif du modèle s'appuie directement sur la précision des résultats expérimentaux obtenus par le biais de la validation numérique. Quant à la précision des résultats expérimentaux, elle est directement influencée par les facteurs externes (opérateur, principe de la mesure, etc.). Une fois que les artefacts ont été étudiés et écartés (dans la mesure des possibilités offertes par les dispositifs utilisés), des procédures d'enregistrement de manière continue et sans intervention externe ont été mises au point. Enlever le risque d'apparition des artefacts de mesure est un problème à plusieurs solutions. Tout d'abord il faut prendre en compte l'importance de l'opérateur, car son intervention, même réduite au minimum nécessaire, doit être prise en compte. En utilisant plusieurs opérateurs, et en comparant les résultats, les procédures d'essais peuvent être épurées, pour assurer un besoin minimal d'intervention externe. Le choix d'une mesure, au détriment d'une autre, peut être fait une fois que plusieurs types de mesure ont été testés et comparés. À l'appui du choix fait resteront la simplicité de la mise en œuvre, la stabilité et la répétabilité des résultats.

Un autre paramètre qui nécessite une étude et une attention particulière vient du fait que nous nous proposons de caractériser le comportement des mortiers. Cependant, la réaction d'hydratation est une caractéristique intrinsèque de la pâte de ciment. Cela impose donc, pour certains essais, d'étudier le comportement de la pâte même, pour prendre en compte l'effet de l'ajout granulaire sur la mesure.

Le choix des types d'essais et, le cas échéant, leur développement, seront ainsi décrits dans le présent chapitre.

2.2 MATERIAUX ET PROGRAMME EXPERIMENTAL

2.2.1. Matériaux

Comme précisé auparavant, la présente étude se veut une caractérisation du même mortier, à différents rapports eau – ciment. L'étude sera ainsi faite sur un mortier de teneur en pâte fixée à 50% (pourcentage en volume), fabriqué avec du ciment Portland (T10, correspondant à un CEM I européen), sans ajouts cimentaires et en utilisant comme inclusions granulaire du sable fin de quartz Ottawa. Le volume de pâte est maintenu le même pour toutes les formulations, pour pouvoir étudier l'effet du rapport e/c. Les caractéristiques du ciment sont données en Annexe A.

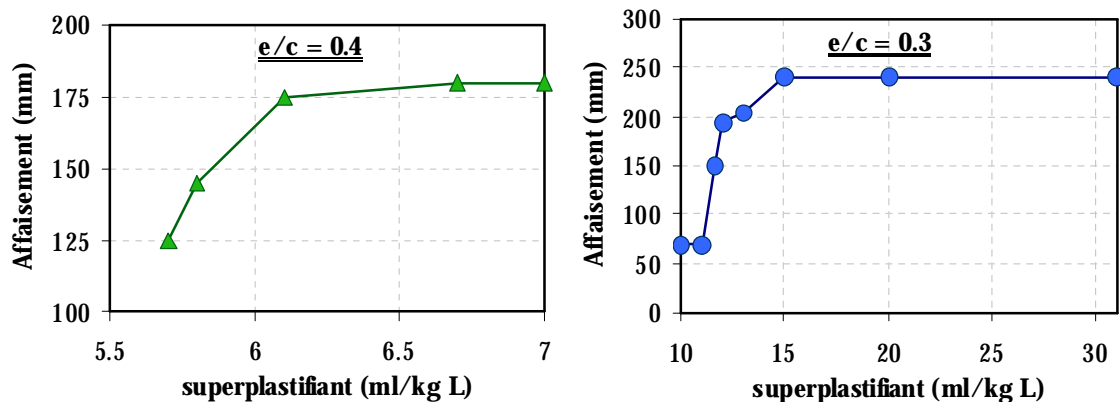


Figure 2-1 : Optimisation des mélanges de mortier

Les travaux présentés sont effectués en prenant compte l'existence d'une base des données conséquente des essais déjà effectués dans le cadre d'un projet de caractérisation des matériaux cimentaires au jeune âge. Le projet, qui regroupe les travaux de plusieurs chercheurs au sein du laboratoire CRIB de l'université Laval à Québec, concerne des pâtes, des mortiers et des bétons ayant les mêmes caractéristiques. Les matériaux ont été optimisés par rapport à la maniabilité des bétons respectifs. Cependant, cela implique une surévaluation des besoins en superplastifiant des mortiers et des pâtes. Les travaux présents portent en exclusivité sur des mortiers. Pour les faibles rapports eau – ciment, le besoin d'utiliser du superplastifiant s'impose, car cela permet assurer une bonne maniabilité, nécessaire pour la mise en œuvre du matériau pendant les essais. Le superplastifiant est de type naphthalène (noté SPN par la suite), et son dosage est dicté par le maintien de la maniabilité (qui est, dans notre cas, traduit par la valeur de l'affaissement) à une même valeur pour tous les mélanges. Étant donné le fait que le

superplastifiant influence le processus d'hydratation, une étude d'optimisation des mélanges a été nécessaire, pour limiter la quantité de SPN au minimum requis pour obtenir la même valeur d'affaissement que celle obtenue pour le mortier témoin ayant un rapport eau – ciment de 0.5, mortier qui reste assez maniable pour ne pas avoir besoin d'un ajout de superplastifiant (valeur d'affaissement de 145 mm). *Ainsi, tous les mélanges de mortier, indifféremment de leur rapport eau – ciment, sont optimisés de manière à obtenir un affaissement au cône d'Abrams de 145 mm.* Les résultats qui montrent les quantités de superplastifiant utilisées afin d'obtenir un tel affaissement pour les mortiers par rapport aux quantités de SPN utilisées dans les bétons respectifs sont montrés sur la Figure 2-1. Les valeurs obtenues à partir de l'optimisation des mélanges et les valeurs de départ sont montrées dans le Tableau 2-1. C'est le changement majeur par rapport aux études précédentes, où on a optimisé les formulations seulement par rapport aux mélanges des bétons.

Tableau 2-1: Différence en quantité de SPN utilisée

e/c	0.4	0.3
SPN bétons (ml/kg ciment)	6.7	31
SPN mortiers (ml/kg ciment)	5.8	11.6

Tableau 2-2: Formulations des matériaux

e/c	Ciment (kg/m ³)	Eau (kg/m ³)	Sable (kg/m ³)	SPN (ml/kg ciment)
Pâtes de ciment				
0.5	1165.6	582.8	×	×
0.4	1326.7	530.7	×	×
0.4 SPN	1326.7	525.1	×	5.8
0.3 SPN	1539.4	449	×	11.6
Mortiers				
0.5	558.5	279.3	1325	×
0.4	635.7	254.3	1325	×
0.4 SPN	635.7	251.6	1322.3	5.8
0.3 SPN	737.6	215.1	1318.7	11.6

Les essais se déroulent en conditions endogènes, l'échange hydrique avec le milieu extérieur étant, à tout moment, empêché. Le contrôle en température se voulant tout aussi important, tous les essais seront ainsi effectués à 23°C. Trois mélanges, de rapports eau – ciment différents sont testés (e/c = 0.5, e/c = 0.4, e/c = 0.3) avec deux formulations différentes du mélange à e/c = 0.4 : avec et sans ajout de SPN. Les formulations des mortiers sont présentées dans le Tableau 2-2.

2.2.2. Programme expérimental

Le programme expérimental a été conçu de manière à répondre aux nécessités imposées par le besoin d'informations requises pour la validation du modèle. La modélisation d'une microstructure hydratante et du développement de ses propriétés mécaniques au jeune âge impose le suivi continu de l'évolution du matériau pendant ses premiers jours. Les essais nécessaires pour la compréhension du comportement réel du matériau doivent refléter les étapes importantes de son développement. La réaction d'hydratation doit être vue comme le mécanisme déclencheur des conséquences physiques subies par le matériau mûr. Le bilan volumique négatif entre les produits initiaux et les hydrates, propriété intrinsèque de la réaction d'hydratation, mène à ce que l'on appelle la contraction Le Chatelier. Le matériau, qui se trouve initialement dans un état fluide, est alors libre de se déformer. Avec l'avancement de la réaction, de plus en plus d'hydrates sont formés, le réseau poreux (saturé en eau) se raffine, et le squelette du futur matériau durci prend forme. Une fois la prise survenue, autrement dit, une fois que le matériau passe d'un état fluide à un état solide, les déformations causées par la contraction Le Chatelier sont empêchées, car le matériau a gagné assez de rigidité pour s'y opposer. De plus, lorsqu'il n'y a pas d'apport d'eau externe, le ciment anhydre consomme l'eau trouvée dans les pores capillaires pour former des hydrates, ce qui entraîne la chute de l'humidité relative dans le système. Le réseau poreux subit une dépression de l'eau dans les pores capillaires, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par le retrait endogène. En même temps, le matériau gagne en rigidité et résistance. L'évolution rapide du système peut être suivie grâce à divers tests de caractérisation. Pour suivre l'évolution de la réaction d'hydratation et l'évolution des propriétés mécaniques du matériau, les mesures suivantes ont été effectuées dans le cadre des présents travaux :

- suivi de la cinétique d'hydratation par calorimétrie semi – adiabatique;
- mesures d'humidité relative ;
- mesure de prise Vicat ;
- mesures ultrasonores ;
- mesure de contraction Le Chatelier ;
- mesure des déformations endogènes ;
- suivi de l'évolution des propriétés mécaniques (module de Young, résistance en compression, résistance en traction)

Dans les paragraphes suivants, la mise au point des dispositifs de mesure et l'analyse de la pertinence des résultats obtenus seront présentées.

2.3 MESURES CALORIMETRIQUES

2.3.1. Introduction

Les mesures de calorimétrie semiadiabatique consistent à placer l'échantillon dans une enceinte isolée pour laquelle les déperditions thermiques sont faibles, et mesurer l'augmentation de la température à l'intérieur du dispositif. Le calorimètre est préalablement étalonné, pour obtenir la capacité calorifique de l'ensemble du dispositif, ainsi que l'ampleur des déperditions. Ceci permet de corriger les pertes thermiques, de manière à obtenir la courbe correspondante à une courbe adiabatique. La chaleur d'hydratation totale est ainsi la somme entre la chaleur dissipée à cause des pertes et la chaleur dégagée, mesurée dans l'éprouvette.

Les essais effectués sont basés sur le principe de la mesure de la chaleur d'hydratation par calorimétrie semiadiabatique (ou la mesure du calorimètre de Langavant) donnée par la norme française *NF P 15-436*. La méthodologie décrite permet le calcul de la chaleur d'hydratation adiabatique, à partir de la température mesurée à l'intérieur de l'échantillon. Cependant, la méthode perd en précision à long terme, une fois que la température à l'intérieur de l'échantillon devient proche de la température ambiante, car le dégagement de chaleur dû à la réaction d'hydratation devient du même ordre que les déperditions.

La chaleur d'hydratation représente un moyen de suivre la réaction d'hydratation. Ainsi, le degré d'hydratation peut être obtenu à partir des mesures de la chaleur d'hydratation, et est défini par :

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q(\infty)} \quad (2-1)$$

où $Q(t)$ représente la chaleur d'hydratation à chaque instant t , et $Q(\infty)$ représente la chaleur d'hydratation dégagée pour l'hydratation complète du ciment anhydre. La valeur $Q(\infty)$ ne peut pas être trouvée à partir d'un essai semiadiabatique, d'abord à cause du manque de précision de l'essai à long terme, mais aussi parce que, selon la formulation, il n'y a pas forcément assez d'eau pour hydrater complètement le ciment (paragraphe 1.2.2.4). Cependant, lorsque les proportions des phases minéralogiques principales sont connues, il est possible d'accéder à cette valeur par calcul. Les valeurs d'hydratation de chaque phase pure étant des données expérimentalement connues [BRE97], la chaleur d'hydratation totale est définie par la relation:

$$Q(\infty) = q_1(C_3S) + q_2(C_2S) + q_3(C_3A) + q_4(C_4AF) \quad (2-2)$$

Les chaleurs d'hydratation des constituants, q_i , ont été trouvées expérimentalement par des nombreux chercheurs ([LER34], [LEA70], [VER60]). Des valeurs moyennes, données par Waller [WAL99], ont été considérées dans la présente étude. L'approche reste discutable, car les valeurs des chaleurs d'hydratation correspondent aux phases pures, sans interaction pendant la durée d'hydratation. De plus, l'hypothèse de l'hydratation complète est faite, bien que pour des faibles rapports eau - ciment, un degré d'hydratation égal à 1 ne soit jamais atteint (voir section 1.2.2.4).

Tableau 2-3: Valeurs de la chaleur d'hydratation des phases minéralogiques principales [WAL99]

Phase	Chaleur massique d'hydratation	% phase
C ₃ S	510	57
C ₂ S	260	12
C ₃ A	1100	9
C ₄ AF	410	7

2.3.2. Répétabilité de la mesure

Les essais ont été réalisés dans une pièce qui se trouve à une température moyenne de 22°C. Pour pouvoir appliquer le principe de la maturité, et trouver les valeurs de l'énergie d'activation par la méthode de la superposition, plusieurs histoires de température doivent être imposées. Ainsi, en faisant varier le volume de pâte de ciment introduit dans le calorimètre, il est possible d'obtenir plusieurs températures de cure, comme illustré dans la Figure 2-2. Les différentes quantités des mortiers testés pour chaque mélange sont synthétisées dans l'Annexe B.

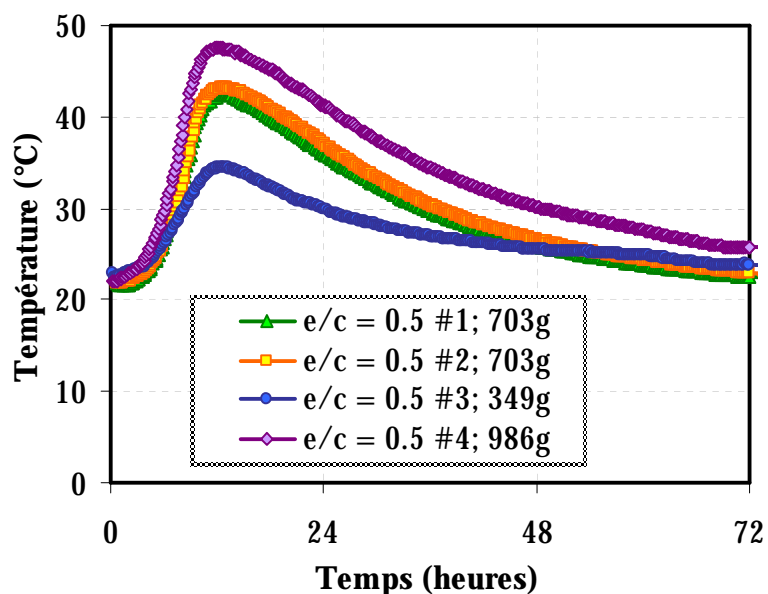


Figure 2-2 : Mesure de la température pour des quantités différentes de mortier

Pour un rapport eau – ciment de 0.5, la répétabilité inter gâchée de la mesure a été testée. Des quantités de mortier égales ont été mises en place dans deux dispositifs Langavant différents. Cela nous permet également de vérifier la performance et la fiabilité des deux appareils. Les échantillons #1 et #2 montrent un échauffement similaire (Figure 2-2). Pour chaque rapport eau – ciment, la répétabilité inter gâchée a été testée. La mesure est répétable dans son ensemble, comme montré sur la Figure 2-3.

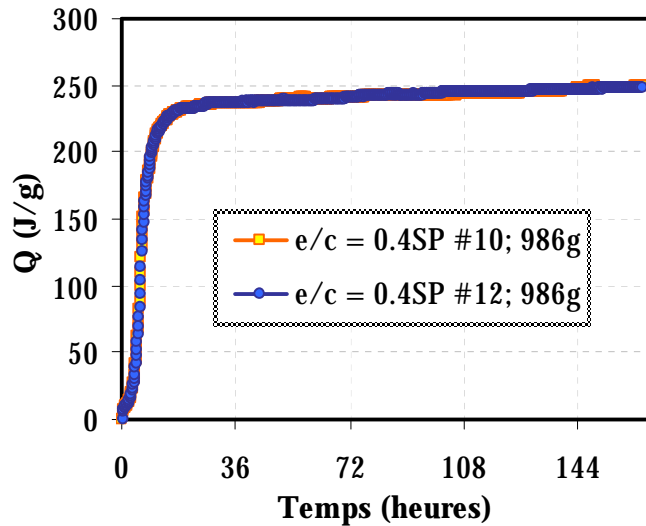
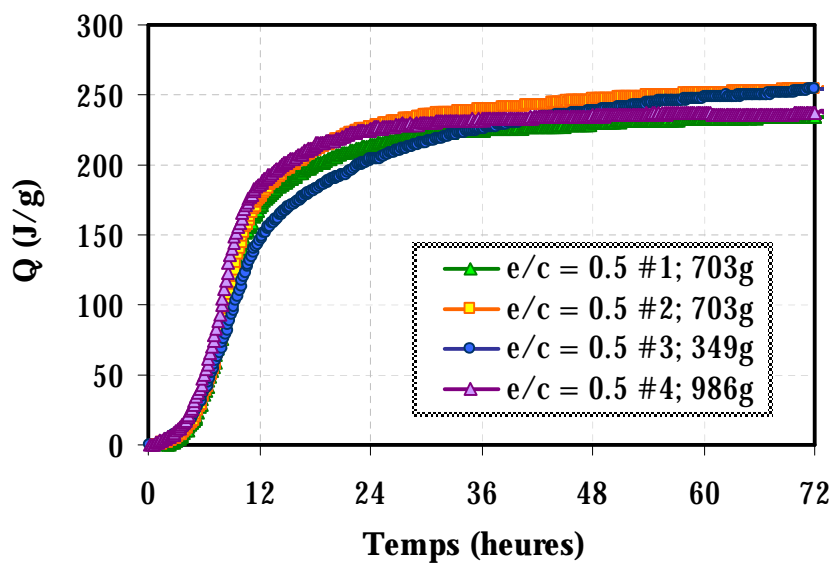


Figure 2-3 : Dégagement de chaleur dans un essai Langavant. Répétabilité inter gâchée pour un mélange $e/c = 0.4SP$ (mortier)

2.3.3. Degré d'hydratation et temps équivalent

Le degré d'hydratation des mélanges a été calculé à partir de l'équation (2-2). Étant donné que la chaleur dégagée est une fonction de la quantité de ciment trouvée dans l'échantillon, un recalage en fonction du temps équivalent est nécessaire (voir paragraphe 1.7.1.1). À partir des courbes de dégagement de chaleur, la valeur de l'énergie d'activation est calculée de manière à pouvoir superposer les différentes courbes (exprimées en temps équivalent) issues des différentes quantités de mortier, comme montré sur la Figure 2-4. Pour l'ensemble des mélanges testés l'énergie d'activation a une valeur de 5500 J/mol.



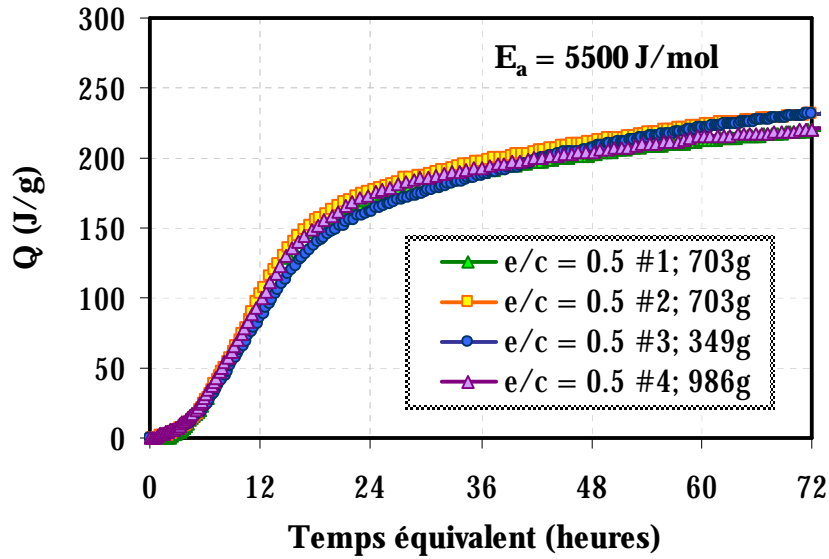


Figure 2-4 : Évolution de la chaleur d'hydratation avec le temps réel et le temps équivalent (mortier)

Les courbes d'évolution des degrés d'hydratation des différents mélanges sont illustrées ci - après. Étant donné les particularités de la méthode de mesure semi - adiabatique, plus la quantité de ciment dans le mélange est importante, une plus forte augmentation de la température au cœur de l'échantillon sera enregistrée (voir Figure 2-5). Étant donné que la réaction d'hydratation est thermo - activée, une température plus importante mène vers une augmentation de la cinétique d'hydratation (voir par exemple [MOU04]). Ainsi, rapporter le degré d'hydratation au temps n'aura pas de signification universelle. L'évolution du degré d'hydratation des mélanges de mortier doit être présentée en fonction du temps équivalent pour être analysée sur une base véritablement comparative.

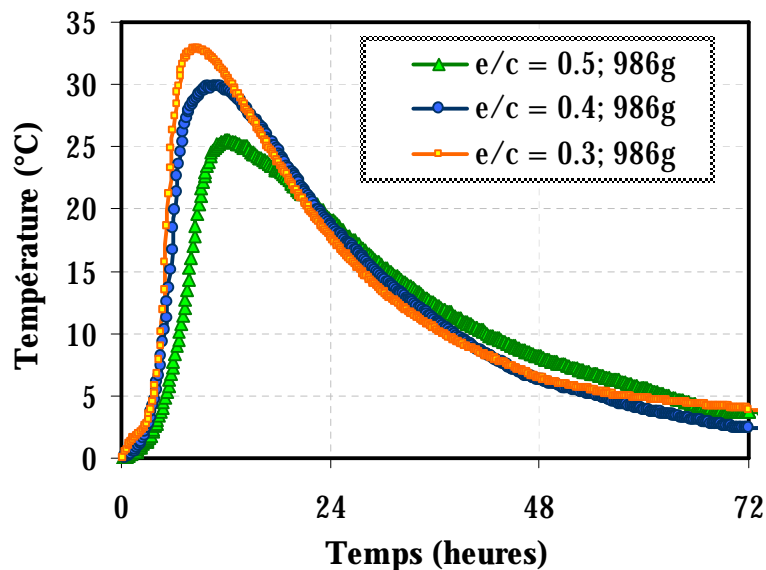


Figure 2-5 : Augmentation de la température enregistrée au sein des échantillons en fonction du rapport eau - ciment pour la même quantité de mortier

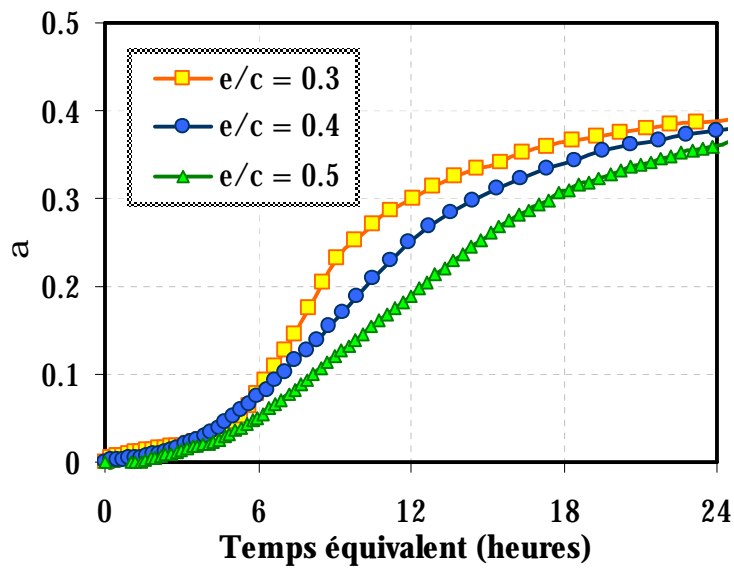


Figure 2-6 : Degrés d'hydratation à court terme en fonction du temps équivalent pour les mélanges de mortier

À court terme, une cinétique plus rapide pour les faibles rapports eau – ciment peut être observée (Figure 2-6). En tout début d'hydratation (jusqu'à environ 5 heures après le gâchage) la cinétique des 3 différents mélanges est similaire. Entre 5 heures et 12 heures, plus le rapport eau – ciment est faible, plus le degré d'hydratation atteint est important. Ceci est en concordance avec les observations expérimentales trouvées dans la littérature (voir par exemple [GAR99]). À 24 heures, le degré d'hydratation atteint par les trois échantillons est comparable. Ceci est dû à un ralentissement de la réaction d'hydratation des faibles rapports eau – ciment. En effet, le manque d'espace pour la formation des nouveaux hydrates mène à une réaction qui n'est plus gouvernée par le phénomène de précipitation, plus rapide, mais par la diffusion. L'hydratation n'est pas arrêtée, mais continue à une vitesse moins rapide. Ceci est d'autant plus visible à long terme. À 7 jours le degré d'hydratation atteint est d'autant plus important, que le rapport eau – ciment est grand (voir Figure 2-7). Ceci est en concordance avec les hypothèses concernant le degré d'hydratation final présentées au paragraphe 1.2.2.4.

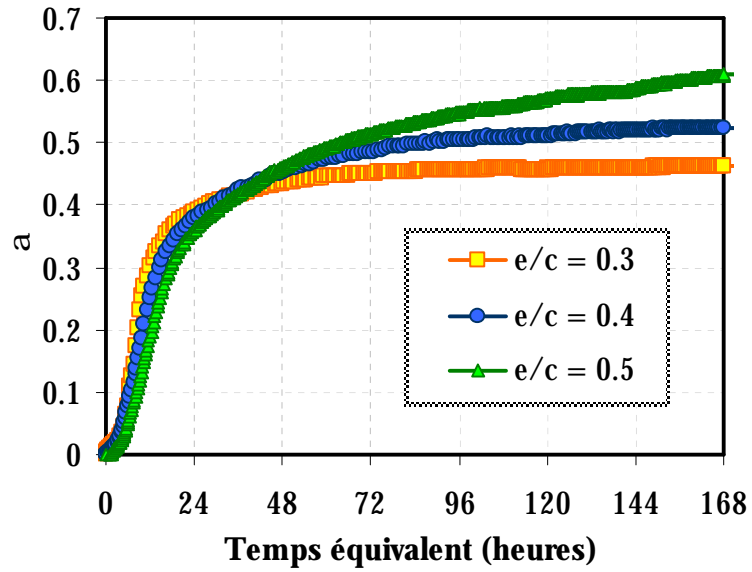
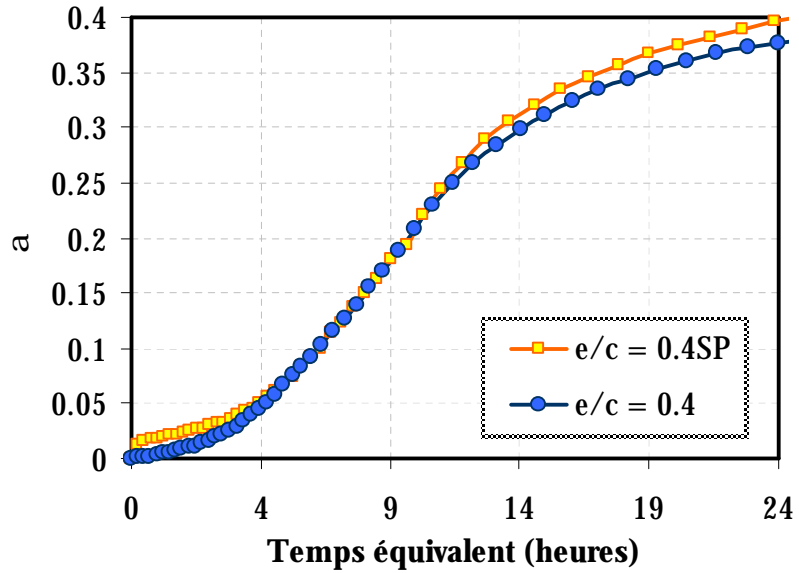


Figure 2-7 : Degrés d'hydratation à moyen terme en fonction du temps équivalent pour les mélanges de mortier

L'influence du superplastifiant est montrée à la Figure 2-8. Une légère augmentation de la cinétique jusqu'à environ 3 jours peut être observée. Ensuite l'évolution du degré d'hydratation des deux mélanges est similaire.



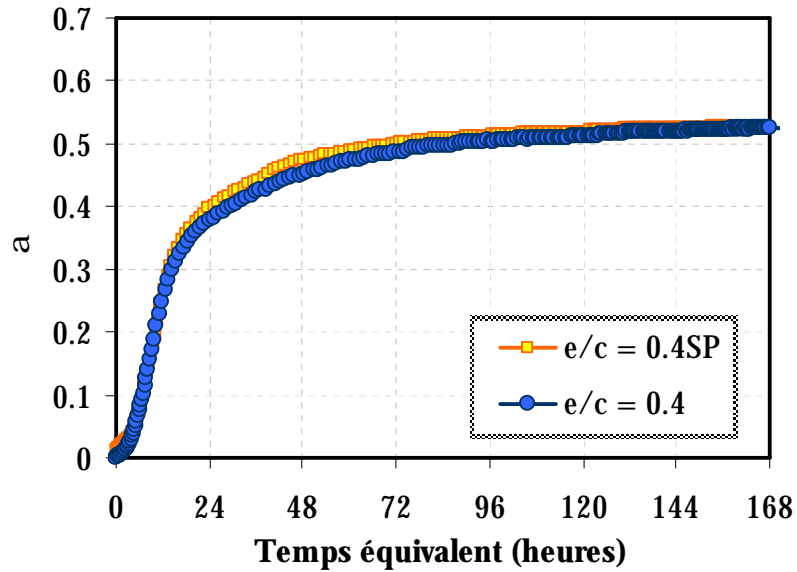


Figure 2-8 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la cinétique d'hydratation; mortiers, $e/c = 0.4$

2.4 MESURE DE PRISE VICAT

2.4.1. Introduction

La mesure de prise Vicat est une mesure très utilisée pour caractériser le durcissement du matériau. La mesure fournit une estimation normalisée à l'échelle macroscopique de l'avancement de la réaction d'hydratation, pendant une période où des transformations dramatiques de la pâte de ciment se produisent. Lorsque les mesures sont prises en continu, on peut s'attendre à des différences atteignant 20 à 30 minutes pour la prise finale, pour un même opérateur. De même, les valeurs de la profondeur de pénétration ne seront pas les mêmes si on change les conditions de l'essai (poids ou épaisseur de l'aiguille). La formation du squelette solide ne dépend pas des facteurs extérieurs (nos essais se déroulant en conditions endogènes et à température contrôlée), mais de l'avancement de la réaction d'hydratation, avec la formation des hydrates. A cet âge, les essais permettant de suivre les transformations de la microstructure à l'échelle de la pâte (des essais de calorimétrie, suivi de l'évolution du module dynamique de Young par ultrasons, etc.) seront en mesure de quantifier, avec plus de précision, le moment de la prise. Cependant, l'essai Vicat représente une estimation du moment de transition entre la phase fluide et la phase solide qui a l'avantage d'être très simple à utiliser, et peut donner, qualitativement, des informations générales sur le comportement d'un certain mélange.

2.4.2. Description de l'essai et résultats obtenus

L'essai Vicat consiste à mesurer la profondeur de l'enfoncement d'une aiguille dans un échantillon de pâte de ciment, mis en place dans un appareil similaire à celui montré dans la Figure 2-9. Deux instants sont mis en évidence :

- Le début de prise qui correspond à une pénétration de l'aiguille de 25 mm dans l'échantillon. Cela correspond à la période initiale de développement du squelette solide, à la formation des premiers amas percolés.
- La fin de prise qui correspond au moment où il n'y a plus de pénétration de l'aiguille, le matériau ayant développé assez de rigidité pour pouvoir s'y opposer.

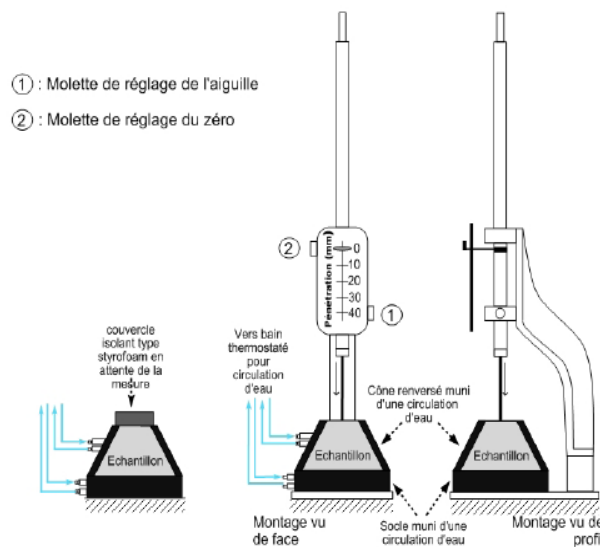


Figure 2-9 : Appareil de mesure de la prise Vicat [BRE06]

Plusieurs essais de prise Vicat ont été effectués. L'appareil est été conçu pour prendre les mesures sur des pâtes. Cependant, les formulations qui ont été testés dans le cadre de la présente campagne expérimentale, représentent des mélanges de mortier. Ainsi, pour valider l'hypothèse que, grâce à la finesse du sable entrant dans la composition de nos mortiers, l'essai peut être effectué sans modification du dispositif ou de la procédure expérimentale, des essais de validation sur de pâtes de ciment s'imposent d'abord. Une comparaison sera ensuite faite avec les résultats obtenus sur des mortiers.

L'influence des inclusions granulaires, ainsi que de l'ajout de superplastifiant est montrée à la Figure 2-10. Les résultats présentés sont obtenus pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.4 (sans superplastifiant) ainsi que pour deux mélanges de mortier ayant le même rapport e/c, dont un qui contient du superplastifiant. Les mélanges utilisés sont conformes aux formulations détaillées dans le Tableau 2-2. Les résultats obtenus montrent quelques différences entre les mélanges utilisés:

- Les mortiers semblent avoir une prise plus rapide que la pâte.
- L'ajout de superplastifiant a un effet retardateur sur la prise.

Ceci implique qu'il y a deux facteurs qui interviennent sur le temps de prise : l'ajout de superplastifiant, et l'ajout des inclusions granulaires.

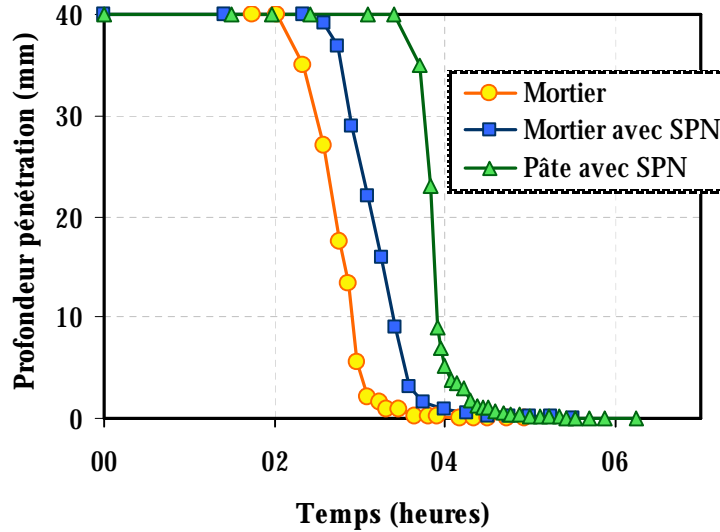


Figure 2-10 : Effet des inclusions granulaires et de l'ajout de SPN ($e/c = 0.4$)

2.4.3. Influence du superplastifiant

Une étude de l'effet du superplastifiant sur les propriétés du matériau ne fait pas l'objet de présent travail. Cependant, comme cela a été discuté en début de chapitre, aux fins des considérations de mise en place, les mélanges à faible rapport eau – ciment ont été optimisés par rapport à leur maniabilité, et certains d'entre eux contiennent du superplastifiant dans leur formulation. Plusieurs auteurs ont déjà rapporté l'effet retardateur du superplastifiant sur le temps de prise. Ce fait est illustré dans la Figure 2-11. Deux mélanges du même rapport e/c , avec et sans superplastifiant, ont été testées. On peut observer que la prise initiale et la prise finale arrivent plus tard dans le cas du mélange qui contient du superplastifiant.

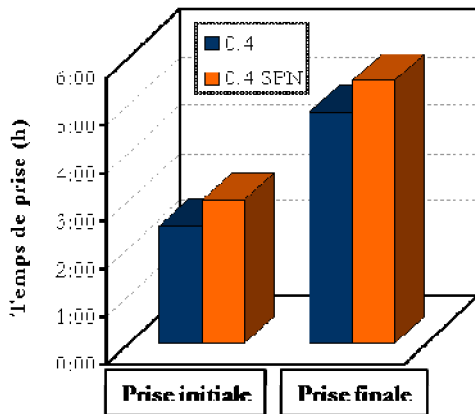


Figure 2-11 : Effet de l'ajout de superplastifiant sur le temps de prise (pâtes de ciment)

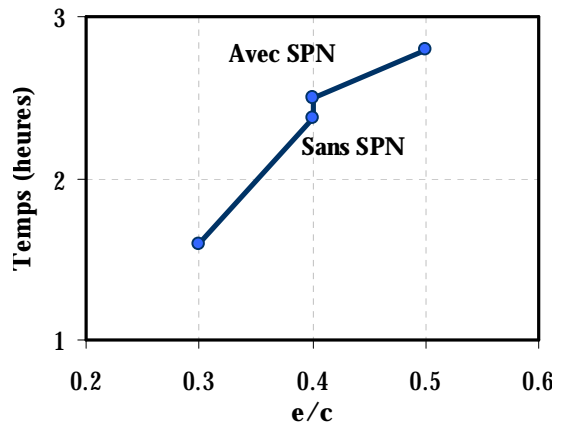


Figure 2-12 : Effet du rapport e/c sur le temps total de prise (pâtes de ciment)

À cause de l'effet retardateur du superplastifiant, nous ne pouvons rien conclure quant à l'effet du rapport eau – ciment sur le temps final de prise. Un mélange avec un rapport e/c de 0.5 peut atteindre la prise plus rapidement qu'un mélange à $e/c = 0.4$ qui contient du superplastifiant. Quoiqu'il en soit, il semble que le temps total de prise, défini par la différence entre le moment

de la prise initiale et celui de la prise finale, reste insensible à la présence du superplastifiant, soit proportionnel au rapport eau – ciment (voir Figure 2-12).

2.4.4. Influence des inclusions granulaires

Il faut tout d'abord préciser que dans l'étude de l'effet des inclusions granulaires, un facteur qui va influencer les résultats obtenus est le traitement des granulats avant la fabrication des mélanges. En effet, les granulats qui sont séchés avant utilisation risquent de changer le rapport eau – ciment, car ils absorbent une partie de l'eau de gâchage. Ainsi, une prise plus rapide, par l'effet de diminution du rapport eau – ciment, peut arriver. Dans notre cas, les granulats ne sont pas séchés avant la fabrication du mortier. Leur teneur en eau effective est mesurée, et la quantité d'eau nécessaire pour la gâchée est calculée et réajustée en conséquence.

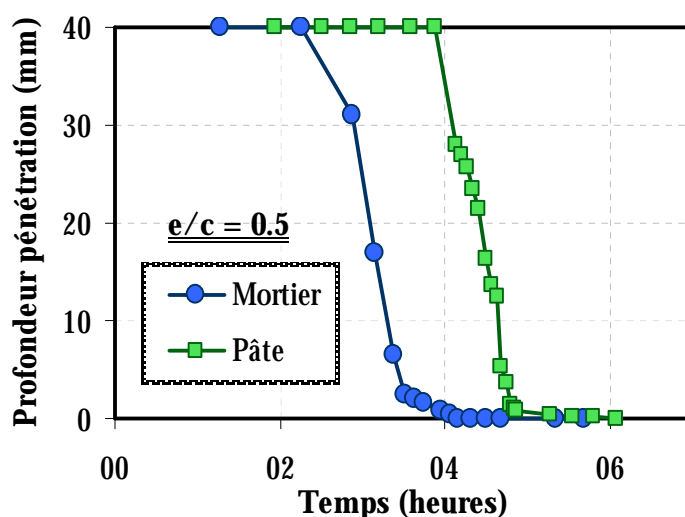


Figure 2-13 : Influence des inclusions granulaires sur la prise; $e/c = 0.5$

Les travaux de [BUA07b] ont mis en lumière une prise plus rapide pour les mortiers (rapport sable – ciment de 2) que pour les pâtes de ciment correspondantes. Pour un rapport sable – ciment comparable dans le cas du mortier à rapport $e/c = 0.4$ (voir Figure 2-10), les inclusions granulaires semblent également accélérer le temps de prise. Le même comportement peut être observé pour les mélanges sans superplastifiant ($e/c = 0.4$ et $e/c = 0.5$), pour lesquels une prise accélérée par les inclusions granulaires peut être observée (Figure 2-13). Les temps de prise initiaux et finaux sont présentés dans le Tableau 2-4.

Cependant, pour les mélanges qui contiennent du superplastifiant dans leur formulation, il reste difficile de séparer l'influence des ajouts granulaires de l'influence du superplastifiant. En effet, comme montré à la Figure 2-14, pour un rapport eau – ciment de 0.3, avec superplastifiant, l'influence des ajouts granulaires n'est plus ressentie. D'autant plus que les pâtes que l'on utilise n'ont pas été optimisées par rapport à la quantité de superplastifiant. Si l'on veut comparer l'effet des inclusions granulaires, il aurait fallu optimiser les mélanges de pâte, dû au fait que celles-ci ont besoin de moins de SPN pour atteindre la maniabilité cible de la pâte à $e/c = 0.5$, qu'un mortier. Les courbes qui comparent l'ensemble des résultats obtenus pour les pâtes de ciment et les mortiers sont montrées dans l'Annexe C.

Tableau 2-4: Temps de prise des pâtes et mortiers sans superplastifiant

e/c = 0.5		
Temps (heures)	Pâte de ciment	Mortier
Temps prise initiale	04:38	03:06
Temps prise finale	06:35	05:54
e/c = 0.4		
Temps (heures)	Pâte de ciment	Mortier
Temps prise initiale	03:48	02:28
Temps prise finale	06:00	04:51

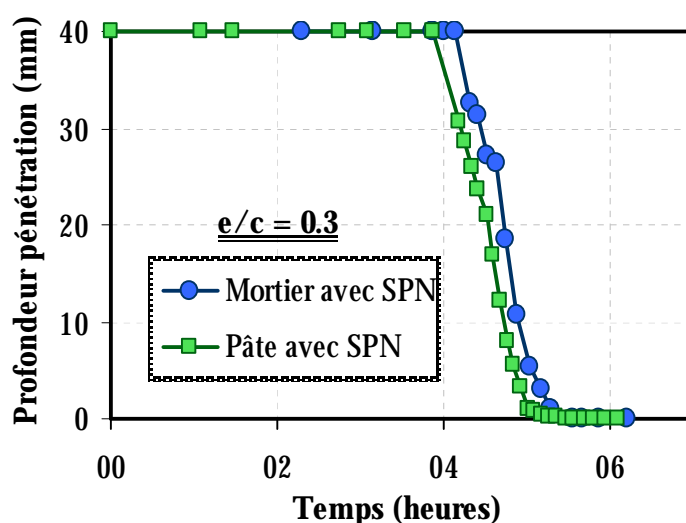


Figure 2-14 : Influence des inclusions granulaires et du superplastifiant sur le temps de prise; e/c = 0.3

L'influence du rapport eau – ciment ne peut alors être mise en lumière que dans le cas des mélanges qui n'ont pas de superplastifiant dans leur composition. Plus le rapport eau – ciment est faible, plus vite la prise est atteinte, comme nous pouvons l'observer à partir des données de Tableau 2-4.

La répétabilité des essais est montrée dans la Figure 2-15. La précision sur la prise initiale est d'environ 11 minutes, tandis que pour la prise finale elle est d'environ 6 minutes. Le Tableau 2-5 montre la moyenne obtenue à partir de 5 essais effectués pour des mélanges de mortier à rapport e/c de 0.3, avec superplastifiant.

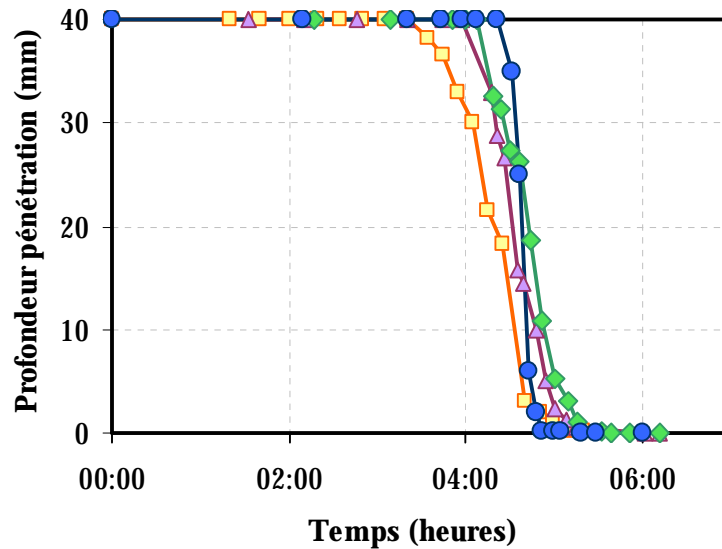


Figure 2-15 : Étude de répétabilité des mesures Vicat (mortier, e/c = 0.3)

Tableau 2-5: Précision de l'essai de prise Vicat; mortiers, e/c = 0.3

Temps (heures)	Moyenne	Écart type
Temps prise initiale	04:26	00:11
Temps prise finale	06:06	00:06
Temps total de prise	01:39	00:11

La précision de l'essai reste dans les limites trouvées dans la littérature. Bullard et al. [BUL06] trouvent un écart type total de 0.25h pour la prise initiale Vicat (environ 15 minutes).

2.5 MESURES ULTRASONORES

2.5.1. Introduction

Les mesures ultrasonores ont été utilisées par plusieurs auteurs pour suivre le développement des propriétés mécaniques ([BOU07], [BMZ95], [STA08], [BRE01]). Le principe est de mesurer le temps de propagation (t_p) des ondes à travers l'échantillon d'une hauteur donnée (h), et de calculer la vitesse selon la formule :

$$v_L = \frac{h}{t_p} \quad (2-3)$$

Le dispositif utilisé dans la présente étude a été développé par [CAN90] au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Il est constitué de trois canaux indépendants, chacun ayant un transmetteur et un récepteur d'ondes longitudinales. Le transmetteur, qui a une fréquence de 39 kHz, est isolé dans une mousse, pour éviter les bruits pendant la mesure (voir Figure 2-16). Le récepteur mesure la vibration mécanique à travers le milieu testé.



Figure 2-16 : BTPULS, dispositif de mesure aux ultrasons [STA08]

Le récepteur est installé sur des moules cylindriques 11×22, et est pourvu de 3 butées en PVC qui le maintiennent en suspension. L'espace entre le matériau et le récepteur est rempli avec de l'huile, ce qui assure le couplage avec le haut du spécimen testé. Ce type de couplage est favorable dans le cas des mesures sur les matériaux cimentaires, car les variations volumétriques inhérentes du matériau au jeune âge ne représentent pas un problème dans ce cas (conditions aux limites de contact), et l'échange hydrique avec l'extérieur est empêché. Le système est thermorégulé par des serpentins reliés à un bain thermostaté, qui sont placés autour du moule, le tout étant protégé par une couche de mousse extérieure (voir Figure 2-16). La chambre est climatisée, et la consigne imposée au bain et à la chambre est de 23°C.

2.5.2. Résultats

Les valeurs de la vitesse de propagation sont calculées selon l'équation (2-3). Les ondes longitudinales se propageant dans les phases solide, fluide et gaz, une transition fluide – solide n'est pas clairement démarquée. En contrepartie, le moment de prise est facilement capturé par les dispositifs qui utilisent également la propagation des ondes transversales, car la propagation se fait dans ce cas seulement dans les solides. Les résultats obtenus dans l'étude présente (mesures de la propagation des ondes longitudinales) sont montrés sur la Figure 2-17. Les premières mesures commencent une fois que le dispositif est capable de détecter les amplitudes des ultrasons. Avant la première valeur enregistrée, la dispersion des ondes due au milieu à 3 phases fortement hétérogène empêche l'acquisition des données [STA08].

Cependant, la question demeure ouverte quant à l'interprétation des résultats obtenus, car la méthode ne définit pas de manière précise le moment de prise. Selon plusieurs auteurs, ([REI04], [BMZ96], [DBE05]) le moment de transition liquide – solide est situé au moment où la vitesse de propagation atteint 1500 m/s. Selon Staquet *et al.* [STA08], une valeur de 1600 m/s est considérée. Étant donné que la vitesse de propagation dans l'eau est de 1600 m/s ([ROB08]), des questions concernant la manière d'interpréter les résultats peuvent être soulevées. Dans le cas des matériaux cimentaires, il ne s'agit pas d'une valeur fixe, car elle peut être une fonction du matériau testé. Par exemple, tel que montré par [ROB08], la valeur de la vitesse de propagation est fonction de la quantité d'air trouvée dans le mélange. Plus le mélange contient de l'air, plus basse sera la valeur de la vitesse de propagation enregistrée en début d'essai, ce qui explique que des vitesses plus basses que la vitesse de propagation dans l'eau trouvées aux alentours du moment de prise.

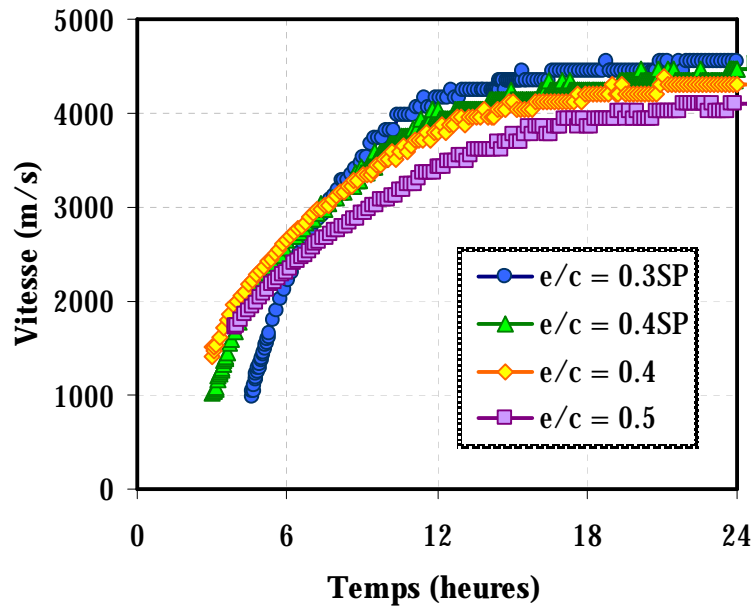
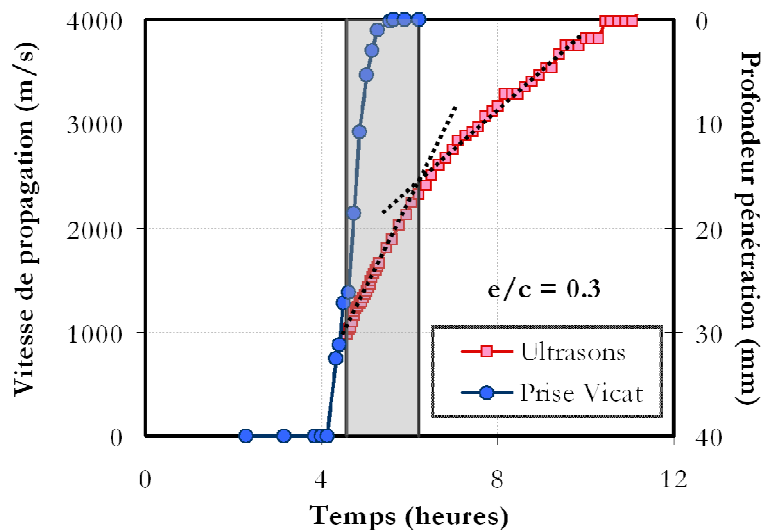


Figure 2-17 : Vitesse de propagation des ondes longitudinales en fonction du temps

Ainsi, une comparaison de la méthode aux ultrasons avec d'autres méthodes est nécessaire, pour pouvoir donner un sens physique des résultats obtenus. Les vitesses de propagation des ondes à travers les matériaux testés seront comparées avec les résultats obtenus avec la méthode Vicat à la Figure 2-18. Les limites illustrées en gris représentent les prises initiale et finale Vicat. Les mesures ultrasonores pour le rapport eau – ciment de 0.5 commencent avec un léger retard par rapport aux autres mélanges.



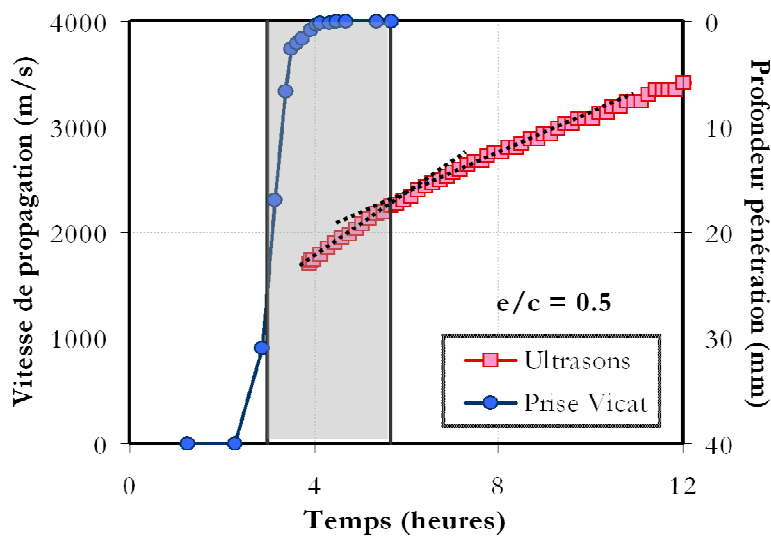
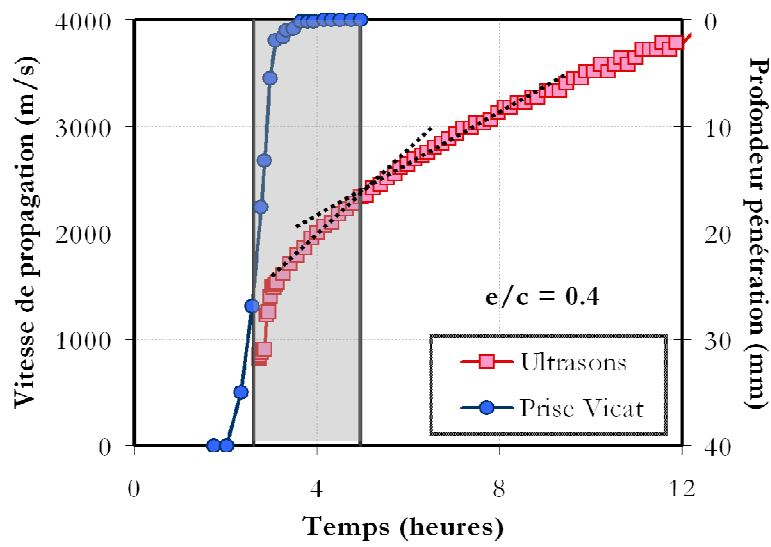
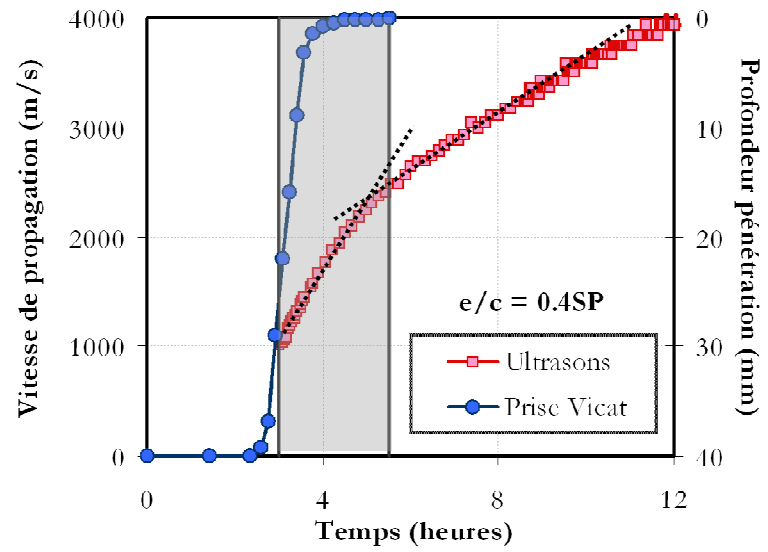


Figure 2-18 : Comparaison entre la prise Vicat et les mesures aux ultrasons en fonction des rapports e/c

De manière générale il peut être observé que les mesures ultrasonores commencent au moment de la prise initiale Vicat. Un changement de pente, qui peut être observé pour tous les mélanges (marqué avec deux lignes pointillées sur la figure), survient aux alentours de la prise finale Vicat. À noter que pour le mélange à $e/c = 0.5$, le changement de pente reste très faible. Cependant, la mesure montre une bonne concordance avec les mesures de prise Vicat. L'avantage de la mesure aux ultrasons est sa meilleure répétabilité, si on tient compte de l'écart type obtenus avec la mesure Vicat (Tableau 2-5).

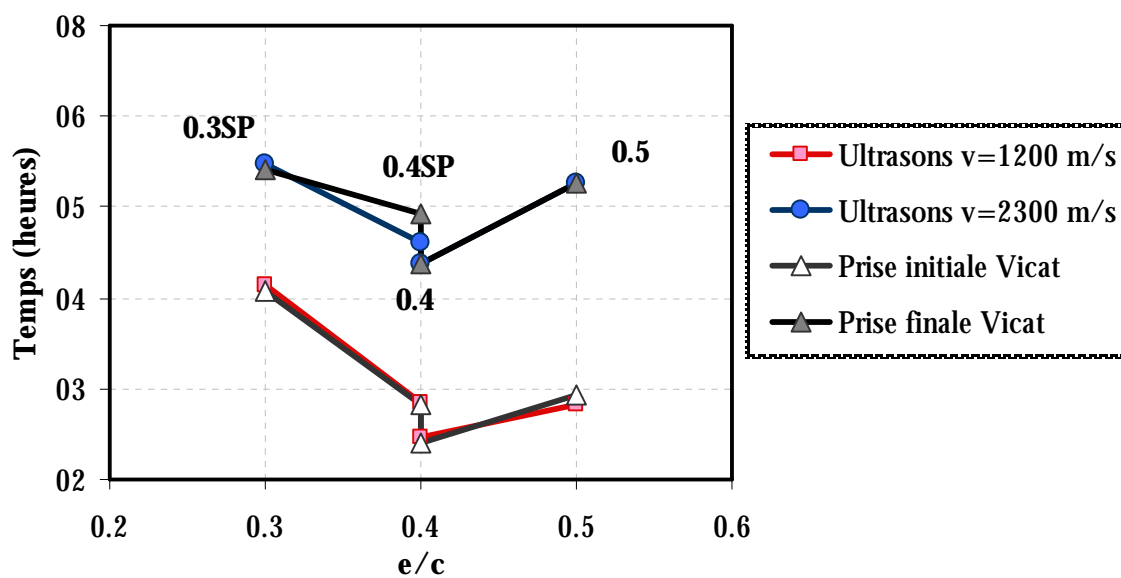


Figure 2-19 : Vitesses de propagation des ondes correspondant à la prise initiale et finale Vicat, en fonction du rapport eau - ciment

Une synthèse des prises Vicat (initiale et finale) et de leur correspondance en termes des vitesses de propagation obtenues, en fonction du rapport eau - ciment, est illustrée sur la Figure 2-19. D'un point de vue qualitatif, les deux méthodes montrent le même comportement du matériau:

- Une prise plus rapide pour les mélanges à rapport eau - ciment de 0.4 sans superplastifiant, par rapport au même mélange avec SPN.
- Une accélération de la prise avec la diminution du rapport eau - ciment (comparaison entre le mélange à rapport e/c de 0.4 et 0.5).
- Un effet retard de la prise avec l'augmentation de la quantité de superplastifiant (le mélange à $e/c = 0.3$, fortement dosé en SPN, fait prise après le mélange à $e/c = 0.4$ avec SPN)

D'un point de vue des vitesses de propagation obtenues au moment de la prise finale, une valeur de 2300 m/s a été identifiée pour les mortiers testés. Ceci représente une valeur plus importante que les valeurs indiquées dans la littérature. Une explication peut être trouvée dans une différence importante entre les deux méthodes de mesure (Vicat et ultrasons) qui réside dans le réglage en température pendant les essais. Dans le cas des mesures aux ultrasons, un thermocouple inséré au cœur de l'échantillon mesure le réchauffement de l'échantillon. À cause

de la taille assez importante des échantillons, et de la quantité importante de pâte qui se trouve dans les mélanges testées (50% en volume), le serpentin n'arrive pas à maintenir la température constante au cœur de l'échantillon (Figure 2-20 – gauche). Ceci n'est pas le cas en ce qui concerne les essais Vicat; grâce à la taille réduite de l'échantillon, le serpentin arrive à respecter la consigne de température imposée, comme montré sur la Figure 2-20 (droite).

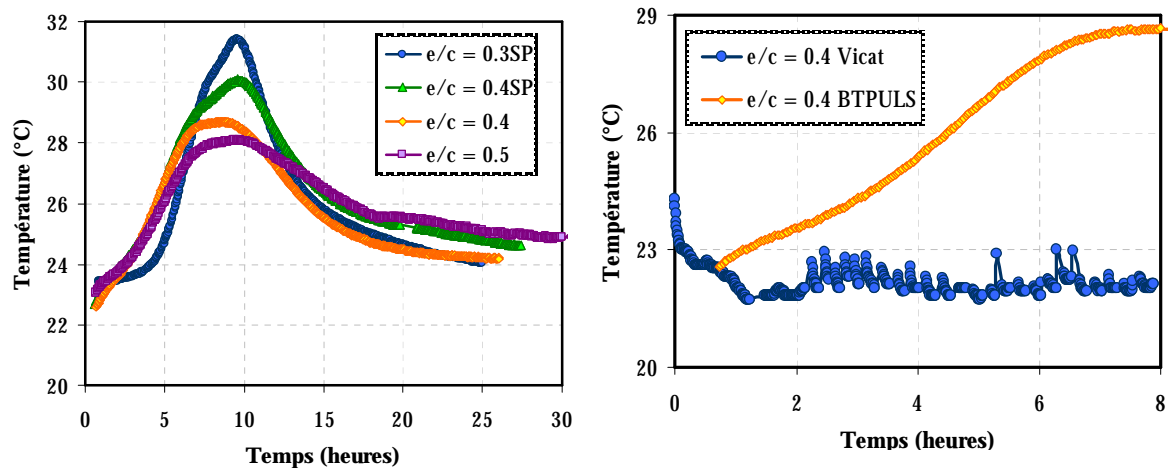


Figure 2-20 : Mesure de la température au cœur de l'échantillon: à gauche BTPULS, à droite BTPULS vs le dispositif de mesure Vicat, pour un $e/c = 0.4$

Ceci implique que la cinétique d'hydratation est accélérée dans le cas des échantillons utilisés pour les mesures aux ultrasons. Ainsi, pour une prise finale Vicat fixée à 4 heures, une cinétique plus rapide de la réaction, mène vers la lecture des vitesses de propagation plus importantes, comme montré sur la Figure 2-21. Les courbes montrées sur la Figure 2-17 seront ainsi décalées vers le haut, à cause des températures plus importantes atteintes au cœur des échantillons. Ainsi, les résultats obtenus, regardés en termes des vitesses de propagation, risquent d'être sur estimés.

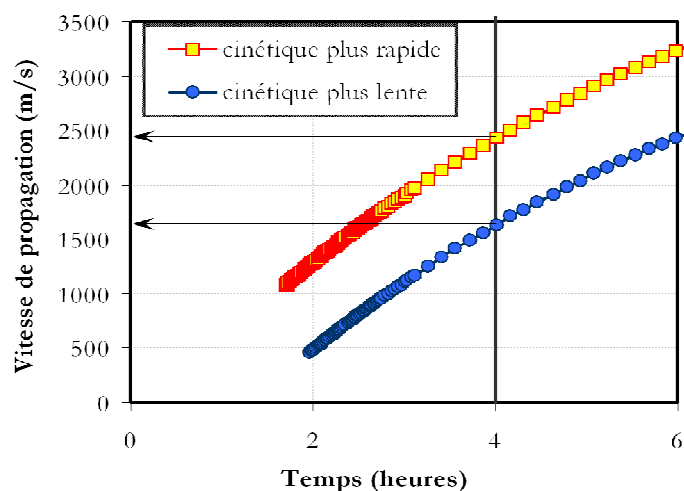


Figure 2-21 : Présentation schématique de l'influence d'une cinétique plus rapide, sur la lecture des vitesses de propagation

Une méthode de contourner ce problème est d'exprimer les courbes non pas en fonction du temps, mais en fonction du temps équivalent.

2.6 MESURE DE LA CONTRACTION LE CHATELIER

2.6.1. Introduction

La mesure de la contraction Le Chatelier représente un passage obligatoire lorsque nous voulons caractériser l'évolution des matériaux cimentaires à très jeune âge. Dans un premier temps, cette mesure nous donne une information quantitative sur le bilan volumique des produits formés pendant la réaction d'hydratation (voir paragraphe 1.4.2.1). Elle nous permettra de valider la modélisation du comportement du matériau entre le moment du gâchage et le moment de la prise. Mais ce n'est pas la seule information à laquelle on peut accéder à partir de cet essai. Les résultats obtenus comparés avec les résultats de la mesure volumique du retrait endogène peuvent nous indiquer le moment à partir duquel le matériau a développé suffisamment de rigidité pour s'opposer aux variations volumiques d'ensemble décollant de la contraction Le Chatelier. En effet, les deux courbes rapportées au temps, vont diverger à un moment qui se trouve entre le moment de la prise initiale et celui de la prise finale Vicat. Ainsi ces mesures apportent un éclairage sur le développement de la microstructure du matériau.

2.6.2. Description de la mesure

Le dispositif de mesure de la contraction Le Chatelier est montré à la Figure 2-22. Le dispositif est similaire à celui utilisé par Lura *et al* ([LUR03]). Après la fabrication, la pâte est soigneusement introduite dans un récipient Erlenmeyer (50 ml).

Les récipients sont placés sur une table vibrante pour quelques minutes, pour assurer l'élimination de toute bulle d'air occluse pendant la mise en place du matériau. Une fine couche d'eau distillée est ensuite placée (à l'aide d'une seringue) sur la surface du matériau. Tout l'ensemble est alors introduit dans un récipient contenant de l'huile de paraffine, et accrochée à une balance. La température du système est contrôlée à tout moment à l'aide d'un bain thermostaté. Un mode opératoire est détaillé dans l'Annexe D.

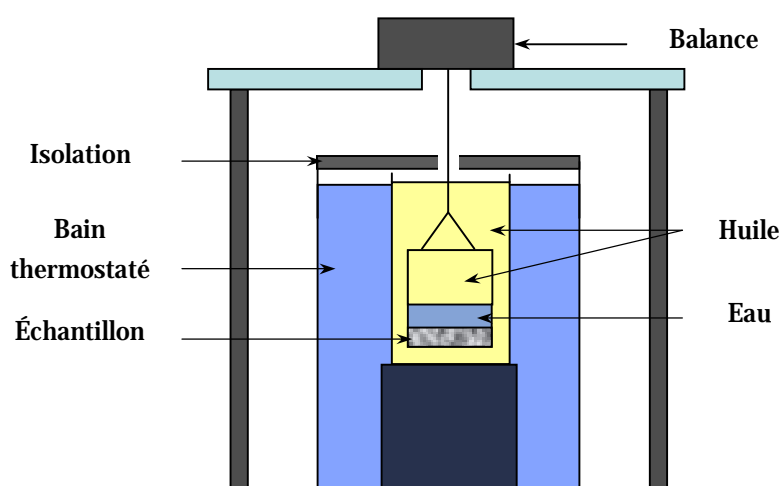


Figure 2-22 : Dispositif d'essai de la contraction Le Chatelier

2.6.3. Choix des paramètres de la mesure

Pour utiliser les résultats donnés par cette mesure, certains artefacts comme, par exemple, le ressuage, doivent être identifiés et éliminés. Le mode opératoire et la calibration de l'essai ont donc été conçus de manière à éviter tout facteur pouvant intervenir et fausser les résultats. Plusieurs points ont retenu notre attention. L'influence de l'épaisseur de la couche de pâte reste un des facteurs les plus importants concernant la précision des mesures. Au-delà d'une épaisseur critique, à cause du raffinement de la porosité dans la matrice, l'eau ne peut plus accéder aux endroits les plus éloignés, et la mesure sera sous-estimée. L'épaisseur de la couche de pâte de ciment en-deçà de laquelle cet effet d'échelle ne se fait plus ressentir a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature (voir paragraphe 1.5.1.3). Une épaisseur de 7 mm a été choisie dans le cadre de nos essais. L'influence du liquide surnageant sur la cinétique d'hydratation a aussi été mise en lumière (voir paragraphe 1.5.1.5). Dans ce contexte, une couche de d'eau suffisante pour assurer l'hydratation de la pâte est soigneusement placée sur la surface de l'échantillon, et tout l'ensemble est submergé dans un bain d'huile. De cette manière on s'assure que le lessivage de la pâte est empêché. Un autre facteur, qui a beaucoup d'importance dans le déroulement de l'essai, est l'intervention de l'opérateur, qui est réduite au minimum possible dans notre cas. Des mesures automatisées ont été considérées comme plus adéquates, d'autant plus que, par rapport aux mesures ponctuelles elles vont nous apporter plus de précision (voir paragraphe 1.5.1.7). Finalement, une attention particulière a été portée à la fabrication du mélange et au dégazage de la pâte (ou du mortier).

2.6.4. Validation de l'essai – Essais sur des pâtes de ciment

2.6.4.1. Répétabilité intra-gâchée de la mesure

La contraction Le Chatelier est une propriété de la pâte de ciment. Même si dans le cadre du présent travail, l'étude concerne les propriétés des mortiers, une étude du retrait chimique des pâtes de ciment, suivie d'une validation des résultats obtenus pour les mortiers, s'impose. La fabrication et le mode opératoire pour les pâtes de ciment suivent les consignes établies pour les mortiers. Cependant, la mesure n'est pas une mesure continue, car une série de plusieurs échantillons a été testée pour l'étude de répétabilité intra – gâchée. La précision de l'essai a été ainsi sacrifiée au profit du grand nombre des échantillons testés, mais l'ordre de grandeur des mesures de la contraction Le Chatelier reste dans des plages tout à fait raisonnables.

L'étude de répétabilité a été faite sur 3 mélanges de rapports e/c différents. La courbe illustrée dans la Figure 2-23 présente les résultats de répétabilité intra – gâchée, pour un mélange de rapport e/c = 0.3 (au moins 3 échantillons ont été testés chaque fois). Elle est divisée en 3 parties :

- jusqu'à 24 heures: une très bonne répétabilité peut être observée
- entre 24 et 72 heures: les courbes commencent à légèrement diverger
- entre 72 et 168 heures: des différences entre les valeurs de mesure se font ressentir (d'environ 10%).

Ceci a déjà été observé par Garcia Boivin [GAR99], qui obtient une moins bonne répétabilité pour les faibles rapports eau – ciment.

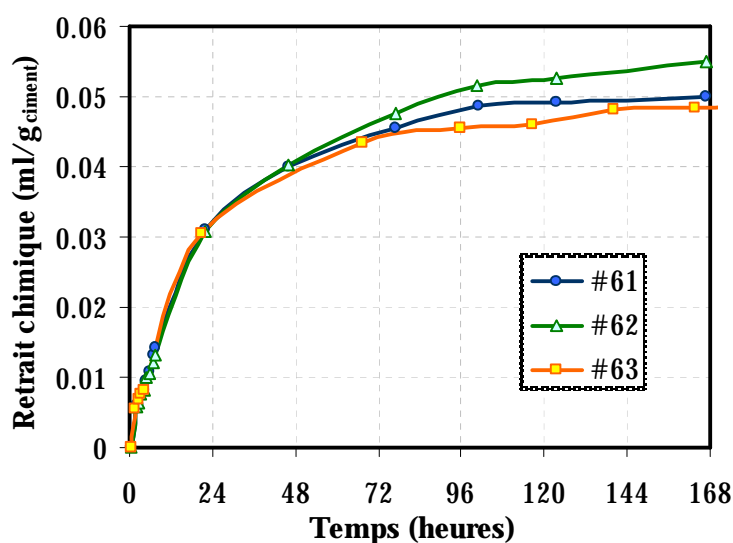


Figure 2-23 : Contraction Le Chatelier : répétabilité intra – gâchée d'un mélange $e/c = 0.3$, procédure de malaxage B (voir Annexe D).

Pour un mélange avec un rapport eau – ciment de 0.5 (voir Figure 2-24), la répétabilité reste très bonne tout au long de l'essai.

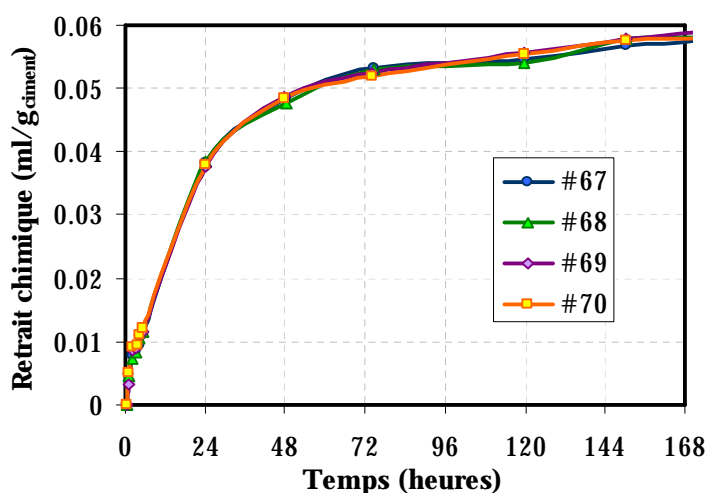


Figure 2-24 : Contraction Le Chatelier : répétabilité intra-gâchée d'un mélange $e/c = 0.5$, procédure de malaxage A (voir Annexe D).

2.6.4.2. Répétabilité inter – gâchée de la mesure

Pour chaque rapport eau – ciment plusieurs gâchées, avec au moins 3 échantillons par gâchée, ont été effectuées. La répétabilité intra – gâchée étant satisfaisante, il faut par la suite vérifier que l'on obtient des résultats suffisamment semblables pour des gâchées différentes. Pendant le mode opératoire, plusieurs facteurs peuvent intervenir de manière à augmenter la variation des

résultats obtenus. Les variations des conditions extérieures dans la salle de stockage des matériaux, la nécessité de suivre sans écart le mode de fabrication pour tous les mélanges et le soin particulier à accorder pour la mise en œuvre sont des facteurs importants qui peuvent apporter une dispersion dans la mesure.

Dans la Figure 2-25, une étude de répétabilité inter – gâchée est présentée, pour un mélange de pâte à rapport eau – ciment de 0.3. Comme nous l'avons vu auparavant, les rapports eau – ciment plus faibles sont prédisposés à une moins bonne répétabilité, à cause de la structure très dense de la pâte qui peut empêcher l'arrivée en continu de l'eau nécessaire à l'hydratation. Cependant nous pouvons observer qu'une très bonne répétabilité de l'essai est obtenue, jusqu'à une semaine de suivi (les moyennes sur 3 échantillons sont comparées, ce qui réduit l'écart inter-gâchée par rapport à l'écart intra-gâchée). Les différences entre les essais restent très faibles, d'autant que les mesures ponctuelles risquent de présenter plus de variabilité que les mesures en continu, à cause de la difficulté stabiliser la balance dans des délais raisonnables de temps.

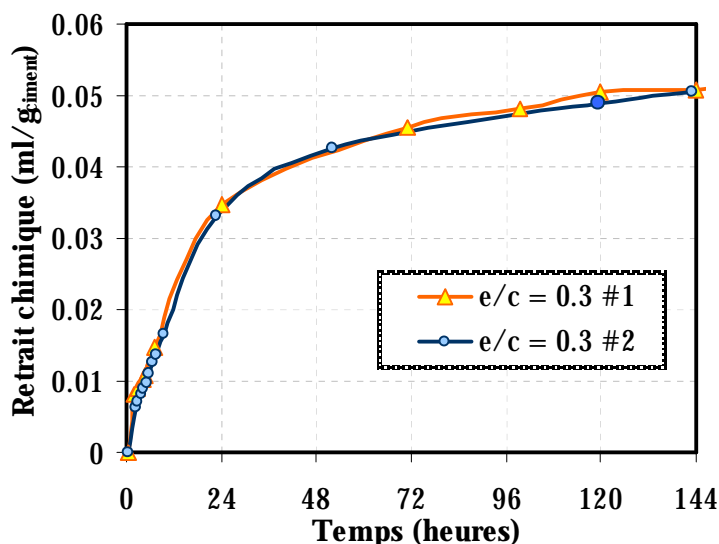


Figure 2-25 : Contraction Le Chatelier : répétabilité inter-gâchée d'un mélange $e/c = 0.3$, procédure de malaxage B (voir Annexe D).

2.6.4.3. Influence du rapport eau – ciment

L'influence du rapport eau – ciment est un autre paramètre à vérifier afin de valider la démarche expérimentale. En effet, dû au fait que l'apport d'eau est continu, la valeur finale du retrait chimique doit converger vers une valeur unique, quel que soit le rapport eau – ciment initial. Les différences dans les valeurs obtenues peuvent être causées par des problèmes d'échelle, ou par autres facteurs influençant la mesure. On peut imaginer des écarts des données enregistrées pendant la mesure pour des valeurs intermédiaires du degré d'hydratation, car la cinétique d'hydratation est diminuée pour les faibles rapports eau – ciment, à cause de la matrice très dense et des difficultés pour l'eau d'atteindre les grains anhydres (à cause de la couche d'hydrates qui les entoure). Cependant, les valeurs finales du retrait ne doivent pas présenter des écarts importants.

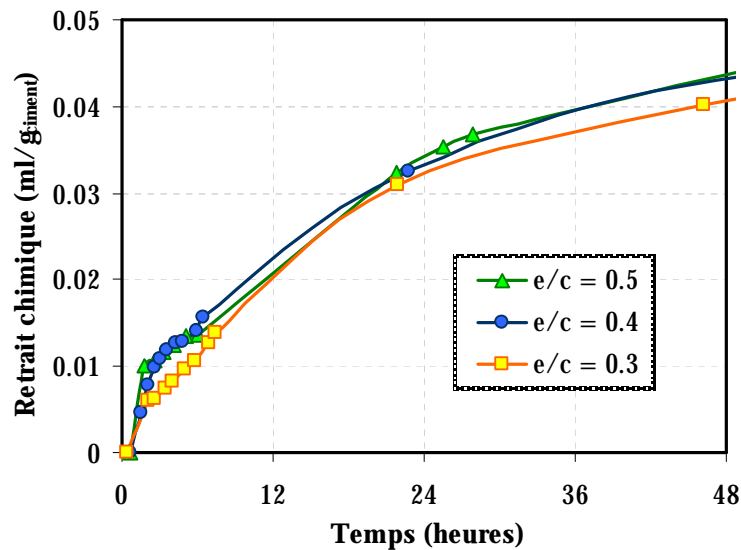


Figure 2-26 : Influence du rapport eau – ciment, procédure de malaxage C (voir Annexe D).

Dans notre cas, les valeurs obtenues pour les différents rapports eau – ciment ont mis en lumière des valeurs très rapprochées (Figure 2-26). Une cinétique légèrement différente est obtenue dans les premières heures qui suivent le contact eau ciment, mais pour l'ensemble de l'essai on peut conclure que les résultats sont indépendants du rapport e/c.

2.6.4.4. Influence du malaxage

Afin d'observer l'influence du malaxage sur le retrait chimique des pâtes, une étude a été menée sur une formulation de pâte de ciment ayant un rapport eau – ciment égale à 0.3. Une procédure différente est utilisée pour mettre en évidence l'influence du malaxage. L'eau et le ciment sont malaxés à la main, avec un soin particulier pour obtenir un mélange homogène. Toutefois, il faut préciser que pour les pâtes malaxées à la main nous avons gardé le même temps de mise sous vide, et que pendant le remplissage des erlenmeyers, le même soin concernant le dégazage a été porté. En ce qui concerne l'influence du malaxage sur les résultats obtenus, nous n'avons pas observé une différence importante entre les mélanges malaxés selon la procédure de fabrication décrite en Annexe D, et les mélanges qui ont été malaxés à la main (Figure 2-27). En effet, la finesse du ciment joue sur la cinétique d'hydratation de la pâte. Cependant, comme les grains anhydre sont très durs, la finesse du ciment n'est apparemment pas changée par le simple malaxage. Nous pouvons conclure que les résultats de retrait chimique sont indépendants de la procédure de malaxage.

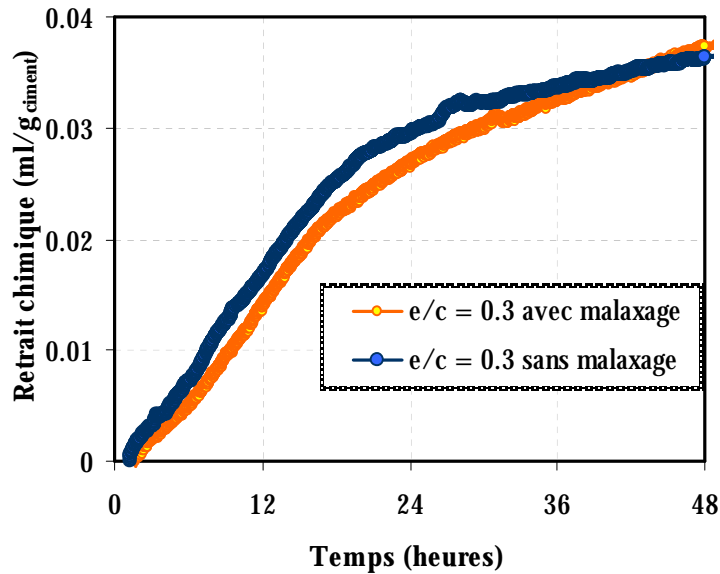


Figure 2-27 : Influence du malaxage, procédure de malaxage C (voir Annexe D)..

2.6.4.5. Influence de la mise en œuvre

Afin d'observer l'influence du mode de fabrication, plusieurs procédures de mise en œuvre des échantillons ont été testées (un mode opératoire complet peut être trouvé dans l'Annexe D) :

- Échantillons vibrés lors de la mise en place (notés "A" sur la Figure 2-28)
- Échantillons malaxés sous vide, ensuite vibrés lors de la mise en place (notés "B" sur la Figure 2-28)
- Échantillons malaxés et maintenus sous vide (encore 2 minutes après le malaxage) ensuite vibrés lors de la mise en place (notés "C" sur la Figure 2-28)

Les résultats obtenus sont montrés à la Figure 2-28. Deux échantillons ont été testés pour chaque méthode de malaxage utilisée. Un retrait chimique plus important est obtenu dans le cas des mélanges qui n'ont pas été malaxés sous vide (A), ou qui ont été juste malaxés sous vide (sans être maintenus pour une période supplémentaire - B), par rapport aux échantillons C. Ceci peut être dû à une teneur en air plus importante contenue dans les mélanges sans maintien sous vide. Les bulles d'air entraînées vont être remplies par l'eau surnageante, menant ainsi à une sur estimation des valeurs du retrait chimique. Il faut toutefois préciser que les résultats, même s'ils arrivent à mettre en lumière ce phénomène de manière systématique, ne sont pas très loin de la valeur d'incertitude de l'essai. Quoiqu'il en soit, pour la suite des travaux, la méthode "C" a été adoptée.

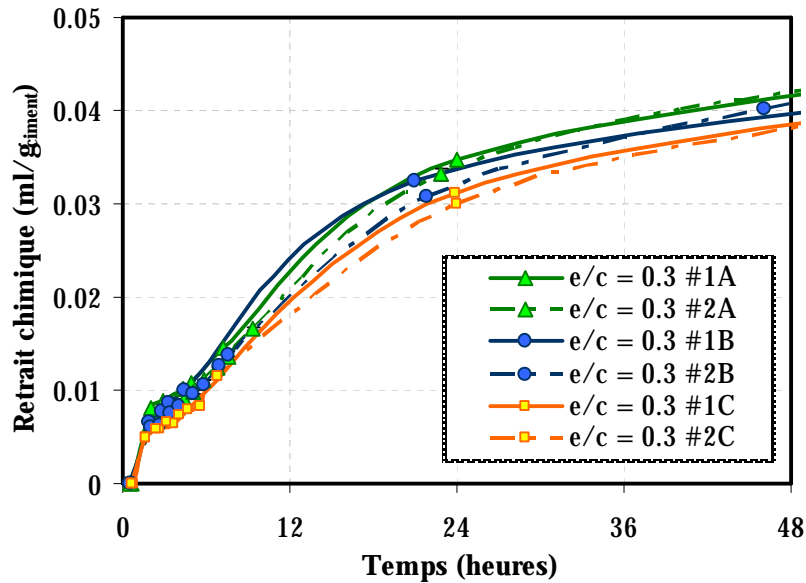


Figure 2-28 : Influence de la mise en œuvre sur le retrait chimique.

2.6.5. Validation de l'essai – Essais sur des mortiers

Une fois les artefacts de mesure sur pâtes identifiés et écartés, nous pouvons initier la campagne d'essais sur les mortiers. Le mode opératoire est gardé le même dans le cas des mortiers. La mesure est automatique et pour chaque essai 2 échantillons sont testés.

2.6.5.1. Influence du malaxage : pâtes vs mortiers

La contraction Le Chatelier reste une propriété intrinsèque de la réaction d'hydratation. L'ajout des inclusions granulaires ne devrait pas interférer avec la mesure. Cependant, l'influence du malaxage sur la valeur du retrait chimique des mortiers a été signalée dans la littérature ([BUA07b]). Une étude sur l'influence du malaxage a aussi été menée dans le cadre des présents travaux. Étant donné le fait que les résultats expérimentaux sont utilisés pour la validation du modèle, nous devons assurer un bon déroulement des essais, avec des résultats rigoureux et fiables. Deux mélanges de mortier avec un rapport $e/c = 0.3$ ont été testés. La pâte de ciment est fabriquée selon le mode opératoire décrit en Annexe D. La procédure de malaxage diffère pendant l'ajout du sable. Pour le mélange avec malaxage (voir Figure 2-29), le sable a été ajouté en même temps que le ciment, et le malaxage se poursuit normalement. Pour le mélange sans malaxage, seule la pâte est malaxée en utilisant le malaxeur, car, comme montré au paragraphe 2.6.4.4, le malaxage de la pâte ne change pas les résultats de retrait chimique. Le sable est rajouté à la fin, manuellement, et ensuite le mélange est installé sous la cloche à vide. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 2-29, dans le cas du mortier malaxé selon la procédure standard, un plus grand retrait chimique est mesuré, que dans le cas du mortier malaxé à la main. En comparant les deux avec les résultats obtenus dans le cas de la pâte de ciment correspondante, c'est dans le cas du mortier malaxé avec le malaxeur qu'on surestime la valeur du retrait chimique. Ce phénomène reste difficilement explicable, car les grains anhydres sont trop durs pour pouvoir envisager qu'ils seraient broyés par les grains de sable pendant le malaxage, en obtenant ainsi une plus grande surface spécifique, et donc une cinétique

d'hydratation plus rapide. On peut toutefois imaginer que le malaxage avec les grains de ciment entraîne une défloculation des grains de ciment.

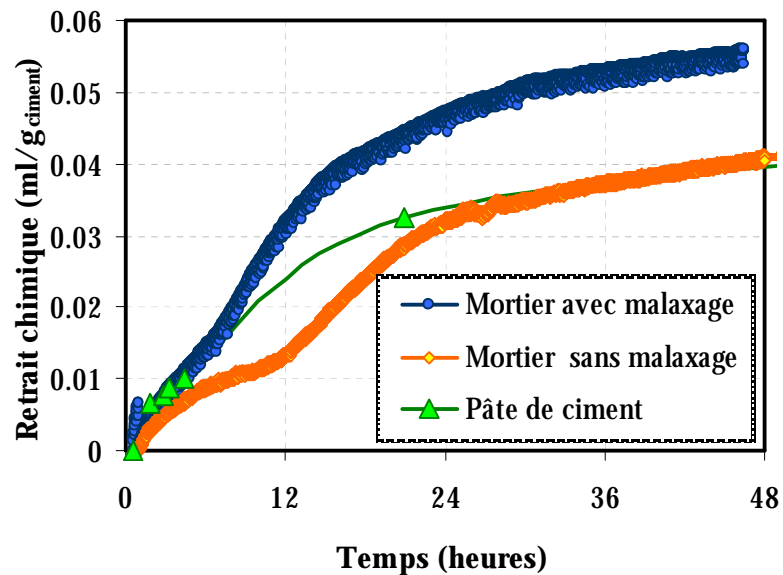


Figure 2-29 : Influence du malaxage $e/c = 0.3$ (pâtes vs mortiers).

Pour des plus forts rapports eau – ciment, l'influence du malaxage se fait moins ressentir, comme cela est montré sur la Figure 2-30. Ceci vient à l'appui de l'hypothèse de défloculation des grains du ciment par le sable. Un mélange à plus faible proportion de solides sera moins influencé par l'effet de frottement entre les grains.

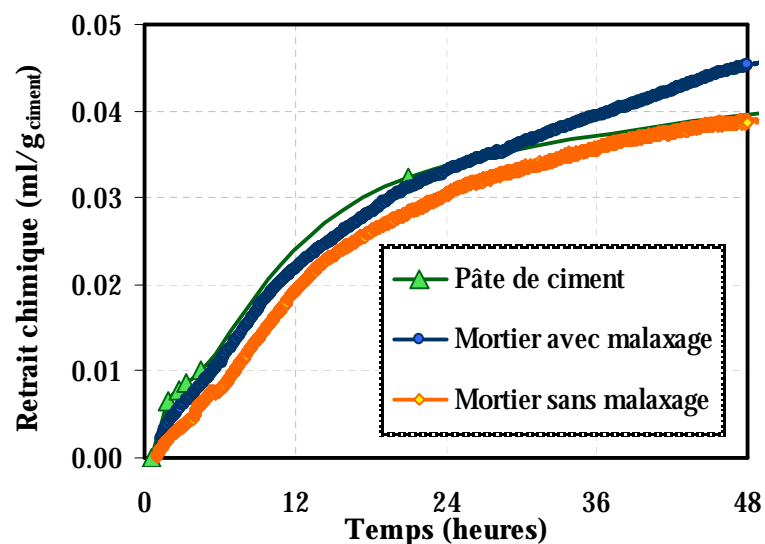


Figure 2-30 : Influence du malaxage $e/c = 0.5$ (pâtes vs mortiers).

2.6.5.2. Répétabilité de la mesure

La mesure de retrait chimique des mortiers, selon la procédure automatisée, s'avère très répétable, qu'il s'agisse des mélanges malaxés à la main ou avec le malaxeur, comme illustré sur la Figure 2-31. Pour chaque essai, la répétabilité intra - gâchée a été testée pour deux échantillons suivis en parallèle sur deux dispositifs identiques.

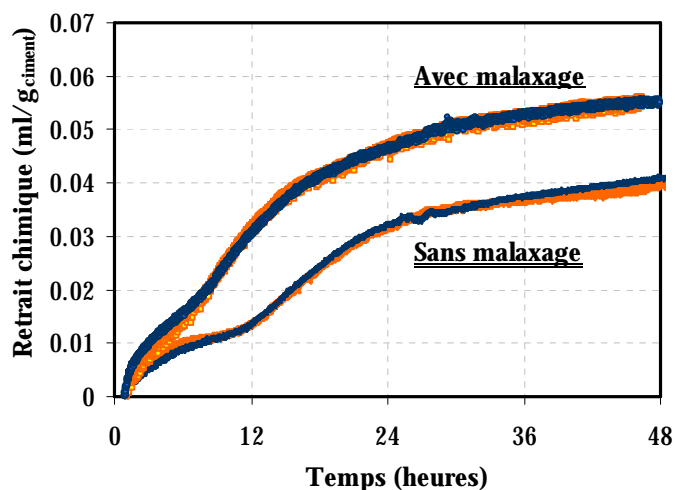


Figure 2-31 : Contraction Le Chatelier : répétabilité intra-gâchée d'un mélange e/c = 0.3, procédure de malaxage B (voir Annexe D).

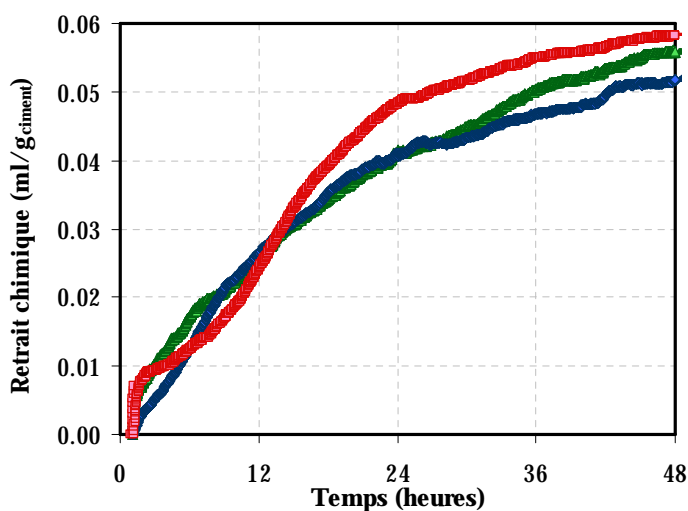


Figure 2-32 : Contraction Le Chatelier : répétabilité inter-gâchée d'un mélange e/c = 0.4SP, procédure de malaxage B (voir Annexe D).

Cependant, la répétabilité entre deux gâchées différentes montre une plus grande dispersion. Une comparaison des résultats obtenus pour un mélange de rapport eau - ciment de 0.4 est montrée sur la Figure 2-32. Un écart maximal d'environ 11 % est obtenu à 2 jours. De plus la cinétique au très jeune âge est différente entre les différents échantillons testés, bien que la procédure de malaxage ait été systématiquement la même. Étant donné que la dispersion intra - gâchée est presque nulle, ceci implique que les ajouts granulaires rajoutent une dispersion plus

grande aux résultats obtenus. Ceci peut consister en la défloculation des grains anhydre par les grains de sable, qui reste un processus aléatoire pendant le malaxage.

2.6.5.3. Influence du rapport eau – ciment

L'influence du rapport eau – ciment est légèrement plus importante dans le cas des mortiers, à cause de l'effet induit par le frottement entre les grains pendant le processus de malaxage. En pratique il est d'ailleurs impossible d'éliminer l'effet du malaxage pour isoler celui du rapport e/c, les deux étant couplés.

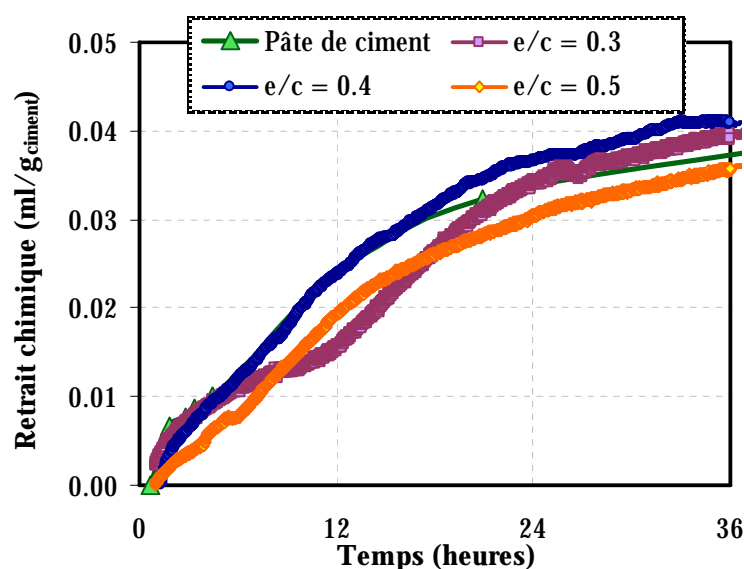


Figure 2-33 : Influence du rapport eau – ciment sur des mortiers malaxés à la main

Sur la Figure 2-33 une comparaison entre les mélanges malaxés à la main est montrée. Malgré le fait qu'une dispersion plus importante que dans le cas des pâtes de ciment puisse être observée, nous pouvons conclure qu'au très jeune âge le retrait chimique des mortiers reste indépendant du rapport eau – ciment. La dispersion des résultats dans le cas des mortiers malaxés à la main surgit aussi de la difficulté à obtenir un mélange homogène, surtout pour les faibles e/c.

2.6.6. Conclusions

La mesure de la contraction Le Chatelier, sur des pâtes montre une très bonne reproductibilité. Dans le cas des mortiers, où un malaxage à la main est nécessaire pour enlever les artefacts liés au malaxage, on constate que la reproductibilité est un peu moins bonne. Ceci est probablement lié aux problèmes relatifs à l'obtention d'une bonne homogénéité du matériau pendant le malaxage à la main. Les résultats obtenus sont en concordance avec les observations trouvées dans la littérature, notamment :

- Le rapport eau – ciment n'apporte pas un changement sur l'évolution du retrait chimique, surtout à très jeune âge.
- L'influence du rapport eau – ciment se fait toutefois ressentir en ce qui concerne la dispersion des points de mesure. Plus le e/c est faible, plus l'écart type entre les échantillons provenant de la même gâchée, ou appartenant à des gâchées différentes, est important.

- Le malaxage n'a aucune influence dans le cas des pâtes de ciment. Cependant, il apporte une différence sur la cinétique de l'évolution du retrait chimique dans le cas des mortiers.

2.7 MESURE DE L'ÉVOLUTION DE L'HUMIDITÉ RELATIVE

2.7.1. Introduction

La mesure de l'humidité relative a été faite pour compléter le suivi de l'évolution des phénomènes qui surviennent au jeune âge dans les formulations étudiées. La mesure reste particulièrement sensible à cause des problèmes liés aux capteurs dans la plage des fortes humidités relatives. La calibration des hygromètres doit être faite de manière régulière, comme discuté au paragraphe 1.5.3.

Le mode opératoire pour la fabrication des mélanges est le même que celui utilisé pour les essais de retrait chimique. Le mortier est introduit dans des erlenmeyers de 50 ml, et maintenu sous vibrations pendant 5 minutes. Le matériau est préalablement dégazé. Un capteur Vaisala est fixé sur le récipient à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Le tout est enduit de silicone, pour éviter l'échange hydrique avec l'extérieur. L'ensemble est ensuite immergé dans un bain thermostaté, maintenu à 23° C.

2.7.2. Résultats

Les valeurs de l'humidité relative, en fonction du rapport eau – ciment, sont illustrées sur la Figure 2-34. Ces valeurs sont en concordance avec les résultats trouvés dans la littérature pour des pâtes de ciment. Dans le Tableau 2-6, une synthèse des résultats de plusieurs chercheurs sont comparés avec les résultats obtenus dans la présente étude. Il est évident que le type du ciment utilisé change la cinétique et les valeurs obtenues. Ainsi, les valeurs présentées ne seront considérées que d'un point de vue qualitatif, et en termes d'ordre de grandeur.

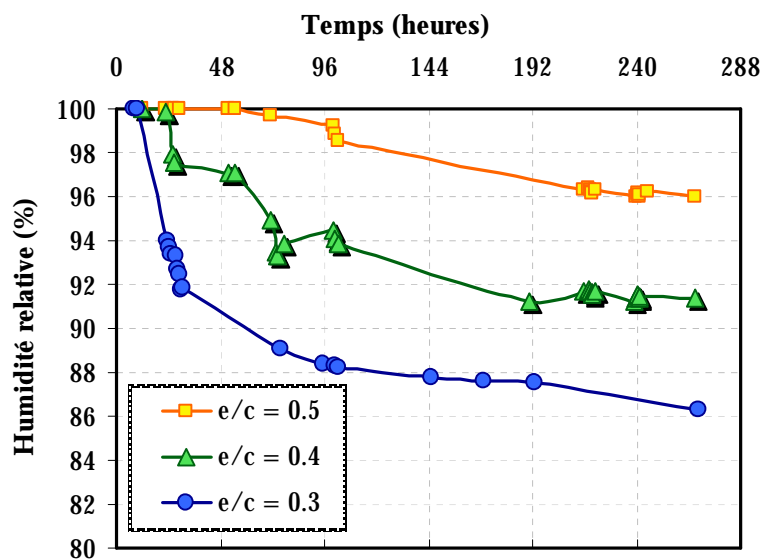


Figure 2-34 : Influence du rapport eau – ciment sur l'évolution de l'humidité relative interne (mortiers)

Tableau 2-6: Valeurs de l'humidité relative ($e/c = 0.3$)

Auteur	Matériau	24 heures	48 heures
Jensen & Hansen [JNS99]	pâte de ciment	94%	93%
Garcia Boivin [GAR99]	pâte de ciment	97%	90%
Sellevold [SEL97]	pâte de ciment	96%	94%
Bentz [BTZ01]	mortier	95%	81%
Présente étude	mortier	93.7%	91%

L'influence des ajouts granulaires sur les valeurs d'humidité relative reste tributaire de la taille des granulats, leur proportion dans la formulation, et la façon de les traiter avant le gâchage (granulats secs ou humides). Des études comparatives pâtes de ciment – mortiers sont assez rares dans la littérature. Cependant, des valeurs comparables de l'humidité relative avec des pâtes de ciment peuvent être retrouvées. Pour un mélange de mortiers de rapport eau – ciment égal à 0.35, Bentz *et al.* obtiennent 97% à 24 heures, et 94% à 48 heures, valeurs en concordance avec les résultats obtenus dans la présente étude.

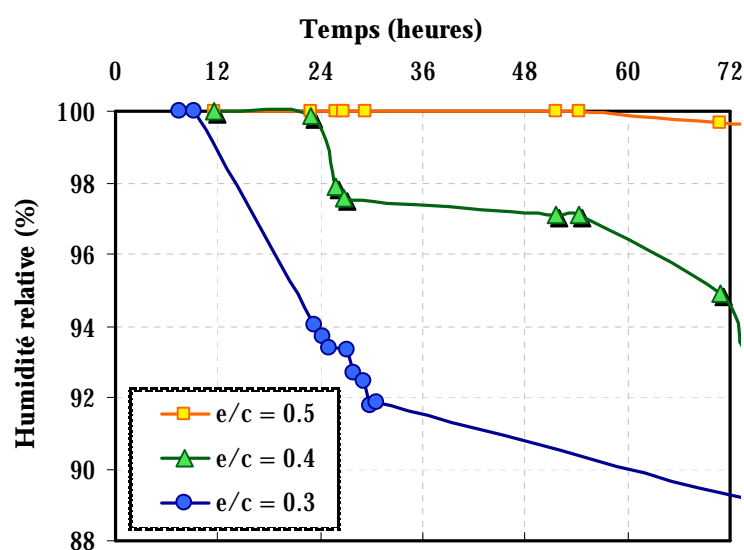


Figure 2-35 : Influence du e/c sur les valeurs d'humidité relative au très jeune âge - mortiers

Sur la Figure 2-35, l'évolution au très jeune âge est présentée. Les premiers enregistrements de la chute de l'humidité relative sont en concordance avec les observations de la littérature. Plus le rapport eau – ciment est faible, plus vite le matériau commence à vider ses pores.

2.8 MESURE DU RETRAIT ENDOGENE

2.8.1. Introduction

La mesure des déformations endogènes est particulièrement délicate, à cause des difficultés expérimentales rencontrées lors de la mise en œuvre de l'essai. Avant tout, comme cela a été montré au paragraphe 1.4.2.4, le retrait endogène se trouve à l'intersection de plusieurs phénomènes, physiques et chimiques, qui affectent le matériau dès ses premières heures d'existence : contraction Le Chatelier, autodesiccation due à l'hydratation du ciment, dépression capillaire et développement du squelette solide. Pour pouvoir quantifier, de manière rigoureuse, l'ampleur des déformations endogènes, plusieurs types de mesure ont été développés dans la littérature (voir paragraphe 1.5.2). Cependant, à cause des artefacts et difficultés qui interviennent, les différents types de mesure n'arrivent pas toujours vers des valeurs de déformation convergentes.

L'objectif de cette partie de l'étude est de développer une méthodologie robuste pour la mesure des déformations endogènes, et d'épurer les artefacts qui peuvent intervenir. Notre choix s'est porté vers des mesures volumiques, à cause de l'opportunité d'accéder aux valeurs des déformations dès le plus jeune âge, et de la simplicité de la mise en œuvre. À l'appui des résultats obtenus en utilisant la méthode volumique, plusieurs types de mesures linéiques ont été testés également. Même si celles-ci ne fournissent de l'information qu'après que le matériau ait gagné assez en rigidité pour pouvoir être démoulé ou entraîner des inserts (selon le type de mesure), elles peuvent être utilisées comme validation des essais volumiques, du moins pour le matériau durci. Une mesure linéique qui permet de démarrer l'enregistrement de la mesure avant le durcissement du matériau a aussi été utilisée pour comparer et valider les résultats obtenus.

2.8.2. Mesures linéiques – Mesure ASTM C490-07

L'essai ASTM C490 – 07 est réalisé sur une éprouvette de 25×25×285mm, dont on suit le retrait à partir de 24 heures. La description de l'essai est détaillée dans l'Annexe E.

2.8.2.1. Répétabilité de la mesure

Pour chaque essai, 3 échantillons de mortier ont été fabriqués, pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure. Le suivi du retrait est fait en parallèle avec le suivi de la perte en masse de chaque éprouvette, ce qui permet de vérifier l'étanchéité de l'enrobage.

Comme la présente étude porte sur le développement des propriétés des matériaux au jeune âge, les mesures sont généralement prises à partir de 24 heures après le gâchage. Cependant, pour établir le niveau de confiance de la mesure de retrait linéique ASTM, le suivi des échantillons de rapport $e/c = 0.3$ a été prolongé jusqu'à 45 jours. La reproductibilité intra-gâchée de l'essai est montrée à la Figure 2-36. Les mesures montrées correspondent à un mélange de rapport eau – ciment de 0.3. La mesure s'avère très répétable dans son ensemble, les résultats obtenus étant très peu dispersés. 3 gâchées différentes ont été fabriquées, et 3 échantillons par gâchée ont été testés pour chaque rapport e/c .

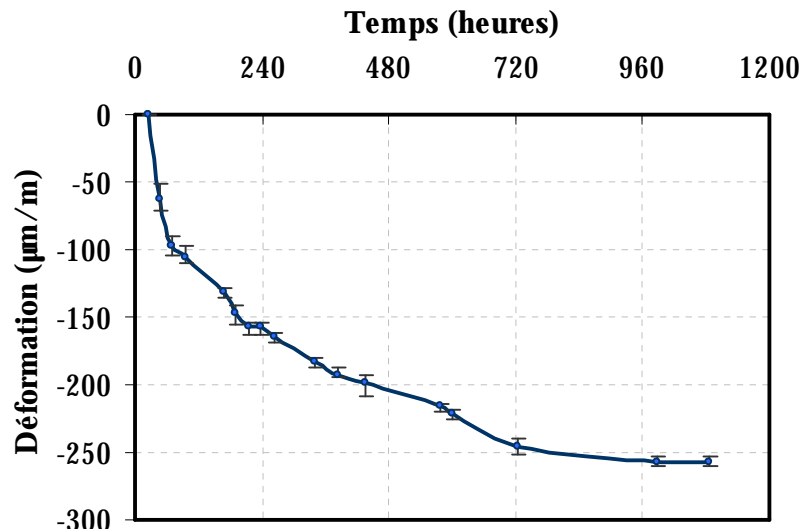


Figure 2-36 : Reproductibilité intra – gâchée (mortiers, e/c = 0.3)

La reproductibilité inter – gâchée est illustrée dans la Figure 2-37, pour un rapport eau – ciment de 0.5. Les résultats sont satisfaisants, une très faible dispersion entre les différentes gâchées est mise en évidence. Chaque courbe représente la moyenne des résultats obtenus pour 3 échantillons.

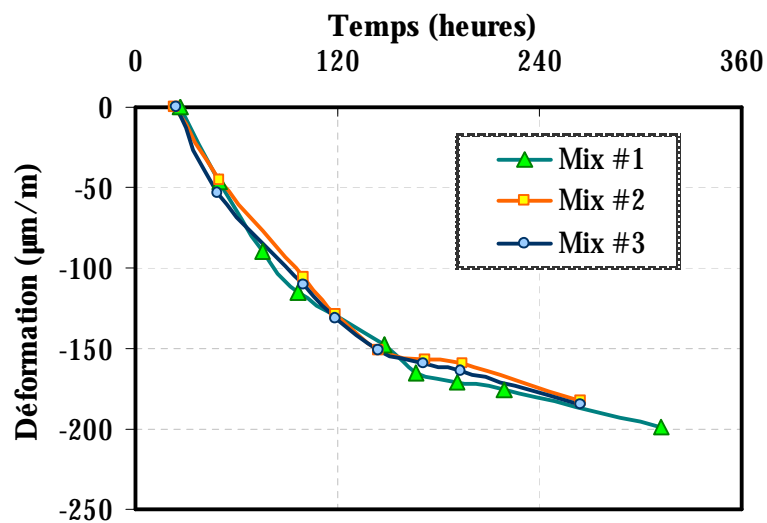


Figure 2-37 : Reproductibilité inter – gâchée (mortier, e/c = 0.5)

2.8.2.2. L'influence du rapport eau – ciment

Les résultats obtenus n'ont pas mis en valeur une différence importante apportée par le rapport e/c (Figure 2-38). Le mélange à e/c = 0.3 affiche des déformations endogènes plus importantes en début d'hydratation, mais la différence avec les autres mélanges est loin d'avoir l'envergure à laquelle on s'attendait. Cependant, vers 72 heures après le gâchage, on note une différence de 20% entre les déformations du mélange à e/c = 0.3 par rapport aux mélanges à e/c = 0.4 et 0.5. Quoi qu'il en soit, les différences entre les valeurs obtenues pour les mélanges testés restent de

l'ordre de l'indétermination de la mesure. En ce qui concerne le mélange à $e/c = 0.5$, étant un mélange à fort ressuage, après la mise en place dans les moules métalliques, une perte d'eau a été observée au niveau des joints des moules. Ceci implique une modification du rapport e/c , et les résultats risquent donc d'être faussés. Des mesures pour empêcher les pertes d'eau (comme l'imperméabilisation des joints avec de la silicone) ont été testées, mais ceci entraîne des problèmes d'hétérogénéité de l'échantillon, les résultats étant très dispersés dans ce cas.

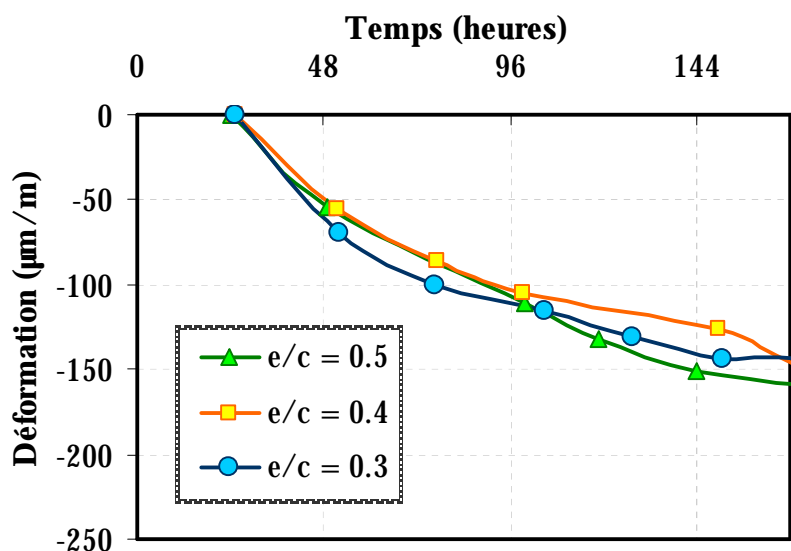


Figure 2-38 : Influence du rapport eau – ciment (mortier)

2.8.2.3. Conclusions

La mesure de retrait linéique ASTM s'avère une mesure robuste, avec un retour des résultats répétables pour l'ensemble des mélanges testés. Le désavantage de la mesure reste le fait que le point de démarrage de l'essai est à 24 heures, et toute information sur les déformations à très jeune âge est ignorée. Également, un autre point faible est le fait que cela reste une mesure ponctuelle et que l'intervention de l'opérateur peut induire un biais. Cependant, l'essai, grâce à sa bonne reproductibilité pour les mélanges non ressuyants (donc à des rapports eau – ciment faibles), peut être utilisé afin de comparer les résultats avec ceux obtenus avec l'essai volumique.

2.8.3. Mesure linéique horizontale

Une mesure du retrait linéique horizontale a été mise au point à l'université Laval [[TOM01], [CHA03]]. Le dispositif, illustré dans la Figure 2-39, consiste en un bâti en aluminium qui permet la mise en œuvre d'échantillons ayant une longueur de 1100 mm et une section de 50×50 mm. L'aluminium a été choisi grâce à sa bonne conductivité thermique, ce qui facilite le contrôle de la température pendant l'essai.

Comme montré au paragraphe 1.5.2, un des artefacts des mesures linéiques horizontales de ce type est lié aux frictions entre le moule et le matériau testé, lesquelles peuvent conduire à une sous-estimation des déformations endogènes. Pour contrecarrer cet effet, les parois du bâti ont été tapissées avec une couche plastique type UHMV dont le coefficient de friction est faible. Un autre avantage conféré par l'utilisation de ce type de matériau vient de sa bonne conductivité thermique. Une description détaillée du bâti est disponible dans l'Annexe F.

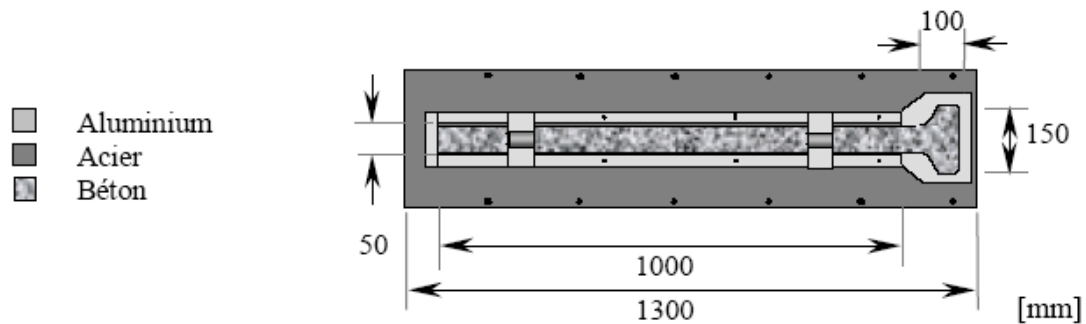


Figure 2-39 : Dispositif de mesure du retrait endogène linéique horizontal [CHA03]

2.8.3.1. Répétabilité de la mesure

Deux gâchées différentes de rapport eau - ciment de 0.3 ont été fabriquées et testées. Les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure 2-40. Une phase initiale de gonflement est identifiée au début de l'essai, jusqu'à environ 6 heures après le gâchage. Ensuite, le matériau commence à se contracter. Les déformations enregistrées sont différentes au jeune âge, avec un écart maximal d'environ 50% vers 34 heures. Cependant, vers 7 jours, les deux courbes convergent vers les mêmes valeurs de la déformation.

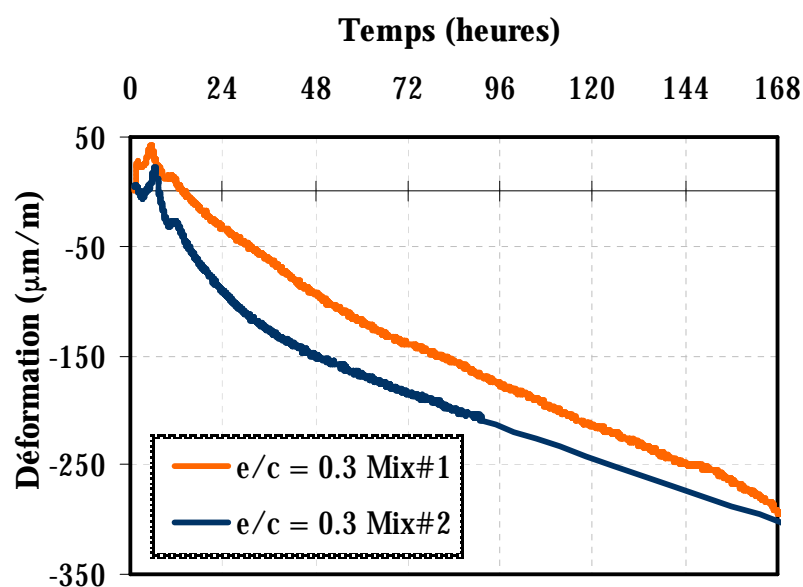


Figure 2-40 : Répétabilité de la mesure (mortier, $e/c = 0.3$)

La période de gonflement de début est légèrement décalée entre les deux éprouvettes d'environ 45 minutes et la valeur du gonflement enregistrée du premier mélange est deux fois plus importante par rapport au deuxième mélange. En ramenant les deux courbes à zéro au moment du début de la contraction, nous pouvons voir que l'écart entre les deux courbes est réduit (à son maximum) à 30% (voir Figure 2-41). L'écart reste toutefois assez important dans les premiers jours.

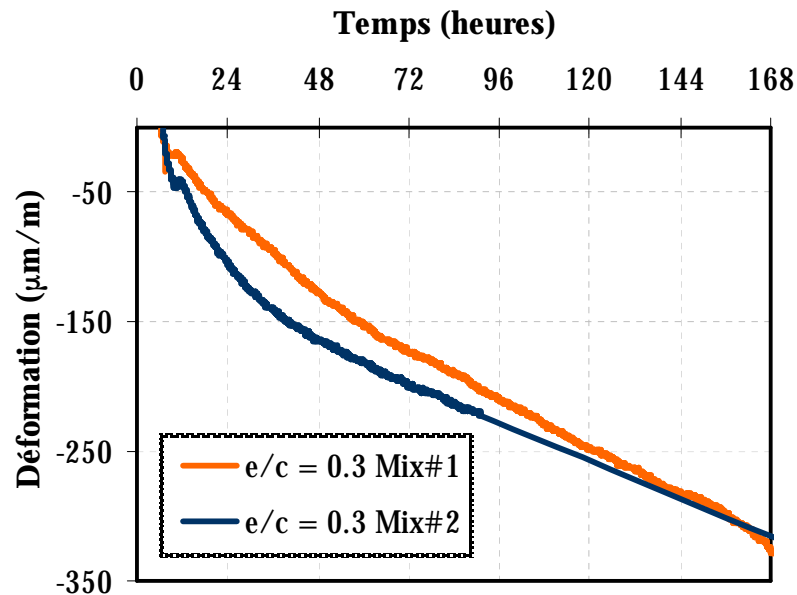


Figure 2-41 : Réinitialisation de la mesure après la fin de la période de gonflement (mortier, $e/c = 0.3$)

Cet écart peut être dû à des frottements entre l'éprouvette et le moule. Malgré les mesures prises (moule poudré avec du talc et insertion d'un film entre l'échantillon et le moule), il est possible que des défauts induits lors de la mise en place génèrent des sources de frottement.

2.8.3.2. Influence du ressuage et du rapport eau - ciment

L'enregistrement des données dans le cas de la mesure linéique horizontale commence dès la mise en place de l'échantillon. Cependant, avant la prise, le matériau n'arrive pas à entraîner les inserts métalliques. Les valeurs mesurées seront ainsi réinitialisées à partir du moment de prise finale Vicat. Les résultats obtenus en fonction du rapport eau - ciment sont illustrées dans la Figure 2-42. Pour des rapports e/c plus importants que 0.3, la période de gonflement continue au delà de la période initiale du gonflement ettringitique. Cette période se prolonge jusqu'à 16 heures pour le mélange à $e/c = 0.4$ et jusqu'à 22 heures pour le mélange à $e/c = 0.5$.

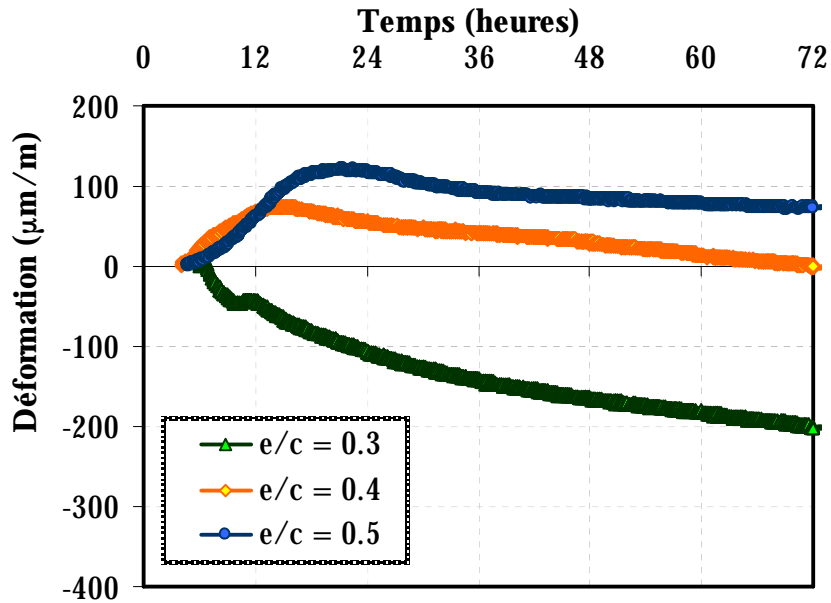


Figure 2-42 : Influence du ressuage (mortier)

Avec des valeurs si importantes du gonflement, il est difficile d'estimer avec précision les valeurs des déformations endogènes. Ce problème, rencontré par plusieurs chercheurs (se référer au paragraphe 1.5.2.3) est lié aux mélanges avec une tendance au ressuage. En effet, comme la Figure 2-42 le montre, plus le mélange a un rapport eau – ciment élevé, plus le gonflement est important. L'eau de ressuage, présente en surface après le scellement de l'échantillon, est ensuite réabsorbées par le matériau, ce qui entraîne une expansion.

Cet artefact est difficile à corriger, car, à cause de la configuration du dispositif, la mise en rotation des échantillons n'est pas possible. Un autre moyen d'éviter l'expansion est d'enlever l'eau de ressuage. Cependant, ceci n'est pas envisageable dans le cas de la présente campagne expérimentale, car en enlevant l'eau de ressuage le rapport eau – ciment du mélange sera modifié. Les résultats seront alors difficilement comparables avec d'autres méthodes utilisées.

Du point de vue de l'influence du rapport eau – ciment, les résultats obtenus montrent une diminution des déformations endogènes avec l'augmentation du rapport eau – ciment.

2.8.4. Mesure linéique verticale

2.8.4.1. Introduction

Les mesures linéiques verticales ont été effectuées au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Le dispositif de mesure a été conçu par Claude Boulay ([BOU07]). Il est constitué d'un bâti vertical, constitué d'une base fixe qui accueille un moule souple surmonté d'une tête mobile ([BOU07]). Les déplacements de l'échantillon sont suivis par un LVDT, qui repose sur la tête mobile du dispositif (Figure 2-43). L'utilisation d'un moule souple permet d'éviter les problèmes liés aux frottements, posés par les dispositifs de mesure horizontaux. L'étanchéité du

dispositif permet son immersion dans un bain thermostatique, pour assurer une température constante tout au long de l'essai. Un descriptif détaillé du bâti peut être trouvé dans [BOU07].

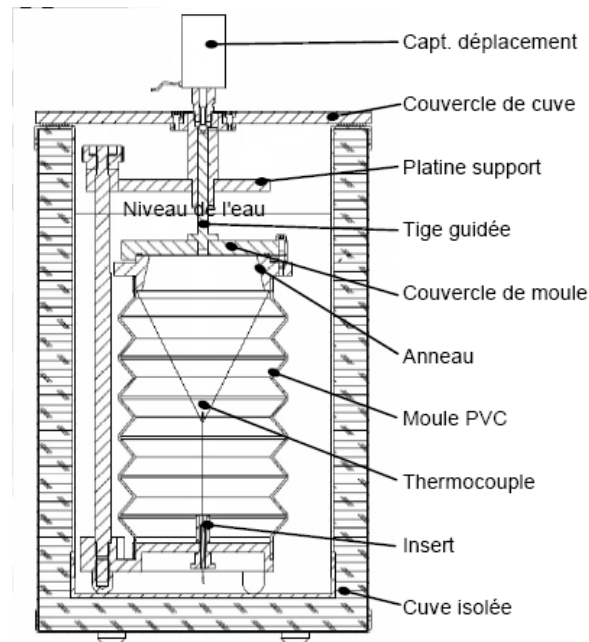


Figure 2-43 : Ensemble du dispositif de mesure vertical [BOU07]

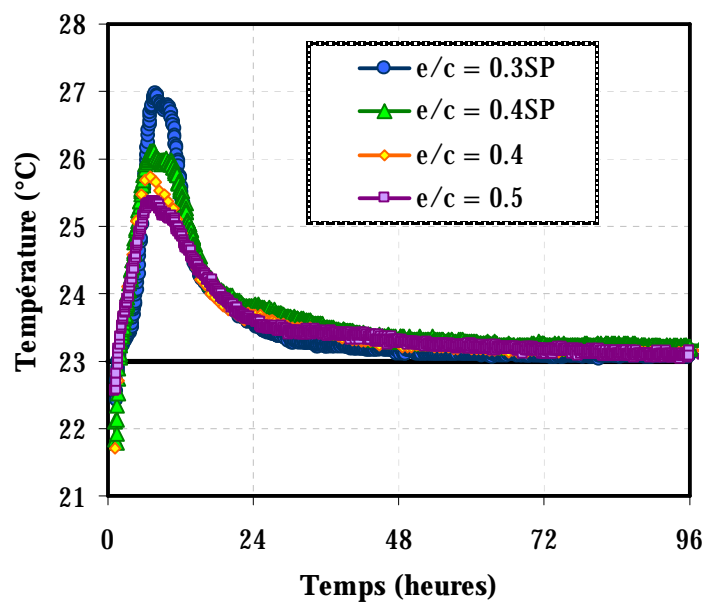


Figure 2-44 : Suivi des températures au sein de l'échantillon

L'immersion complète du dispositif dans un bain thermostaté ne garantit cependant pas une température constante et uniforme de l'échantillon en début d'hydratation. Le dispositif est conçu pour accueillir des mélanges de béton. Ainsi, les dimensions de l'échantillon – 225 mm en hauteur et 130 mm en diamètre – peuvent, dans le cas des formulations à fort dosage en ciment, provoquer d'importantes montées en température. Un suivi continu de la température au cœur de l'éprouvette est fait par un thermocouple qui est installé avant la mise en place de l'échantillon (voir Figure 2-44). Dans le cas des mélanges testés pour la présente étude, des

mortiers à 50% de pâte en volume, l'augmentation est d'autant plus importante que le rapport e/c est faible, et on constate un pic de température au jeune âge s'éloignant de la consigne (23° C).

2.8.4.2. Répétabilité de la mesure

Une modification du dispositif a été apportée par [BOU07], pour suivre la transition liquide – solide du matériau. Un deuxième dispositif est pourvu de ressorts le long des tiges de guidage. Ces ressorts sont assez rigides pour soutenir le poids de la tête mobile mais, une fois que le matériau devient assez rigide, ils n'empêchent pas les déformations. Ainsi, même si un seul essai par mélange a été effectué, la répétabilité intra – gâchée peut être vérifiée avec les deux bâtis, à partir du moment de la prise. Une bonne corrélation entre les valeurs enregistrées avec les deux dispositifs, pour un mélange de e/c = 0.3, peut être observée à la Figure 2-45.

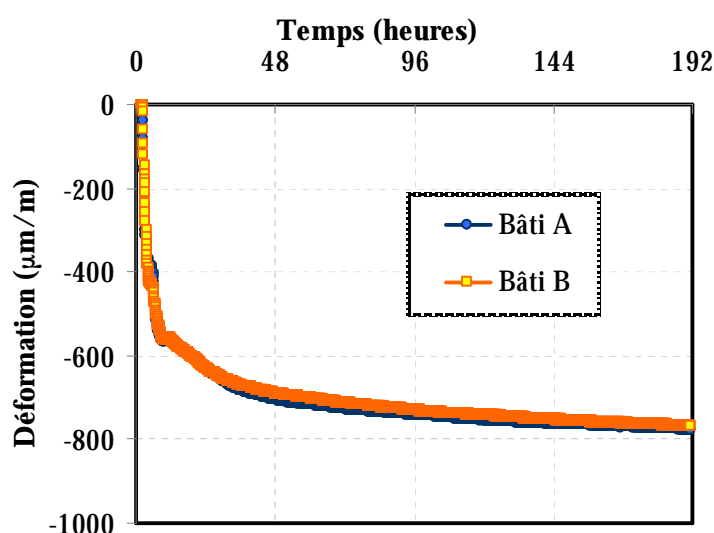


Figure 2-45 : Répétabilité de la mesure linéique verticale (mortier, e/c = 0.3)

2.8.4.3. Influence du tassement

Comme discuté au paragraphe 1.5.2.3, parmi les artefacts des mesures verticales on trouve le tassement et la sédimentation. On peut voir, sur la Figure 2-46, l'influence du tassement sur les valeurs enregistrées. Si les courbes sont comparées à partir du moment de début d'enregistrement des données (1h30 après le contact eau – ciment), le retrait le moins important sera celui du mélange à faible e/c, ce qui contredit les observations expérimentales faites avec d'autres dispositifs. Les courbes présentées englobent en fait 2 phénomènes différents : le tassement de l'échantillon sous son propre poids avant le moment de prise et les déformations de nature physique qui surviennent. Ainsi, les mélanges ayant une consistance moins dense (les forts rapports eau – ciment) présenteront une déformation plus importante. Quantifier l'apport du tassement aux déformations globales reste une tâche difficile, car avant le moment de la prise, les déformations qui surviennent seront des déformations d'ordre chimique (la contraction Le Chatelier), et avec la rigidification progressive du système, les déformations d'ordre physique (retrait endogène) vont commencer à se développer. Les courbes devraient

être ainsi réinitialisées à partir du moment de la prise, pour éviter la surestimation des déformations mesurées à cause de l'influence du tassement.

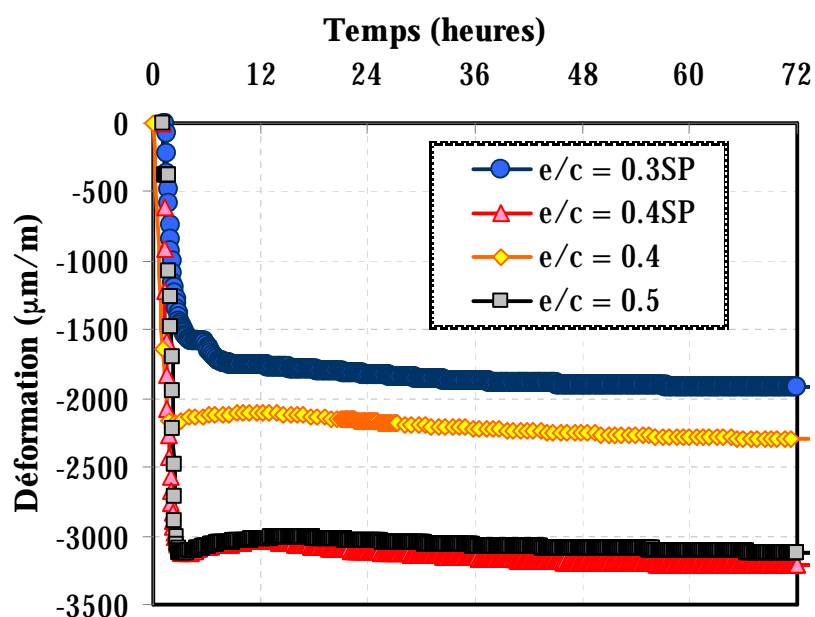


Figure 2-46 : Influence du tassement – à partir du début d'enregistrement (mortier)

2.8.4.4. Influence du ressuage et du rapport eau – ciment

Les courbes réinitialisées à partir du moment de la prise Vicat finale sont illustrées dans la Figure 2-47. Comme dans le cas des mesures linéiques horizontales, seul le rapport eau – ciment de 0.3 ne semble pas être influencé par le ressuage. Une période de gonflement peut être observée pour les autres mélanges. Plus le rapport e/c est fort, plus le gonflement est important. L'artefact relié au ressuage se fait donc ressentir aussi dans le cas des mesures linéiques verticales, mais dans une moindre mesure. Dans le cas des mesures verticales, la période de gonflement prend fin à environ 12 heures pour les mélanges à $e/c = 0.4$, et à 16 heures pour le $e/c = 0.5$ (versus 16 heures et 23 heures respectivement pour les mesures horizontales – paragraphe 2.8.3.2), et il est moins important que dans le cas des mesures horizontales. Également, pour les forts rapports eau – ciment, un retrait plus important peut être observé à partir de la fin de période de gonflement que ceux observés par les mesures horizontales. Ceci peut être dû d'un côté au fait que, dans le cas des mesures horizontales, le frottement avec les parois du moule empêche les déformations libres du matériau, et des valeurs plus faibles seront enregistrées, mais d'un autre côté ça peut être dû aux artefacts liés à la sédimentation dans les cas des mesures verticales.

Du point de vue de l'influence du rapport eau – ciment, les mesures linéiques verticales rejoignent les résultats obtenus avec la mesure linéique horizontale. La déformation endogène est d'autant plus importante que le rapport eau – ciment est faible (Figure 2-47).

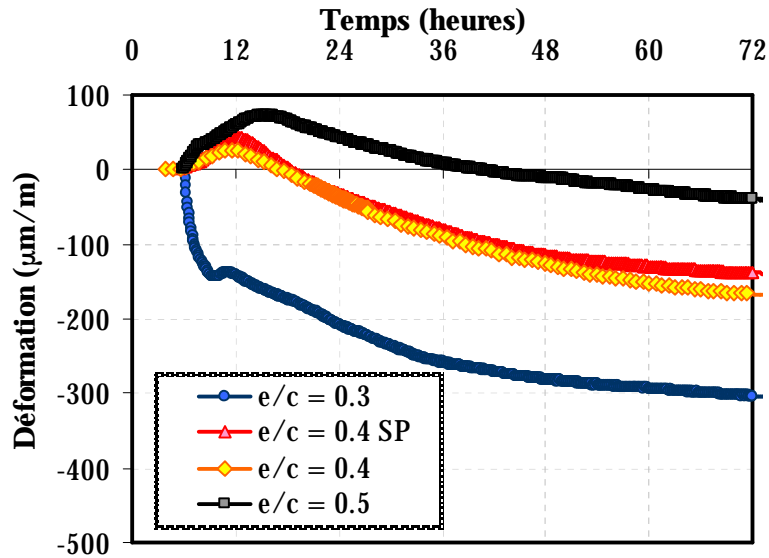


Figure 2-47 : Influence du ressuage à partir de la prise Vicat finale (mortier)

2.8.4.5. Mesure du moment de transition liquide – solide

Le dispositif prévu avec des ressorts au long des tiges de guidage permet de capturer le moment où le matériau gagne assez de rigidité pour pouvoir comprimer les ressorts (bâti B sur la Figure 2-48). Une comparaison avec un dispositif sans ressorts, qui permet l'enregistrement des déformations libres, dès le coulage (bâti A sur la Figure 2-48) montre la différence entre les deux types de dispositifs.

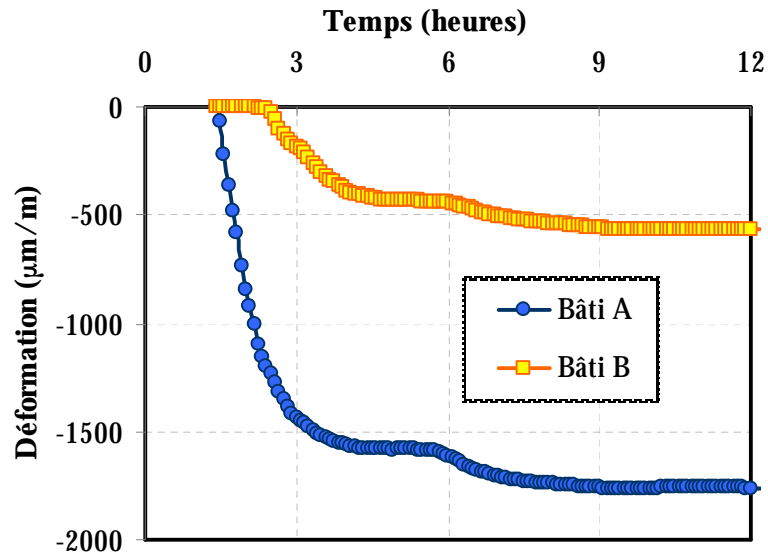


Figure 2-48 : Comparaison entre les déformations enregistrés: Bâti A sans ressorts, Bâti B avec ressorts (mortier; $e/c = 0.3$)

Dans le cas du bâti B, les déformations commencent à être enregistrées par le capteur de déplacement à partir du moment auquel la rigidité du matériau dépasse celle des ressorts. Ce moment arrive, pour le rapport eau – ciment de 0.3 montré sur la Figure 2-48, 2h24 après le gâchage. Ceci est bien avant le moment de prise Vicat initiale (cf. paragraphe 2.4). Il ne s'agit

donc pas d'une prédiction du moment de transition liquide – solide, tant que les caractéristiques du matériau ne sont pas connues (comme l'évolution de la rigidité autour du moment de la prise). Les ressorts doivent être conçus de manière à s'adapter au matériau testé. Des ressorts trop flexibles mènent à l'entraînement du dispositif avant la prise, tandis que des ressorts trop raides retarderont le début des mesures même après la prise. Au contraire, des ressorts plus flexibles permettent d'éviter les problèmes liés aux tassements importants qui arrivent après le coulage. Une comparaison avec des mesures volumiques (voir paragraphe 2.8.5), réinitialisés au moment des premières enregistrements de déformations avec le début de la compression des ressorts, est montrée sur la Figure 2-49, ce qui illustre l'avantage de l'utilisation d'un tel dispositif.

Cependant, seulement un mélange qui ne présente pas de gonflement peut profiter d'un tel dispositif, comme montré sur la Figure 2-49 pour un rapport eau – ciment de 0.3. Une comparaison avec des résultats obtenus par les mesures volumiques (voir paragraphe 2.8.5), qui ont été réinitialisées au moment des premiers enregistrements du bâti B, montre une très bonne corrélation entre les deux mesures au très jeune âge.

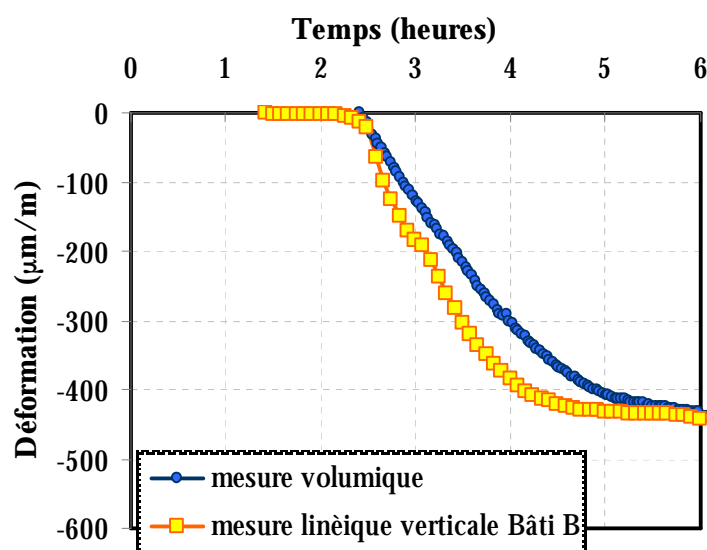


Figure 2-49 : Comparaison avec les mesures volumiques (mortier; $e/c = 0.3$)

Dans le cas des mélanges à e/c plus fort, la phase de gonflement se prolonge au-delà du moment de prise, et l'information ne peut pas être capturée par ce type de mesure (voir Figure 2-50). Cependant, l'installation des ressorts des deux cotés de la tête mobile empêcherait la lecture des déformations de gonflement, et rendrait plus facile l'interprétation des déformations causées par le retrait.

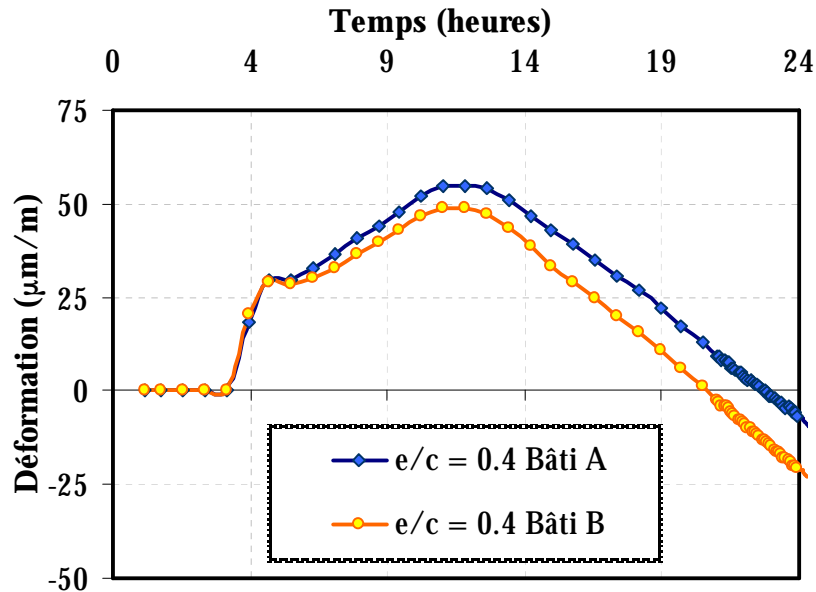


Figure 2-50 : Comparaison entre les déformations enregistrés: Bâti A sans ressorts, Bâti B avec ressorts (mortier; $e/c = 0.4$)

2.8.5. Mesures volumiques

Les mesures volumiques du retrait endogène des matériaux cimentaires ont l'avantage, par rapport aux autres types de mesure, de la facilité qu'elles offrent pour la mise en œuvre d'un essai qui permet de commencer l'enregistrement dès la fabrication des échantillons. La simplicité de la mesure (une pesée hydrostatique), la possibilité d'un contrôle continu et précis de la température (les échantillons sont facilement installés dans un bain thermostaté), et le fait que les problèmes liés à la sédimentation et aux frottements contre le moule sont écartés, offrent des avantages non négligeables. Cependant, très souvent, les résultats obtenus par les chercheurs (voir paragraphe 1.5.2.5) semblent surestimer les déformations mesurées par rapport aux résultats obtenus dans les essais linéiques.

Une étude qui essaie d'identifier les paramètres qui peuvent interférer avec la mesure a été menée. Comme dans le cas du retrait Le Chatelier, des essais sur des pâtes de ciment et sur des mortiers ont été effectués et les résultats ont été comparés. L'objectif de la présente étude est de concevoir un dispositif expérimental qui permette de mesurer les déformations endogènes dès le plus jeune âge du matériau, et qui soit suffisamment robuste pour donner des résultats répétables et comparables aux autres méthodes de mesure.

2.8.5.1. Choix des paramètres de la mesure

Au fil des dernières années, plusieurs facteurs nuisibles à la mesure ont été identifiés par les chercheurs (voir paragraphe 1.5.2.5). Parmi eux, nous rappelons les plus importants :

- La perméabilité de la membrane, qui a comme conséquence un apport d'eau pendant la mesure, ce qui se traduit par une surestimation de la valeur des déformations endogènes à partir de 24 heures après le gâchage, modifiant la pente de la courbe obtenue.

- Le ressuage présent pour les plus forts rapports eau – ciment qui entraîne une importante surestimation des déformations mesurées à partir du moment de la prise et jusqu'à 24 heures.

Dans l'étude préliminaire qui a été faite, ces facteurs ont été isolés, et les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

2.8.5.2. Description de l'essai

La mesure des déformations endogènes, qui a été mise au point dans le cadre des présents travaux, a comme point de départ le dispositif développé par Charron ([CHA03]) à l'université Laval. Le dispositif existant consiste en 2 bassins d'un volume de 150 litres chacun. Un moteur est centré par rapport aux deux bassins (voir Figure 2-51). Un arbre d'entraînement, avec son système de courroies de transmission, est relié à deux dispositifs fixés chacun dans un des deux bassins (voir Figure 2-52). Les deux dispositifs, qui permettent la mise en rotation, peuvent contenir jusqu'à 8 échantillons chacun.

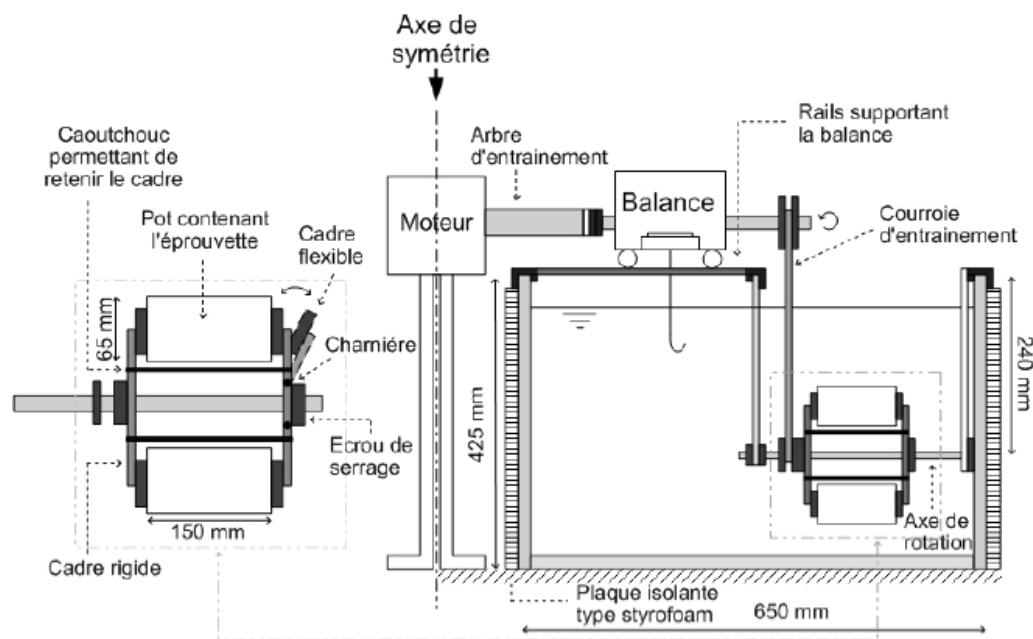


Figure 2-51 : Dispositif de retrait endogène volumique [CHA03]

Les échantillons sont introduits dans des pots cylindriques en PVC. Les pots sont percés afin d'y permettre la pénétration du liquide d'immersion. Ils sont ensuite fixés sur les cadres des dispositifs rotatifs. La mise en rotation des échantillons est primordiale pour éviter les effets de ressuage, mais elle joue aussi un rôle important dans l'uniformisation de la température du liquide dans le bassin. Les deux bassins sont contrôlés en température par un bain thermostaté.

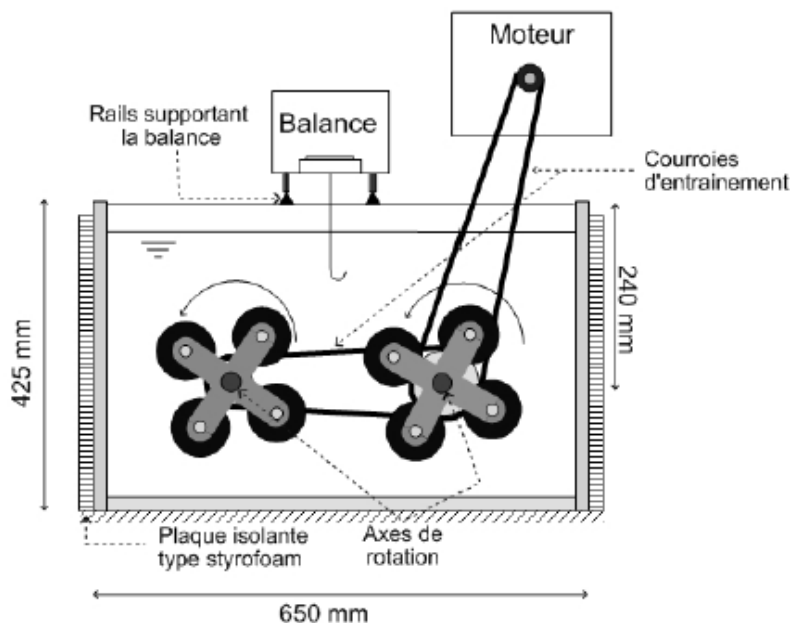


Figure 2-52 : Détail du système rotatif [CHA03]

La fabrication de la pâte de ciment et du mortier est fidèle à la procédure de fabrication utilisée pour le retrait chimique. Une fois le mélange prêt, le matériau frais est introduit dans une membrane élastique, qui, dû à sa souplesse, est capable de suivre les déformations du matériau. L'ensemble, membrane et matériau, sont disposés sur une table vibrante, pour enlever les bulles d'air qui peuvent être occluses pendant l'opération de remplissage de la membrane. Après 5 minutes sous vibration, la membrane est soigneusement fermée en s'assurant qu'aucune bulle ne soit présente à l'intérieur, puis elle est nettoyée et pesée. Pour éviter l'effet d'échelle sur la mesure de retrait endogène (voir paragraphe 1.5.2.6), la masse du système "membrane et matériau" est égale à $250 \pm 20\text{g}$ pour toutes les éprouvettes confectionnées. Les échantillons sont ensuite placés dans les pots en PVC, mais ils sont préalablement entourés par des éponges, pour éviter que la membrane ne s'abîme. Les pots sont ensuite fixés dans le système rotatif. Des mesures hydrostatiques ponctuelles sont ensuite prises à intervalles d'une heure entre chaque mesure. Comme le dispositif peut accueillir 16 échantillons en même temps, une seule balance est utilisée et les échantillons sont pesés un par un.

L'avantage d'un tel dispositif tient justement dans au grand nombre d'échantillons qui peuvent être testés au même temps, ce qui peut nous donner une idée sur la reproductibilité de l'essai. Cependant, les désavantages qui en surgissent sont nombreux. Tout d'abord, il s'agit du conditionnement de la température du liquide surnageant. En effet, le bain thermostaté utilisé ne permet pas de maintenir une température parfaitement stable pour un volume de liquide de 300 litres. La Figure 2-53 montre les résultats obtenus pour un suivi de la température pendant 3 jours, avec une consigne de température de 20°C . Nous pouvons observer une différence de température entre les deux bassins en fonction de leur position, le bassin se trouvant à côté du bain thermostaté étant mieux contrôlé. Or, comme nous l'avons montré au paragraphe 1.5.2.6, les résultats sont, dans une très grande mesure, influencés par la température.

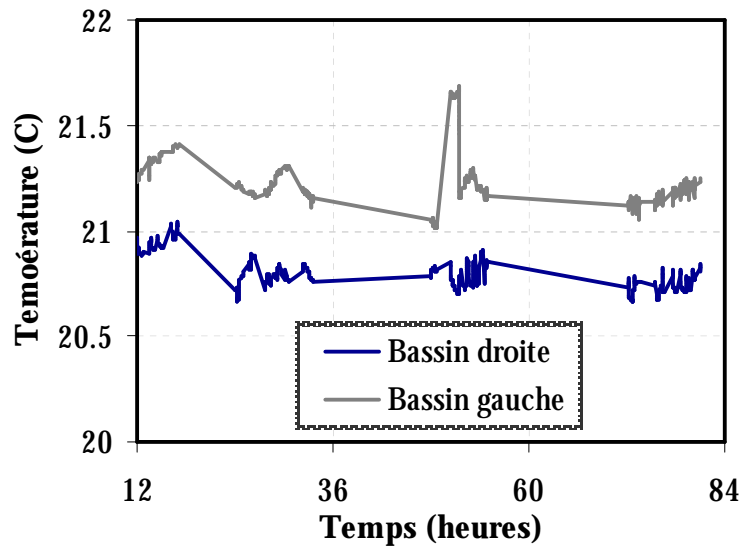


Figure 2-53 : Suivi des températures des bassins

Par ailleurs, le nombre important d'échantillons et la mise en rotation pour éviter le ressuage exigent des mesures ponctuelles. Or, dans ce cas, on risque d'ignorer une partie importante de l'information (cinétique très rapide au jeune âge). D'autant plus que, pendant la nuit, les mesures ne sont pas prises. Un autre désavantage vient du fait que le dispositif est conçu pour travailler avec de l'eau en tant que liquide d'immersion. Des nombreuses études ont montré que la membrane élastique en latex est perméable à l'eau, ayant comme conséquence une surestimation des déformations.

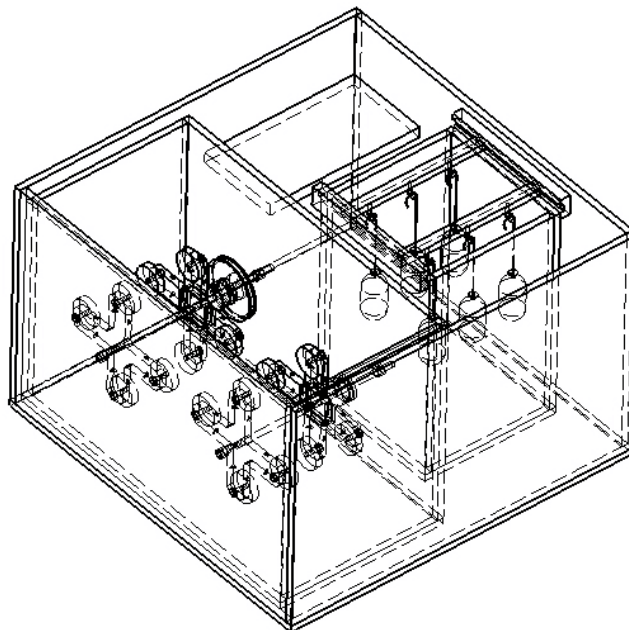


Figure 2-54 : Modification du dispositif du retrait endogène

Avec le dispositif utilisé, il a été toutefois possible d'étudier tous les facteurs mentionnés et d'épurer la mesure. L'étude a été menée sur des pâtes de ciment, et plusieurs conditions d'essai

ont été simulées. Le dispositif a été modifié comme montré dans la Figure 2-54, où le bassin de gauche est montré. Le bassin de droite est parfaitement symétrique, et il n'est pas illustré. Le système rotatif est isolé dans un récipient étanche, et un autre récipient plus petit est fixé à côté. Les deux récipients sont remplis avec de l'huile de paraffine dans le cas du bassin de gauche, tandis que dans le bassin de droite ils vont être remplis avec de l'eau. Le conditionnement en température sera effectué par le biais d'un bain thermostaté. Les essais se déroulent en parallèle, des échantillons sont fabriqués et installés dans les deux bassins. Une étude qui permet d'identifier l'importance de la rotation et du liquide d'immersion, en fonction du rapport eau – ciment, est présentée dans les sous-sections qui suivent. Tous les essais ont été faits sur des pâtes de ciment.

Les déformations présentées dans les figures qui suivent sont des déformations volumiques (contraction) et seront exprimées en ml/g_{cim} , pour faciliter la comparaison avec les résultats de la littérature, souvent exprimées de telle manière. Pour la comparaison avec les résultats linéiques obtenus selon les différentes méthodes présentées aux paragraphes précédents, nous allons faire l'hypothèse des déformations isotropes, en transformant les valeurs de retrait obtenues sur le volume en retrait linéique, selon la relation:

$$\frac{\Delta V}{3V} = \frac{\Delta L}{L} \quad (2-4)$$

2.8.5.3. Influence du liquide d'immersion

L'influence du liquide d'immersion sur les valeurs du retrait endogène mesuré a été discutée dans le paragraphe 1.5.2.5. La présente étude faite sur des rapports eau – ciment de 0.3 essaie de déterminer dans quelle mesure le liquide d'immersion représente un artefact. La membrane utilisée pour les essais montrés est une membrane en polyuréthane.

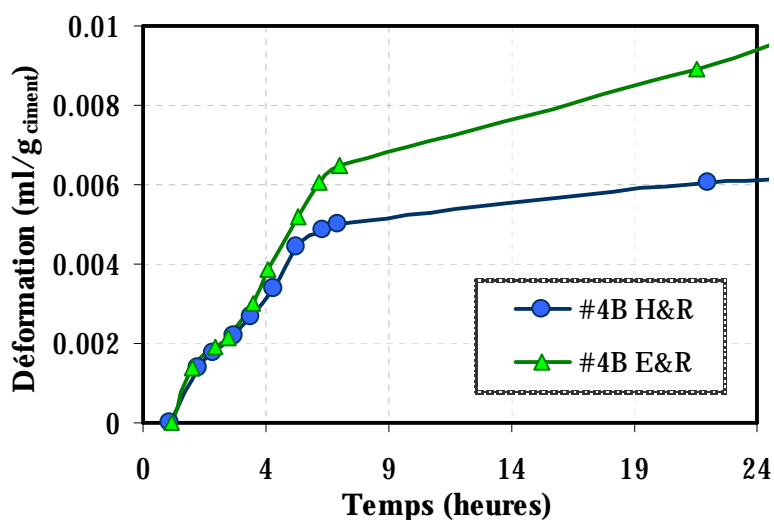


Figure 2-55 : Influence du liquide d'immersion sur les mesures de retrait au très jeune âge (pâte de ciment; e/c = 0.3)

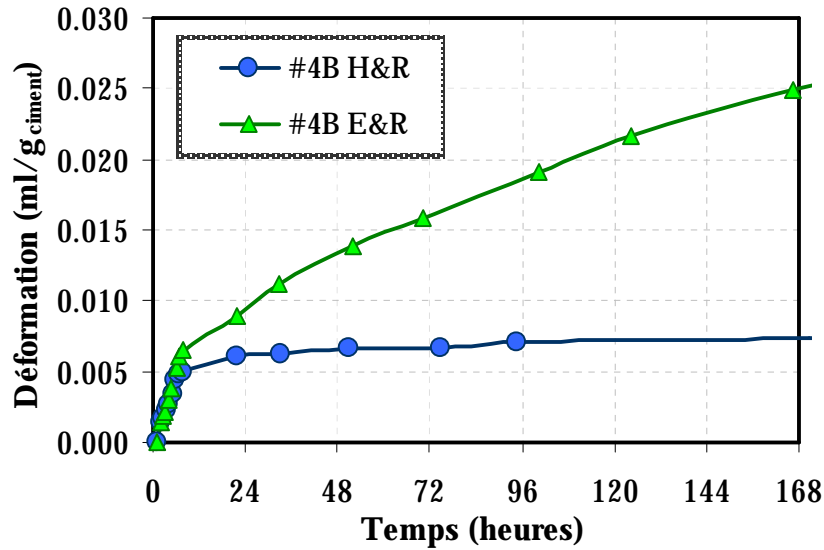


Figure 2-56 : Influence du liquide d'immersion sur les mesures de retrait sur 7 jours (pâte de ciment; $e/c = 0.3$)

Dans la Figure 2-55 nous pouvons observer que, jusqu'à 24h, un échantillon qui a été gardé dans l'eau et mis en rotation (*E&R*) présente une déformation d'environ 30% plus importante qu'un échantillon maintenu dans l'huile et mis en rotation (*H&R*). Cependant, si l'enregistrement continue jusqu'à 8 jours (Figure 2-56), des déformations environ 3 fois plus importantes sont enregistrées. Jusqu'au moment de la prise, les deux courbes (eau et huile) se superposent. À partir du moment de la prise, le squelette solide s'oppose aux déformations, et la courbe change de pente. Dans le cas de l'échantillon gardé dans l'huile de paraffine, l'huile est trop dense pour pouvoir pénétrer à travers la membrane, mais pour l'échantillon maintenu dans de l'eau, à cause de la perméabilité de la membrane, il y a toujours un apport d'eau. Ainsi, l'essai dans l'eau reste à la frontière entre un essai de retrait chimique et un essai de retrait endogène : en effet, les déformations seront plus faibles que pour un essai de retrait chimique, car l'eau doit traverser la membrane et l'échantillon est beaucoup trop volumineux pour pouvoir laisser l'eau pénétrer au cœur et assurer une hydratation complète (un effet d'échelle donc), mais plus grandes que pour un essai de retrait endogène, car une partie de la pâte à la surface continue de s'hydrater. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus pour les échantillons gardés dans l'eau semblent très élevés. Des essais complémentaires sur l'influence du type de membrane élastique ont été considérés nécessaires pour la compréhension du phénomène.

Des essais sur des pâtes de rapport eau – ciment de 0.3, dans l'eau, et avec 2 types de membrane différente, latex et polyuréthane, sont illustrés dans la Figure 2-57. En effet, les essais montrés auparavant utilisent une membrane en polyuréthane, dû à la sensibilité des membranes en latex qui déchirent lorsqu'elles sont immergées dans l'huile. Nous pouvons constater que les membranes en polyuréthane sont beaucoup plus perméables à l'eau que les membranes en latex. En effet, les mesures prises sur 10 jours montrent que dans le cas des échantillons pour lesquels nous avons utilisé une membrane en polyuréthane, les déformations endogènes mesurées donnent des valeurs doubles par rapport aux résultats donnés par les membranes latex.

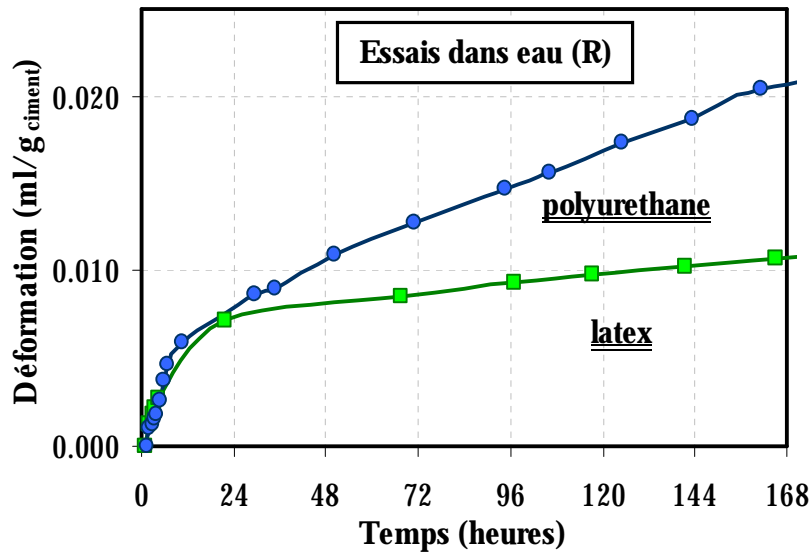


Figure 2-57 : Influence de la membrane élastique sur les mesures de retrait – essais dans l'eau (pâte de ciment; $e/c = 0.3$, rotation)

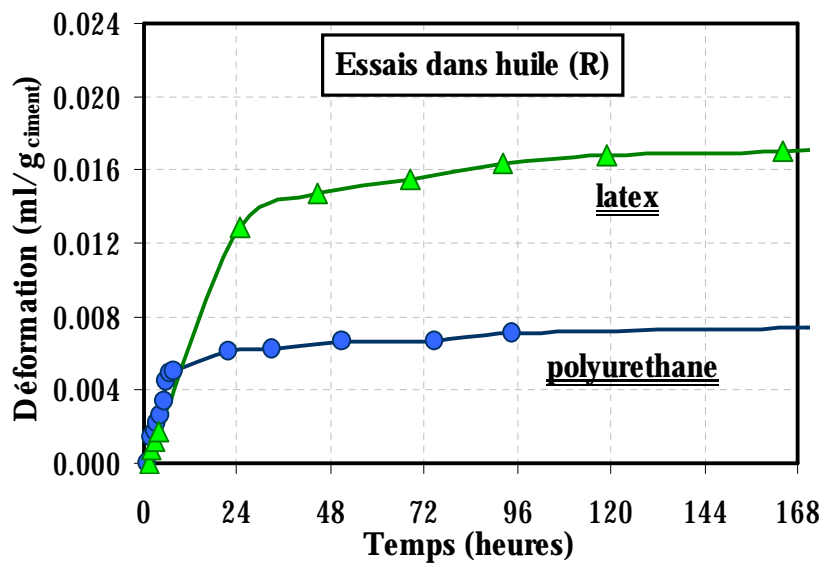


Figure 2-58 : Influence de la membrane élastique sur les mesures de retrait – essais dans l'huile (pâte de ciment; $e/c = 0.3$)

Cependant, pour les essais effectués dans huile, c'est la membrane en latex qui semble être endommagée dès les premières heures, permettant ainsi une pénétration du liquide d'immersion (Figure 2-58). En effet, la pente initiale montre une augmentation continue jusqu'à 24 heures. Ceci ne peut pas être imputable au ressuage, à cause du faible rapport eau – ciment utilisé, et aussi du fait que les échantillons ont été mis en rotation. Après 24 heures, les deux pentes – latex et polyuréthane – sont semblables, ce qui montre que la pénétration de l'huile ralentit considérablement à partir d'une certaine épaisseur de la couche adsorbée par l'échantillon. Ceci n'est pas le cas des échantillons immergés dans l'eau (Figure 2-57), pour

lesquels les deux pentes sont très différentes. Le taux de pénétration de l'eau à travers la membrane en polyuréthane est plus important et se maintient tout au long de l'essai.

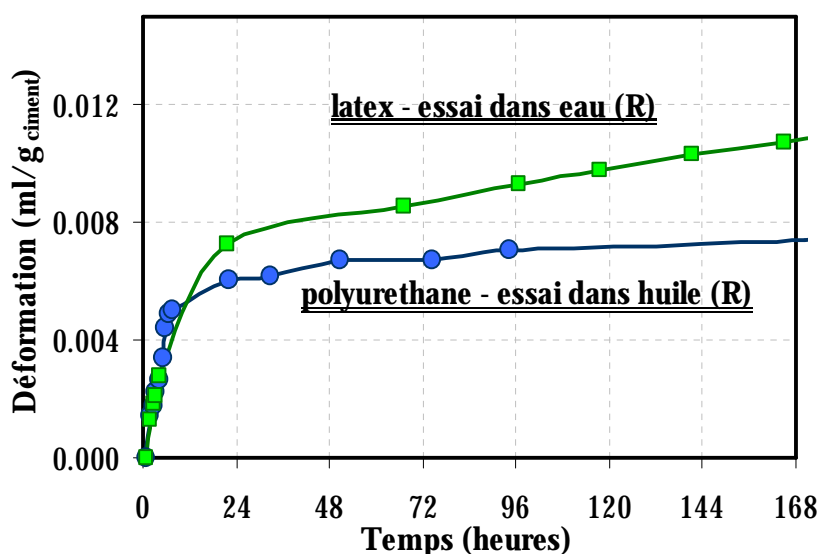


Figure 2-59 : Influence de la membrane élastique et du liquide d'immersion sur les mesures de retrait (pâte de ciment)

Ainsi, une comparaison doit être faite dans les conditions les plus performantes de chaque type de membrane. La Figure 2-59 montre les résultats obtenus sur 2 échantillons différents : un qui est gardé dans l'huile, avec une membrane en polyuréthane, et un autre qui est gardé dans l'eau avec une membrane en latex. Nous pouvons constater le fait qu'au bout de 10 jours la différence entre les deux mesures est réduite à environ 30%. La différence entre les deux pentes nous montre l'effet de passage de l'eau à travers la membrane latex au cours du temps.

Pour conclure, il est évident que la seule configuration favorable pour ce type de mesure, dans laquelle l'artefact de passage du liquide d'immersion à travers la membrane est évité, est le système membrane en polyuréthane immergée dans huile.

2.8.5.4. Influence de mise en rotation

La mise en rotation des échantillons est indispensable à cause du ressuage des mélanges, qui, une fois la prise atteinte, se comporte comme un réservoir d'eau pour la pâte hydratante.

Dans la Figure 2-60 nous avons illustré les résultats obtenus pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment 0.3. Deux résultats différents ont été retenus : un pour un échantillon testé dans l'huile (H – mesure statique) et l'autre pour un échantillon testé dans l'huile, mais mis en rotation (H&R– mesure dynamique). Nous pouvons constater que pour un rapport eau – ciment assez faible, le ressuage n'apporte pas une importante modification des résultats obtenus. À partir de 7 heures après le gâchage, les deux courbes présentées ont des pentes identiques.

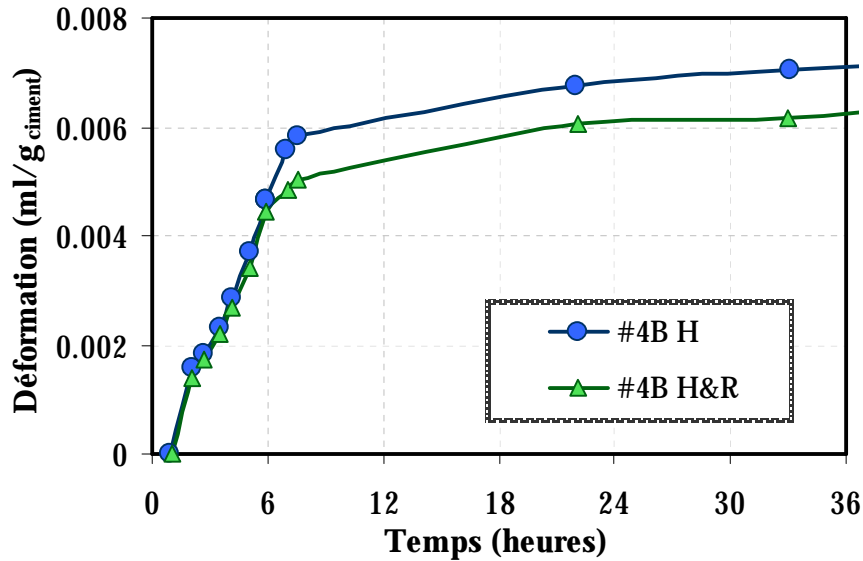


Figure 2-60 : Influence de la mise en rotation pour un faible rapport eau – ciment (pâte de ciment; $e/c=0.3$)

Cependant, pour un plus fort rapport eau – ciment la présence de l'eau de ressuage se fait fortement ressentir. Comme illustré dans la Figure 2-61, qui présente les résultats obtenus pour une pâte de ciment de rapport $e/c = 0.5$, l'influence du ressuage se prolonge jusqu'à 29 heures. L'essai se rapproche d'un essai de contraction Le Chatelier, et les déformations du matériau sont fortement surestimées. Dans ce cas, la mise en rotation de l'échantillon est impérative pour pouvoir obtenir des résultats concluants.

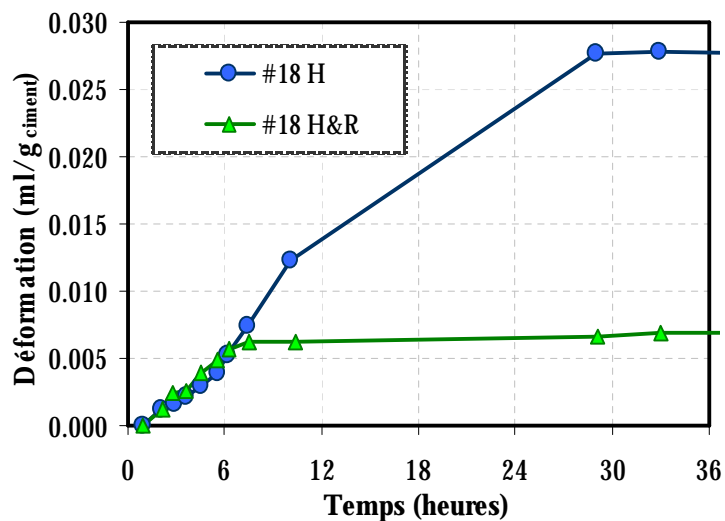


Figure 2-61 : Influence de la mise en rotation sur les mesures de retrait pour un fort rapport eau – ciment (pâte de ciment; $e/c=0.5$)

2.8.5.5. Étude de la répétabilité de la mesure

La mesure s'avère assez reproductible dans son ensemble. Les résultats montrés dans la Figure 2-62 proviennent de 3 gâchées différentes. Malgré les différences de température qu'on retrouve sur la Figure 2-53, la dispersion des valeurs mesurées est faible, surtout au très jeune âge lorsque la cinétique est très rapide, et la mesure peut être considérée répétable.

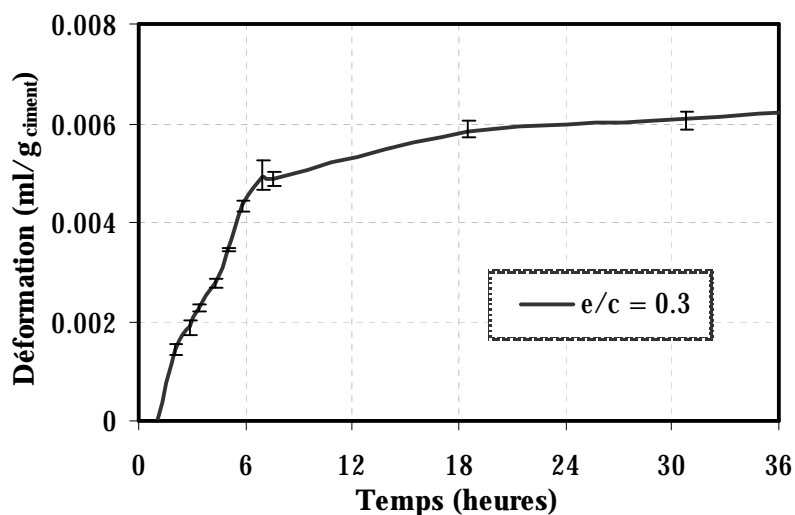


Figure 2-62 : Étude de répétabilité de la mesure de retrait volumique. Essais dans huile et mise en rotation (pâte de ciment)

2.8.5.6. Influence du rapport eau – ciment

L'influence du rapport eau – ciment a déjà été discutée au paragraphe 1.5.2.6. Le retrait endogène étant une conséquence de l'auto dessiccation, plus le rapport eau – ciment est faible, plus la dépression capillaire est importante, menant vers des valeurs plus grandes des déformations endogènes.

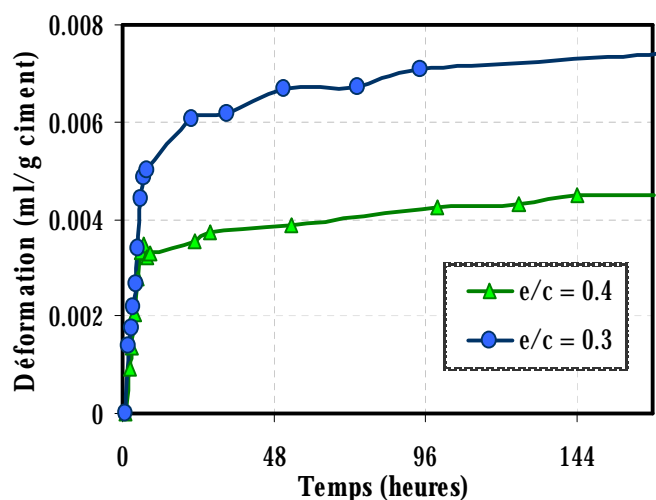


Figure 2-63 : Influence du rapport eau – ciment sur la mesure de retrait volumique (pâte de ciment)

Dans la Figure 2-63, les résultats obtenus pour deux rapports eau – ciment (0.3 et 0.4) sont illustrés. Les déformations endogènes pour un mélange à rapport $e/c = 0.4$ sont environ 40% plus faibles que celles du rapport $e/c = 0.3$ vers 7 jours. Ceci est en accord avec les résultats de la littérature. Cependant, les déformations mesurées par la méthode volumique démarrent une heure après le gâchage. Ceci fait, qu'à très jeune âge, nous allons inclure dans la mesure les déformations dues à la contraction Le Chatelier qui arrivent avant la prise.

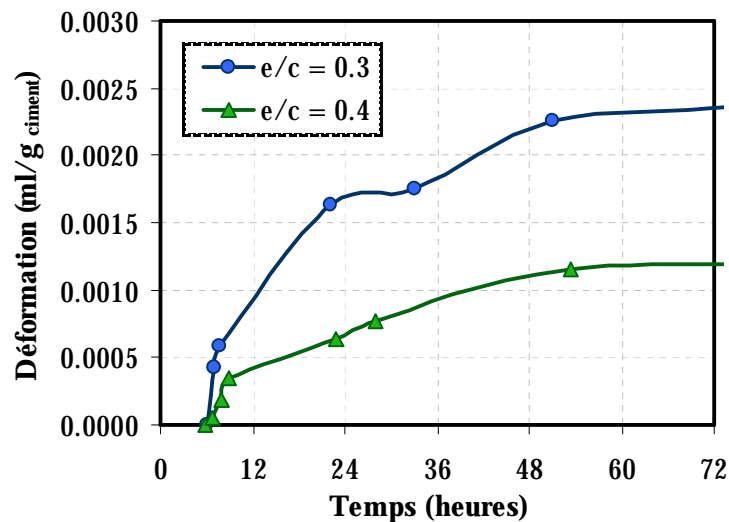


Figure 2-64 : Influence du rapport eau – ciment sur la mesure de retrait endogène volumique – courbe réinitialisée après la prise Vicat finale (pâte de ciment)

Pour pouvoir étudier l'ampleur du retrait endogène, les valeurs doivent être réinitialisées après la prise. La différence entre les valeurs des déformations endogènes des deux pâtes est très bien illustrée à la Figure 2-64. Les déformations de la pâte à rapport eau – ciment de 0.3 s'avèrent largement supérieures à celles de la pâte à $e/c = 0.4$.

2.8.5.7. Mesure de retrait endogène sur mortiers

Malgré les problèmes de stabilisation de la température des bassins, l'étude nous a permis d'établir les hypothèses à prendre pour les mesures sur les mortiers. Une nouvelle procédure d'essai est développée. Deux paramètres s'avèrent vitaux : l'utilisation de l'huile en tant que liquide d'immersion et un meilleur contrôle de la température. La mise en rotation des échantillons n'est essentielle que dans le cas des mélanges ressuyés.

En ce qui concerne le contrôle de la température, les échantillons sont installés dans un récipient rempli d'huile, qui, à son tour, est immergé directement dans le bain thermostaté. L'échantillon est installé sous la balance, et une acquisition en continu est mise en œuvre (voir Figure 2-65). Le désavantage de la mesure est qu'un seul échantillon à la fois peut être testé et que si l'on désire des mesures en continu, la mise en rotation des échantillons n'est pas possible.

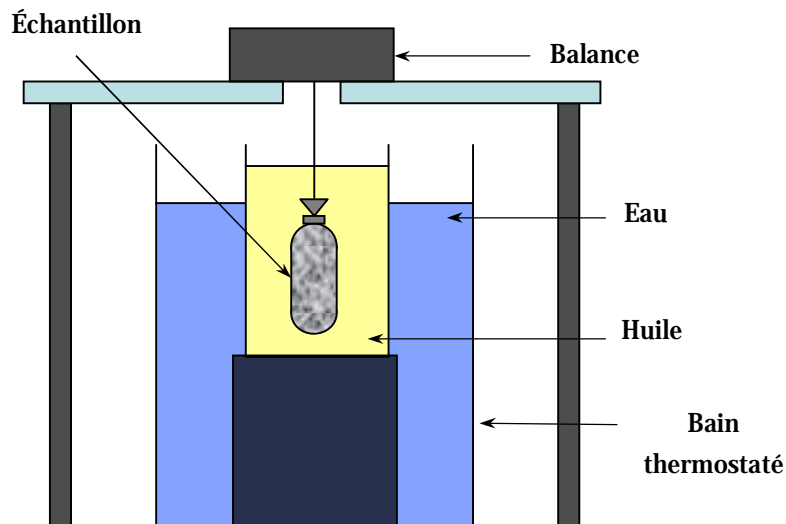


Figure 2-65 : Dispositif de mesure du retrait endogène volumique statique (après Weiss et coll. [LUR03])

Pour vérifier si les matériaux testés ressentent ou non, un dispositif de mise en rotation d'un seul échantillon (installé dans le bain thermostaté) a été développé. Le dispositif est présenté dans la Figure 2-66. Un moteur est installé sur une platine en acier, et un système de rotation est monté sur l'ensemble. Le dispositif peut accueillir un seul échantillon à la fois. La platine est fixée sur un récipient rempli d'huile et le tout est plongé dans un bain thermostaté. Dans ce cas, la mesure n'est plus continue, mais ponctuelle.

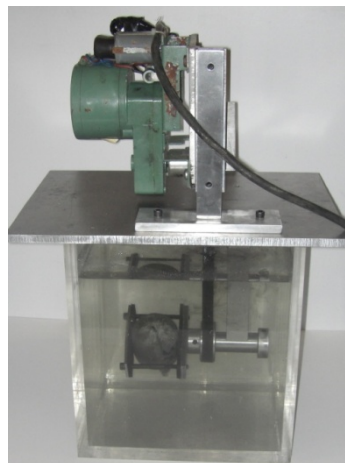


Figure 2-66 : Dispositif de mesure du retrait endogène volumique dynamique avec mise en rotation de l'échantillon

Dans la Figure 2-67, une compilation des résultats obtenus pour un rapport $e/c = 0.3$ est illustrée. Une bonne corrélation est obtenue entre les mesures sur des échantillons qui ont été mis en rotation (mesure dynamique – les points sur le graphe) et les mesures sur les échantillons qui ont été enregistrés en continu (mesure statique). Ainsi pour ce mélange, une mise en rotation n'est pas nécessaire. La mesure est reproductible, ne donnant pas des écarts importants entre les différents échantillons mesurés.

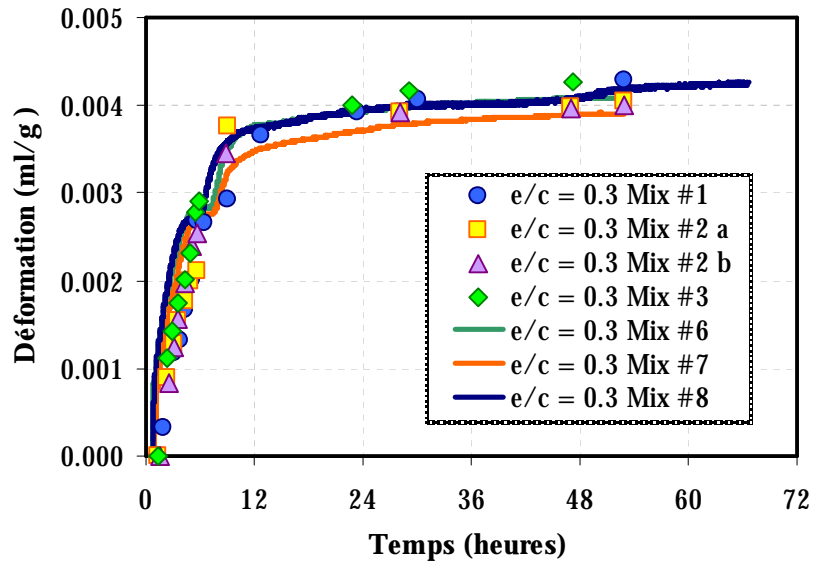


Figure 2-67 : Répétabilité de la mesure volumique de retrait endogène pour un faible rapport e/c – mesures statiques (traits continus) et dynamiques (points) pour un mortier de $e/c = 0.3$

Concernant les essais effectués pour un rapport eau – ciment de 0.4, les résultats obtenus ressemblent à ceux obtenus pour un mélange à 0.3 du point de vue de la reproductibilité et de l'influence de la mise en rotation pour l'ensemble des échantillons testés (voir Figure 2-68). Ceci montre que le mélange n'est pas ressuant, et donc la mise en rotation des éprouvettes n'est pas vitale, nous permettant ainsi de faire une mesure en continu, accroissant ainsi la précision des résultats obtenus.

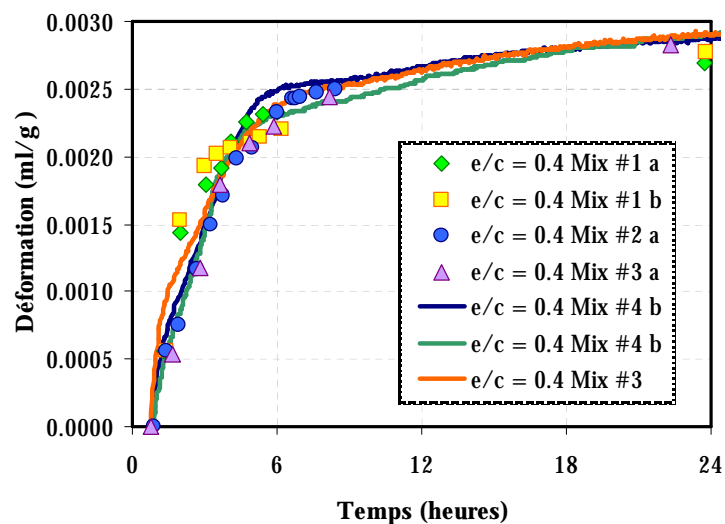


Figure 2-68 : Répétabilité de la mesure volumique pour un mortier de rapport $e/c = 0.4$ – mesures statiques (traits continus) et dynamiques (points)

Pour les deux mélanges testés, la mesure est stable, et la transition liquide – solide est très bien rendue. Les deux courbes montrent une pente initiale très abrupte qui correspond à la phase

fluide pendant laquelle on assiste au même comportement que dans un essai de retrait chimique.

Pour le mélange à $e/c = 0.3$, une phase de gonflement, qui correspond vraisemblablement à une croissance des aiguilles d'ettringite, apparaît entre 4h50 et 6h00 après le contact eau – ciment. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du mortier à $e/c = 0.4$.

La cause de cette différence peut être expliquée par la microstructure plus dense d'un mélange de faible e/c . Les grains de ciment et les hydrates déjà formés laissent très peu de place à une croissance ettringitique, tandis que pour des plus forts rapports e/c , il y a encore assez de place pour accommoder sans problèmes les aiguilles qui se forment.

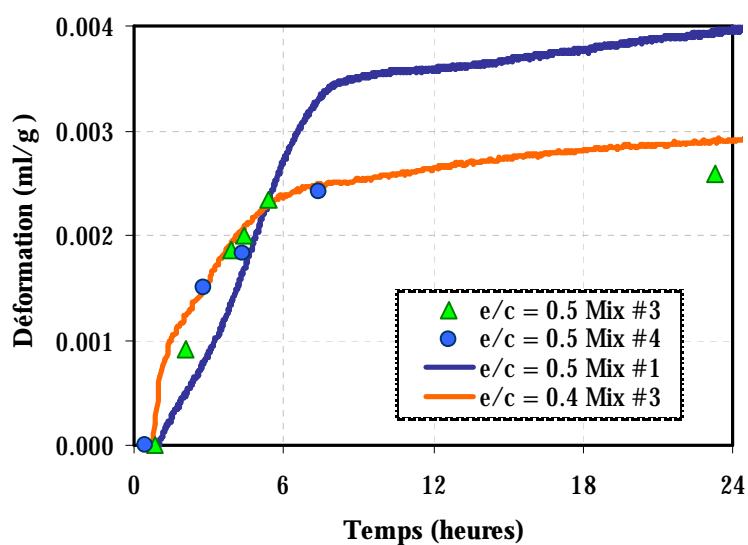


Figure 2-69 : Influence de l'eau de ressuage sur les forts rapports eau – ciment ($e/c = 0.5$, mortiers); mesures statiques (traits continus) et dynamiques (points).

Toutefois, pour des plus forts rapports eau – ciment, la mesure de retrait volumique tend à surestimer les valeurs des déformations mesurées (Figure 2-69). Une comparaison entre une mesure statique en continu et une mesure ponctuelle faite sur des éprouvettes mises en rotation, montre clairement l'effet du ressuage sur les valeurs obtenues. Quoi qu'il en soit, l'ampleur des valeurs du retrait endogène semble trop grande même pour la mesure sur des éprouvettes mises en rotation. En effet, les valeurs obtenues pour un mélange à $e/c = 0.5$ sont comparables à celles obtenues pour le mélange à $e/c = 0.4$. Or, normalement, plus on augmente le rapport e/c , plus on diminue le retrait. Ceci n'est pas seulement lié au phénomène de ressuage. La mise en rotation est une méthode suffisante pour pallier aux problèmes de ressuage. Le mélange à $e/c = 0.5$ n'a pas de superplastifiant ajouté dans sa composition, et sa mise en œuvre dans la membrane s'est avéré particulièrement difficile. Malgré le passage du mélange sous vide, et la fabrication des échantillons sur une table vibrante, à cause d'une maniabilité plus faible, il n'a pas été possible d'enlever toutes les bulles d'air. Or, la présence des bulles d'air est un des paramètres les plus nuisibles pour la mesure de retrait endogène volumique. Ce phénomène qui se rajoute au fait que le mélange à $e/c = 0.5$ est un mélange

ressuant implique une difficulté accrue à mettre en œuvre un essai adapté aux spécificités de cette formulation de mortier.

2.8.5.8. Influence de l'ajout granulaire

La Figure 2-70 présente les déformations endogènes enregistrées pour une pâte de ciment et pour un mortier de rapport eau – ciment de 0.3. Le retrait calculé pour les mortiers est fonction de la quantité de pâte de l'échantillon.

Les valeurs obtenues pour les mortiers sont inférieures aux déformations des pâtes. Cela est dû à plusieurs facteurs. Premièrement, les inclusions granulaires rigides tendent s'opposer aux déformations imposées par la pâte de ciment. Deuxièmement, les granulats, poreux, vont s'imprégner d'une partie de l'eau de gâchage. Une fois que la pâte hydratante commence à manquer de l'eau, et que la dépression capillaire chute, les granulats vont agir comme des réservoirs, et libérer l'eau absorbée [BUA07b]. Finalement, à cause de l'effet de paroi exercé par les granulats pendant la formation des hydrates, il y a la création d'une zone plus poreuse autour d'eux. Or, l'autodessiccation est d'autant plus importante que la porosité diminue.

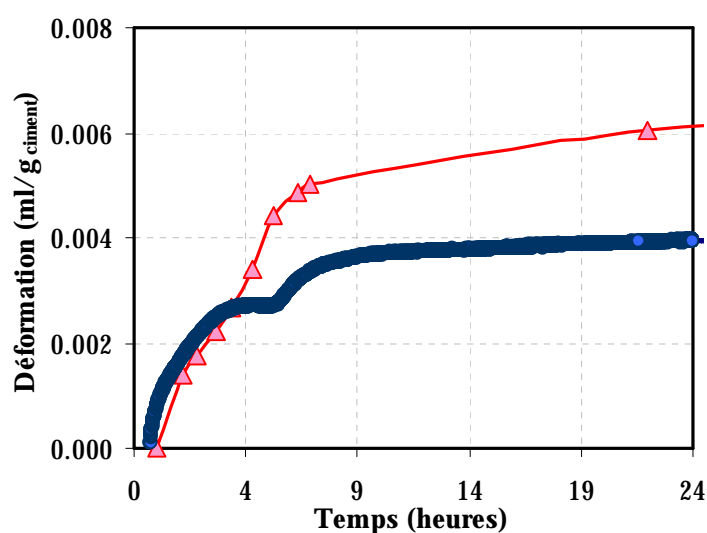


Figure 2-70 : Influence de l'ajout granulaire sur les valeurs des déformations endogènes

2.8.5.9. Influence du rapport eau – ciment

Les essais de retrait volumique nous offrent l'avantage de pouvoir commencer l'enregistrement dès la première heure. Comme dans le cas des pâtes de ciment, la première partie de la courbe, c'est à dire avant la prise, correspond plus à un phénomène de contraction Le Chatelier, qu'au retrait endogène.

Pour pouvoir étudier l'influence du rapport eau – ciment sur les déformations endogènes des mortiers, les valeurs ont été réinitialisées à partir du moment de la prise (Figure 2-71). Les résultats obtenus montrent une augmentation du retrait endogène avec la diminution du rapport eau – ciment, et sont en concordance avec les résultats obtenus pour les pâtes de ciment. Cependant nous pouvons aussi observer qu'après environ 12 heures après le gâchage, les deux

courbes commencent à présenter la même pente. Une discussion sur l'influence du rapport eau – ciment à partir de 24 heures du moment de gâchage sera faite au paragraphe 2.8.8.

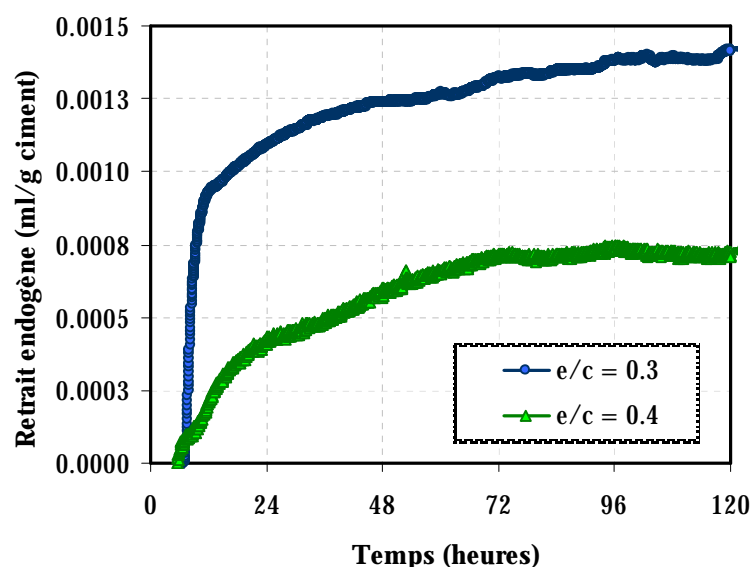


Figure 2-71 : Influence du rapport eau – ciment sur le retrait endogène volumique (mortiers)

2.8.6. Étude comparative des mesures de retrait endogène

Il a été montré que la mesure de retrait endogène est influencée par un grand nombre de facteurs. Les comparaisons faites dans la littérature des résultats obtenus par différents types de mesure donnent des résultats rarement corrélés (voir paragraphe 1.5.2). La partie qui suit essaie de définir les artefacts qui interviennent dans chaque mesure utilisée, et d'établir le moment au-delà duquel les mesures sont fiables.

Les courbes des différentes mesures prises sont superposées à partir du moment de début d'enregistrement sur la Figure 2-72. Les valeurs enregistrées sont exprimées en termes de déformation, et non pas de retrait endogène, car avant la prise la mesure va capturer plusieurs types de déformations : le retrait chimique, qui commence dès le contact eau – ciment et le tassement. À cette échéance, le retrait volumique n'est pas influencé par le tassement, grâce à la particularité de la mise en œuvre de l'échantillon. Il reste cependant sensible à la problématique liée au ressuage, si le mélange en question est un mélange ressuant. Pour les valeurs montrées dans la Figure 2-72, ceci n'est pas le cas, à cause de faible rapport eau ciment utilisé. Également, la mesure enregistre les déformations de nature chimique. La mesure verticale reste la plus sensible au phénomène de tassement. Malgré la mise en œuvre du mélange, qui implique la vibration avec une aiguille, les effets de la gravité se font ressentir dans les premières heures après le gâchage.

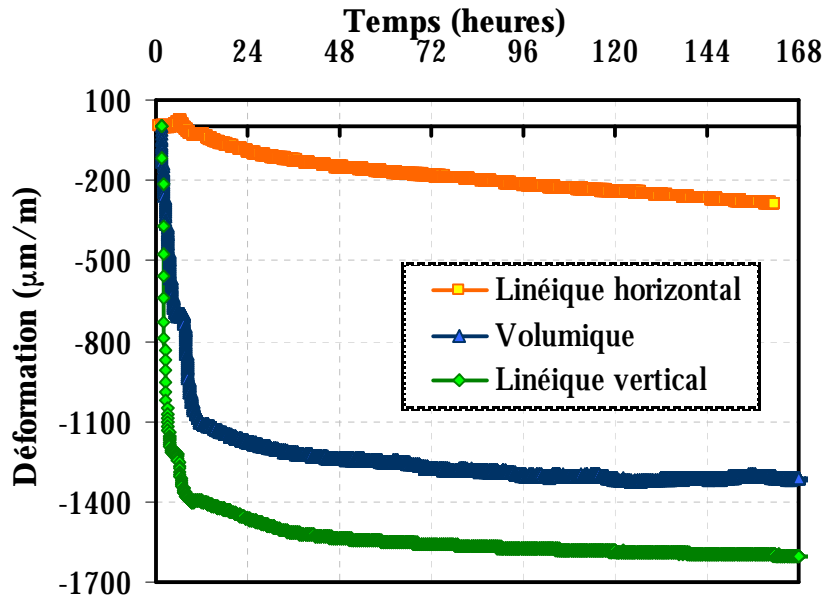


Figure 2-72 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir du début d'enregistrement ($e/c = 0.3$; mortiers)

Tableau 2-7: Phénomènes possibles enregistrés à partir d'une heure

Phénomène	Linéique horizontal	Linéique vertical	Volumique
Retrait chimique	×	P	P
Friction	P	×	×
Ressuage (fort e/c)	P	P	P
Tassement	P	P	×

Ceci est facilement observable une fois que les courbes de retrait vertical sont superposées avec les mesures de retrait chimique, comme montré sur la Figure 2-73. Les mesures volumiques suivent les mesures chimiques jusqu'au moment où le matériau a gagné assez de rigidité pour pouvoir empêcher les déformations imposées par la contraction Le Chatelier. Les mesures linéiques verticales montrent des valeurs beaucoup plus importantes que celles du retrait chimique. La différence entre les deux représente le tassement de l'échantillon.

Les mesures linéiques horizontales montrent des valeurs beaucoup plus faibles. La mesure ne peut pas donner des résultats fiables à partir du moment d'enregistrement, car il est nécessaire que le matériau atteigne une certaine rigidité avant de pouvoir entraîner les inserts métalliques. Cependant nous pouvons conclure qu'à cet âge, la mesure ressent l'influence du ressuage, de la friction dès que le matériau devient rigide, et comme montré par Holt [HOL01], du tassement.

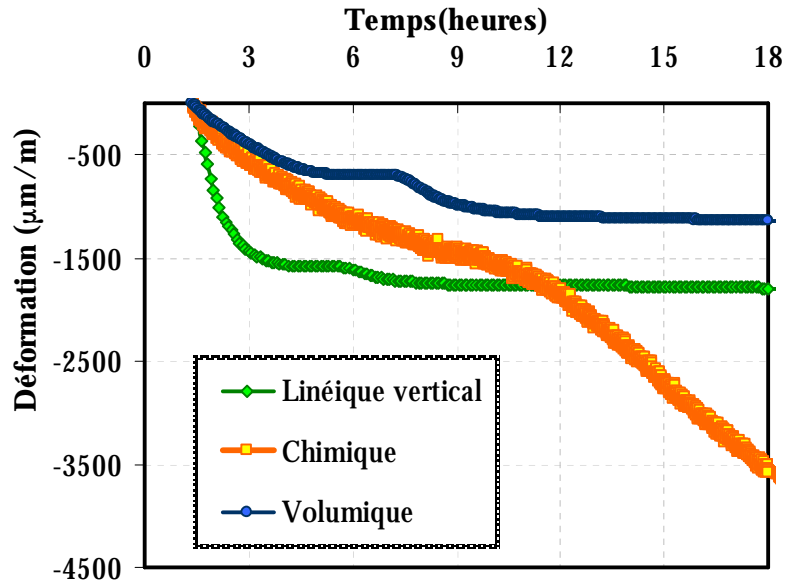


Figure 2-73 : Comparaison des mesures de retrait endogène avec la mesure de retrait chimique ($e/c = 0.3$)

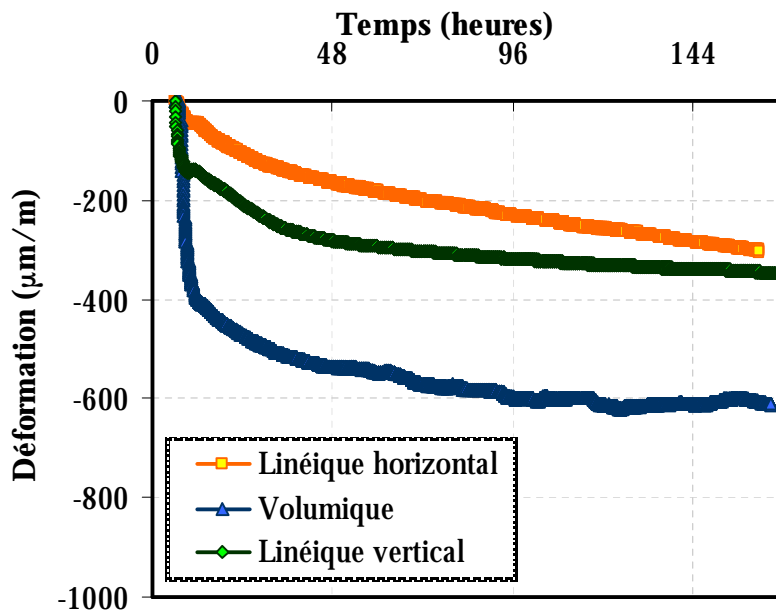


Figure 2-74 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de la prise ($e/c = 0.3$)

Les valeurs des déformations obtenues ont été réinitialisées à partir du moment de la prise pour le mélange $e/c = 0.3$ (Figure 2-74), et pour le mélange $e/c = 0.4$ (Figure 2-75). Dans les deux cas, les déformations volumiques sont les plus importantes. Dans le cas du mélange à $e/c = 0.4$, une partie des déformations de retrait enregistrée par les appareils de mesure linéique sera masquée par un gonflement. Il a été montré dans la partie bibliographique que les mesures linéiques enregistrent le ressuage comme un gonflement (Figure 1-31), et les mesures volumiques vont l'enregistrer comme une déformation de retrait supplémentaire (Figure 2-69). Cependant, la comparaison entre les mesures volumiques où les échantillons ont été mis en rotation et les échantillons suspendus sans rotation (Figure 2-68) ont mis en lumière le fait que le mélange de mortier utilisé pour un $e/c = 0.4$ n'est pas un mélange ressuant. Ainsi, le

gonflement mesuré par les mesures linéiques dans ce cas est dû plutôt à une croissance de cristaux dans la matrice. Le gonflement semble augmenter avec le rapport eau – ciment, comme montré par [MIT02], et il pourrait être relié à la formation des cristaux massifs de portlandite. Cette croissance ne semble pas être enregistrée par les mesures volumiques. Une explication du phénomène est donnée par [MOU04], et sera reliée aux pressions exercées par le liquide d'immersion et par la membrane, qui compriment les hydrates formés dans la microstructure au très jeune âge. Ceci mène vers une possible surestimation du retrait enregistré.

La mesure linéique verticale montre un retrait plus important que la mesure linéique horizontale (Figure 2-74 et Figure 2-75). Les résultats obtenus rejoignent ceux obtenus par Bouasker ([BUA07b]). Toutefois, il reste difficile de savoir si la différence provient des effets de tassement et sédimentation inclus dans les mesures verticales, ou de la friction avec le moule dans le cas des mesures horizontales.

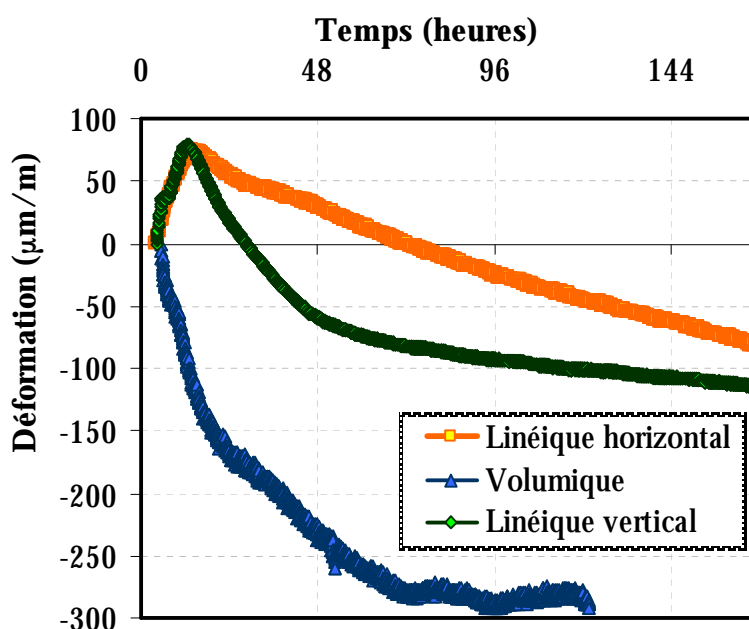


Figure 2-75 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de la prise ($e/c = 0.4$)

Tableau 2-8 : Phénomènes possibles enregistrés à partir de la prise

Phénomène	Linéique horizontal	Linéique vertical	Volumique
Retrait chimique	×	×	×
Friction	P	×	×
Ressuage (fort e/c)	P	P	P
Tassement	×	×	×
Croissance cristaux	P	P	×
Pression	×	×	P

Les courbes obtenues avec la réinitialisation des déformations à 12 heures, pour deux e/c différents sont illustrées sur la Figure 2-76 et Figure 2-77. À partir de ce moment, les 3

mesures concordent pour le mélange à $e/c = 0.3$. Cependant, la mesure linéique horizontale semble donner des résultats de retrait moins importants que les deux autres pour le mélange à $e/c = 0.4$. Étant donné le fait que la mesure verticale concorde avec la mesure volumique pour les deux mélanges testés, nous pouvons considérer que les effets du tassement ne se ressentent plus à partir de ce moment dans le cas de la mesure verticale. La plus faible déformation enregistrée par la mesure horizontale peut être expliquée par l'influence de la friction. On peut aussi considérer que, à partir de 12 heures, les pressions exercées par le liquide d'immersion et par la membrane élastique dans le cas des mesures volumiques n'ont plus d'influence, car le matériau a gagné assez de résistance.

De plus, la phase de gonflement causée par la croissance des cristaux (si l'on considère que le mélange $e/c = 0.4$ n'est pas un mélange ressuant, donc le gonflement est dû exclusivement à la croissance de cristaux) n'est plus ressentie à partir de 12 heures, car les deux mesures (linéique vertical et horizontal) n'enregistrent désormais plus que du retrait (Figure 2-77).

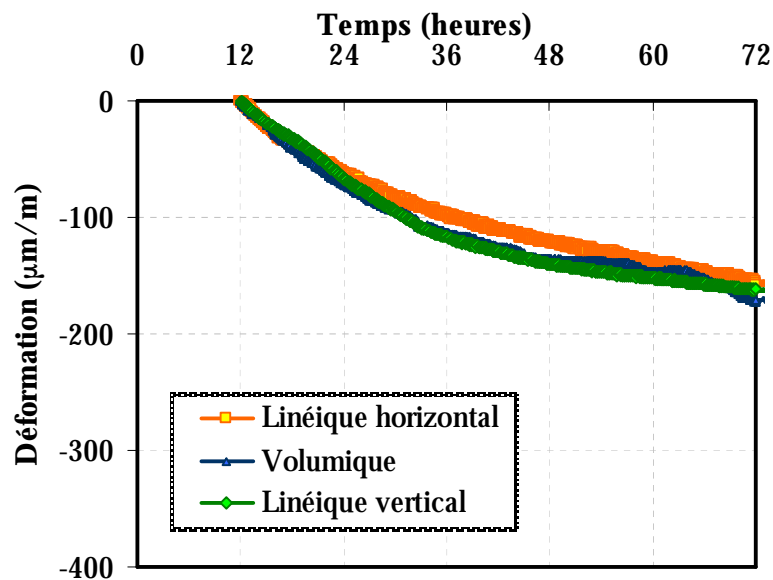


Figure 2-76 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 12h ($e/c = 0.3$)

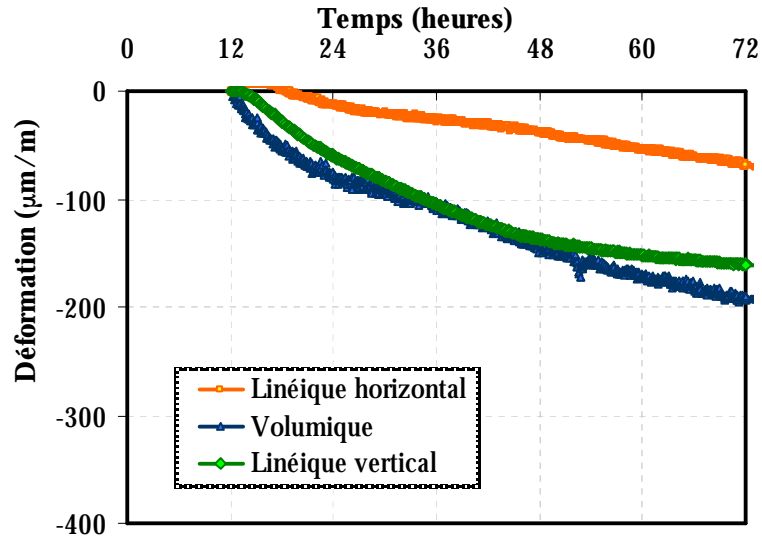


Figure 2-77 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 12h ($e/c = 0.4$)

Tableau 2-9 : Phénomènes possibles enregistrés à partir de 12h

Phénomène	Linéique horizontal	Linéique vertical	Volumique
Retrait chimique	×	×	×
Friction	P	×	×
Ressuage (fort e/c)	P	P	P
Tassement	×	×	×
Croissance cristaux	×	×	×
Pression	×	×	×

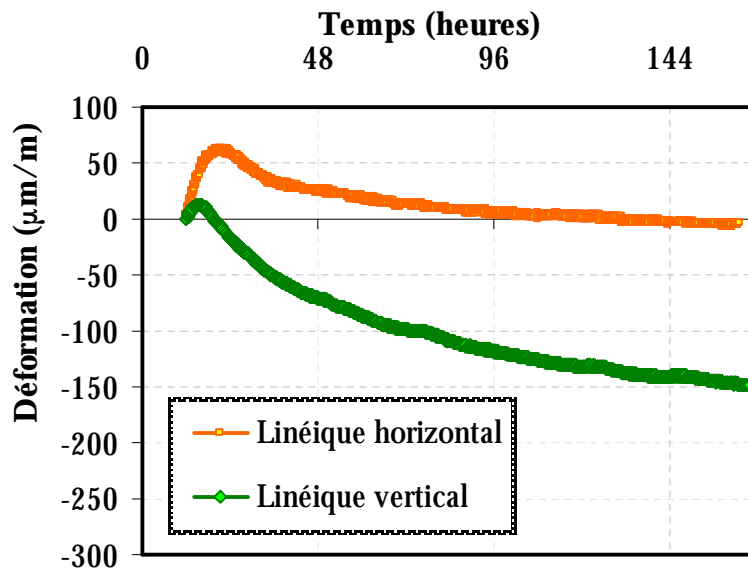


Figure 2-78 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 12h ($e/c = 0.5$)

Pour les forts rapports eau – ciment, comme le mélange à $e/c = 0.5$, le gonflement dû au ressuage est ressenti au-delà de 12 heures, comme montré sur la Figure 2-78.

Après 24 heures, les diverses mesures obtenues peuvent être comparées avec les mesures ASTM. Dans le cas des mélanges testés, seule la mesure linéique horizontale donne des valeurs différentes des trois autres mesures effectuées, comme illustré sur la Figure 2-79 et la Figure 2-80.

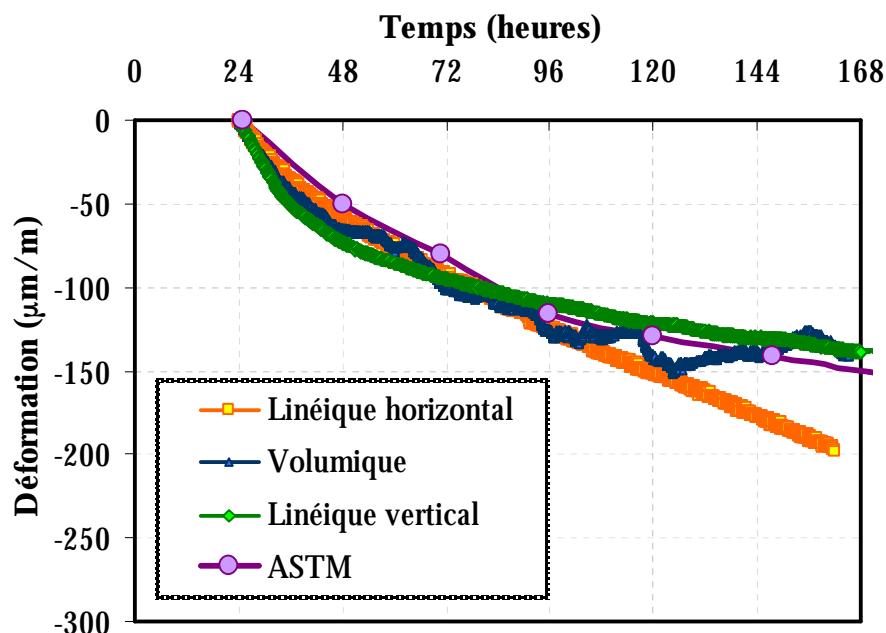


Figure 2-79 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 24h ($e/c = 0.3$)

Tableau 2-10 : Phénomènes possibles enregistrés à partir de 24h

Phénomène	Linéique horizontal	Linéique vertical	Volumique
Retrait chimique	×	×	×
Friction	P	×	×
Ressuage (fort e/c)	×	×	×
Tassement	×	×	×
Croissance cristaux	×	×	×
Pression	×	×	×
Température	×	×	P

L'effet de la friction, qui ralentit la mesure de retrait peut être une explication pour les mesures plus faibles obtenues au jeune âge. Cependant, à partir de 4 jours la pente de la courbe obtenue avec le dispositif horizontal est plus importante par rapport aux autres. Un artefact possible sera l'évaporation de l'eau, si le scellement de l'échantillon par le parafilm n'est pas suffisant pour empêcher tout échange hydrique avec le milieu environnant. Cependant les travaux de Michaud ([MIC06]) montrent que le dispositif est adéquatement isolé, et qu'il ne subit pas de séchage. Une autre explication peut être une flexion de l'échantillon dans le moule, à cause du ressuage en

face supérieure, qui induit un fléchissement de l'échantillon à l'intérieur du dispositif, causant une surestimation des valeurs mesurées.

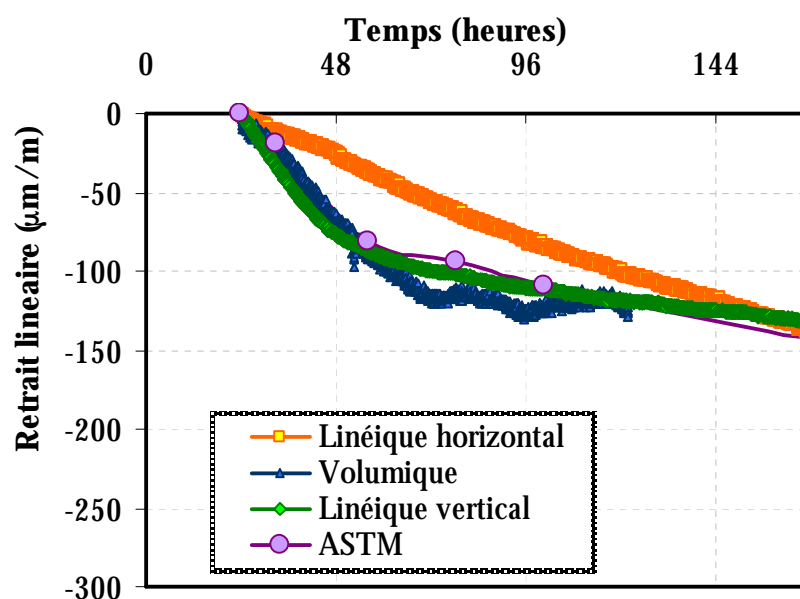


Figure 2-80 : Comparaison des mesures de retrait endogène à partir de 24h (e/c = 0.4)

En ce qui concerne la méthode volumique, bien que les échantillons soient immergés dans un bain thermostaté, une fois que la cinétique du retrait est ralentie, les courbes présentent une dispersion plus importante. La configuration de l'essai, une mesure par pesée hydrostatique d'un échantillon de faible dimension, mène à l'enregistrement sur la balance de très faibles variations de masse à partir de 3 – 4 jours. Ainsi, la moindre variation de température va avoir une influence sur les résultats.

2.8.7. Influence du rapport eau – ciment à partir de la prise Vicat

Pour déterminer l'influence du rapport eau – ciment sur les valeurs du retrait endogène il faut d'abord répondre à plusieurs questions. Il faut tout d'abord établir à partir de quel moment on peut estimer que les déformations observées sont causées par le retrait endogène. Une discussion détaillée concernant le moment de prise sera faite à la section 2.10. Pour le moment, on considère la définition donnée à la sous-section 1.4.2.4, selon laquelle on commence à observer les déformations endogènes une fois que le matériau est assez rigide pour pouvoir s'opposer aux déformations d'origine chimique. Ainsi, le moment de prise finale Vicat peut être considéré le moment 0 pour commencer l'interprétation des mesures du retrait endogène. En réinitialisant les déformations observées au moment de la prise finale Vicat, toutes les méthodes testées montrent que le retrait endogène est d'autant plus important que le rapport eau – ciment est faible (voir Figure 2-42 – linéique horizontal, Figure 2-47 – linéique vertical et Figure 2-71 – volumique). Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (voir paragraphe 1.5.2.6).

Une autre question à laquelle il faut répondre avant interpréter les résultats obtenus est quel type de mesure arrive à mieux capter les déformations subies par le matériau ? En effet, comme

montré au paragraphe 2.8.6, les différentes mesures prises donnent des valeurs très différentes du retrait endogène. Les configurations testées présentent des artefacts de mesure qui sont difficilement quantifiables. Les mesures linéiques montrent pour des plus forts rapports eau – ciment une période de gonflement qui n'est pas capturée par les mesures volumiques. Cependant, la superposition avec des artefacts de mesure comme le frottement pour les mesures linéiques horizontales et le tassement pour les mesures verticales rend difficile la quantification du gonflement.

Dans le cas des mesures volumiques les déformations plus importantes obtenues sont expliquées par l'hypothèse de compression de la microstructure à cause de la pression exercée par le liquide d'immersion et par la membrane élastique. La phase de gonflement n'est pas observée, ce qui ne veut pas nécessairement dire qu'elle ne s'ajoute pas aux résultats obtenus, mais que, à cause de l'effet d'écrasement elle sera moins importante, et sera cachée par des déformations imposées par le retrait.

Malgré les difficultés d'interprétation des mesures de retrait endogène, il reste envisageable que chaque mesure donne une estimation des déformations subies par le matériau, dans des conditions aux limites bien définies. Les mesures linéiques horizontales se rapprochent d'une situation pratique, comme les réparations minces. Les mesures volumiques peuvent donner une image des phénomènes qui arrivent dans des ouvrages massifs, pour lesquels le confinement empêcherait le gonflement. Les mesures linéiques verticales seront applicables aux pièces épaisses pour lesquelles un tassement peut être observé au jeune âge [HOL01].

2.8.8. Influence du rapport eau – ciment à partir de 24 heures

Comme il a été montré dans les paragraphes précédents, plus le rapport eau – ciment est faible, plus les déformations endogènes sont importantes. Cependant, les mesures linéiques verticales ASTM (voir paragraphe 2.8.2), ont montré qu'à partir de 24h, pour les mélanges testés, l'influence du rapport eau – ciment ne se fait plus ressentir (voir Figure 2-38). Même si pour certains matériaux un tel comportement a déjà été mis en lumière (voir par exemple Figure 1-46), une comparaison avec les autres méthodes de mesure du retrait endogène testées dans la présente étude s'impose.

2.8.8.1. Mesures linéiques horizontales

Les résultats illustrés sur la Figure 2-81 montrent l'influence du rapport eau – ciment sur les valeurs du retrait endogène, à partir du 24 heures. Le mélange à $e/c = 0.3$ rejoint les résultats obtenus avec la méthode de mesure linéique ASTM (Figure 2-38) jusqu'à 72 heures. Ensuite, les valeurs du retrait sont plus importantes dans le cas des mesures horizontales. Pour les deux autres mélanges, une influence plus importante du rapport e/c se fait ressentir. Dans le cas des mesures linéiques horizontales, plus le rapport eau – ciment est faible, plus les déformations endogènes sont importantes.

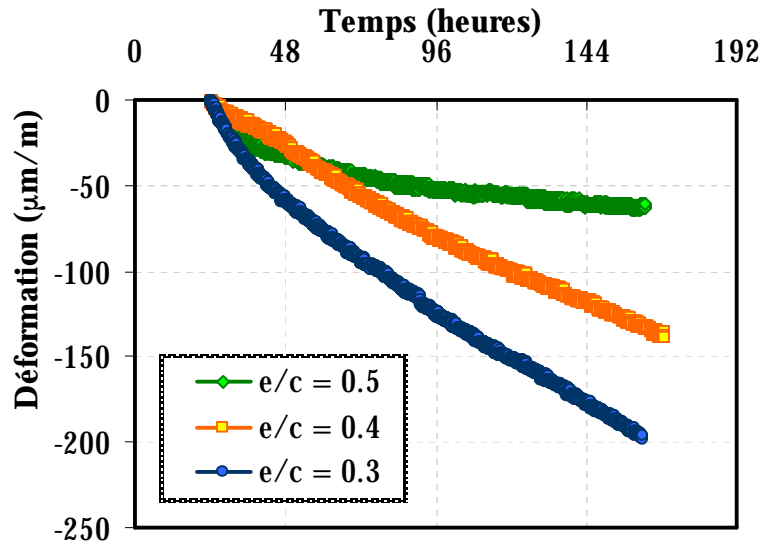


Figure 2-81 : Influence du rapport eau – ciment (mortier) à partir de 24h; mesure linéique horizontale

2.8.8.2. Mesures linéiques verticales

Les résultats obtenus avec la mesure linéique verticale à moule souple sont montrés sur la Figure 2-82. Les valeurs obtenues rejoignent les résultats obtenus avec la méthode ASTM (paragraphe 2.8.2). Une influence notable du retrait endogène à long terme n'est pas observée si les valeurs sont réinitialisées à 24 heures. Les différences entre les valeurs obtenues sont plus visibles jusqu'à 72 heures, où un retrait moindre du mélange $e/c = 0.5$ par rapport aux autres à été obtenu. Cependant, à 7 jours, moins de 5% d'écart entre les mélanges est observé.

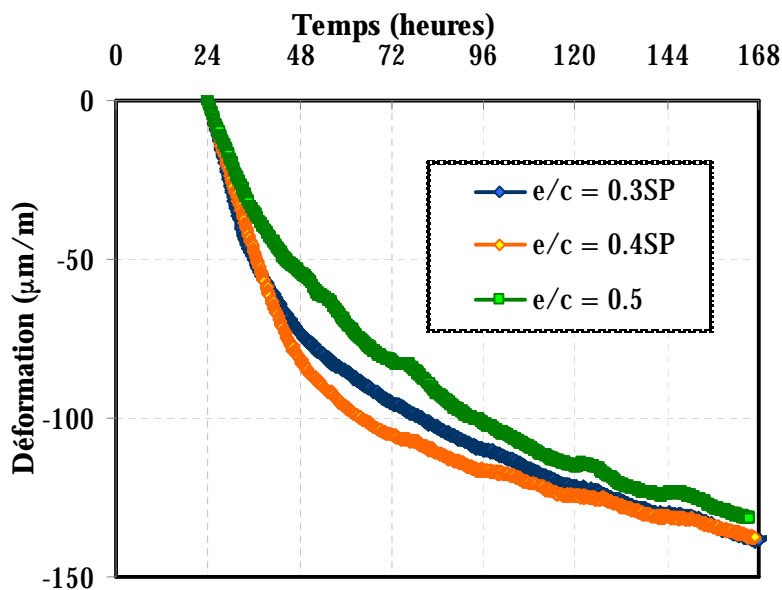


Figure 2-82 : Influence du rapport eau – ciment (mortier); mesure linéique verticale.

2.8.8.3. Mesures volumiques

Comme discuté aux paragraphes précédents, la mesure volumique n'est pas en mesure de donner des résultats précis dans le cas des forts rapports eau – ciment, à cause du ressuage. Ainsi, parmi les mélanges testés, les résultats pour le mélange à $e/c = 0.5$ ne seront pas présentés, n'étant pas considérés valides. En ce qui concerne les deux autres rapports eau – ciment (0.3 et 0.4), les valeurs de la déformation endogène ne montrent pas des différences significatives (voir Figure 2-83), ce qui rejoint les résultats obtenus avec la mesure linéique verticale ASTM. Les valeurs issues de la mesure volumique sont cependant en parfaite concordance avec la mesure linéique horizontale pour un $e/c = 0.3$, et légèrement plus élevées par rapport aux valeurs ASTM.

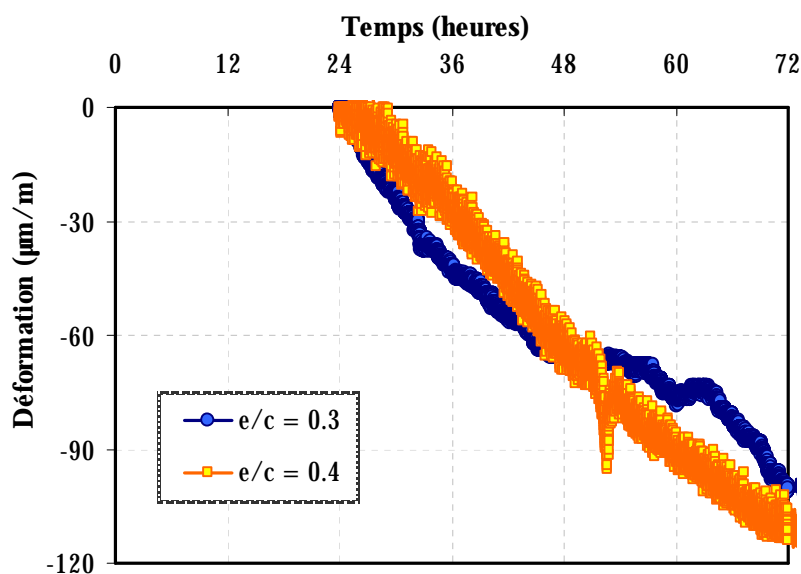


Figure 2-83 : Influence du rapport eau – ciment sur le retrait endogène volumique ; courbes réinitialisées à 24 heures (mortier); mesure volumique.

Dans le cas des mesures volumiques, des essais sur les pâtes de ciment correspondant aux mortiers ont également été réalisées. Les résultats, illustrés à la Figure 2-84, montrent un comportement différent des mélanges de pâte. En réinitialisant les valeurs à 24 heures, un retrait endogène plus important est obtenu pour le plus faible rapport eau – ciment, ce qui est en concordance avec la plupart des résultats trouvés dans la littérature.

La question concernant l'influence du rapport eau – ciment sur les déformations endogènes reste ainsi ouverte. Si, dans la grande majorité des études, la diminution du rapport eau – ciment mènent à une augmentation des déformations endogènes, certains types de ciment restent peu sensibles à ce facteur (Figure 1-46). Dans le cas de la présente étude, les pâtes de ciment et les mortiers ne montrent pas le même comportement. Des études plus poussées, au niveau de la microstructure, seront nécessaires pour la compréhension du phénomène.

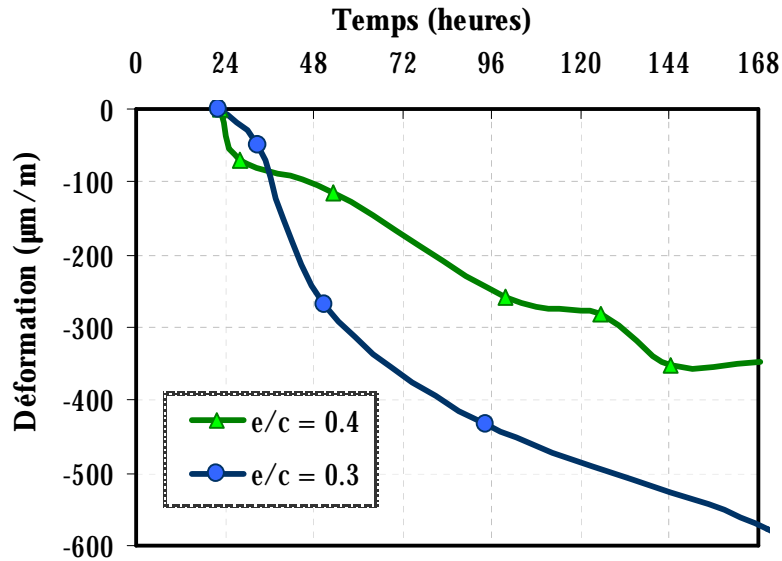


Figure 2-84 : Influence du rapport eau – ciment sur les valeurs des déformations endogènes – courbe réinitialisée à 24 heures (pâtes de ciment)

2.8.9. Conclusions

Plusieurs méthodes de mesure du retrait endogène ont été testées, et les artefacts de mesure identifiés et écartés dans la mesure des possibilités. La mesure linéique verticale ASTM est une mesure solide, ayant une bonne reproductibilité. Cependant, elle reste juste une mesure de validation, car cette méthode n'est pas adaptée à l'étude du comportement du matériau à très jeune âge.

La mesure de retrait linéique horizontale utilisée arrive à faire l'enregistrement des déformations dès le moment de la prise, une fois que le matériau a gagné assez de rigidité pour pouvoir entraîner les inserts métalliques. C'est une mesure plus précise que les mesures ASTM, à utiliser avec des matériaux non ressuants. Toutefois, les artefacts liés aux phénomènes de frottement moule – échantillon, surtout pour les forts rapports eau – ciment, qui présentent des plus faibles déformations, n'ont pas été totalement éliminés au cours de la présente étude.

La mesure de retrait linéique verticale commence immédiatement après la mise en œuvre de l'échantillon. Cependant, les problèmes reliés au tassement mènent à des déformations beaucoup plus importantes pour des forts rapports eau – ciment. Une réinitialisation des valeurs obtenues s'impose, à partir du moment où le matériau a acquis assez de rigidité. L'introduction de ressorts au long des tiges du dispositif arrive à diminuer le tassement, mais uniquement pour les faibles rapports eau – ciment, qui ne présentent pas de ressuage.

La mesure de retrait volumique s'avère fiable, une fois que les artefacts de mesure ont été écartés. Elle nous offre un regard plus approfondi sur le comportement du matériau dès le plus jeune âge. Cependant, la mesure est aussi très sensible au ressuage. Ainsi, une mesure volumique fiable pour les plus forts rapports eau – ciment n'a pas pu être développée.

2.9 SUIVI DE L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

2.9.1. Introduction

Le suivi de l'évolution de propriétés mécaniques des matériaux cimentaires au jeune âge offre une multitude d'informations sur les transformations subies par le matériau pendant cette période. Un exemple d'évolution des propriétés mécaniques jusqu'à 8 jours, pour un mortier de rapport eau - ciment de 0.5, est montré dans la Figure 2-85. Une fois la prise atteinte, le matériau commence à gagner très rapidement en résistance. C'est plus de 60% de ses propriétés à 8 jours qui sont gagnées pendant les 24 premières heures qui suivent le contact eau - ciment.

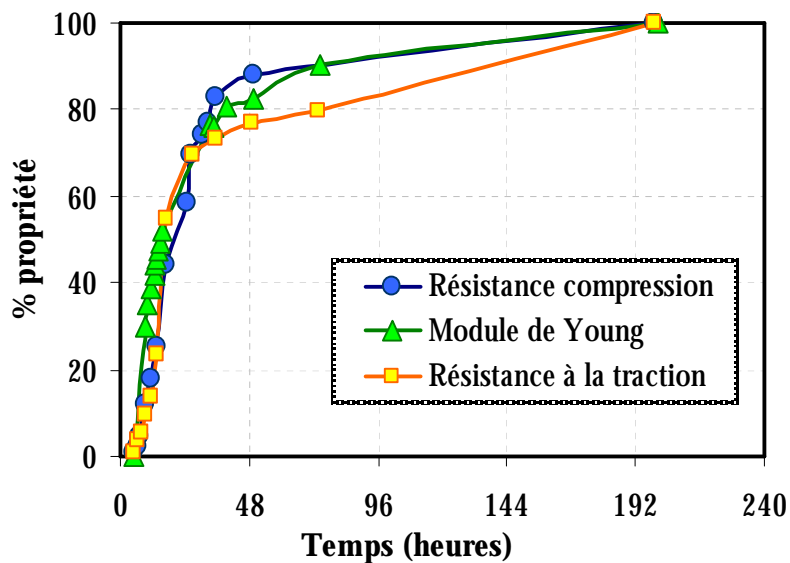


Figure 2-85 : Développement des propriétés mécaniques ($e/c = 0.5$)

L'évolution du module de Young est encore plus spectaculaire au très jeune âge, car en seulement 12 heures le matériau atteint 50% de sa valeur à 2 jours (Figure 2-86), pour 40% en résistance à la traction, et seulement 23% en compression. Ceci implique qu'à ce moment - là, le matériau atteint une rigidité importante, mais sa résistance est encore loin de sa valeur en service. Comme nous avons vu dans les paragraphes précédents, le jeune âge est aussi une période d'importantes transformations volumiques. Si la réduction de volume est empêchée par les conditions externes (coffrages, support etc.), le matériau qui a déjà atteint une rigidité importante tend à s'opposer aux déformations. Or, sa résistance est encore faible, d'où la sensibilité à la fissuration au jeune âge des matériaux cimentaires. Il s'avère ainsi important, si l'on désire créer un outil numérique prédictif des phénomènes qui arrivent au sein du matériau pendant les premiers jours d'hydratation, de coupler les informations liées aux déformations à celles concernant l'évolution des propriétés mécaniques.

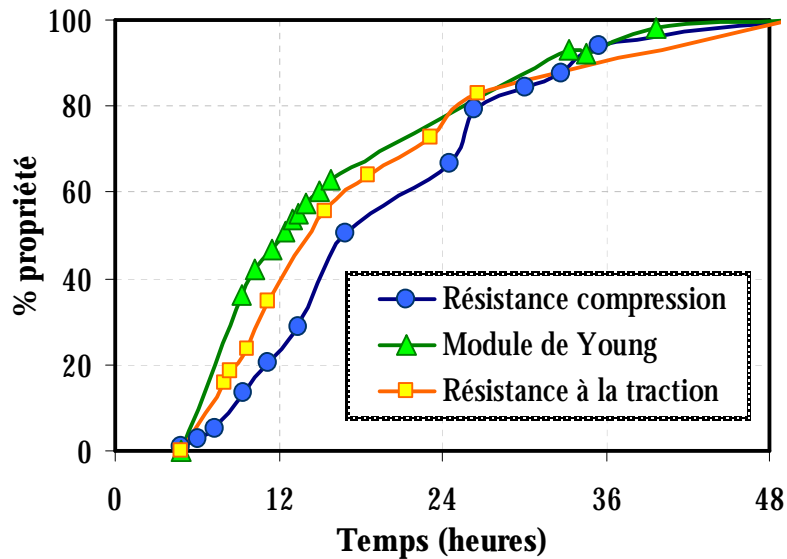


Figure 2-86 : Développement des propriétés mécaniques au très jeune âge (e/c = 0.5)

Le mode de fabrication des matériaux pour les essais mécaniques diffère de celui utilisé pour les essais précédents, à cause des quantités importantes requises pour ce type de test. Le mode de fabrication et le mode opératoire sont détaillés dans l'Annexe G. Les 4 mélanges de mortier avec des rapports eau – ciment différents (0.3, 0.4 avec et sans superplastifiant et 0.5), ont été testés.

2.9.2. Résistance en compression

2.9.2.1. Description de l'essai

La mesure de résistance en compression est faite selon les normes [ASTMC39] (préparation des éprouvettes, vitesse de montée en charge, etc.). L'essai utilise une presse MTS entièrement pilotée par l'ordinateur avec une cellule de charge de 500 kN. La précision du chargement est un point vital, car au jeune âge, les efforts appliqués sont particulièrement faibles. L'asservissement de la presse a été fait en effort. Pour assurer des conditions de compression pure, le centre de poussée de la presse a été vérifié en utilisant un cylindre en acier usiné, équipé de 4 jauges. Ensuite un dispositif de centrage pour les échantillons a été fabriqué, de manière à pouvoir aligner parfaitement l'axe longitudinal de l'éprouvette avec le centre de poussée.

Deux histoires différentes de température ont été imposées (23° et 38°C) pour les échantillons qui ont été testés en compression. Les éprouvettes confectionnées, d'un diamètre de 50mm et d'une hauteur de 100mm, dimensions en concordance avec l'échelle du matériau utilisé, ont été gardées dans des salles climatisées pour assurer un bon contrôle de la température. Après la fabrication du mélange, un suivi en temps réel de prise Vicat, a été fait. Une fois la prise atteinte, les premiers échantillons sont démoulés et préparés par surfaçage au soufre, avant d'être testés. Au jeune âge, la rectification mécanique des surfaces n'est pas possible, car les échantillons sont très fragiles, et le risque de les abimer est élevé. Cependant, des mesures ont été prises pour enlever les facteurs qui peuvent fausser la mesure. Un surfaçage au soufre de haute performance a été utilisé. La vérification de la planéité de la surface après le surfaçage a été faite pour les

premiers échantillons. Au très jeune âge (c'est à dire avant 36 heures) et avec les échéances rapprochées d'essais que nous avons établi (1 heure entre les essais), il a été décidé de ne pas suivre les délais prévus dans les normes ASTM (2 heures entre le surfaçage et l'essai de compression). Ceci n'est pas un facteur qui va influencer sur les mesures, car le matériau n'a pas encore développé assez de résistance pour que le surfaçage fausse les valeurs enregistrées. Après 36 heures, les séquences surfaçage – essai ont été faites selon les normes. Pour chaque échéance, 3 échantillons sont testés. Les échéances des tests sont présentées dans le Tableau 2-11.

Tableau 2-11: Échéances des tests

Temps	Échéance
Entre la prise Vicat finale et 8 heures après le contact eau – ciment	Une échéance par heure
8 heures – 17 heures	Une échéance chaque deux heures
Jusqu'à 36 heures après le contact eau – ciment	Une échéance chaque 4 heures
Jusqu'à 72 heures	Une échéance par jour
Après 3 jours	Une échéance à 7 et à 28 jours

Les échantillons à tester sont gardés dans leur moules jusqu'à 48 heures. Le restant des éprouvettes, qui sont à tester pour des échéances plus lointaines, sont démoulés après 2 jours, enrobés en papier aluminium, et gardés dans les salles climatisées.

2.9.2.2. Choix des paramètres de la mesure

À cause des particularités des matériaux cimentaires, comme par exemple leur hétérogénéité ou bien leur composante multi-échelle, la résistance en compression est une notion relative, qui est fonction de plusieurs facteurs :

- La taille des échantillons : plus un échantillon est grand, plus la possibilité de rencontrer un défaut est augmentée, ce qui mène à la diminution de la valeur de la résistance ultime.
- La forme géométrique de l'éprouvette : la résistance des cylindres est plus faible d'environ 20% que celle obtenue sur un cube équivalent.
- L'élançement : plus on diminue l'élançement plus la valeur de la résistance en compression des éprouvettes cylindriques augmente.
- La vitesse de chargement : plus on augmente la vitesse de la charge appliqués, plus on augmente les résistances obtenues.

Le choix de l'élançement des éprouvettes cylindriques est normalisé et a une valeur égale à 2. En ce que concerne la forme géométrique choisie, nous avons utilisé des cylindres pour plusieurs raisons. Premièrement, le dispositif pour la mesure de module de Young est conçu pour accueillir des échantillons cylindriques. Pour avoir une base de comparaison des résultats mécaniques, on garde la même géométrie pour les essais en compression et en traction. Deuxièmement, pour chaque gâchée, 200 éprouvettes sont confectionnées, ce qui nécessite autant de moules en acier. Enfin, la base de données des résultats sur les bétons correspondant à

aux mortiers regroupe des valeurs obtenues sur des cylindres. Cependant, les études faites auparavant utilisaient des cylindres ayant un diamètre de 100 mm et une hauteur de 200 mm. Ceci pose plusieurs problèmes dans le cas de notre étude. Les essais de retrait endogène volumique sont faits sur des échantillons de petite taille. Les essais linéiques ASTM (pâtes et mortiers) utilisent également des moules de petites dimensions. Ainsi, pour les essais mécaniques, nous devons nous placer à la même échelle.

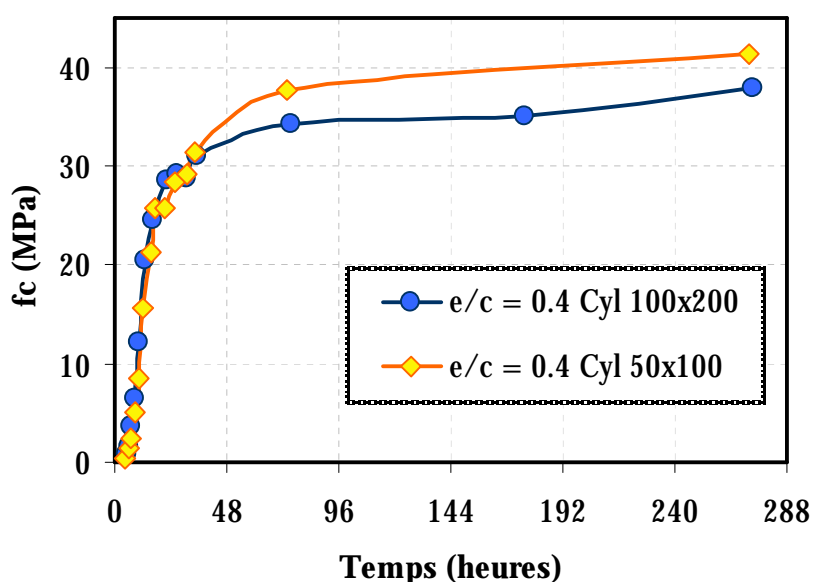


Figure 2-87 : Influence de la taille des échantillons sur les valeurs de la résistance en compression

Cependant, une vérification de l'influence de la taille du matériau a été faite afin de déterminer le comportement du matériau au jeune âge. Des échantillons de 100 × 200 mm et de 50 × 100 mm ont été confectionnés et testés. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 2-87. On peut observer que, pour les premières 36 heures il n'y a pas de différence remarquable entre les deux types d'éprouvettes. Cependant, après 36 heures, les deux courbes divergent, et à 10 jours une différence d'environ 8% est obtenue entre les deux tailles de cylindres. Considérant les paramètres de l'ensemble des essais, on peut considérer que l'utilisation des cylindres de grande dimension n'apporte pas une meilleure précision. Ainsi, les essais de résistance en compression seront faits sur des cylindres de 50 × 100 mm.

2.9.2.3. Reproductibilité de la mesure

Dans la Figure 2-88, les résultats des tests sur des échantillons provenant de deux gâchées différentes ($e/c = 0.5$) sont présentés. Une bonne répétabilité des résultats est obtenue, avec un très faible écart entre les deux essais. Les échantillons provenant du premier mélange testé semblent donner des valeurs plus dispersées à très jeune âge. Ceci est lié au contrôle de la température pendant le mûrissement. En effet, bien que les échantillons aient été gardés dans une chambre climatisée, le fait de les avoir empilés a généré une montée en température plus importante pour les échantillons qui se trouvaient au milieu, que pour ceux qui étaient en périphérie. Cela se traduit par des valeurs différentes de la résistance en compression, en

fonction de l'histoire de la température vécue par chaque échantillon. Cette erreur a été corrigée lors de la seconde série d'essais, les échantillons étant dispersés de manière à ne pas avoir un contact entre les moules. Ainsi, les résultats obtenus sont plus consistants, la courbe d'évolution de la résistance en compression n'ayant presque pas de dispersion (*Mix #2* sur la Figure 2-88).

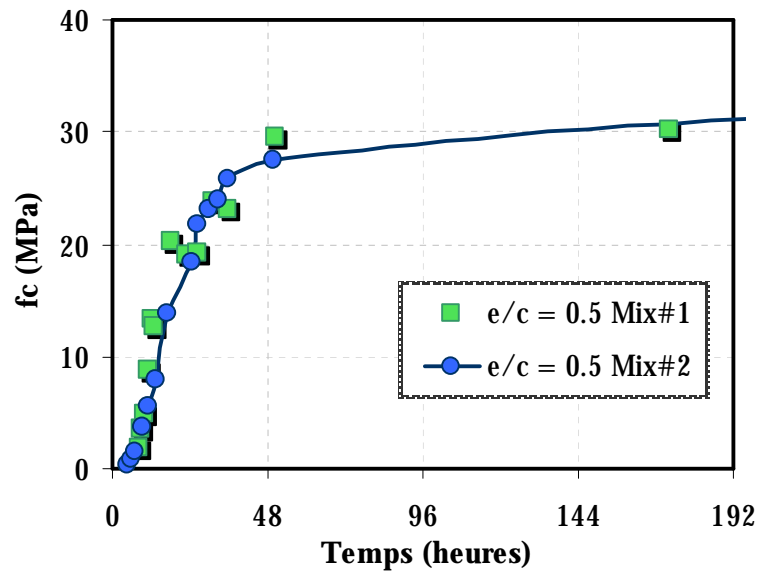


Figure 2-88 : Répétabilité des essais de résistance en compression ($e/c = 0.5$)

2.9.2.4. Résultats

L'influence du rapport eau – ciment sur la résistance en compression des échantillons implique plusieurs phénomènes qui arrivent pendant l'évolution de la microstructure au jeune âge, comme discuté aux paragraphes 1.3, 1.4.3 et 1.7.2.3.

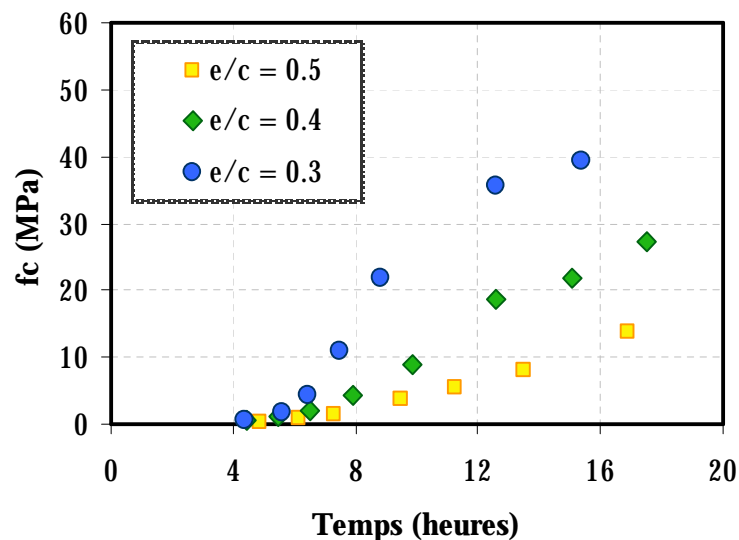


Figure 2-89 : Influence du rapport eau – ciment sur la résistance en compression au très jeune âge

Comme nous pouvons voir sur la Figure 2-89, la pente d'évolution des propriétés mécaniques, augmente de manière inversement proportionnelle avec le rapport eau – ciment. À 12 heures, la résistance du mélange ayant un $e/c = 0.3$ est 6 fois plus grande que celle ayant un $e/c = 0.5$. La cinétique d'hydratation des faibles rapports eau – ciment est beaucoup plus rapide pour les faibles rapports e/c au jeune âge. Ceci est aussi illustré par l'évolution du degré d'hydratation en fonction du e/c , présentées au paragraphe 2.3.3. Les chemins solides se forment plus rapidement dans la microstructure plus dense, assurant une meilleure résistance au très jeune âge. Une fois la porosité comblée par les hydrates, la réaction d'hydratation ralentit et elle se poursuit en étant gouvernée par le processus de diffusion de l'eau à travers la couche d'hydrates déjà formés. Ainsi, vers 36 heures après le contact eau – ciment, le ratio entre la résistance des deux mélanges (0.3 et 0.5) se réduit à 1.6. Il n'y a alors plus un grand écart entre les courbes d'évolution des propriétés mécaniques des différents mélanges, toutes caractérisées par des pentes réduites (voir Figure 2-90).

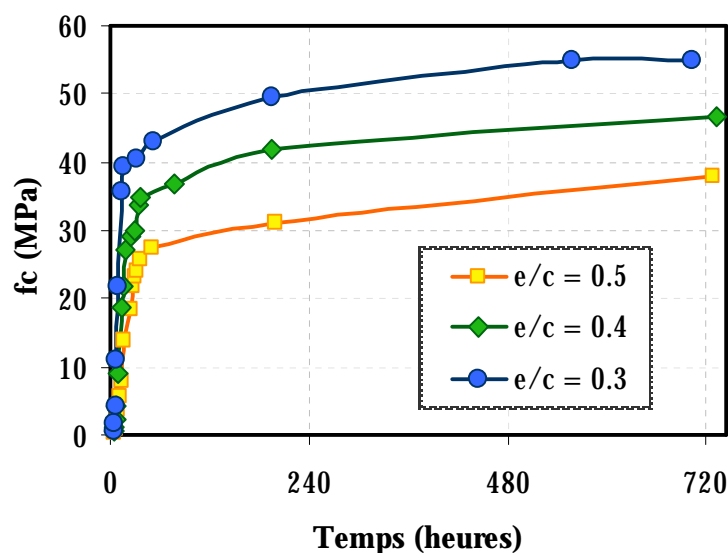


Figure 2-90 : Influence du rapport eau – ciment sur la résistance en compression à long terme

Si l'on regarde la courbe de gain de résistance relative (Figure 2-91), par rapport à la résistance atteinte à 8 jours, on observe une différence de la cinétique en fonction du rapport eau – ciment jusqu'à environ 2 jours. Ensuite, les courbes sont sensiblement semblables.

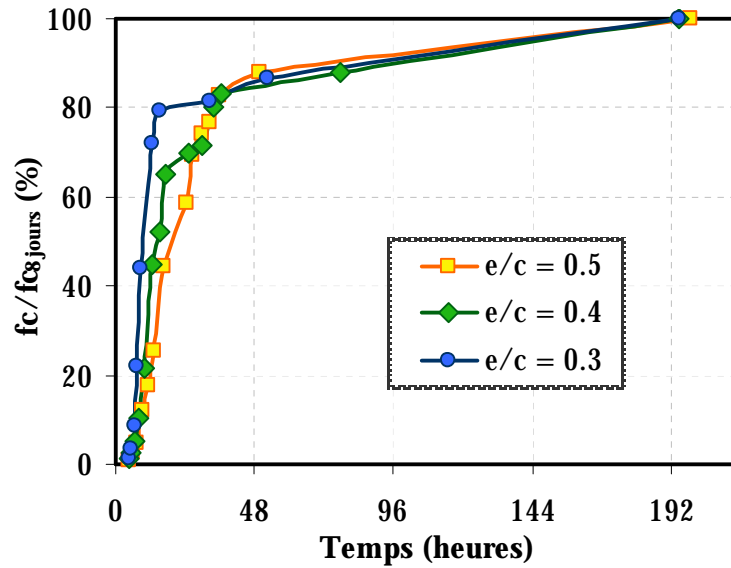


Figure 2-91 : Influence du rapport eau – ciment sur la cinétique d'évolution de la résistance en compression

L'ajout de superplastifiant ne change pas de manière drastique les valeurs obtenues à très jeune âge (jusqu'à 24 h voir Figure 2-92). Deux mélanges différents ont été testés : un mortier à rapport eau – ciment 0.4 avec un ajout de superplastifiant (conforme à la formulation des mélanges présentés au paragraphe 2.2.1) et un mélange à 0.4 sans ajouts.

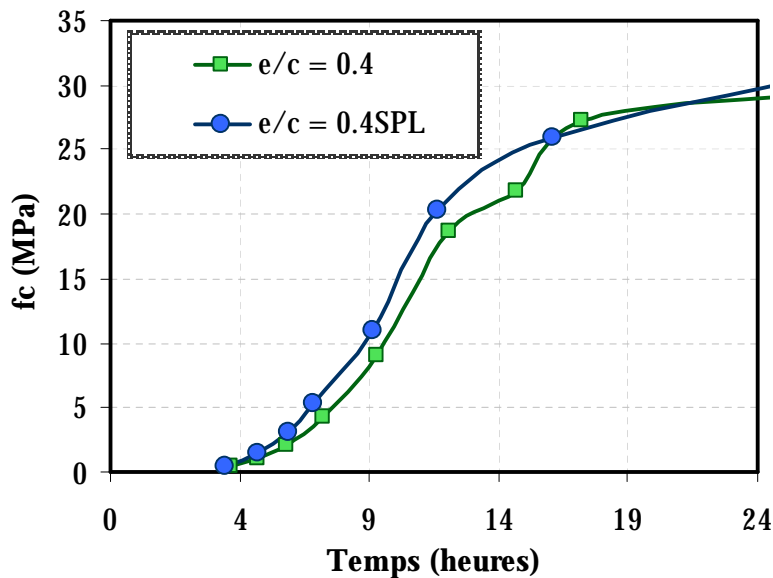


Figure 2-92 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance en compression au très jeune âge

La cinétique de gain en résistance est légèrement plus rapide pour le mélange avec superplastifiant. Ceci peut être liée au fait que les particules de ciment sont empêchées de

former des floccs par l'action du superplastifiant. L'eau a plus de facilité à accéder aux grains anhydres, et la cinétique d'hydratation est accélérée (voir Figure 2-93).

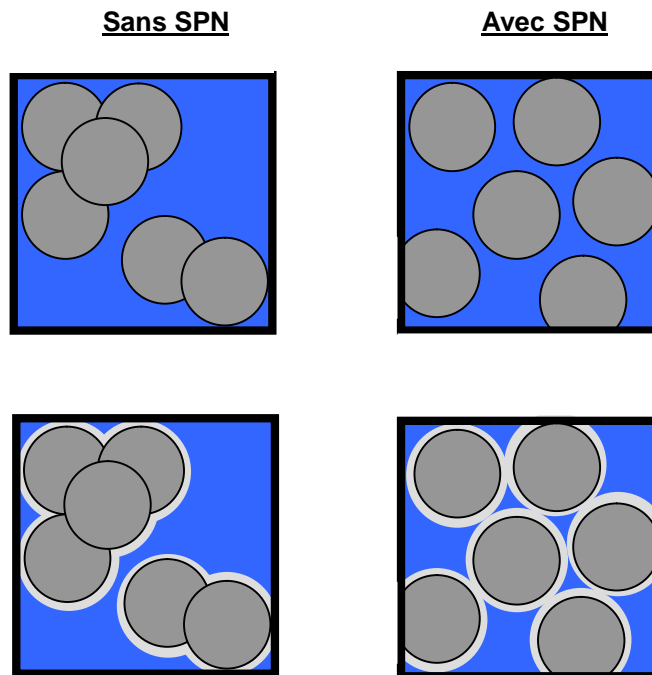


Figure 2-93 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la dispersion des grains et leur hydratation

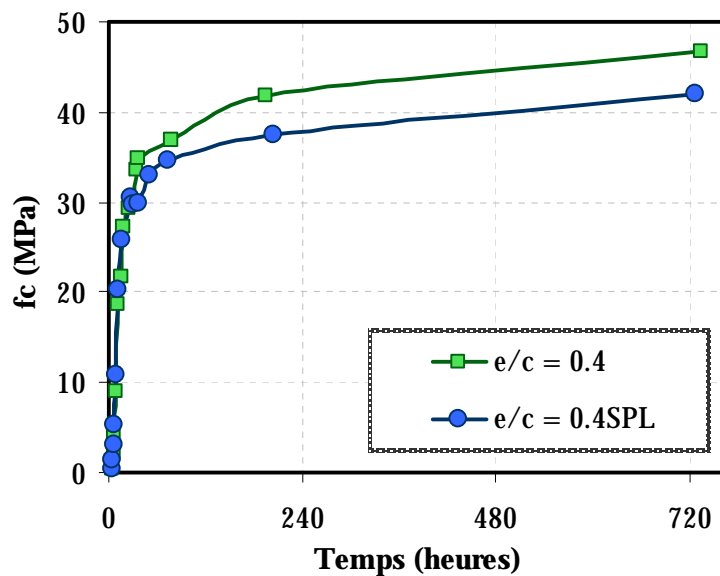


Figure 2-94 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance en compression à long terme

Cependant, à partir de 36 heures, les courbes d'évolution de résistance en compression pour les deux mélanges divergent. À 30 jours, le mélange sans ajout a une résistance d'environ 9% plus grande que le mélange dans lequel nous avons rajouté du superplastifiant (Figure 2-94).

Ceci s'explique par le fait que l'ajout de superplastifiant peut avoir des conséquences sur la teneur en air du mélange. En effet, lors de l'optimisation des mélanges, la teneur en air a été mesurée. Dans la Figure 2-95 nous montrons les résultats obtenus pendant les essais d'optimisation d'un mélange à rapport eau – ciment de 0.3. On peut facilement observer l'augmentation du pourcentage d'air contenu dans le mortier, avec l'augmentation de la quantité de superplastifiant rajouté. Dans le cas des mélanges présentées sur la Figure 2-94, la teneur en air mesurée du mélange sans superplastifiant est égale à 5.6%, et celle du mélange avec superplastifiant à 7.6%. Or, la relation entre la porosité et les propriétés mécaniques a été à plusieurs reprises démontrée dans la littérature ([BYF80]).

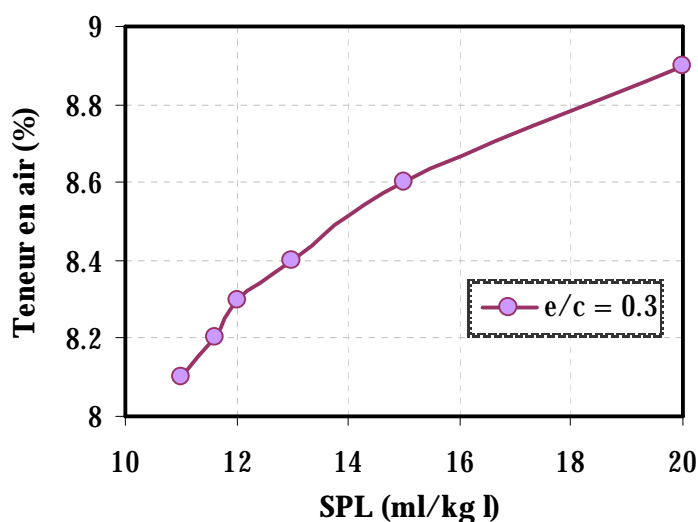


Figure 2-95 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la teneur en air du mélange

Cependant, la cinétique d'hydratation et de gain en résistance ne sont pas influencées par l'augmentation de la teneur en air présente dans le mélange. Les deux mélanges se comportent de manière quasiment identique, comme montré sur la Figure 2-96, où nous représentons le rapport entre la résistance mécanique au temps t , et celle obtenue à 30 jours, en fonction du temps.

La température est un autre facteur qui influence les valeurs des résistances mécaniques. Pour la préparation des mélanges et des échantillons à 38°C, plusieurs mesures ont été prises. Un jour avant la fabrication du mortier, les matériaux sont stockés dans une chambre climatisée, à 38°C. Le malaxage des matériaux et la mise en œuvre des échantillons dans les moules se font dans la chambre climatisée. Les moules sont gardés dans des seaux hermétiquement fermés, ayant au moins 10 centimètres de distance entre eux, pour éviter un échauffement dû à la proximité d'autres échantillons.

Comme nous pouvons voir sur la Figure 2-97, au très jeune âge, les valeurs de la résistance mécanique des échantillons augmentent avec l'augmentation de la température. À 12 heures, les échantillons gardés à 38°C atteignent plus de deux fois la valeur de résistance en compression des échantillons gardés à 23°C.

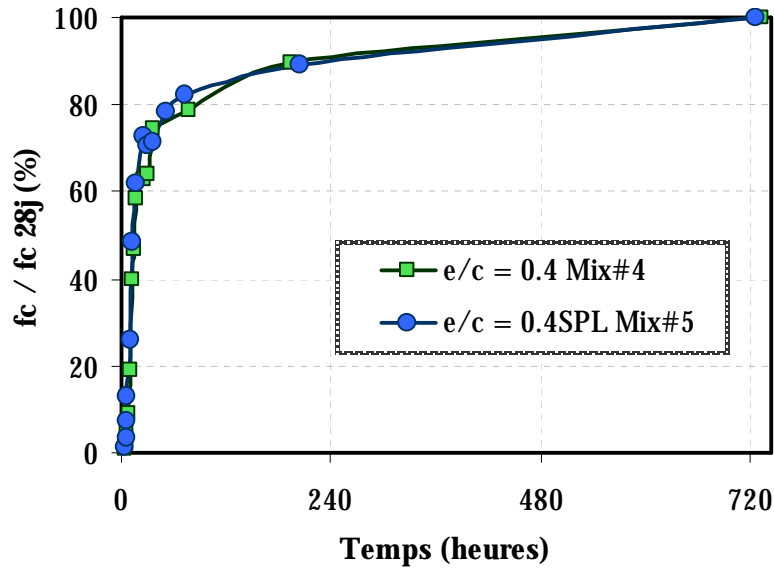


Figure 2-96 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur la cinétique de l'évolution de la résistance en compression à long terme

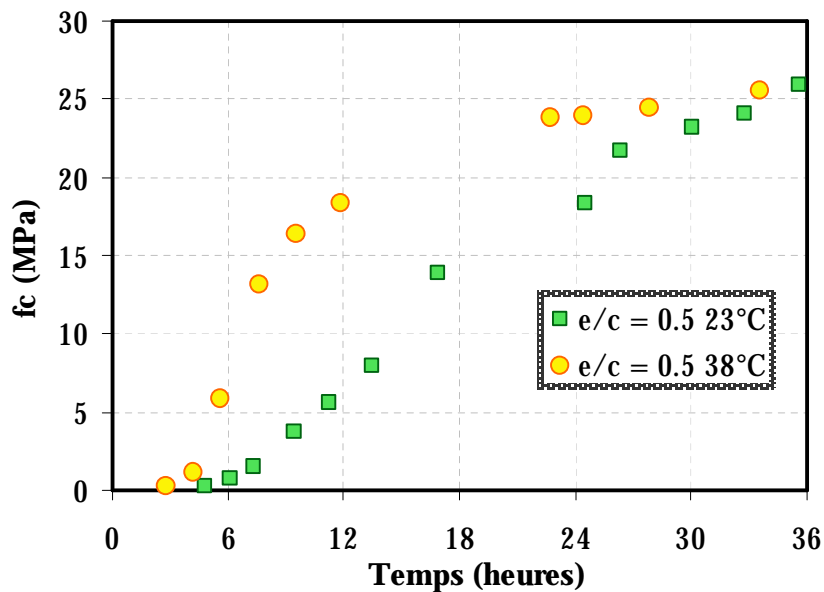


Figure 2-97 : Influence de la température sur la résistance en compression au très jeune âge

Cependant, pour des âges plus avancées (à 30 jours sur la Figure 2-98, par exemple), la valeur des résistances en compression des échantillons à 23°C est plus importante (avec un écart d'environ 10%) que celles des échantillons à 38°C. Cet effet de la température a déjà été observé dans la littérature ([REG82], [VER68], [BYF80]). À température élevée, les produits formés sont moins denses, et moins bien distribués dans la microstructure. Au jeune âge, le fait d'accélérer la réaction, fait que, à un instant donné, plus d'hydrates sont formés dans le cas d'une cure à température élevée. Ceci se traduit par une résistance plus importante. Mais, avec le temps, la microstructure des C-S-H sera moins bien structurée, les hydrates ayant une porosité plus prononcée, ce qui mène à une résistance moindre, par rapport aux matériaux qui ont subi une cure à 23°C.

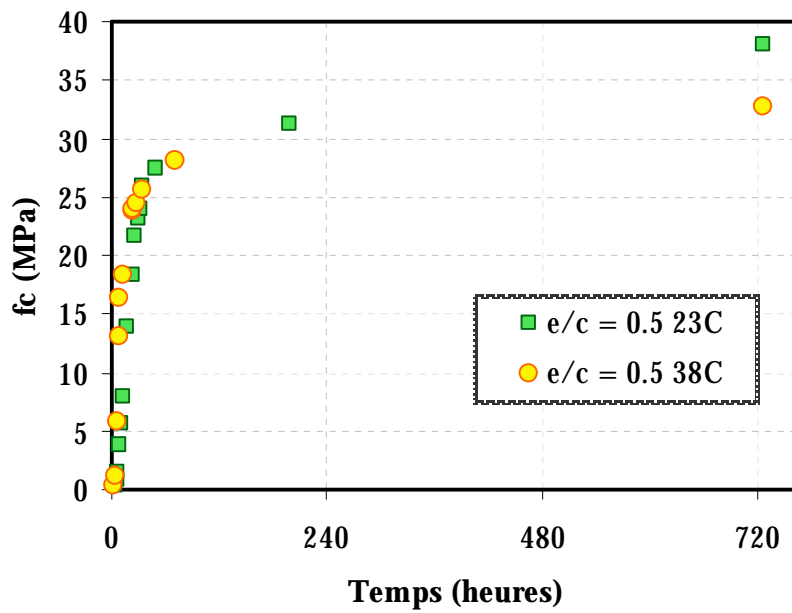


Figure 2-98 : Influence de la température sur la résistance en compression à long terme

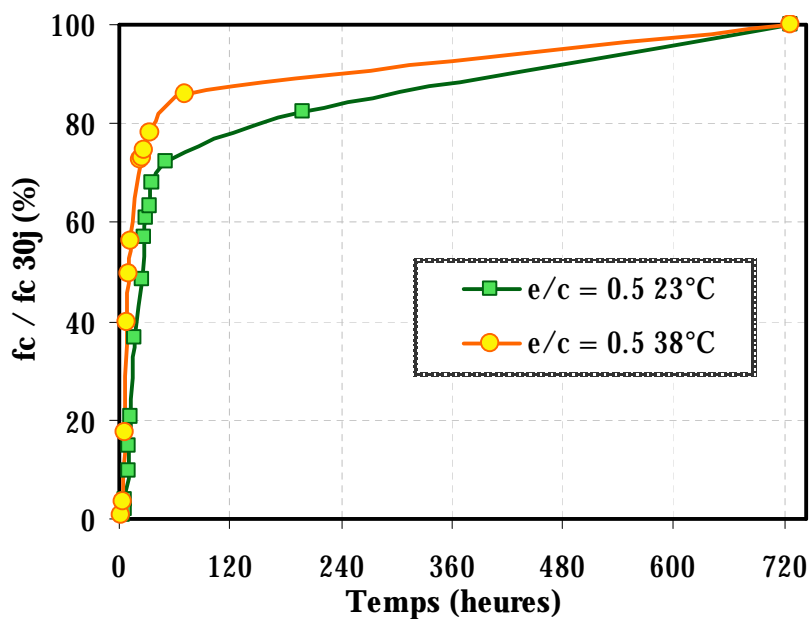


Figure 2-99 : Influence de la température sur la cinétique de l'évolution de la résistance en compression à long terme

Comme illustré sur la Figure 2-99, la cinétique du gain en résistance à 38°C est visiblement plus rapide jusqu'à 70 heures après le gâchage. À 33 heures, le mélange à 38°C arrive à une résistance de 78% de la résistance à 30 jours, par rapport aux 63% du mélange à 23°C. Mais après 70 heures, la tendance s'inverse, le développement étant moins rapide que celui du mélange à 23°C.

2.9.3. Résistance à la traction

La résistance à la traction uniaxiale des matériaux cimentaires au très jeune âge représente une information importante lorsque nous voulons estimer les risques de fissuration d'une formulation spécifique. En effet, comme nous avons mentionné auparavant, le matériau gagne très vite en rigidité, et tend à s'opposer aux déformations importantes survenant à cet âge, si les déformations sont empêchées. Des contraintes de traction se développent alors au sein du matériau. Ainsi, connaître l'évolution des résistances à la traction s'avère nécessaire pour pouvoir relier cette information avec les informations obtenues à partir des essais qui suivent l'évolution des déformations, et permettre ensuite d'estimer la sensibilité du matériau au risque d'apparition des fissures.

Dans le contexte de la présente étude, la mise en œuvre d'un essai de traction uniaxiale pure à très jeune âge s'avère problématique, en partie à cause des problèmes liés aux échéances très rapprochées des essais, au grand nombre d'échantillons à tester dans un très court intervalle de temps et aussi à la fragilité du matériau à cet âge. L'essai de traction directe nécessite tout d'abord la rectification des surfaces, manœuvre qui n'est pas réalisable pour les échantillons qui sont démoulés juste après la prise. Ensuite, il faut coller sur les deux extrémités de l'éprouvette les têtes de traction, ce qui implique un délai nécessaire pour effectuer l'opération plus le temps de prise de la colle. Avec des échéances à une heure, le démoulage, la préparation des éprouvettes et la mise en place du test sont difficilement réalisables.

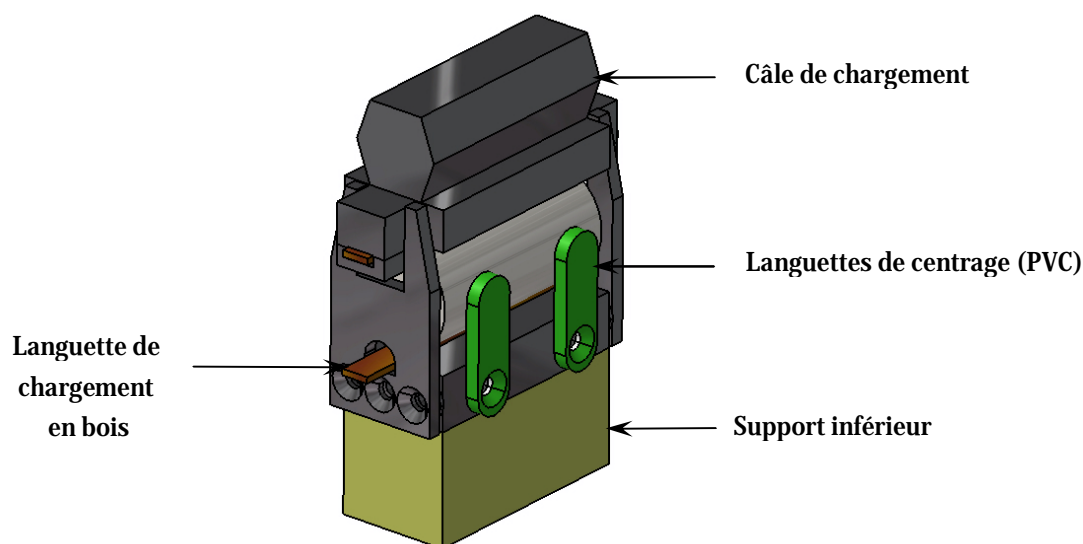


Figure 2-100 : Dispositif de l'essai de fendage

Pour la suite des nos travaux les valeurs des résistances en traction sont obtenues à partir des essais de fendage qui ont été faits en concordance avec la norme ASTM ([ASTMC496]). Les échantillons utilisés ont les mêmes caractéristiques géométriques que ceux testés en compression. Comme il est important d'assurer une bonne répartition des efforts pendant l'essai un dispositif conçu pour accueillir des éprouvettes de petites dimensions a été confectionné (voir Figure 2-100). La préparation des échantillons se fait en même temps que celle des

échantillons testés en compression, et suit la même procédure. Trois échantillons par échéance sont testés. La préparation de la surface n'est pas nécessaire dans le cas des essais de fendage.

La répétabilité des essais effectués à été testée sur deux rapports eau – ciment différents : 0.5 et 0.4. Dans la Figure 2-101, la répétabilité d'un mélange à $e/c = 0.4$ est illustrée. Au très jeune âge, les deux courbes se superposent. À partir de 24 heures un léger écart peut être observé, mais dans l'ensemble, on peut considérer l'essai fiable.

Les mêmes remarques qui ont été faites pour les essais de résistance en compression sont valables pour la résistance en traction. L'influence du rapport eau – ciment se fait ressentir dès le très jeune âge, et avec les mêmes ordres de grandeur que pour la résistance en compression. En effet, à 12 heures, la résistance en traction du mélange à $e/c = 0.3$ est environ 6 fois plus grande que celle du mélange à $e/c = 0.5$ (voir Figure 2-102).

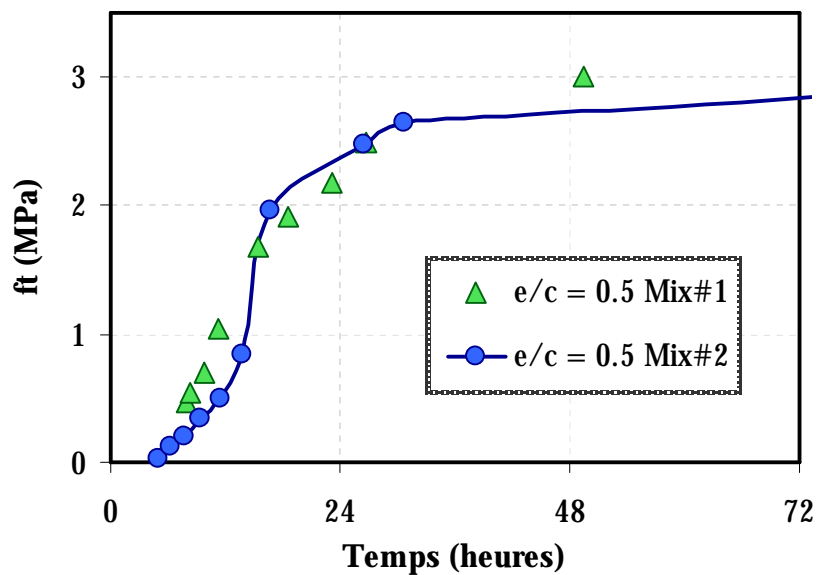


Figure 2-101 : Répétabilité de l'essai de résistance à la traction

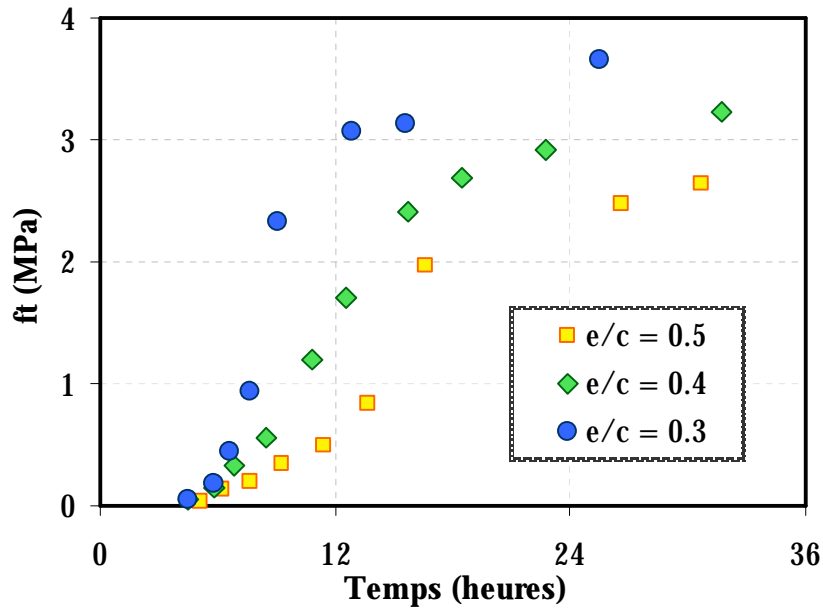


Figure 2-102 : Influence du rapport eau – ciment sur la résistance à la traction au très jeune âge

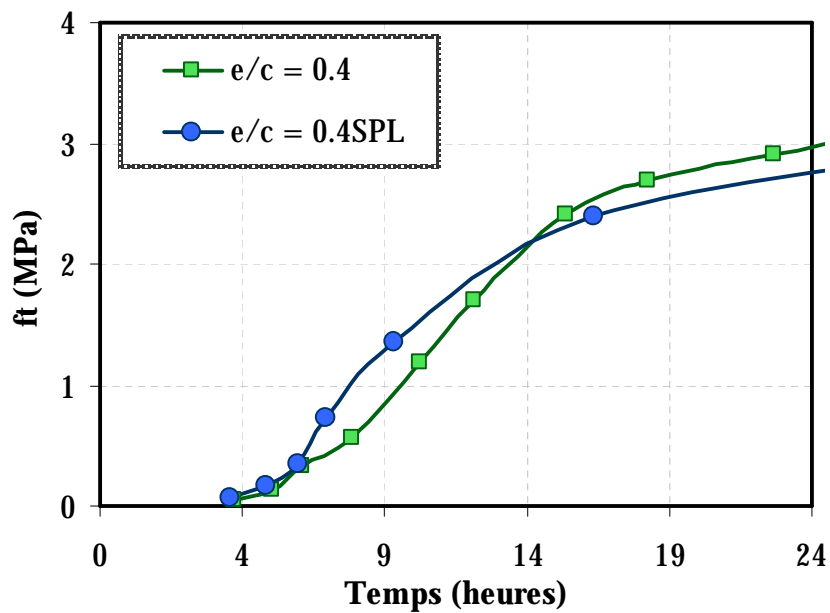


Figure 2-103 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance à la traction à court terme

En ce qui concerne l'effet de l'ajout de superplastifiant, comme pour la compression, la cinétique est légèrement plus rapide au jeune âge (jusqu'à 14 heures – voir Figure 2-103) pour le mélange contenant du superplastifiant, avec un ralentissement au-delà de cette période. À long terme (Figure 2-104), c'est le mélange sans ajout qui développe des résistances en traction plus importantes.

Les résultats des essais de résistance à la traction ont montré un effet similaire du superplastifiant vis-à-vis de la cinétique d'évolution des propriétés, aussi bien au jeune âge qu'à long terme, à celui révélé par les essais de résistance en compression.

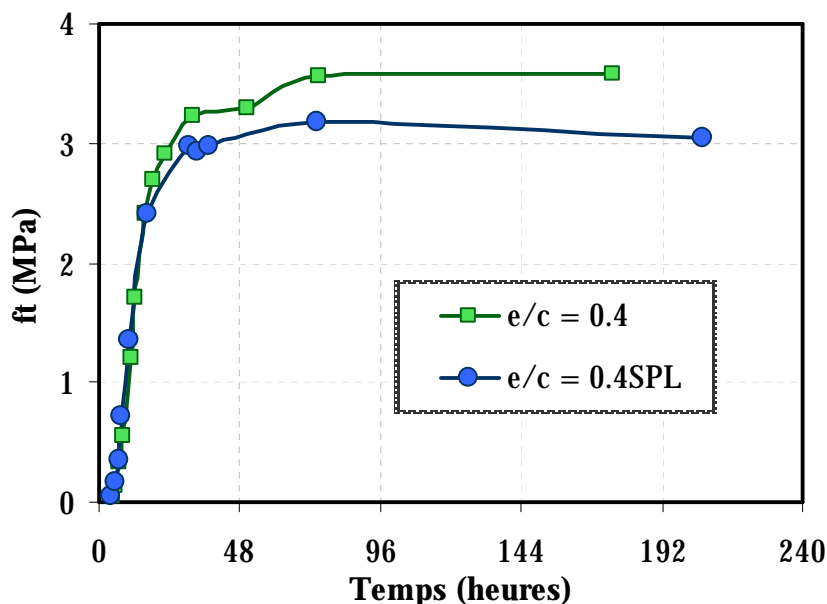


Figure 2-104 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de la résistance à la traction à long terme

2.9.4. Module de Young

La mesure des déformations axiales est faite à l'aide d'un cadre extensométrique qui est équipé de trois capteurs de déplacement de type LVDT, espacés à 120° . La base de mesure est de 100 mm. La cage extensométrique est fixée sur l'éprouvette avec 6 pointeaux d'ancrage (trois sur chaque anneau) sur la partie médiane de l'échantillon, de manière à éviter les concentrations d'efforts dans le voisinage de la zone de contact avec les plateaux de la presse (voir Figure 2-105). Une valeur moyenne des lectures enregistrées des trois LVDT est considérée pour le calcul des déformations longitudinales. Étant donnée la géométrie du dispositif de mesure, des échantillons cylindriques de 100×200 mm ont été fabriqués pour les essais de module de Young.

Les essais en compression donnent l'information sur le niveau de chargement des essais de module de Young. Le comportement du matériau en compression reste quasiment élastique linéaire jusqu'à une contrainte qui représente 30% à 40% de la résistance ultime. Une fois dépassée cette valeur on commence à endommager l'échantillon. Ainsi, pour obtenir les valeurs de la rigidité du matériau, une charge équivalant à 30% de sa charge ultime obtenue en compression a été appliquée.

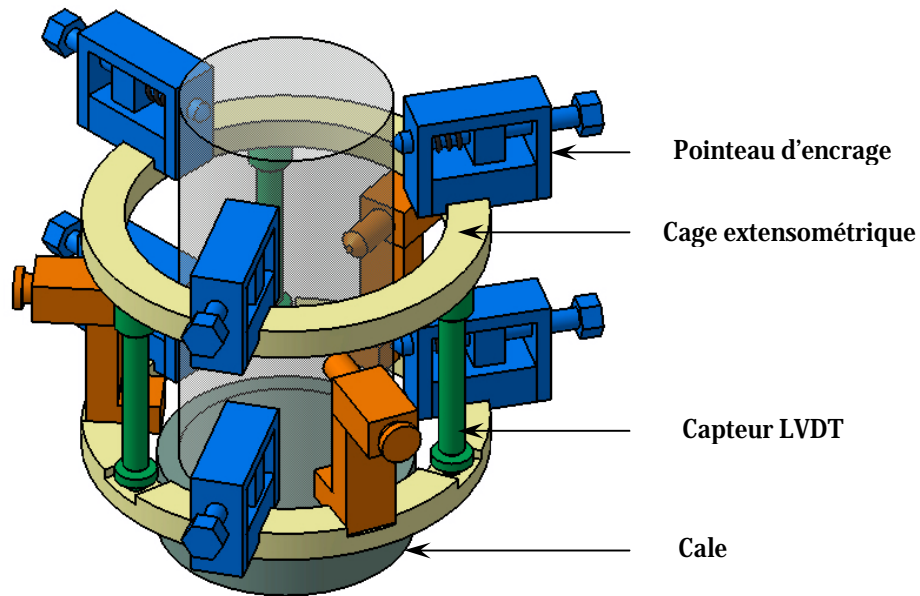


Figure 2-105 : Dispositif d'essai pour le module élastique

Des essais de répétabilité de la mesure ont été effectués pour plusieurs mélanges. Les résultats obtenus pour un mélange de mortier à rapport eau – ciment de 0.4 sont illustrés dans la Figure 2-106. Une bonne concordance entre deux essais différents a été trouvée. Cependant, en ce qui concerne les mesures mécanique du module de Young, les essais ne peuvent pas commencer à l'instant de la prise Vicat, comme dans le cas des essais en compression. Pour pouvoir avoir une résolution acceptable pour l'interprétation des essais, le matériau doit développer une certaine résistance mécanique, pour permettre ensuite de charger jusqu'à 30%. L'installation de la cage est aussi rendue impossible pendant les premières heures, car, en raison de son poids et sous l'action des pointeaux d'encrage, elle risque d'endommager le matériau frais. Les essais débutent ainsi environ 10 heures après le contact eau – ciment. Étant donné le fait que la rigidité du matériau est la propriété qui a la cinétique d'évolution la plus rapide, des informations importantes sont malheureusement perdues dans les premières heures.

L'influence du rapport eau – ciment sur les valeurs du module de Young est montrée dans la Figure 2-107. Comme montré au paragraphe 1.5.5.4, le rapport eau – ciment a une influence au très jeune âge, d'autant plus élevée que le rapport est faible. Mais plus la réaction d'hydratation est avancée, moins l'influence du rapport e/c est ressentie. Par comparaison, à 200 heures après le gâchage, entre un $e/c = 0.3$ et un $e/c = 0.5$, il y a une différence de 33% dans le cas de la résistance en compression, mais seulement de 12% dans le cas du module de Young. La différence la plus remarquable survient au très jeune âge, quand, à environ 13 heures, le module de Young du mélange à $e/c = 0.5$ représente 50% de celui à $e/c = 0.3$; à la même échéance le ratio des résistances en compression des deux matériaux est de 78%. Ceci mène à la conclusion que les valeurs du module sont moins influencées que la résistance mécanique par le rapport eau – ciment.

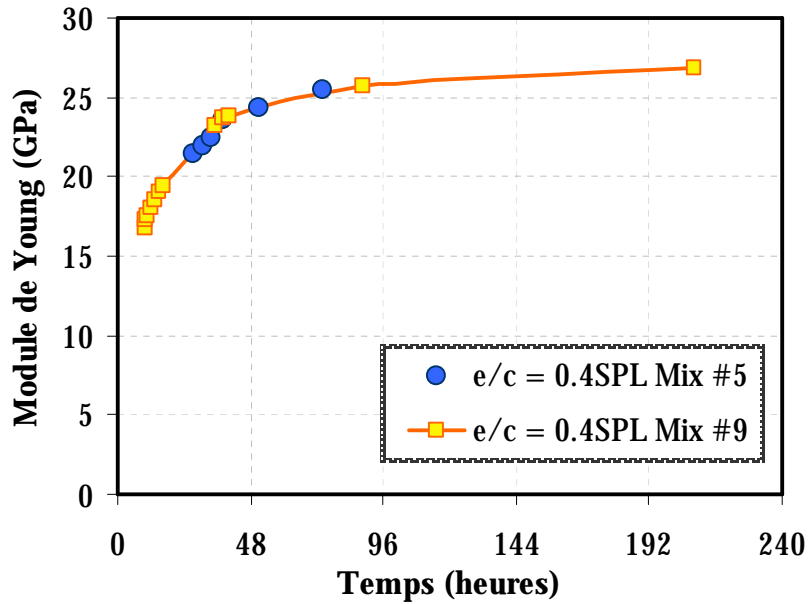


Figure 2-106 : Répétabilité des mesures de module de Young

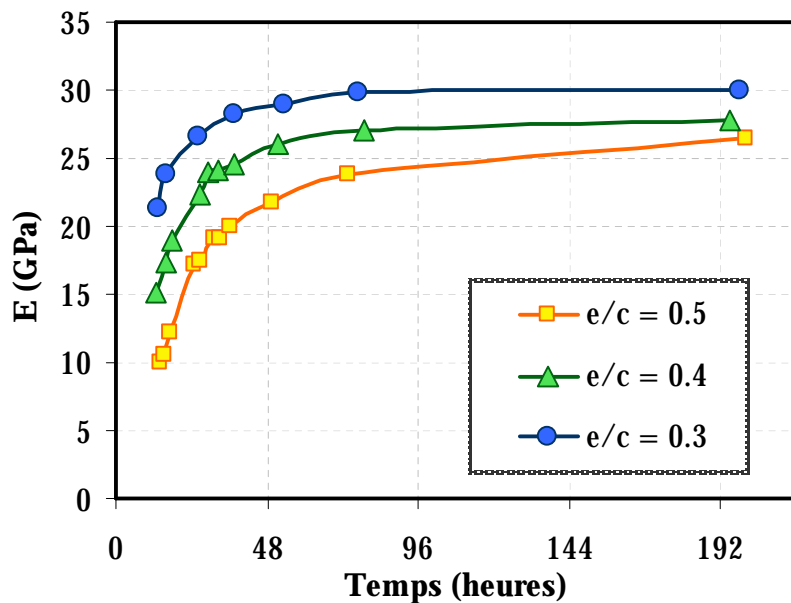


Figure 2-107 : Influence du rapport eau - ciment sur le module de Young

Les courbes de gain en rigidité relative (Figure 2-108) montrent des évolutions différentes en fonction du rapport eau - ciment. Comme dans le cas de la résistance en compression, ceci est dû à la cinétique d'hydratation. Ceci mène à la conclusion que, même si le rapport e/c n'a pas une influence notable sur les valeurs finales du module de Young du matériau, il a toutefois une influence sur la cinétique d'évolution au jeune âge de la rigidité.

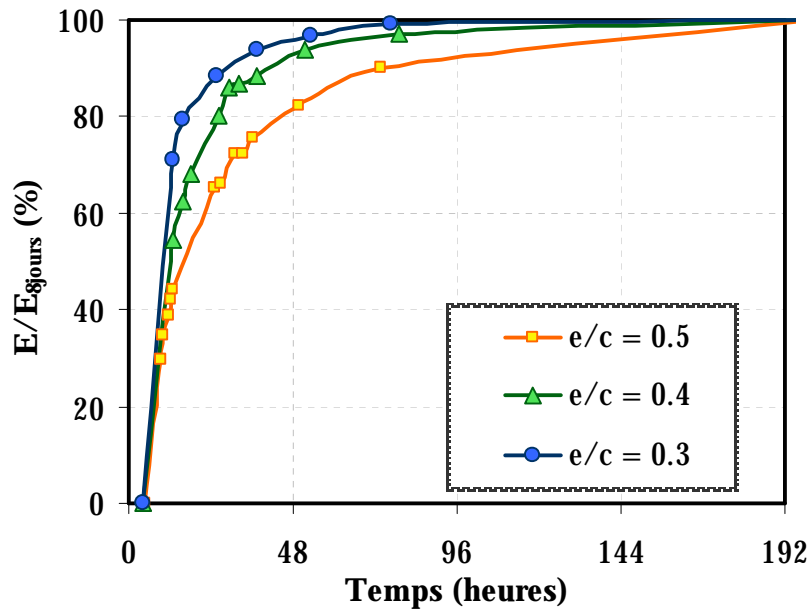


Figure 2-108 : Influence du rapport eau – ciment sur la cinétique de l'évolution du module de Young

L'ajout de superplastifiant a aussi une influence sur l'évolution de la rigidité du matériau, comme montré dans la Figure 2-109. L'effet est similaire à celui constaté dans le cas des résistances en compression et à la traction. Au très jeune âge, un mélange contenant un ajout de superplastifiant témoignera d'un plus rapide gain en rigidité, mais à partir de 24 heures, la tendance s'inversera, et le mélange sans ajout aura de plus grandes valeurs finales de module de Young.

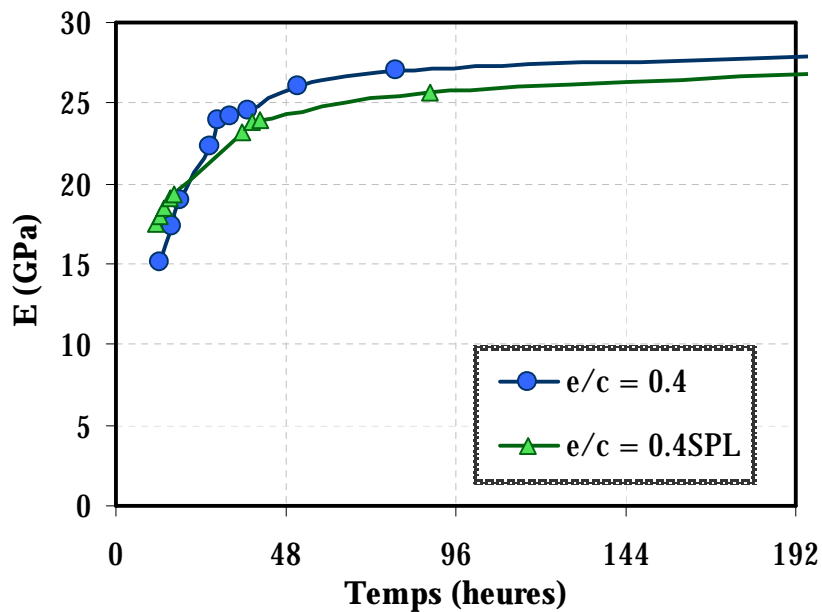
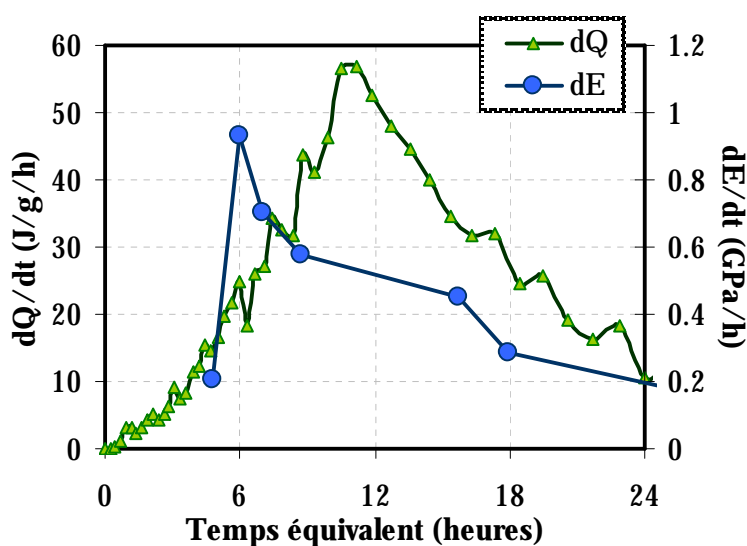


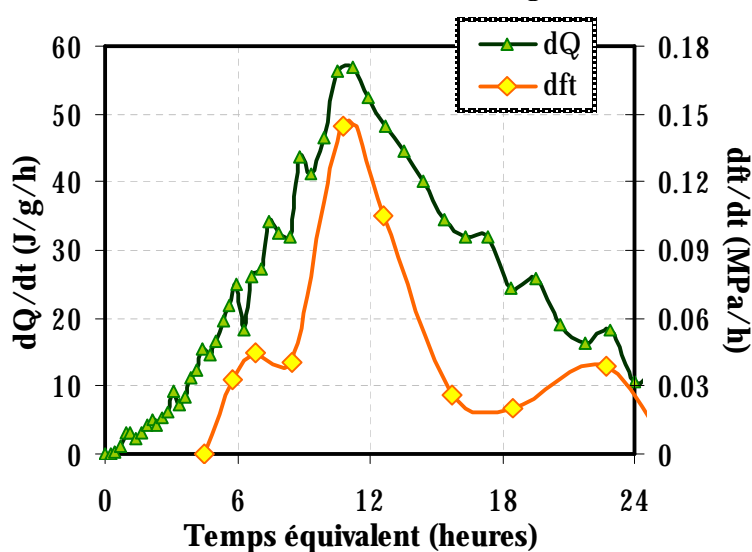
Figure 2-109 : Influence de l'ajout de superplastifiant sur le développement de module élastique

2.9.5. Avancement des propriétés mécaniques

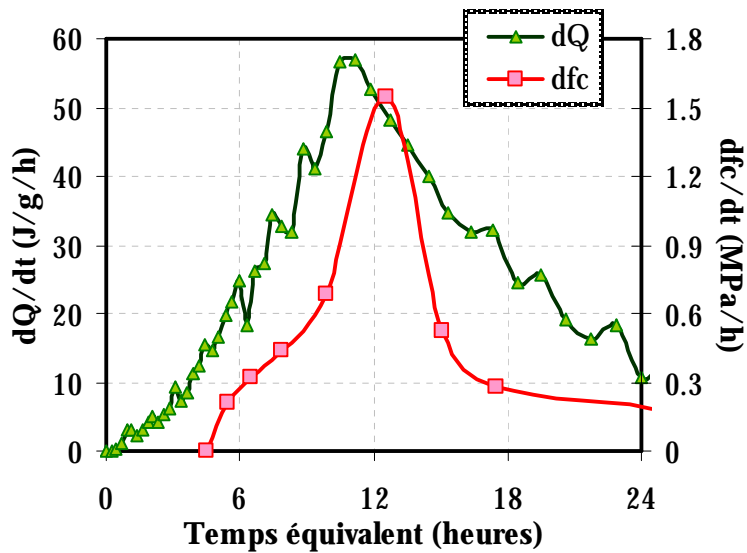
Le taux de développement des propriétés mécaniques pour un rapport eau – ciment de 0.4 est montré dans la Figure 2-110. Les valeurs obtenues sont comparées au taux de dégagement de chaleur d'hydratation (voir paragraphe 2.3). Les courbes présentées sont exprimées en fonction du temps équivalent (1.7.1.1), étant donné les histoires de température différentes vécues par les différents échantillons. La valeur de l'énergie d'activation est calculée tel que montré au paragraphe 2.3.3. Les résultats obtenus rejoignent les hypothèses faites au début du chapitre (Figure 2-86). Le pic du taux de développement du module arrive bien avant celui du dégagement de chaleur. Le pic de la résistance en traction n'arrive que 11 heures après le contact eau – ciment, suivi de celui de la résistance en compression qui survient à 12h30. Finalement, le taux de développement des déformations est le plus rapide, comme montré sur la Figure 2-111.



a) Module de Young



b) Résistance en traction



c) Résistance en compression

Figure 2-110 : Taux de développement des propriétés mécaniques vs taux de chaleur dégagée (e/c = 0.4)

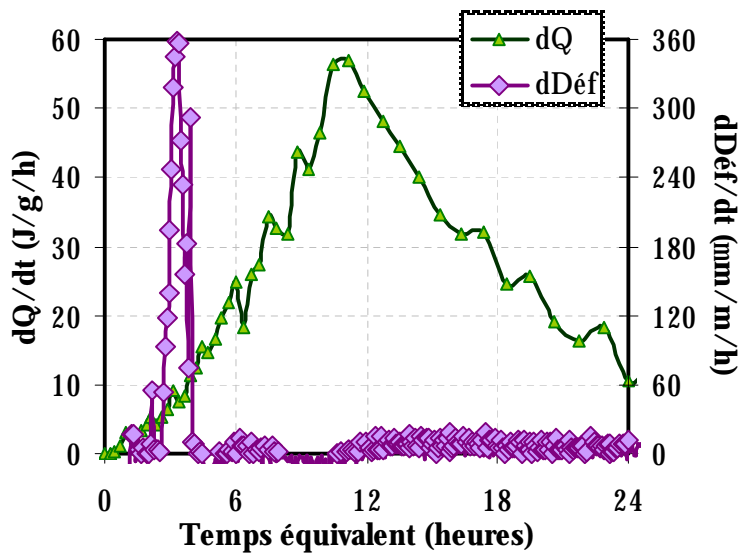


Figure 2-111 : Taux de développement des déformations (e/c = 0.4)

Les taux de développement de la chaleur d'hydratation, en fonction du temps équivalent, pour les mélanges testés sont montrés à la Figure 2-112. La cinétique accélérée au jeune âge des mélanges à faible e/c est clairement illustrée. De plus, une fois le pic passé, les courbes présentent une cinétique similaire.

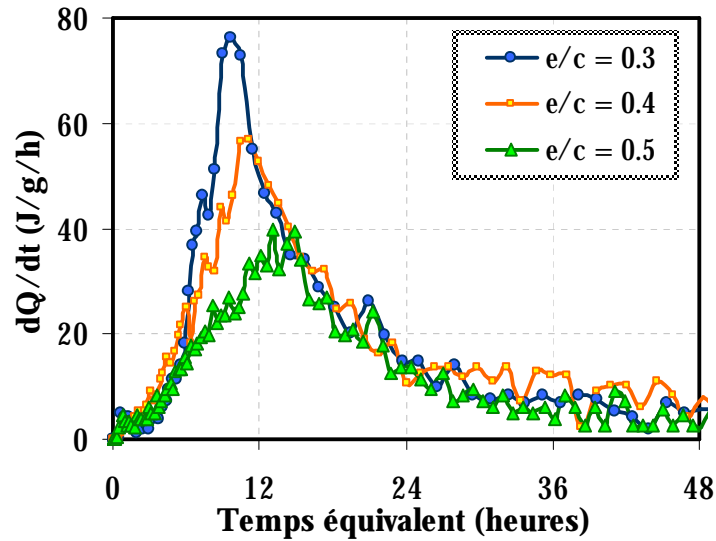
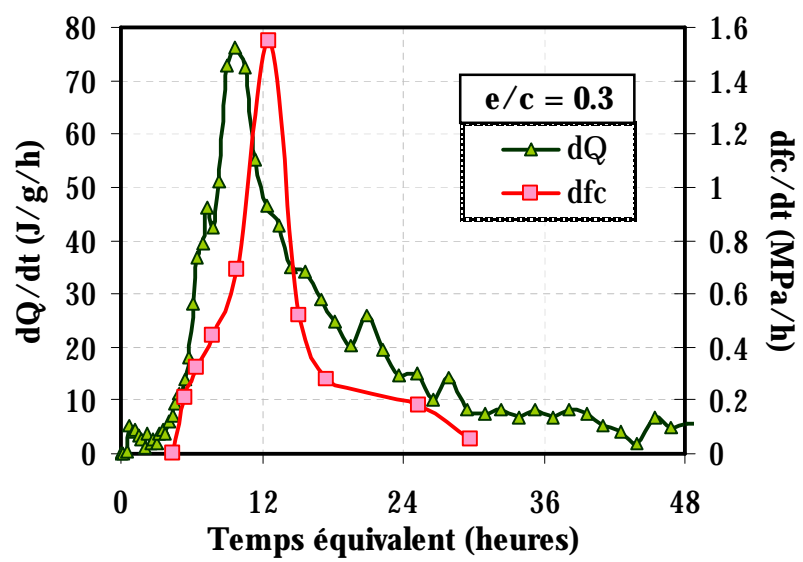


Figure 2-112 : Taux de développement de la chaleur d'hydratation, en fonction des rapports e/c .

Les résultats obtenus pour le rapport $e/c = 0.4$ dans la Figure 2-110 sont représentatifs de ceux obtenus pour les autres mélanges testés. Un exemple est illustré à la Figure 2-113, avec une comparaison entre le taux de développement de la résistance en compression et celui de la chaleur dégagée, pour deux mélanges différents. Ceci illustre que le développement des propriétés mécaniques est intrinsèquement lié à l'avancement de la réaction d'hydratation, indifféremment du rapport eau – ciment du matériau.



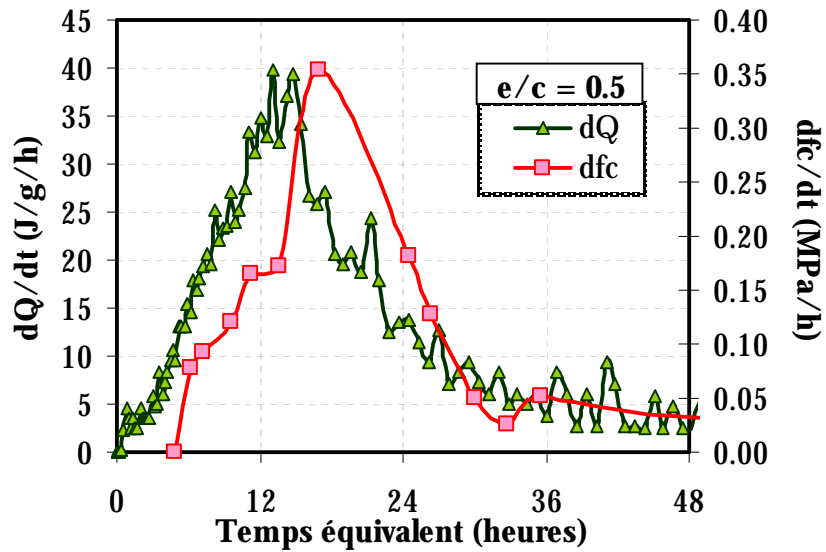


Figure 2-113 : Taux de développement de la résistance en compression vs taux de chaleur dégagée.

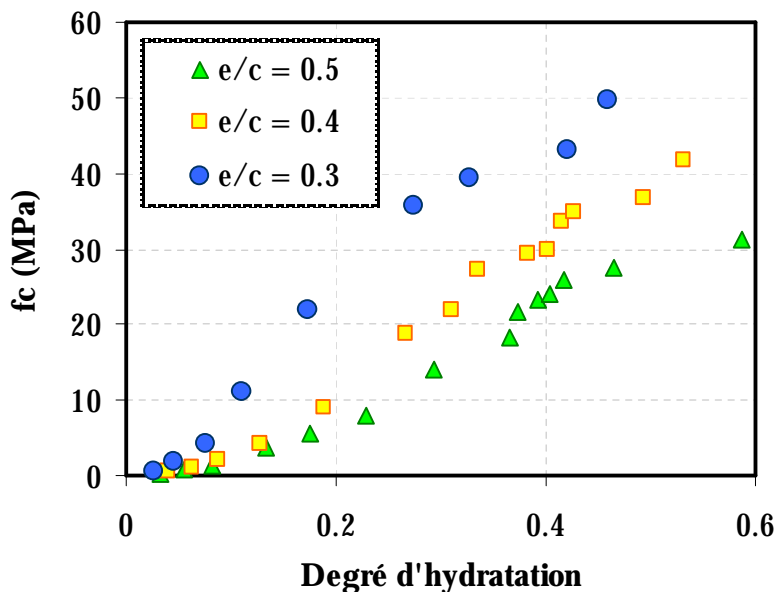


Figure 2-114 : Relation entre les résistances en compression et le degré d'hydratation, en fonction du rapport eau – ciment

La relation entre l'évolution des propriétés mécaniques a été discutée au paragraphe 1.7.1.1. Une relation linéaire entre l'évolution de la résistance en compression et le degré d'avancement de la réaction d'hydratation est trouvée par Taplin [TAP59] pour des pâtes de ciment, tandis que Locher [LOC76] trouve une évolution non linéaire pour les faibles degrés d'hydratation. (Figure 1-74). Dans le cas de la présente étude une relation quasi linéaire s'établit à partir d'un degré d'hydratation de 0.2, ce qui correspond en termes de temps à 9 – 12 heures d'hydratation selon le rapport eau – ciment, comme illustré sur la Figure 2-114. Une phase non linéaire en début de l'hydratation est mise en lumière, en accord avec les résultats de Locher [LOC76].

La relation entre l'évolution des résistances en traction (essai de fendage) et celles en compression est définie par une loi linéaire selon [BYF80], et reste quasi indépendante du rapport eau – ciment du mélange. Des facteurs entre 0.08 et 0.135 ont été rapportés dans la littérature ([KAS69], [SAN70], [BYF80]). Dans le cas de la présente étude le facteur trouvé est de 0.09 (voir Figure 2-115). Cependant, il peut être observé que pour le rapport eau – ciment de 0.3, pour les résistances plus élevées la relation devient légèrement non linéaire. Ceci est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature ([BYF80]). Une relation entre la résistance en compression et en traction, proposée par les normes en vigueur (EC2) est sous la forme:

$$f_t = \alpha f_c^b \quad \text{avec } a = 0.3 \text{ et } b = 2/3 \quad (2-5)$$

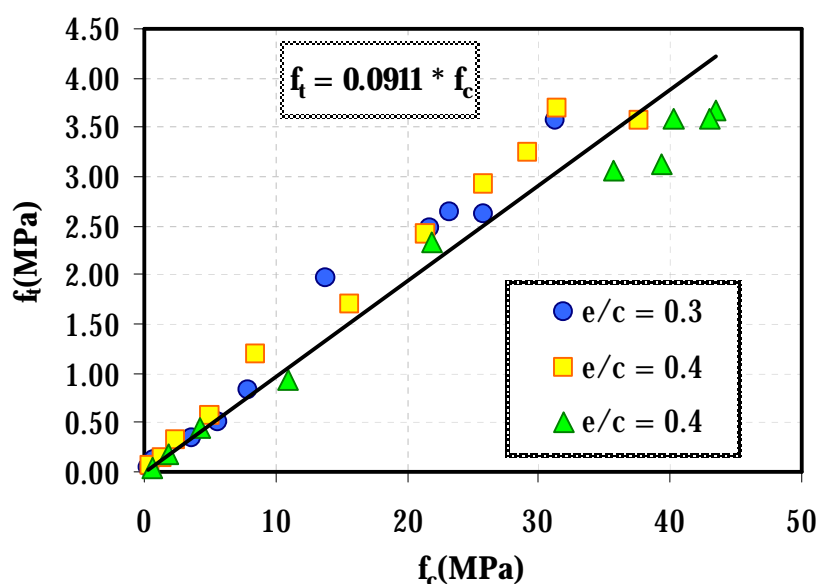


Figure 2-115 : Relation entre les résistances en compression les résistances en traction, en fonction du rapport eau - ciment

Les résultats issus de l'utilisation de l'équation (2-5) sont montrés sur la Figure 2-116. La relation semble surestimer les valeurs de la résistance en traction au début. Pour des valeurs plus importantes de la résistance en compression, la relation semble être plus adaptée, en particulier pour les faibles rapports eau – ciment.

La relation entre l'évolution du module de Young et le degré d'hydratation est montrée à la Figure 2-117. Le degré d'hydratation est obtenu tel que montré dans la section 2.3, et la relation entre le degré d'hydratation et le temps est illustrée dans la Figure 2-7. Étant donné le fait que dans le cas des méthodes semi – adiabatiques de détermination du degré d'hydratation, l'essai devient peu précis au-delà de sept jours, le suivi ne peut pas être fait de cette façon pour des forts degrés d'hydratation. Cela se rajoute au fait que les mesures de module élastique statique ne peuvent commencer qu'une fois que le matériau atteint une résistance suffisante pour le charger avec une résolution satisfaisante, jusqu'à 30% de sa charge ultime. Ainsi, les

mesures capturent une plage entre 0.1 et 0.5 en termes de degré d'hydratation, en fonction du rapport eau – ciment. Dans cette plage, la relation entre le degré d'hydratation et le module de Young reste non linéaire (Figure 2-117).

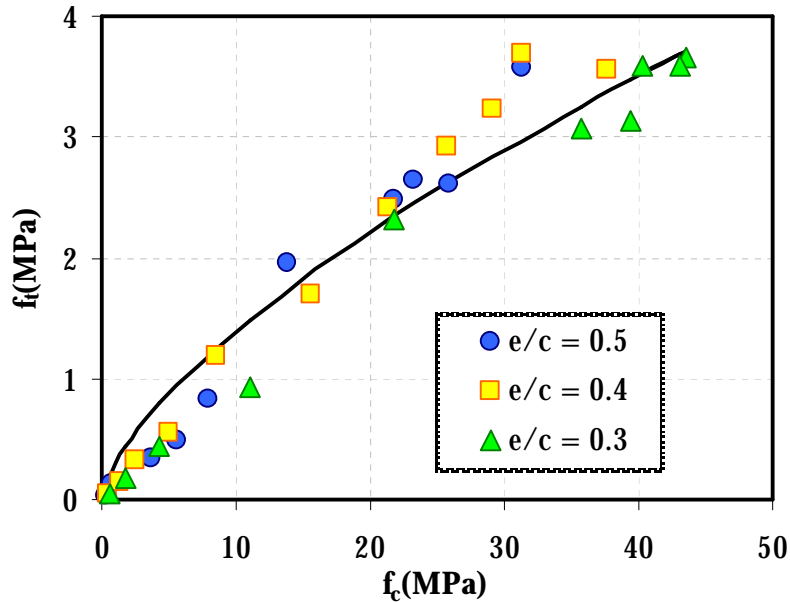


Figure 2-116 : Relation entre les résistances en compression les résistances en traction, en fonction du rapport eau – ciment

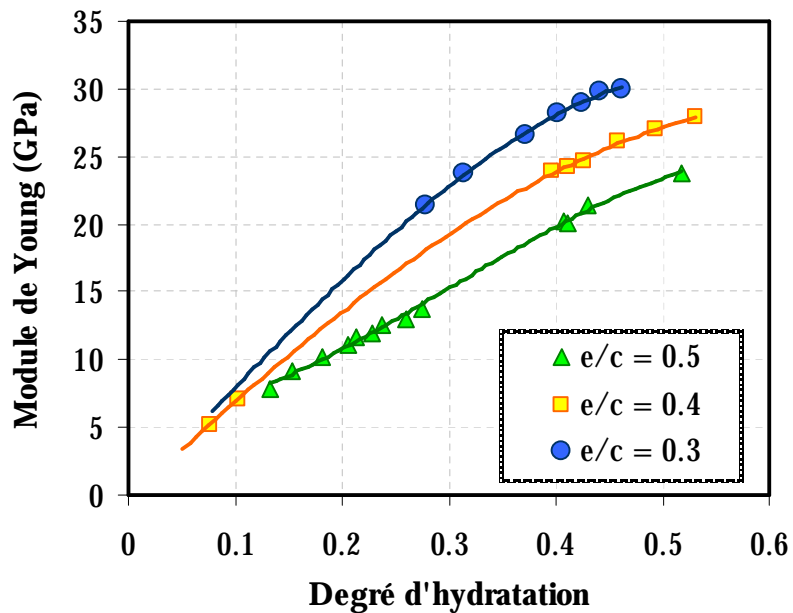


Figure 2-117 : Évolution du module de Young avec le degré d'hydratation

2.10 MOMENT DE TRANSITION LIQUIDE – SOLIDE

Le suivi de l'évolution des propriétés des matériaux cimentaires nécessite la définition du moment à partir duquel le matériau peut être défini en tant que solide, caractérisé par des propriétés mécaniques non nulles. Comme montré dans le chapitre 2, le moment de prise reste tributaire de la méthode utilisée pour sa détermination. La définition des critères pour établir un moment précis auquel on considère que le matériau se comporte comme un solide - comme les bornes supérieure et inférieure de la prise Vicat, ou la vitesse de propagation pour les mesures ultrasonores - doit prendre en compte la propriété recherchée. En effet, la prise initiale Vicat et les mesures ultrasonores capturent le moment de formation dans la microstructure d'un réseau percolé d'amas solides. Le matériau ne se comporte encore comme un solide de point de vue mécanique (ne pouvant pas encore supporter les opérations de démoulage et mise sous charge), mais il présente un squelette et une rigidité. Cette période correspond aussi au début de divergence entre les courbes de retrait chimique et les courbes de retrait endogène volumique (comme montré à la Figure 2-118). La divergence entre les deux courbes est progressive. Au moment où le matériau a atteint la prise initiale Vicat, les deux courbes présentent une pente similaire. Le moment de séparation arrive entre la prise initiale et la prise finale. Ceci montre le caractère transitoire entre l'état de liquide visqueux et solide. De plus, la même période est caractérisée par un changement de pente sur la courbe de dégagement de chaleur d'hydratation (Figure 2-119).

Les mesures ultrasonores, montrés sur la Figure 2-18, donnent deux informations très utiles: tout d'abord le début d'enregistrement des valeurs commence une fois que la prise Vicat initiale est atteinte, et un changement de pente peut être observé au moment de la prise finale.

Une fois la prise finale atteinte, les essais mécaniques peuvent fournir des informations supplémentaires concernant les propriétés du matériau. La Figure 2-120 montre une comparaison entre les moments de prise initiale et finale Vicat, et le début des essais mécaniques. Les résultats obtenus montrent que le début des essais mécaniques est situé un peu avant la prise finale Vicat. Ceci n'est pas surprenant, car le moment de prise finale Vicat est considéré atteint une fois que l'aiguille ne laisse plus des traces sur la surface de l'échantillon, ce qui nécessite qu'une certaine résistance soit acquise. En réalité, le matériau est parfaitement capable de supporter les opérations de démoulage, de surfaçage, et de mise sous charge avant la prise finale Vicat. D'ailleurs, le début des essais mécaniques correspond très bien avec le début de divergence entre les courbes de retrait chimique et retrait endogène, pour un rapport eau - ciment de 0.4, comme montré à la Figure 2-121. La vitesse de propagation des ondes ultrasonores qui correspond aux premières mesures mécaniques est de 2000 m/s (Figure 2-120). Toutefois, comme expliqué dans la sous-section 2.5.2, cette valeur ne peut être considérée qu'à titre informatif.

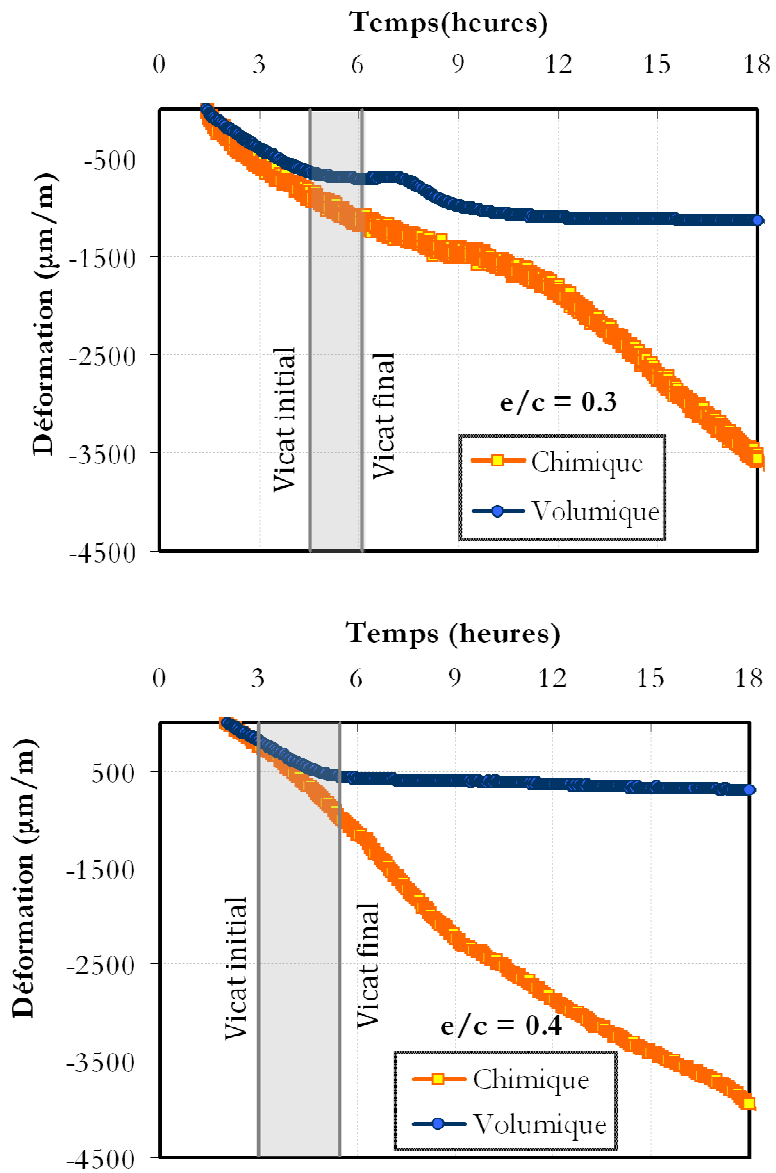


Figure 2-118 : Prise Vicat et courbes de retrait chimique et retrait volumique endogène (mortiers)

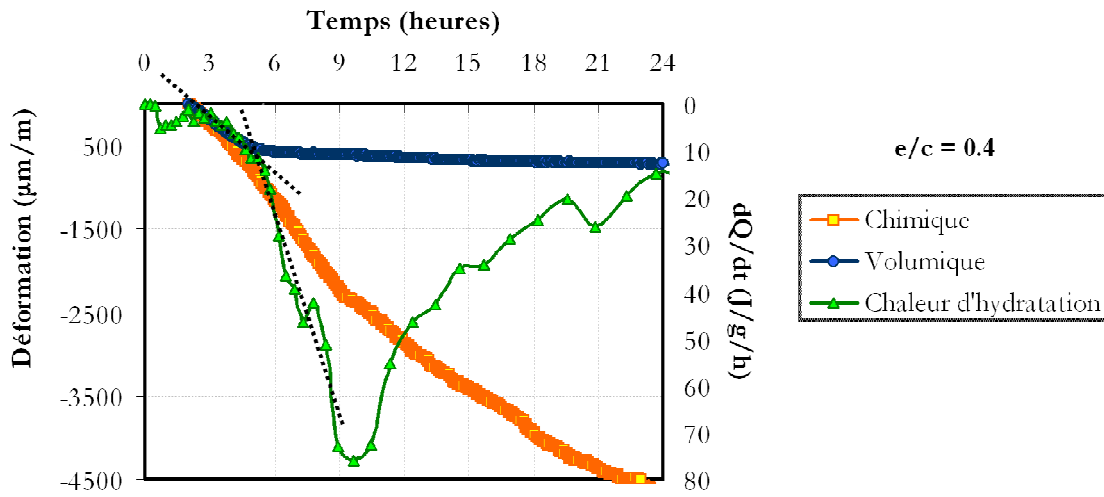
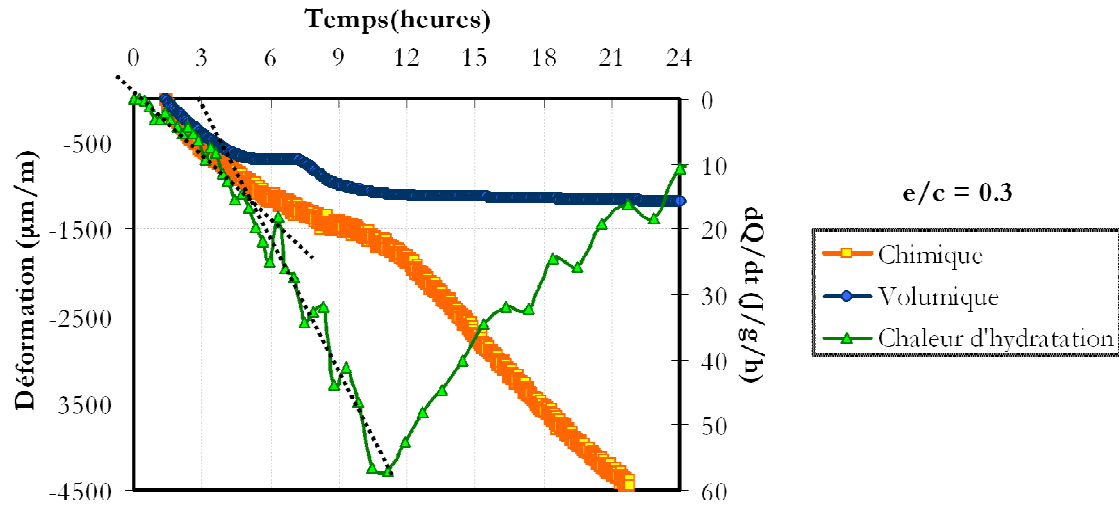


Figure 2-119 : Taux de chaleur d'hydratation et courbes de retrait chimique et retrait volumique endogène (mortiers)

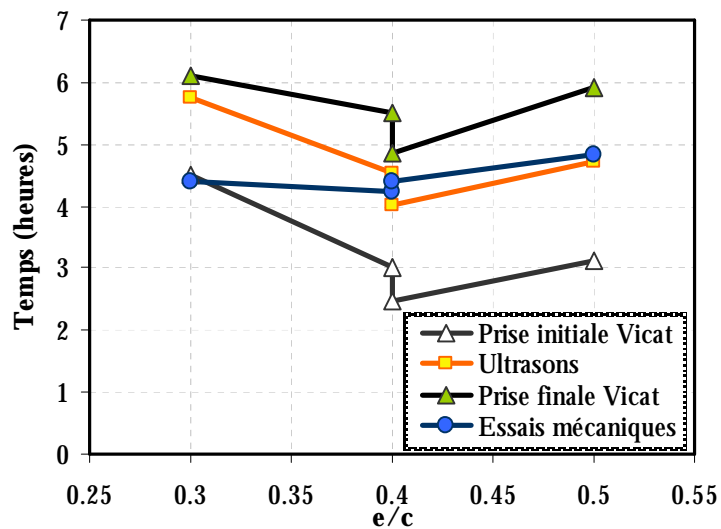


Figure 2-120 : Moment de prise en fonction du rapport e/c selon différentes méthodes

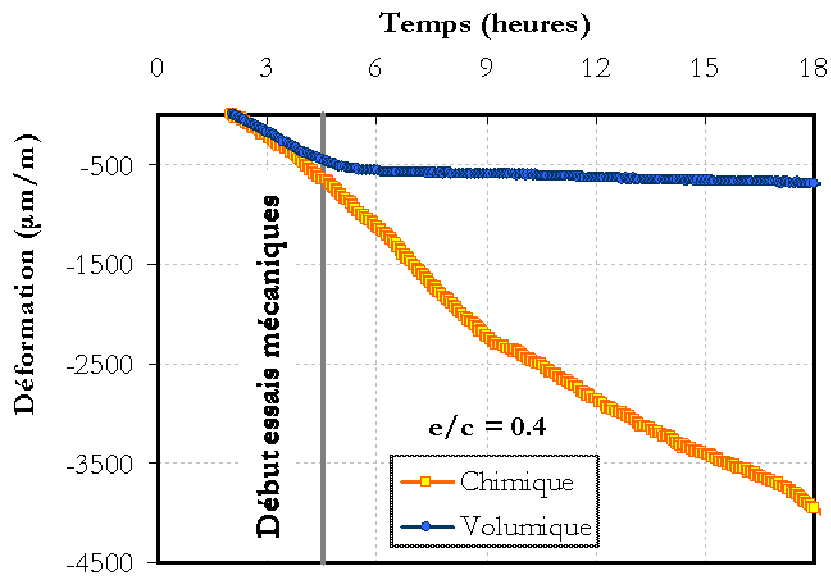


Figure 2-121 : Début des essais mécaniques et courbes de retrait chimique et retrait volumique endogène (mortiers)

Cependant, il reste à noter que pour le mélange à rapport eau – ciment de 0.3, le début des essais mécaniques, correspondant à une résistance en compression de 0.55 MPa, est situé à 4h23, soit avant la prise initiale Vicat. Ceci est surprenant, car, la prise initiale Vicat est définie comme étant le moment pour lequel l'aiguille mesure un enfoncement de 25mm. Le matériau, même s'il a gagné une certaine rigidité, n'est en principe pas encore capable de supporter le démoulage et les opérations de surfacage. Il est vraisemblable, que, même si un soin particulier a été porté pour le conditionnement des échantillons, dû à la taille plus importante des éprouvettes par rapport aux échantillons Vicat, une montée en température au cœur a mené à une prise plus rapide dans le cas des éprouvettes testées sous la presse. C'est seulement le cas des échantillons provenant du mélange à $e/c = 0.3$. Comme montré sur la Figure 2-120, les résultats des essais mécaniques sur les autres mélanges sont en accord avec les mesures aux ultrasons.

Les différentes échéances du moment de transition, capturées par les méthodes présentées, sont synthétisées dans le Tableau 2-12, en fonction du rapport eau – ciment.

Tableau 2-12 : T_0 selon différentes méthodes

e/c	0.3	0.4SP	0.4	0.5
Prise Vicat initiale	4:30	3:00	2:28	3:06
Prise Vicat finale	6:05	5:30	4:51	5:54
Ultrasons ($v= 2000$ m/s)	5:45	4:31	4:01	4:43
Début essais mécaniques	4:23	4:14	4:23	4:50
Divergence RC - RE	4:42	4:36	×	×

Nous pouvons ainsi conclure que les bornes données par la mesure Vicat correspondent à la période de divergence entre les courbes de retrait endogène et chimique. Des valeurs de la

vitesse de propagation des ondes ultrasonores peuvent être corrélées aux deux bornes Vicat, comme montré sur la Figure 2-19. Une vitesse de propagation de 2000 m/s correspond au début des essais mécaniques. Cependant, la prise Vicat finale surestime le moment t_0 .

Il faut aussi prendre en compte que les méthodes proposées ne s'appliquent pas à tous les mélanges. En effet, la méthode de retrait endogène volumique peut s'appliquer juste dans le cas de mélanges non ou peu ressuants, avec mise en rotation des échantillons. La méthode est aussi limitée dans le cas des mélanges peu maniables (comme le mélange à $e/c = 0.4$ sans superplastifiant). De plus, c'est une méthode qui ne s'applique pas aux bétons. Ainsi, la divergence entre le retrait chimique et le retrait endogène ne sera pas disponible dans le cas de la grande majorité des matériaux utilisés en pratique. Dans le cas de tels matériaux, des mesures croisées de propagation aux ultrasons et essais de pénétration ([ASTMC403] – équivalent de l'essai Vicat pour les bétons) peuvent donner une indication du moment de transition liquide – solide.

2.11 CONCLUSIONS

Au cours de ce chapitre, plusieurs méthodes expérimentales d'investigation de l'évolution des matériaux cimentaires au jeune âge ont été présentées. Une attention particulière a été portée sur la mise en œuvre des certains essais, dû aux problèmes connus qui interfèrent avec les résultats obtenus. Plusieurs points ont été discutés:

- La mesure de prise Vicat est une indication du moment de transition liquide – solide. Cependant, elle reste une mesure avec une dispersion importante des résultats par rapport aux autres méthodes. Pour un même opérateur, l'écart type reste aux alentours de 00h11 pour la prise Vicat initiale et 00h06 pour la prise finale. La définition normalisée de la prise Vicat finale, selon laquelle aucune trace sur l'échantillon ne doit être observée, conduit à des valeurs tardives par rapport aux autres types de mesure.
- Les mesures aux ultrasons montrent un changement de pente qui correspond au moment de prise finale Vicat. Le changement de pente est d'autant plus important que le rapport eau – ciment est faible. Le début d'enregistrement des mesures aux ultrasons correspond au moment de prise initiale Vicat (sauf pour le mélange à rapport eau – ciment de 0.5). Une valeur de la vitesse de la propagation des ondes qui définit le moment de transition liquide – solide n'est pas donnée.
- La divergence entre les courbes de retrait chimique et de retrait endogène volumique est en bonne corrélation avec la mesure de prise Vicat, se trouvant entre les deux bornes définies par la prise initiale et la prise finale Vicat.
- La mesure de contraction Le Chatelier utilisée montre une certaine sensibilité à sa mise en œuvre. Non seulement l'essai est-il sensible au malaxage sous vide, mais aussi à la période subséquente de maintien du mélange sous vide. L'entraînement des bulles d'air dans le mélange contribue à surestimer les valeurs du retrait chimique.

L'influence du malaxage sur les valeurs du retrait chimique est un autre aspect important. Si dans le cas des pâtes de ciment l'influence de malaxage ne se fait pas ressentir, dans le cas des mortiers plus le rapport eau – ciment est faible, plus la cinétique du retrait chimique augmente. Ceci est dû à l'effet de dispersion des floccs de ciment par les inclusions granulaires pendant le malaxage, augmentant la surface spécifique des grains de ciment, et donc la cinétique d'hydratation.

- Les mesures de retrait endogène ont mis en évidence plusieurs aspects qui interviennent. Les mesures linéiques se confrontent avec plusieurs artefacts. Les mesures linéiques horizontales tendent à sous-estimer les valeurs de retrait endogène au très jeune âge, pour les plus forts rapports eau – ciments, à cause des frottements de l'échantillon avec les parois du moule. Les mesures linéiques verticales (dans des moules souples) présentent un fort tassement au début de l'enregistrement. L'insertion de ressorts peut empêcher l'enregistrement de ce phénomène pour les faibles rapports eau – ciment. Cependant, dans le cas des forts rapports eau – ciment, le ressuage se prolonge au-delà de la période de tassement, et une expansion est enregistrée. Les méthodes volumiques s'avèrent très fiables pour les mélanges peu ou pas ressuaux. Cependant, elles restent applicables uniquement aux pâtes de ciment et mortiers.

Dans le cas des mélanges testés, l'influence du rapport eau – ciment peut être observée si les valeurs enregistrées sont réinitialisées à partir du moment de la prise. Cependant pour les matériaux testés, à partir de 24 heures le retrait endogène paraît indépendant du rapport eau – ciment.

- Les mesures d'humidité relative montrent un seuil de depercolation de la phase liquide beaucoup plus tardif que la rigidification du matériau. Ce seuil monte jusqu'à 54 heures après le gâchage pour un rapport eau – ciment de 0.5. Une relation linéaire entre l'humidité relative et le retrait endogène a été trouvée (Figure 2-122).

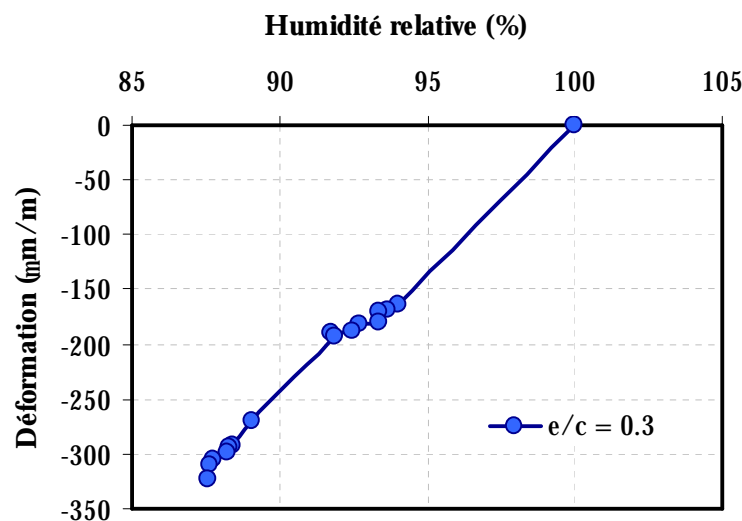


Figure 2-122 : Relation entre la déformation endogène et l'humidité relative

- Les mesures de prise Vicat ont mis en évidence une prise retardée des mélanges ayant dans leur formulation du superplastifiant. Le suivi de l'évolution du degré d'hydratation par calorimétrie semiadiabatique montre une cinétique d'hydratation légèrement plus rapide des mélanges adjuvés. Ceci est aussi observé par le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques. En effet, les mélanges adjuvés montrent une augmentation de la cinétique au jeune âge.
- Une relation linéaire, au jeune âge, entre la résistance en traction et la résistance en compression a été trouvée. Le facteur identifié est en concordance avec les résultats issus de la littérature. Pour des degrés d'hydratation plus avancés, et en particulier pour les mélanges à faible rapport eau – ciment, la relation devient non – linéaire, et peut être décrite de manière satisfaisante en utilisant l'équation utilisée dans les normes en vigueur (EC2 – équation (2-5))
- La cinétique du développement des propriétés mécaniques trouvée est en accord avec les données de la littérature, avec un développement rapide du module de Young, suivi par la résistance en traction et la résistance en compression.
- Une relation linéaire de l'évolution de la résistance en compression avec le degré d'hydratation a été trouvée, à partir de 9 à 12 heures d'hydratation. L'évolution du module de Young reste non linéaire sur la plage étudiée (jusqu'à un degré d'hydratation de 0.5).
- Le début des essais mécaniques se trouve également dans la plage de temps entre la prise initiale et la prise finale Vicat. Cependant, cette valeur sera considérée à titre informatif, étant dépendante des facteurs externes (temps écoulé entre le démoulage de l'échantillon, le surfacage au soufre et le début de l'essai), et sera donc moins précise que les autres types de mesure qui font un suivi continu de l'évolution du matériau.

PARTIE III

MODÉLISATION DE LA TRANSITION LIQUIDE – SOLIDE ET DE L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

La dernière partie de l'étude décrit l'implémentation sous un code de calcul de deux modèles d'hydratation de la littérature. Une attention particulière est portée au moment de la transition liquide – solide, appelée au long de ce chapitre seuil de percolation. Une comparaison avec les résultats expérimentaux sera fait, pour la validation des résultats trouvés.

À partir des données issues des modèles d'hydratation, plusieurs méthodes de calcul de l'évolution des propriétés élastiques sont testées (méthode aux éléments finis, méthodes d'homogénéisation – schéma auto – cohérent, Mori - Tanaka). Une comparaison avec des résultats trouvés dans la littérature, en termes de cinétique d'évolution et de capacité prédictive de la valeur finale obtenue sera faite. La validation des résultats obtenus à partir de la microstructure numérique est faite en passant à l'échelle du mortier, par comparaison avec les résultats obtenus pendant la campagne expérimentale.

CHAPITRE 3. : MODELISATION DE LA TRANSITION LIQUIDE – SOLIDE ET DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES

3.1 INTRODUCTION

La modélisation de l'évolution des propriétés des matériaux cimentaires représente un travail très complexe, à cause de la multitude des phénomènes qui doivent être pris en compte. Comme montré au paragraphe 1.7, une base solide, comprenant des approches empiriques ou numériques, existe dans la littérature. Les modèles s'appuient sur des résultats expérimentaux, pour la validation des données issues des calculs. Cependant, les investigations expérimentales, utilisées soit en tant que données d'entrée pour la calibration, soit pour la validation, ne sont pas toujours en concordance entre elles. En partant de la modélisation de l'avancement du degré d'hydratation (1.6.2), en passant par les lois définies pour l'estimation du degré d'hydratation final (Figure 1-66) et en terminant par les lois mathématiques utilisées pour l'estimation des propriétés mécaniques (paragraphe 1.7.1.1), un accord entre les modèles et les résultats expérimentaux n'est pas encore établi, surtout au voisinage du seuil de percolation. Une approche qui permet l'utilisation de plusieurs méthodes proposées dans la littérature est proposée dans la partie qui suit. La comparaison des résultats issus de chaque type de calcul avec les résultats expérimentaux obtenus permettra établir des critères d'utilisation des divers modèles en fonction des besoins.

3.2 MODELISATION DE L'HYDRATATION

3.2.1. Choix du modèle d'hydratation

Pour pouvoir avoir une réelle approche prédictive de l'évolution des propriétés mécaniques l'utilisation des lois mathématiques empiriques n'est pas suffisante, comme montré au paragraphe 1.7.1.1. Ces lois sont généralement définies pour des résultats expérimentaux obtenus pour une formulation donnée. Le changement de la composition du ciment anhydre, ou de la proportion des inclusions granulaires demande de nouveaux essais expérimentaux pour l'identification des nouveaux paramètres. Une approche prédictive nécessite l'implémentation de lois d'hydratation à partir desquelles les proportions d'hydrates, des anhydres et de la porosité seront connues à chaque pas de temps, pour ensuite procéder aux calculs mécaniques. Parmi les modèles existants, deux modèles ont été choisis pour effectuer les calculs.

Le modèle de Powers ([POW47] voir paragraphe 1.6.2.1) a été utilisé par nombreux chercheurs ([BTZ09], [YOU87], [BYF80]) pour la modélisation de la réaction d'hydratation et pour le calcul des fractions volumiques des phases. Le modèle présente l'avantage d'être très simple à l'utilisation et est basé sur de nombreuses investigations expérimentales. Il relie les proportions des 3 phases présentes (ciment anhydre, hydrates et porosité) à l'avancement de la réaction d'hydratation. Les formules implémentées pour le calcul sont les suivantes :

$$V_{anh}(\alpha) = \frac{V}{1 + 3.2 \frac{e}{c}} (1 - \alpha) \quad (3-1)$$

$$V_{hyd}(\alpha) = V \frac{1 + 1.13}{1 + 3.2 \frac{e}{c}} \alpha - V_{anh} \quad (3-2)$$

$$V_{pores}(\alpha) = V - V_{hyd}(\alpha) - V_{anh}(\alpha) \quad (3-3)$$

Bien que le modèle contienne une formule pour le degré d'hydratation maximal α_{max} (équation (1-13)), elle n'a pas été implémentée, car, comme montré sur la Figure 1-66, à partir d'un rapport eau – ciment de 0.2, elle surestime les valeurs de α_{max} . Le degré maximal d'hydratation qui est implémenté dans le modèle est celui déterminé expérimentalement par Waller [WAL99] (cf. équation (1-15)).

Le désavantage du modèle de Powers ([POW47]) réside dans le fait qu'on ne différencie pas les différentes phases minéralogiques du ciment anhydre, ni les différents hydrates. C'est pourquoi le modèle de Jennings et Tennis ([JEN94]) a été implémenté, en prenant les équations stœchiométriques proposées (équations (1-16) à (1-19)) et le calcul des phases selon les équations (1-21) à (1-28). Les avantages et désavantages de ce modèle sont présentés au paragraphe 1.6.2.2.

3.2.2. Répartition des phases et lois d'hydratation

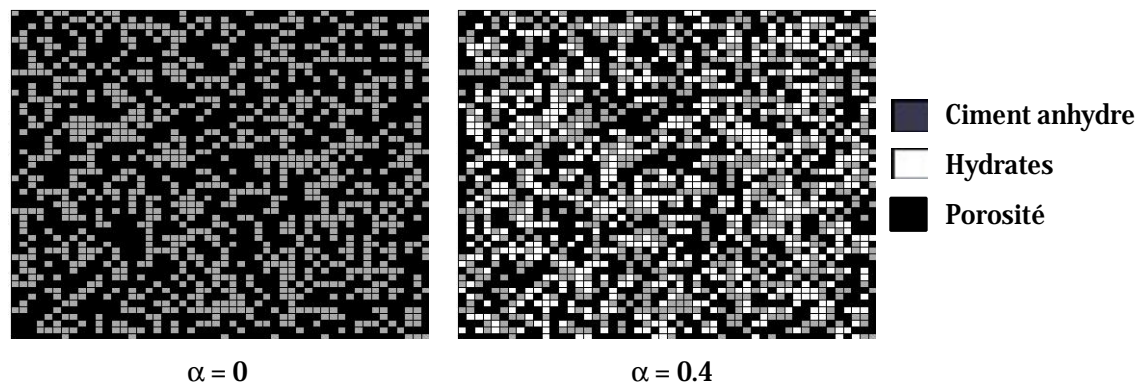


Figure 3-1 : Microstructure initiale (gauche) et hydratée (droite) ; modèle de Powers, $e/c = 0.5$.

La microstructure initiale, qui contient les phases anhydre et la porosité, pour un degré d'hydratation nul, est générée de manière aléatoire (voir Figure 3-1). Dans le cas du modèle de Jennings et Tennis, la microstructure initiale contient 5 phases : la porosité et le ciment anhydre composé des C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF (voir Figure 3-2).

Les fractions volumétriques de chaque phase sont calculées pour chaque pas d'hydratation imposé en utilisant les équations (3-1) à (3-3) pour le modèle de Powers, et les équations (1-22) à (1-27) pour le modèle de Jennings et Tennis. À chaque calcul, la fraction volumique du ciment anhydre ayant réagi et les fractions volumiques des hydrates formés sont calculés. Les grains de ciment anhydre qui sont entourés par le plus grand nombre de particules d'eau sont identifiés, et remplacés par les hydrates formés. Le processus s'arrête une fois que le degré d'hydratation maximal est atteint.

Des maillages 2D et 3D ont été générés. La taille d'un pixel est de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, égale à la taille d'un voxel.

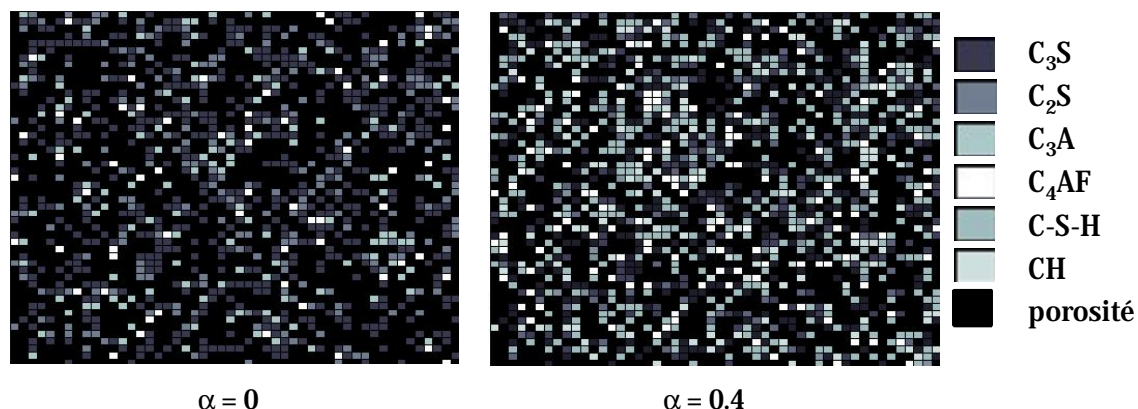


Figure 3-2 : Microstructure initiale (gauche) et hydratée (droite) ; modèle de Jennings et Tennis, $e/c = 0.5$.

3.2.3. Algorithme de percolation

Comme discuté au paragraphe 1.7.2.3, le besoin de modéliser la transition liquide – fluide mène vers l'application d'algorithmes numériques qui prennent en compte la prise des matériaux cimentaires. Pour pouvoir capturer le moment de formation d'un squelette solide continu d'un côté à l'autre de la microstructure considérée, des tests au niveau de chaque pixels sont prévus pour chaque pas d'hydratation. La percolation mécanique arrive quand assez de produits d'hydratation sont formés pour assurer la cohésion entre les grains solides. La méthode utilisée est celle du « feu en forêt » et consiste en une série de vérifications. Tout d'abord, le bord gauche de la microstructure est testé. Si sur la première colonne un grain anhydre est trouvé, il est « allumé » (voire Figure 3-3). À partir de là, le feu est propagé selon certaines conditions : d'un grain anhydre vers un grain hydrate et vice-versa, et entre deux grains hydrates. La porosité n'est pas dans le chemin de percolation. Deux grains anhydres qui se touchent ne peuvent pas assurer la transmission du feu, car cela revient à un contact entre deux solides n'ayant pas de cohésion. La transmission du feu peut être faite soit par les bords, soit par les bords et les coins, comme montré dans la Figure 3-4.

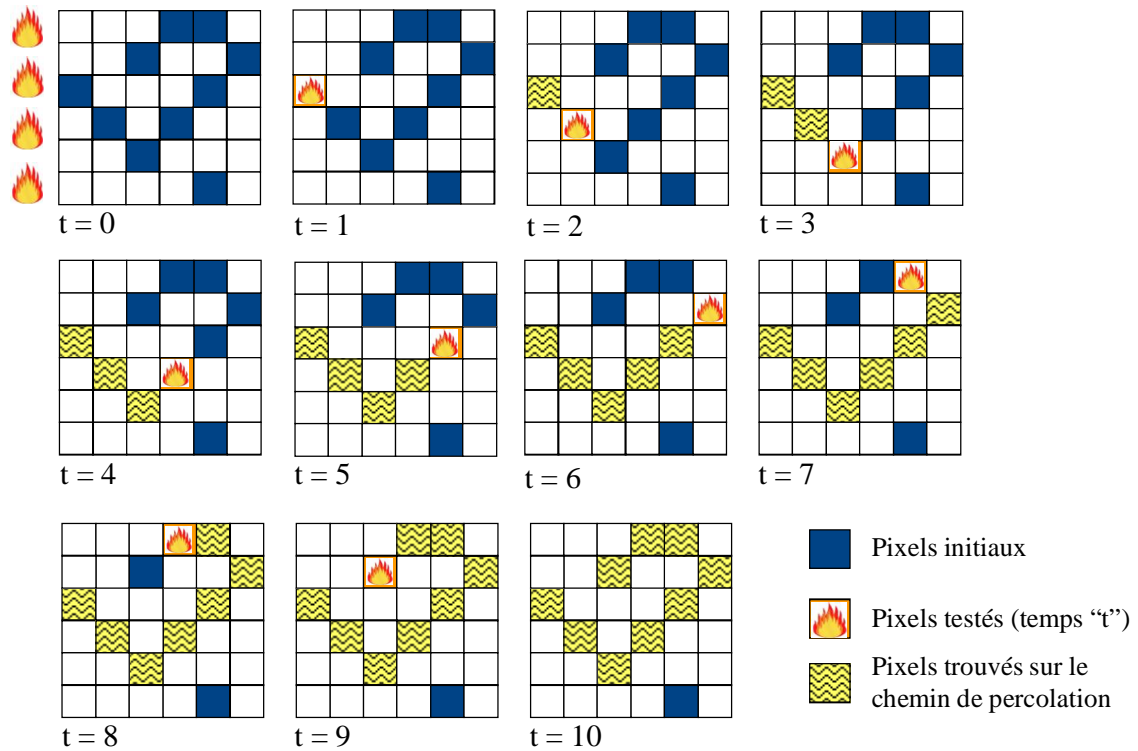


Figure 3-3 : Illustration de l'algorithme de percolation

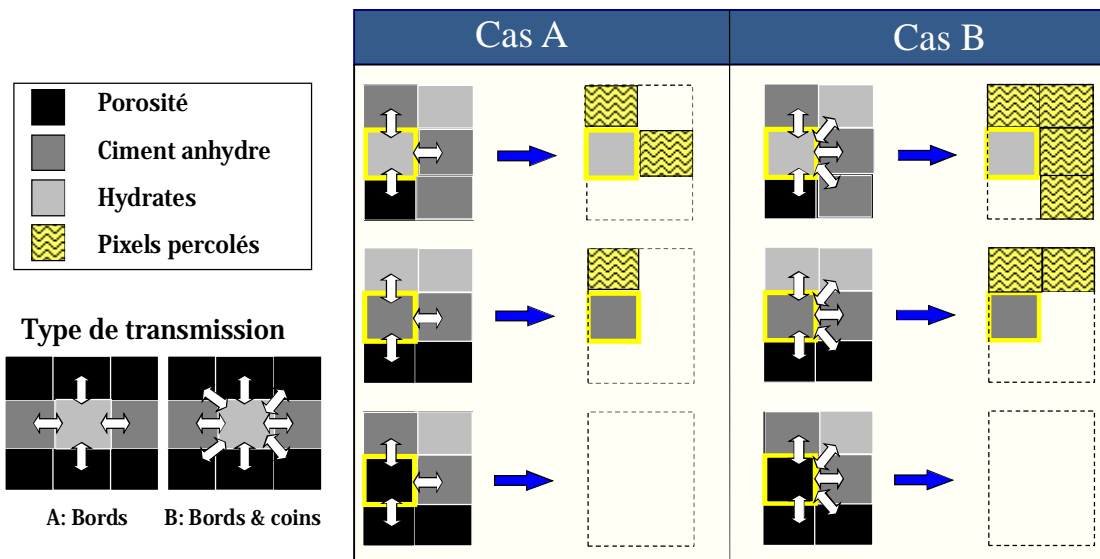


Figure 3-4 : Lois de transmission entre les grains solides

L'impact sur le cluster de percolation de la façon de transmettre le feu (par les bords seulement, ou par les bords et les coins) est illustré sur la Figure 3-5. Pour une même microstructure générée, à rapport eau - ciment de 0.5, pour un degré d'hydratation de 0.3, la microstructure pour laquelle l'algorithme de percolation A a été appliqué n'est pas encore percolée. Pour un plus fort degré d'hydratation, moins de grains solides se trouvent dans le cluster que pour la microstructure B. Ceci aura un impact direct sur les calculs mécaniques. Pour la suite nous avons appliqué une transmission par les bords et coins (B), qui est plus proche de la réalité.

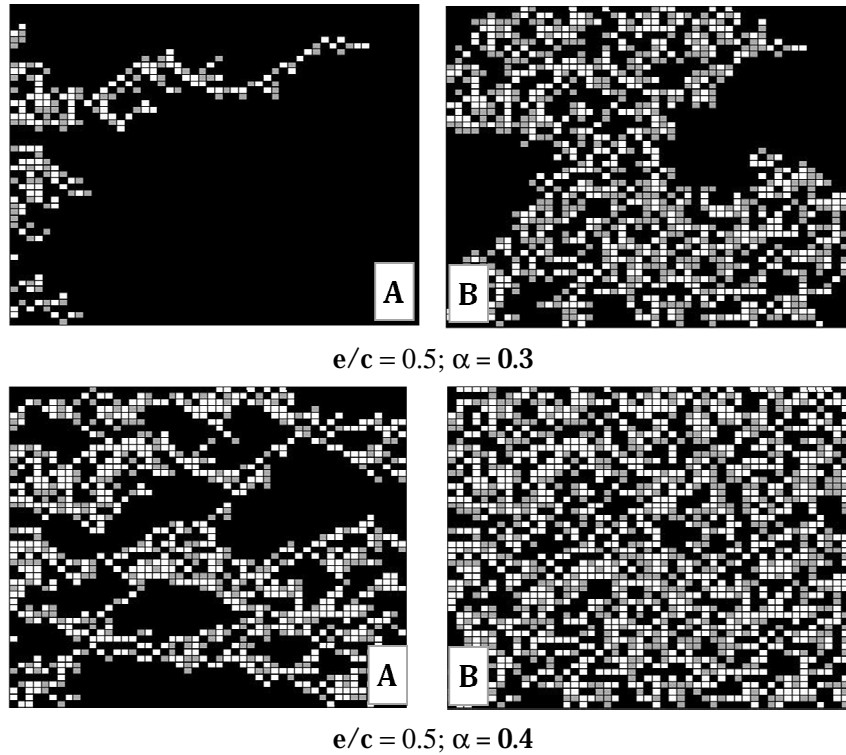
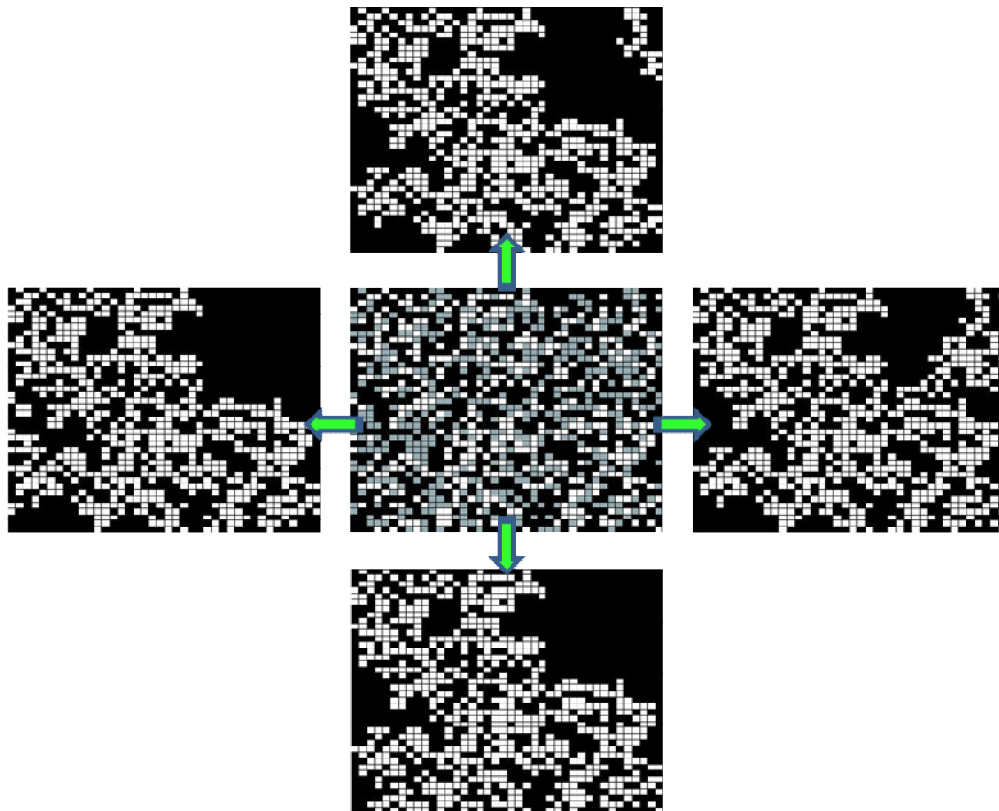


Figure 3-5 : Cluster de percolation en fonction de la méthode de transmission.

Le cluster final de percolation est obtenu à partir de l'application de l'algorithme de percolation sur toutes les directions de la microstructure, à chaque pas d'hydratation étudié. Les différents clusters obtenus seront superposés, et seulement les parties communes sur les quatre directions sont gardées, comme illustré sur la Figure 3-6. Ceci empêche l'appartenance au cluster des chemins qui ne sont pas reliés avec le squelette formé (bras morts). Dans le cas où la percolation est appliquée d'un seul côté, des tels chemins, qui n'aboutissent pas d'un côté à l'autre, mènent vers la surestimation de la partie solide trouvée dans le cluster de percolation, et influencent les résultats des calculs mécaniques.

Microstructure initiale et vérification des clusters de percolation dans les 4 directions



Cluster de percolation final (réassemblage de 4 clusters intermédiaires)

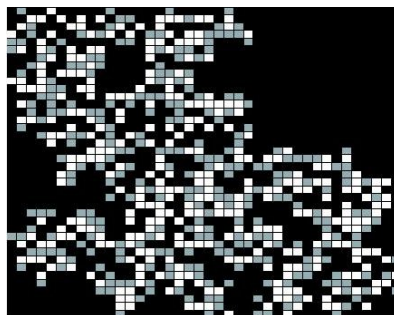


Figure 3-6 : Différents clusters obtenus après la vérification sur les 4 directions avec l'algorithme de percolation et cluster de percolation final

3.2.4. Seuil de percolation et évolution de la réaction d'hydratation

3.2.4.1. Modèle de Powers

Un exemple du calcul des proportions volumétriques à partir du début de l'hydratation selon le modèle de Powers a été montré à la Figure 1-65. Cependant, le calcul prend en compte les proportions trouvées dans la microstructure entière. Si on veut connaître la proportion des solides qui se trouvent en contact, lorsqu'un chemin de percolation a été détecté, l'algorithme de percolation doit être appliqué à la microstructure. Dans ce cas, seulement la fraction solide qui se trouve dans le cluster de percolation est prise en compte. Pour le cluster de percolation il existe un seuil (Figure 3-7) à partir duquel on peut observer une évolution des hydrates et des

anhydres. Ce seuil, dénommé *seuil de percolation* (noté α_0), correspond au moment de la prise. C'est le degré d'hydratation pour lequel le premier chemin de grains solides connectés (mécaniquement) à travers la microstructure a été détecté.

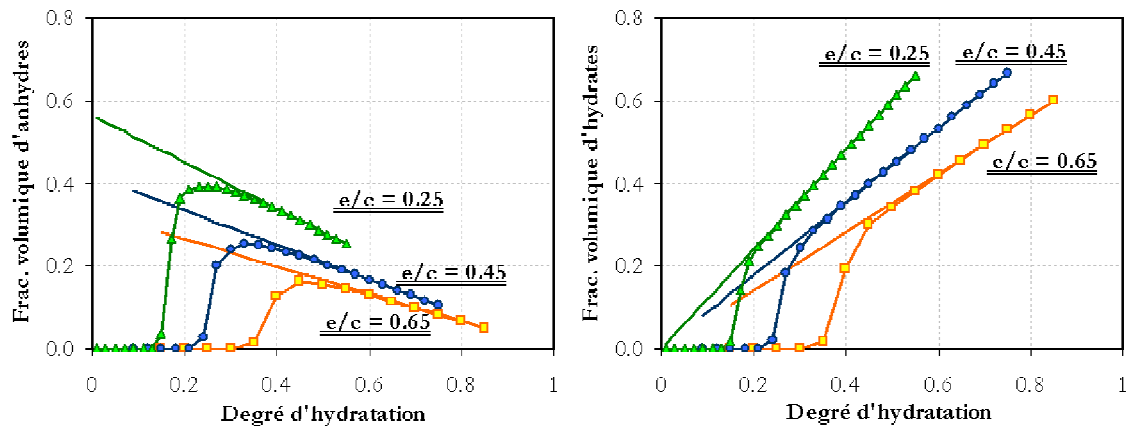


Figure 3-7 : Évolution des fractions solides : microstructure entière (traits continus) et cluster de percolation (points)

La fraction volumique des grains anhydres a tout d'abord une évolution croissante (Figure 1-65). On se trouve au tout début de l'hydratation, et les premiers hydrates formés « collent » les anhydres. Avec l'avancement de l'hydratation, des chemins se créent de plus en plus, en reliant la partie anhydre, qui se trouve en proportion de plus en plus importante dans le cluster de percolation. Cependant, à partir d'un certain moment de l'hydratation, la consommation des grains anhydres inverse la tendance. Pour des forts degrés d'hydratation, les calculs effectués sur la microstructure totale convergent avec ceux de la microstructure percolée. Ceci est dû au fait que, à partir d'un certain point de l'hydratation, le cluster de percolation comprend toute la microstructure ou presque. La fraction solide totale (anhydres et hydrates) a une évolution croissante tout au long de la simulation, comme illustré dans la Figure 3-8.

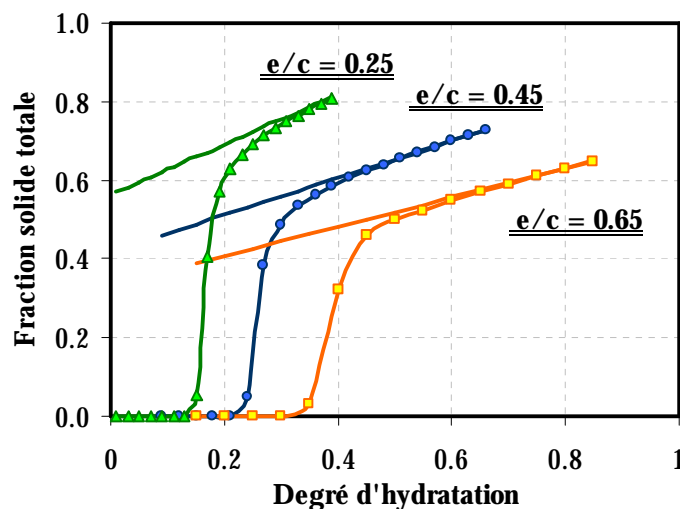
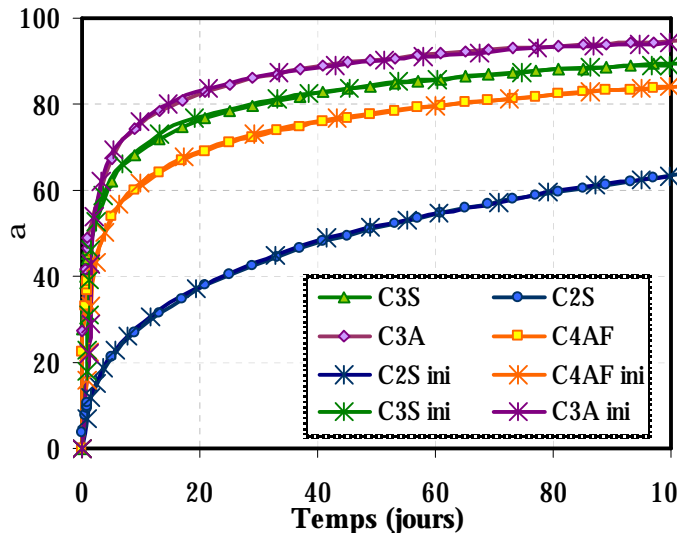


Figure 3-8 : Évolution de la fraction solide totale (hydrates + anhydres) : microstructure entière (traits continus) et cluster de percolation (points)

3.2.4.2. Modèle de Jennings et Tennis

Le modèle de Jennings et Tennis ([JEN94]) a été implémenté avec certaines modifications. L'écriture de l'équation (1-20) avec les paramètres a , b et c donnés dans le Tableau 1-5, implique un début de l'évolution des réactions d'hydratation à partir de 22 heures après le contact eau – ciment. Cela n'est pas suffisant dans le cadre du présent modèle, lorsque le seuil de percolation arrive bien avant cette période. Ainsi, un nouveau jeu de paramètres a été identifié (Tableau 3-1), de manière à correspondre à l'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps donné par [TAY89], comme montré sur la Figure 3-9.



Phase	a	b	c
C ₃ S	0.62	0	0.28
C ₂ S	0.11	0	0.48
C ₃ A	0.67	0	0.32
C ₄ AF	0.49	0	0.29

Figure 3-9 : Avancement de l'hydratation avec le temps pour chaque phase (« ini » pour les courbes données avec les coefficients initiaux tel que définis par Jennings et Tennis)

Tableau 3-1 : Coefficients utilisés dans l'équation (1-20)

L'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps donné par l'équation (1-20) n'arrive pas à être conforme aux résultats expérimentaux au très jeune âge, comme illustré sur la Figure 3-10. La cinétique en 'S' pour les faibles degrés d'hydratation mise en évidence par les résultats expérimentaux ne peut pas être retrouvée dans la formulation de l'équation (1-20). Une nouvelle loi pour l'évolution du degré d'hydratation a donc été proposée, et sera utilisée pour la suite dans les calculs (l'appellation de "modèle de Jennings et Tennis" est néanmoins gardée):

$$\alpha_i = \exp\left(-\left(\frac{\theta}{t}\right)^\beta\right) \times (1 - \exp(-a_i(t)^{c_i})) \quad (3-4)$$

avec θ et β des coefficients identifiés sur les courbes expérimentales. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 3-10.

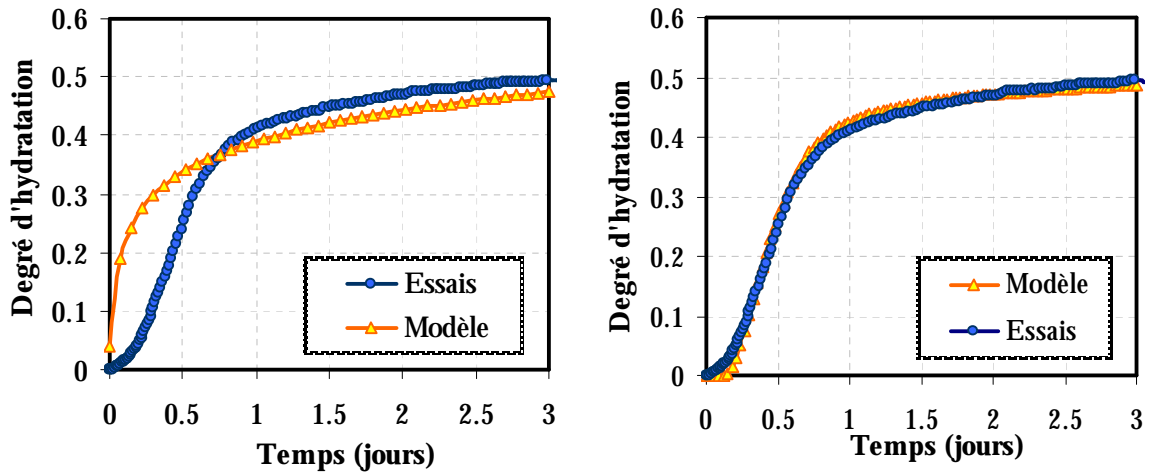


Figure 3-10 : Degré d'hydratation en fonction du temps : modélisation (équation (1-20) à gauche et équation (3-4) à droite) et résultats expérimentaux ($e/c = 0.5$)

Après l'identification des paramètres, le calcul des fractions volumiques se poursuit de la même manière que celle décrite aux paragraphes précédents¹. Quelques différences existent entre les deux modèles testés. Si la quantité de ciment anhydre consommé pendant la réaction d'hydratation des deux modèles est la même (Figure 3-11), ce n'est pas le cas de la formation d'hydrates. En effet, le modèle de Powers conduit à une quantité plus importante d'hydrates formés. Ceci a des implications concernant la microstructure percolée: avec une quantité plus importante d'hydrates pour relier les anhydres, le seuil de percolation a une valeur plus faible dans le cas du modèle de Powers.

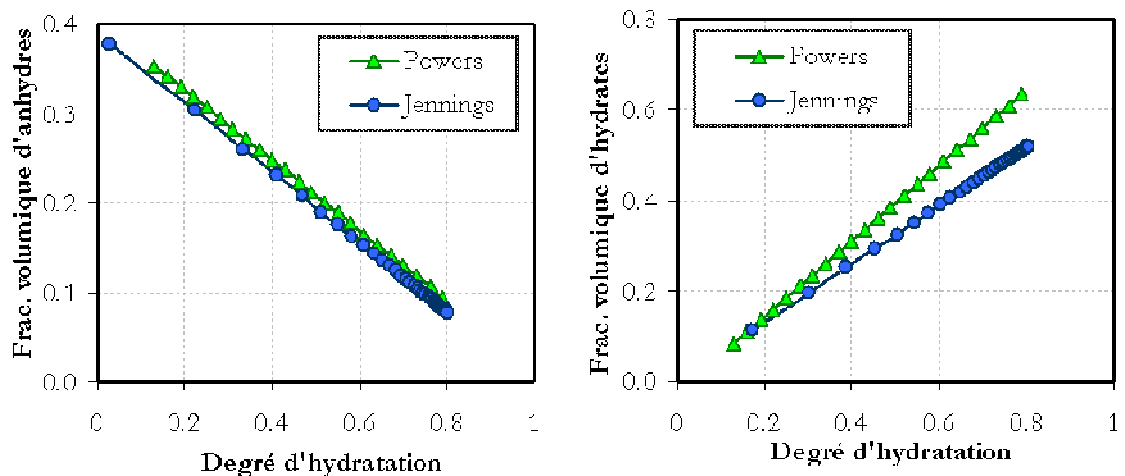


Figure 3-11 : Évolution des fractions solides dans la microstructure entière ; anhydres à gauche, hydrates à droite.

Avec ce modèle, pour des degrés d'hydratation plus avancés, plus de solides se retrouvent dans le cluster percolé (Figure 3-12). Par conséquent, les calculs mécaniques, directement reliés à la

¹ Les fractions minéralogiques volumiques des constituants du ciment anhydre utilisé pour les simulations avec le modèle de Jennings et Tennis sont celles du ciment T10 utilisé dans la campagne expérimentale (voir Annexe A).

proportion de solides, vont donc donner des valeurs plus élevées pour les microstructures simulées avec le modèle de Powers.

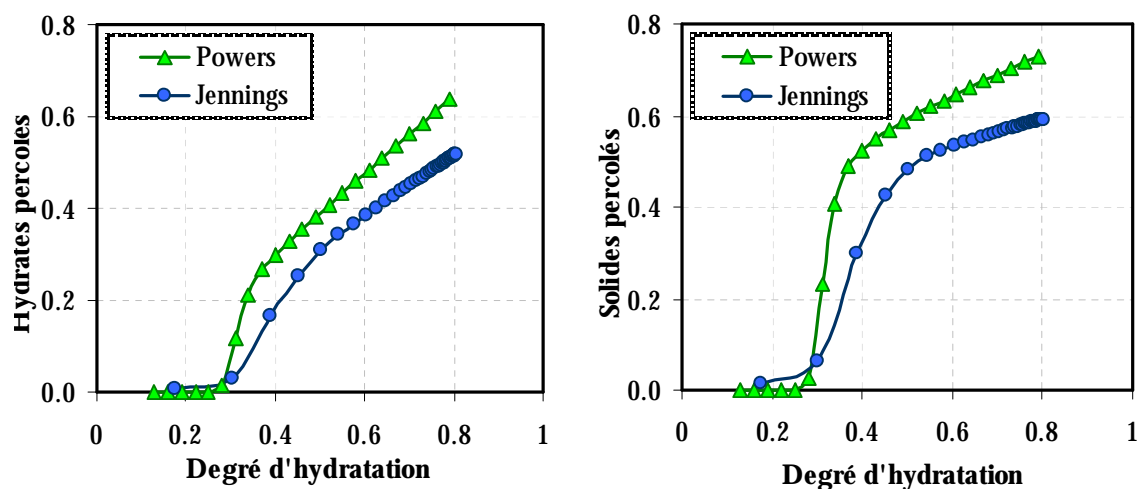


Figure 3-12 : Évolution des fractions solides dans la microstructure percolée ; hydrates à gauche, fraction solide à droite.

3.2.5. Paramètres influençant le seuil de percolation

Le seuil de percolation est influencé par plusieurs paramètres. La taille des particules solides et leur forme ([BTZ99b]), leur distribution granulométrique ([BTZ99b], [DOV95]), les inclusions granulaires ([WIN94], [TOR05]), la taille du VER choisi ([SML06]), etc. Une étude des facteurs qui influencent le seuil de percolation est nécessaire avant de poursuivre avec les calculs mécaniques.

3.2.5.1. Taille du VER

La définition de la taille du VER est le premier pas d'investigation en ce qui concerne le seuil de percolation. Une étude 2D sur des microstructures ayant des tailles entre 25×25 et 300×300 pixels a été faite. Pour chaque simulation, 20 microstructures ont été testées. La *probabilité de percolation* (PP) est définie comme étant la probabilité qu'une microstructure générée ait atteint le seuil de percolation. On observe que plus la taille de la microstructure est réduite, plus vite le seuil de percolation est atteint (Figure 3-13). À partir de 90×90 pixels, le seuil de percolation reste constant. Dû au fait que le temps de calcul pour des microstructures de 300×300 pixels est considérablement augmenté, alors que les résultats sont similaires, la taille des microstructures 2D est fixée à 90×90 pixels.

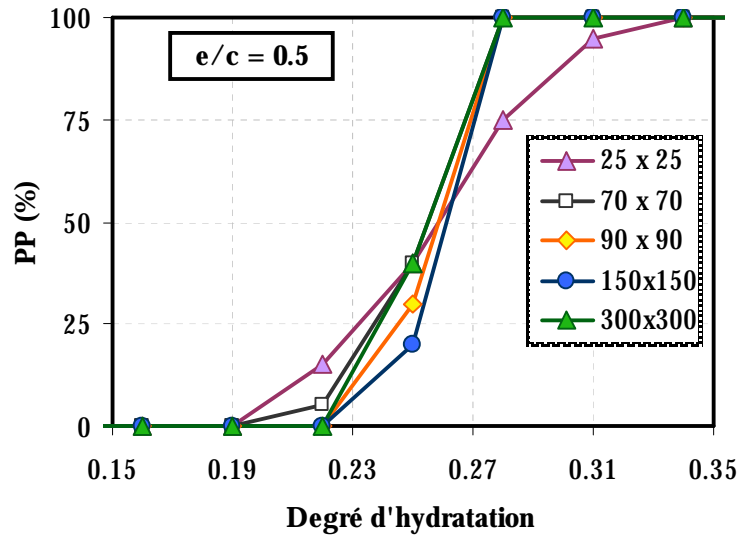


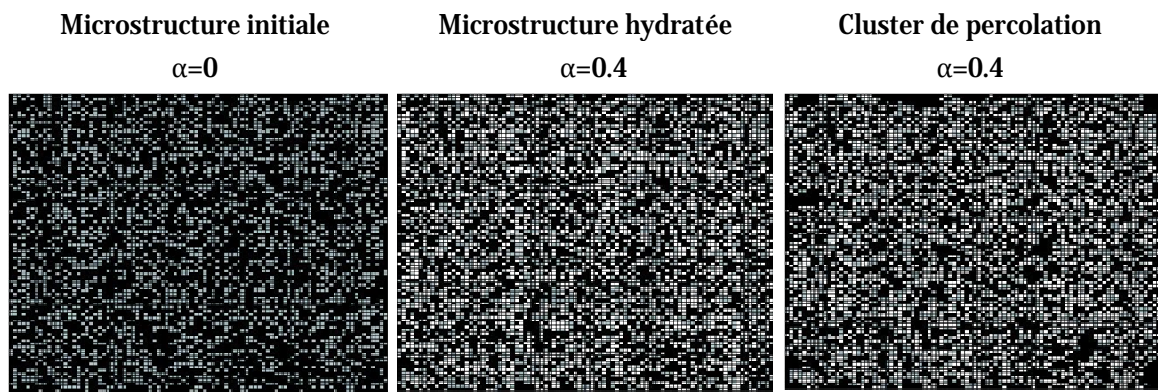
Figure 3-13 : Influence de la taille du VER sur le seuil de percolation – pâtes de ciment (2D, Powers)

3.2.5.2. Influence de la taille et de la distribution des particules solides

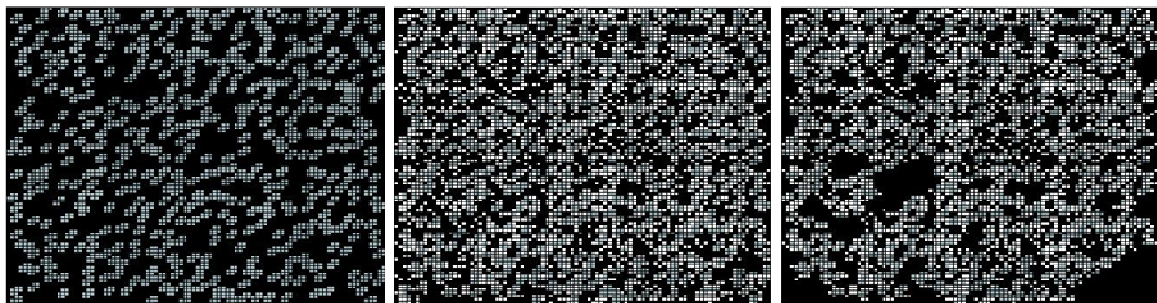
La distribution des particules de ciment anhydre dans la microstructure est faite de manière aléatoire. De plus, initialement, chaque grain solide a la même taille. Cependant, il a été montré à plusieurs reprises que la taille des particules solides aura une influence sur le seuil de percolation. Aussi, plusieurs simulations, avec des tailles différentes de grains de ciment ont été effectuées, comme illustré dans la Figure 3-14. Le cluster de percolation pour chaque microstructure, pour un degré d'hydratation de 0.4, est aussi montré sur cette figure.

Pour les forts rapports eau – ciment, l'influence de la taille du grain de ciment sur le seuil de percolation est plus importante. En effet, pour une microstructure aléatoire avec des dimensions réduites des grains de ciment, un pont entre les hydrates et les grains anhydres restants est plus vite formé que pour les microstructures pour lesquelles des gros grains de ciment sont éparpillés dans la matrice. Dans ce dernier cas un niveau plus important du degré d'hydratation doit être atteint pour relier les particules solides. Ceci est visible sur la Figure 3-14 en terme de cluster de percolation. Pour les microstructures ayant des tailles de grains plus importantes, à un degré d'hydratation de 0.4, le cluster de percolation contient une plus faible proportion de solides.

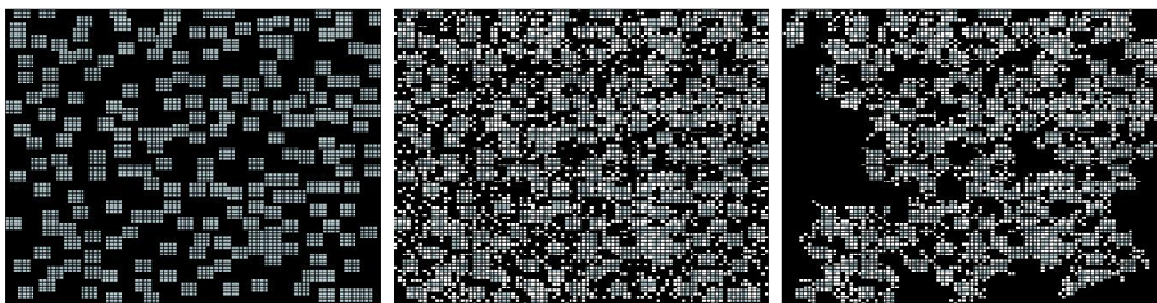
Pour les microstructures à faible rapport eau – ciment, l'écart est beaucoup moins prononcé, car la densité de la population des solides dans le VER limite l'espace libre trouvé entre les grains de ciment, qui doit être rempli par les hydrates. En termes de seuil de percolation, les résultats montrés sur la Figure 3-15 sont cohérents avec l'hypothèse formulée.



A. Taille du grain de ciment de 1 μm



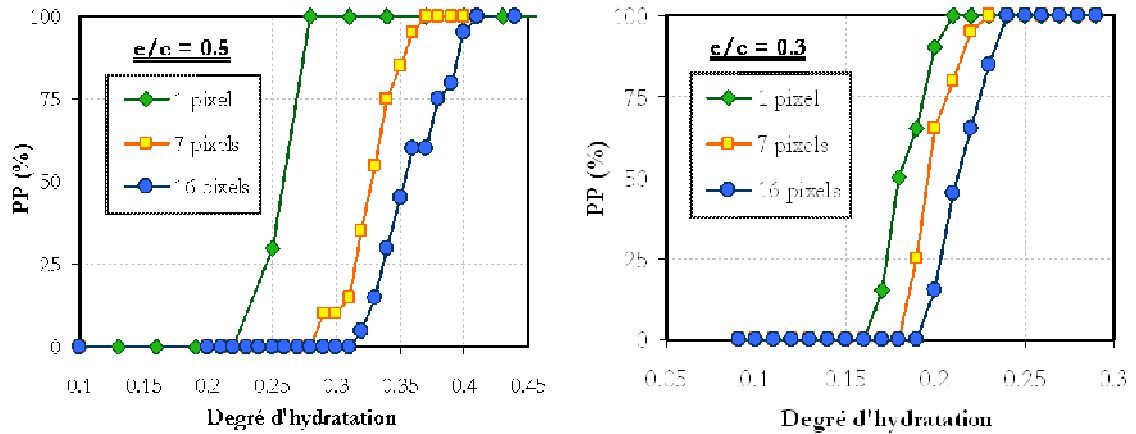
B. Taille du grain de ciment de 7 μm



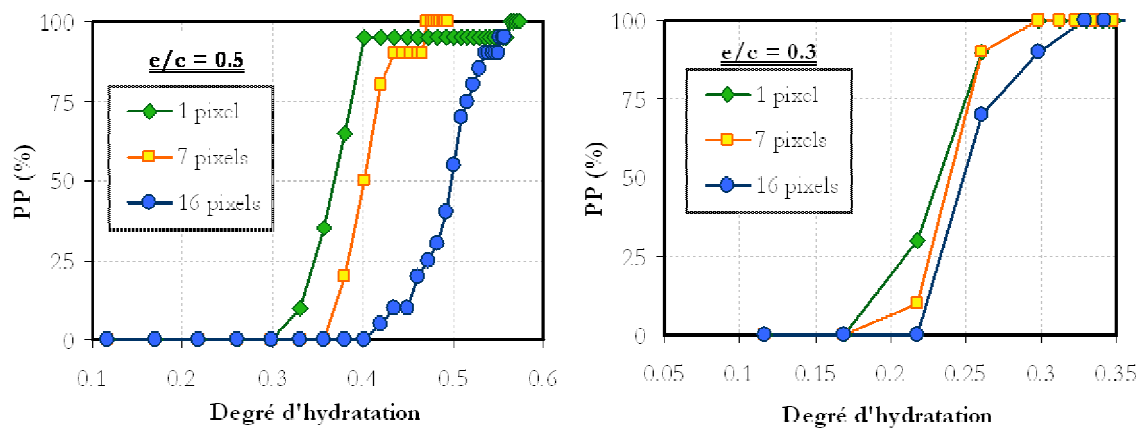
C. Taille du grain de ciment de 16 μm

Figure 3-14 : Simulations des microstructures et cluster de percolation en fonction de la taille du grain de ciment ($e/c = 0.5$).

Comme montré à la section 3.2.4.2, quelques différences existent entre le modèle de Powers et celui de Jennings et Tennis. En ce qui concerne le seuil de percolation, les différences qui vont porter sur les résultats sont liées à la formation des hydrates dans la microstructure. En effet, comme nous l'avons montré, une quantité plus importante d'hydrates est formée dans le cas des simulations avec le modèle de Powers. Ainsi, des valeurs plus élevées du seuil de percolation sont obtenues avec le modèle de Jennings et Tennis. Ceci est d'autant plus marqué, que le rapport eau – ciment est fort (Figure 3-15).



A. Modèle de Powers



B. Modèle de Jennings et Tennis

Figure 3-15 : Influence de la taille du grain de ciment sur le seuil de percolation (PP – probabilité de percolation)

La distribution des particules solides dans la microstructure joue au niveau de la prise du matériau, comme montré à la section 2.4. L'effet retardateur du superplastifiant vient de plusieurs phénomènes : la défloculation des grains, et l'augmentation de la teneur en air du mélange.

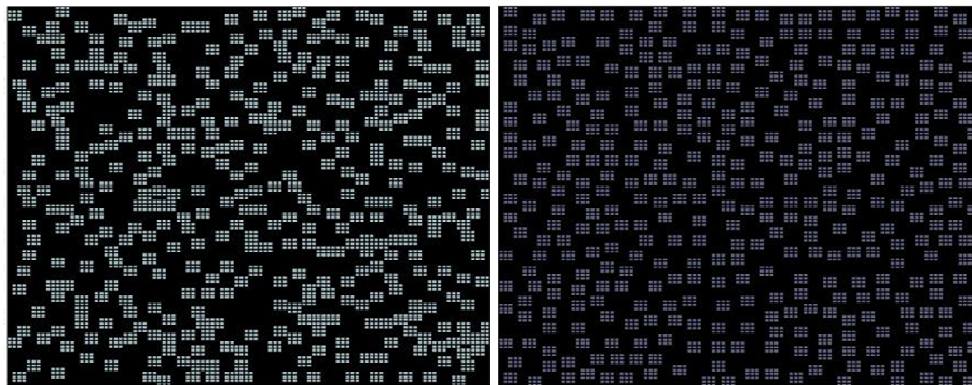


Figure 3-16 : Simulations d'une microstructure générée aléatoirement (à gauche) et d'une microstructure défloculée (à droite) pour une pâte de ciment à $e/c = 0.6$ (modèle de Powers)

La défloculation des grains augmente la cinétique de la réaction d'hydratation, mais les distances créées entre les grains de solides nécessitent un taux élevé d'hydrates à former, pour pouvoir faire des ponts continus entre la partie solide. De plus, l'ajout de superplastifiant augmente la quantité d'air occlus trouvé dans la microstructure (voir Figure 2-95). Deux types de microstructures ont été simulés : une générée aléatoirement (taille du grain de ciment de 9 pixels) et une autre défloculée, en imposant une distance minimale entre les grains de ciment anhydre (Figure 3-16). Nous pouvons observer que du point de vue de la probabilité de percolation, l'effet défloculant retarde l'apparition du seuil de percolation. Cependant, malgré le rapport eau – ciment important, la différence n'est très prononcée (Figure 3-17).

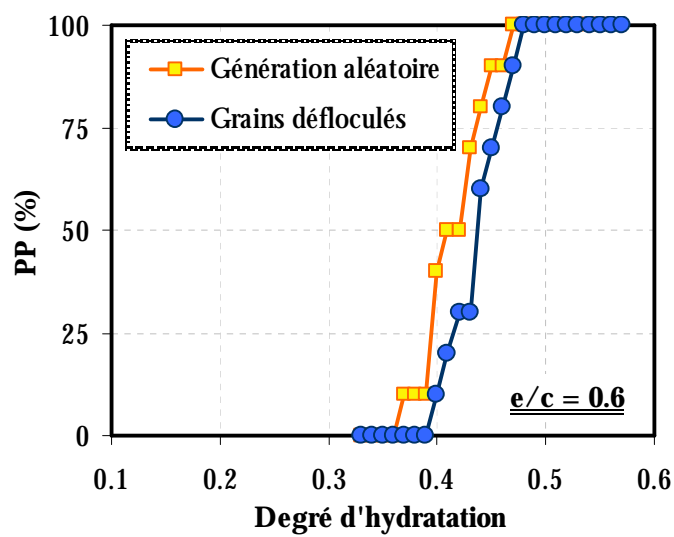


Figure 3-17 : Probabilité de percolation d'une microstructure générée aléatoirement et d'une microstructure défloculée pour une pâte de ciment à $e/c = 0.6$ (Powers)

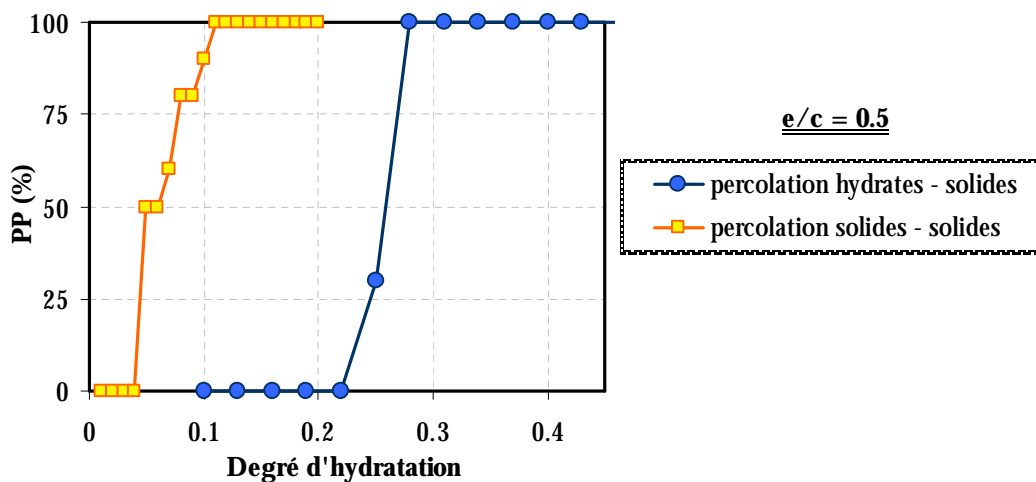


Figure 3-18 : Probabilité de percolation en fonction de l'algorithme de percolation appliqué ; pâte de ciment à $e/c = 0.5$ (Powers)

L'importance de la prise en compte de l'effet de colle des hydrates, donc de l'application d'un algorithme de percolation qui forme des chemins entre deux grains d'hydrates ou un grain

d'hydrate et un grain d'anhydre, mais non entre deux grains d'anhydres, est montrée sur la Figure 3-18. Dans le cas où l'hypothèse grain à grain est appliquée, le seuil de percolation est avancé de manière dramatique. 50% des microstructures atteignent le seuil de percolation pour un degré d'hydratation de 0.05. Ceci est particulièrement hâtif pour des calculs effectués sur des microstructures générées à deux dimensions. Avec un tel algorithme, pour des faibles rapports eau – ciment on obtient d'ailleurs une percolation même pour un degré d'hydratation nul.

3.2.5.3. Influence du rapport eau – ciment

Le rapport eau – ciment joue un rôle important dans la prise des matériaux cimentaires. Plus il est faible, plus la prise est atteinte rapidement. Ceci a été expliqué à la section 1.7.2.3 (Figure 1-81), et a été montré expérimentalement à la section 2.4 (pour les mélanges sans superplastifiant). Les résultats obtenus avec le modèle montrent aussi une sensibilité du seuil de percolation au rapport eau – ciment, comme illustré à la Figure 3-19.

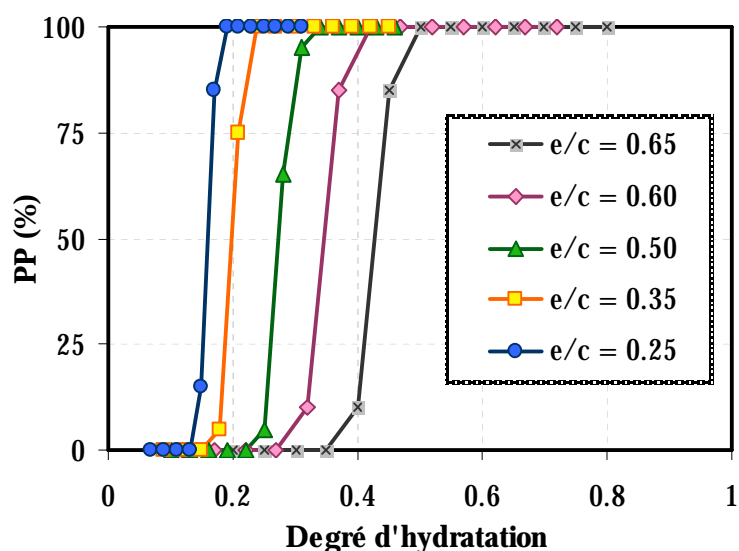
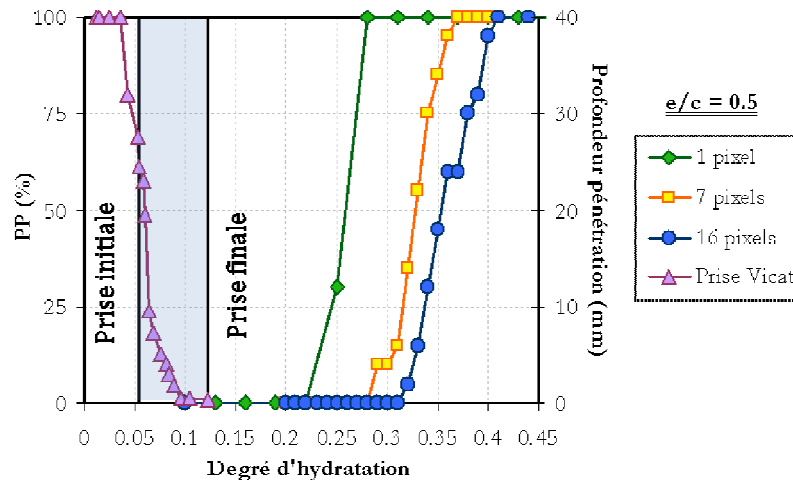


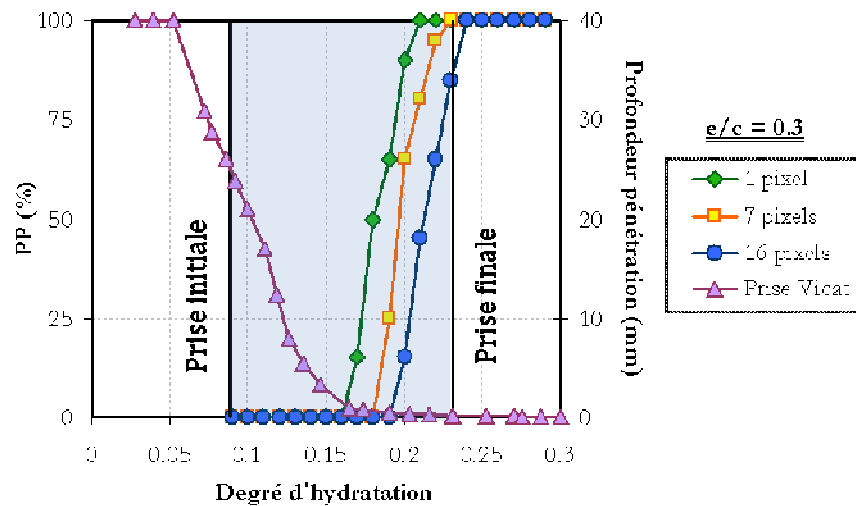
Figure 3-19 : Influence du rapport eau – ciment (pâtes de ciment, Powers)

3.2.5.4. Calculs 3D

Les seuils de percolation trouvés par les simulations numériques 2D ont des valeurs plus élevées que celles observées expérimentalement. En effet, si on considère que le seuil de percolation peut être assimilé à la prise des matériaux cimentaires, on peut observer que pour les microstructures 2D, pour un rapport eau – ciment de 0.5 le seuil de percolation se trouve aux alentours de 0.3 – 0.4, en fonction du modèle utilisé. Ceci correspond, en termes de temps après le contact eau – ciment, à une plage entre 9 et 11 heures. Or, la prise des mélanges à e/c = 0.5 arrive bien avant ce moment, comme montré à la section 2.8.4.5.



Modèle de Powers, $e/c = 0.5$, pâte de ciment



Modèle de Powers, $e/c = 0.3$, pâte de ciment

Figure 3-20 : Comparaison entre les résultats de prise Vicat et la probabilité de percolation (PP) pour des microstructures 2D

La prise Vicat des pâtes de ciment est comparée sur la Figure 3-20 à la probabilité de percolation des pâtes numériques simulées pour deux e/c différents. Pour les forts rapports eau – ciment, le moment de prise finale Vicat apparaît pour un degré d'hydratation aux alentours de 0.1, beaucoup plus tôt que le seuil de percolation. Cependant, pour les faibles rapports eau – ciment, les deux notions sont comparables, en termes de prise finale.

Ainsi, il est nécessaire d'investiguer le comportement des microstructures en 3D. Pour cela, la méthode suivie dans le cas des microstructures 2D doit être utilisée à nouveau. Si la génération des microstructures 3D et les tests qui gèrent le cluster de percolation sont les mêmes que dans le cas des calculs 2D (voir Figure 3-21), l'influence de la taille de la microstructure sur le seuil de percolation doit être étudiée. Des microstructures ayant 5000, 40000 et 125000 éléments ont été générées. Pour chaque microstructure, considérée selon le nombre d'éléments, quatre situations différentes ont été envisagées, pour pouvoir étudier l'influence de l'élancement sur les

résultats. *L'élancement* est défini comme étant le rapport entre la longueur de la microstructure, et sa largeur. Les élancements testés sont : 0.16, 1, 5 et 40 (noté sur les figures SL – slenderness ratio).

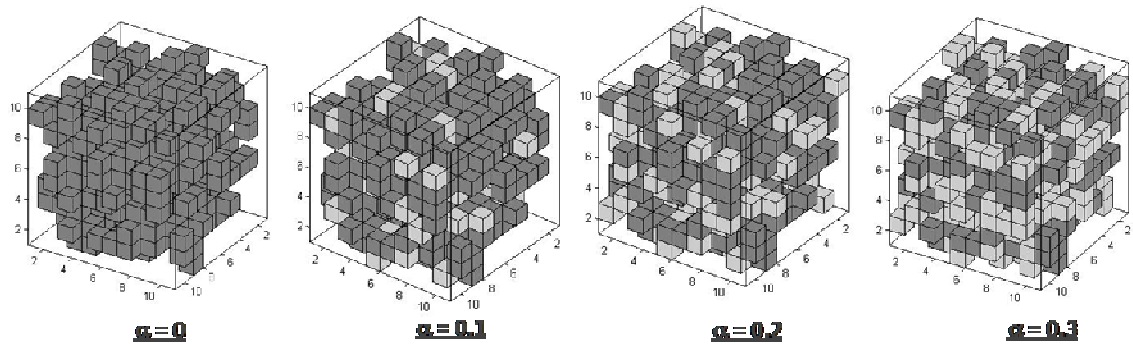


Figure 3-21 : Exemple de génération et hydratation d'une microstructure 3D (gris foncé: anhydres; gris pâle: hydrates)

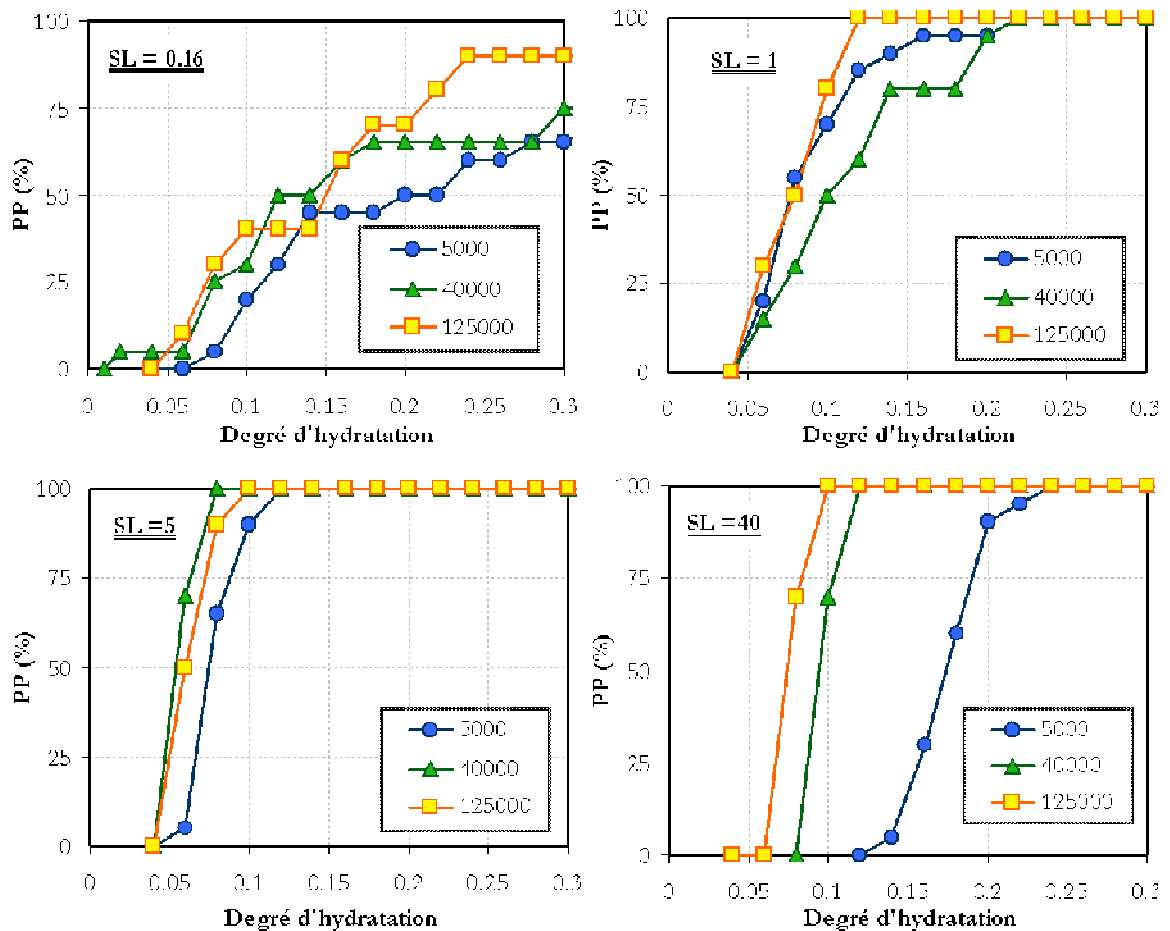


Figure 3-22 : Influence de la taille de la microstructure 3D sur le seuil de percolation. Pâte de ciment, e/c = 0.5

Les résultats obtenus pour une pâte de ciment de e/c = 0.5 sont montrés sur la Figure 3-22. Du point de vue de la probabilité de percolation, la propriété recherchée est la faible dispersion des résultats. En effet, la mesure de prise Vicat nous indique des faibles écarts entre plusieurs échantillons (voir section 2.4). La prise finale est atteinte pour tous les échantillons avec des

différences de 10 à 15 minutes. Les résultats montrés sur la Figure 3-23 sont proposées pour comparaison, d'un point de vue qualitatif. Une étude de répétabilité sur 7 échantillons différents a été faite pour un mélange de mortier, ayant un $e/c = 0.3$, avec superplastifiant. Pour tous les autres mélanges, pâtes ou mortiers, 3 échantillons ont été testés. Cependant, la pente très abrupte de la courbe indique le fait que tous les échantillons testés atteignent la prise initiale ou finale pratiquement pour des degrés d'hydratation très rapprochés.

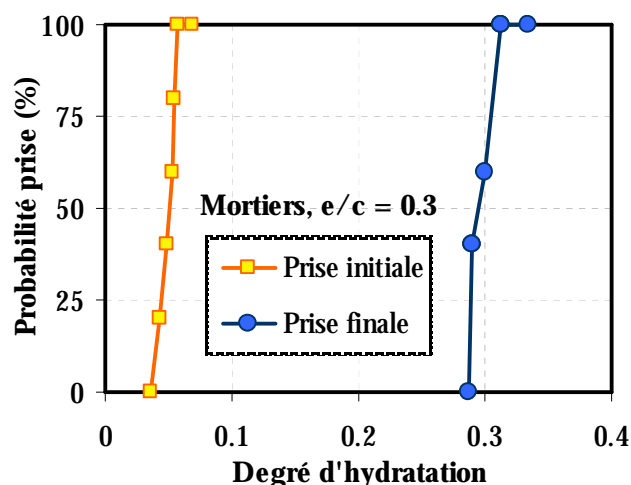


Figure 3-23 : Probabilité prise initiale et finale Vicat; étude faite sur 7 échantillons.

Dans le cas des simulations numériques, le comportement expérimental doit être restitué. Les microstructures ayant un élancement de 5 et de 40 sont les seules à présenter une pente similaire à celle obtenue expérimentalement. Plus l'élancement est faible, plus la dispersion des résultats est importante.

Un autre facteur à regarder est la valeur du seuil de percolation. Pour un élancement de 40, la valeur du seuil de percolation dépend de manière significative au nombre d'éléments trouvés dans la microstructure. Le seuil de percolation est d'autant plus faible, que le nombre d'éléments dans la microstructure est grand. Cependant, pour un élancement de 5, le seuil de percolation est beaucoup moins dépendant du nombre d'éléments, et pour des microstructures ayant 40000 et 125000 éléments l'évolution est quasi identique. Les calculs en 3D seront donc effectués sur des microstructures de 40000 éléments, avec un élancement de 5 (section 2D de 20×20).

Une comparaison entre les résultats obtenus sur des pâtes de ciment, avec un rapport e/c de 0.5, et les résultats donnés par le modèle de Powers est illustrée à la Figure 3-24. Dans le cas des calculs 3D, le seuil de percolation est atteint beaucoup plus vite, et correspond aux mesures de prise Vicat. Les premières microstructures percolent un peu avant le moment de prise initiale. La valeur de 100% de probabilité de percolation est atteinte plus vite pour les microstructures plus grandes (40000 et 125000 éléments).

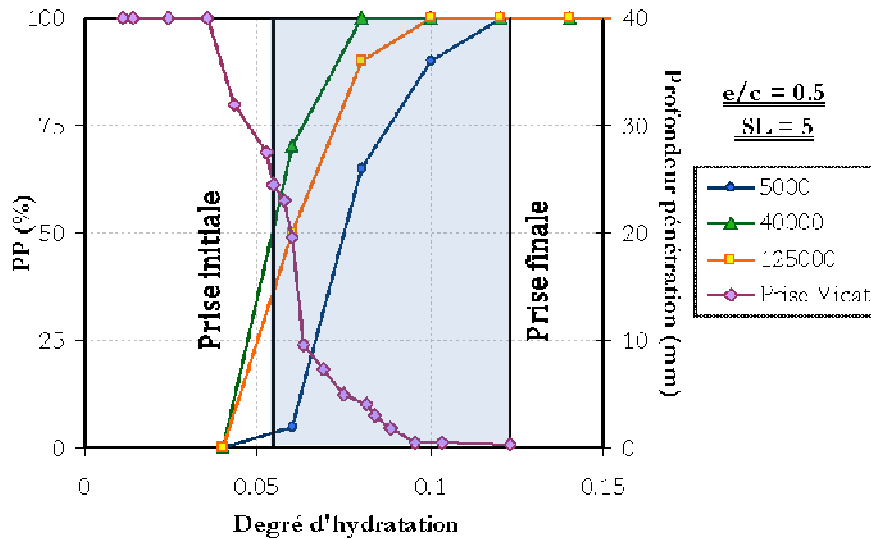


Figure 3-24 : Influence de la taille de la microstructure sur le seuil de percolation ; comparaison avec la prise Vicat. Pâtes de ciment. Modèle de Powers, calculs 3D.

La probabilité de percolation pour les microstructures 3D semble être en bonne corrélation avec la mesure de la prise Vicat sur des pâtes, comme montré sur la Figure 3-25.

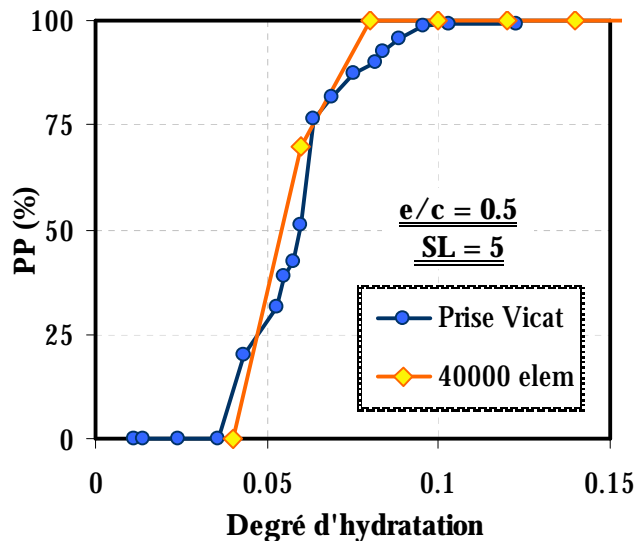


Figure 3-25 : Prise Vicat vs probabilité de percolation. Pâtes de ciment. Modèle de Powers.

3.2.5.5. Influence de la définition de la microstructure sur l'évolution de la partie solide

La taille de la microstructure et son élancement ont une influence très prononcée sur les valeurs du seuil de percolation. Du point de vue des calculs mécaniques, c'est le point initial à partir duquel les méthodes numériques seront appliquées. Une fois que le seuil de percolation est atteint, l'évolution de la partie solide percolée est le prochain paramètre à considérer. Les mêmes facteurs qui ont été étudiés aux points précédents, doivent être pris en compte. Sur la Figure 3-26 les résultats obtenus pour une microstructure de pâte de ciment (3D) à $e/c = 0.5$ et 40000 éléments sont montrés.

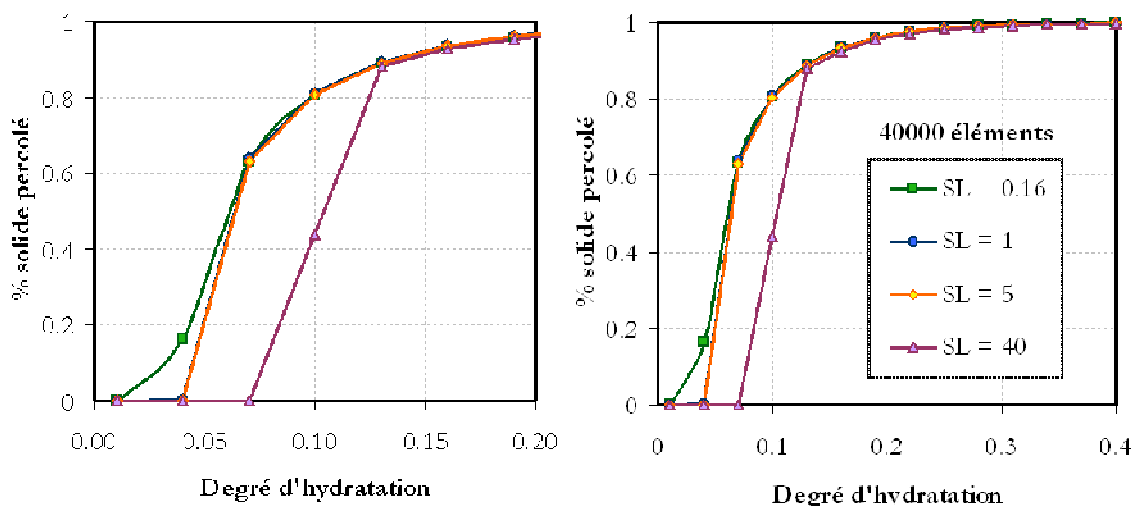


Figure 3-26 : Évolution de la phase solide percolée à court terme (à gauche) et a long terme (à droite). Modèle de Powers, $e/c = 0.5$.

La microstructure à faible élancement (0.16), malgré un seuil de percolation atteint très vite, rejoint l'évolution des autres tailles à partir d'un degré d'hydratation très faible (aux alentours de 0.05). Des différences notables entre les microstructures à élancement de 1 et 5 ne sont pas observées. Cependant, l'évolution de la fraction solide percolée de la microstructure à fort élancement, à cause d'un seuil de percolation assez avancé, ne rejoint l'évolution des autres microstructures qu'après la prise finale Vicat.

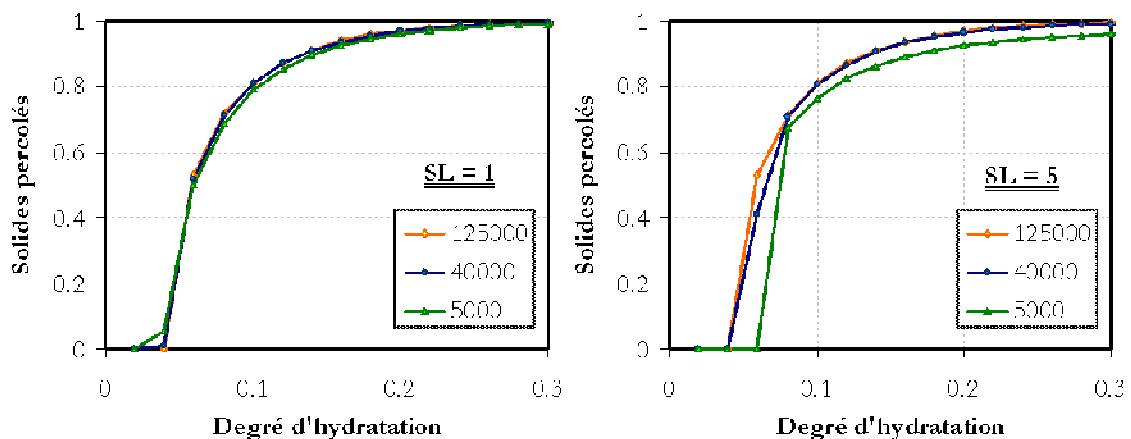


Figure 3-27 : Évolution de la phase solide percolée en fonction du nombre d'éléments dans la microstructure. Modèle de Powers, calculs 3D ($e/c = 0.5$).

L'évolution de la fraction solide présente une pente très raide (Figure 3-27). Pratiquement, après le moment de prise finale Vicat, plus de 80% des solides dans la microstructure sont connectés. La prise initiale Vicat, est atteinte (moyenne des échantillons testés expérimentalement) pour un degré d'hydratation de 0.05. Ceci correspond au seuil de percolation obtenu dans le cas des microstructures simulées numériquement pour les élancements de 1 et 5 à une valeur de 0.04 (est légèrement décalée par rapport aux résultats expérimentaux). Comme la définition de la prise initiale représente la pénétration d'une aiguille

dans un échantillon sur une hauteur de 25 mm (voir paragraphe 2.4), il en résulte que le matériau a déjà développé des chemins de faible résistance à travers sa structure (ce qui empêche la pénétration de l'aiguille sur toute la hauteur de l'échantillon). Le moment de percolation capturé par l'algorithme représente le tout premier chemin détecté, et il est donc atteint plus tôt que le moment de prise Vicat mesuré.

En ce qui concerne le seuil de percolation en fonction du nombre des éléments, les résultats pour les microstructures considérées les plus performantes en termes de probabilité de percolation, en fonction de l'élanement (SL = 1 et SL = 5), sont montrés sur la Figure 3-28. Le nombre d'éléments ne semble pas influencer l'évolution de la partie solide dans le cas des microstructures à élanement égal à 1. Pour les microstructures à un élanement de 5, les simulations avec 5000 éléments montrent une évolution moins rapide pour les faibles degrés d'hydratation.

Ainsi, pour les simulations numériques futures nécessaires pour poursuivre à l'étape de calculs mécaniques, deux facteurs jouent sur le choix du type de microstructure. Tout d'abord, c'est la probabilité de percolation. En effet, une dispersion trop grande des résultats n'est pas souhaitée, les résultats expérimentaux montrant une probabilité de percolation des échantillons testés raide (Figure 3-25). Les microstructures à élanement de 5 semblent donner les meilleurs résultats, indépendamment du nombre d'éléments. Il a été ensuite montré que l'évolution de la partie solide en fonction du degré d'hydratation est indépendante du nombre d'éléments pour les microstructures dont l'élanement est égal à 1. Cependant, même si on pourrait être tentés de limiter le nombre d'éléments pour des raisons de temps de calcul, les microstructures à élanement de 1 montrent une probabilité de percolation très dispersée. Finalement, les microstructures à 40000 éléments, et d'élanement égal à 5 ont été choisies pour les simulations futures, car elles montrent un comportement satisfaisant du point de vue de la probabilité de percolation ainsi que de l'évolution de la partie solide.

3.2.5.6. Modèle de Jennings et Tennis

Le modèle de Powers présenté dans les paragraphes précédents a été utilisé pour la calibration des paramètres numériques qui affectent la réponse de la simulation du point de vue des caractéristiques géométriques. Cependant, comme précisé auparavant, l'incapacité de pouvoir définir la composition minéralogique du ciment utilisé, ou de contrôler l'avancement de l'hydratation en fonction du temps, donnent lieu au questionnement quant à la possibilité d'appliquer le modèle de manière générale et prédictive pour n'importe quel type de matériau cimentaire simulé. Le modèle de Jennings et Tennis a donc également été implémenté pour les simulations des microstructures tridimensionnelles.

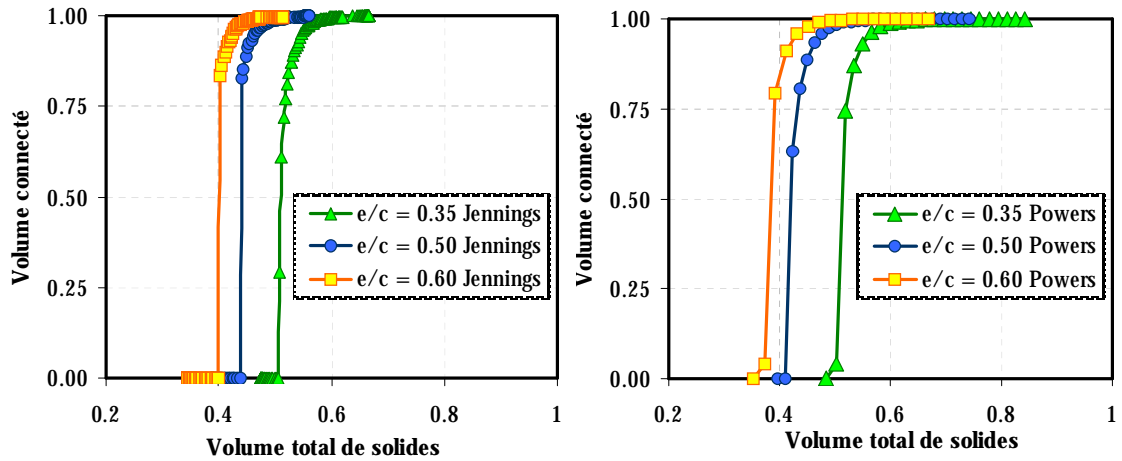


Figure 3-28 : Évolution de la partie solide connectée en fonction de la fraction solide totale (en fonction du degré d'hydratation) trouvée dans la microstructure (Jennings à gauche et Powers à droite) ; pâte de ciment.

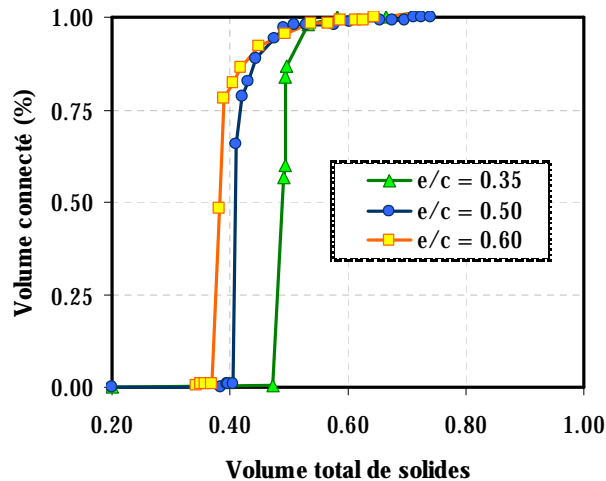


Figure 3-29 : Évolution de la partie solide connectée en fonction de la fraction solide totale trouvée dans la microstructure obtenue avec Hymostruc [SUN05]; pâte de ciment.

L'évolution de la partie solide connectée en % (fraction connectée/fraction totale) rapportée à la fraction solide totale trouvée dans la microstructure simulée avec les deux modèles, Jennings et Powers, est illustrée sur la Figure 3-28. Les simulations obtenues par [SUN05] avec Hymostruc sont illustrées à la Figure 3-29. Les évolutions obtenues par les trois modèles montrent une bonne corrélation. Une fois le seuil de percolation atteint, une augmentation rapide du volume connecté est observée par les trois modèles. Les volumes de solides nécessaires pour assurer une connectivité, en fonction du rapport eau – ciment et pour chaque modèle, sont regroupés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Fraction de solides percolés au seuil de percolation

e/c	Powers	Jennings et Tennis	Hymostruc [SUN05]
0.35	0.48	0.50	0.47
0.50	0.41	0.44	0.41
0.60	0.35	0.40	0.38

L'évolution de la partie solide peut être tracée en fonction du temps dans le cas du modèle de Jennings et Tennis tel que montré dans la Figure 3-30. Plus le rapport eau – ciment est faible, plus le seuil de percolation arrive tôt, ce qui est en concordance avec les observations expérimentales. Une comparaison avec les résultats obtenus par [SML06], qui utilise le modèle Cemhyd3D est également montrée, pour un rapport eau – ciment de 0.50. Les seuils de percolation capturés par les deux modèles surviennent aux alentours de 5h30 – 6h00. Il faut préciser que la comparaison doit rester purement qualitative, car même si les deux simulations sont faites pour un ciment type I, les fractions minéralogiques peuvent être différentes, ainsi que l'avancement du degré d'hydratation en fonction du temps. La cinétique obtenue avec le modèle de Jennings et Tennis semble être plus rapide, et assez vite après que le premier chemin de percolation soit détecté, la formation d'hydrates mène vers la connectivité de la partie solide trouvée dans la microstructure. Malgré tout, les résultats issus des deux modèles sont très proches.

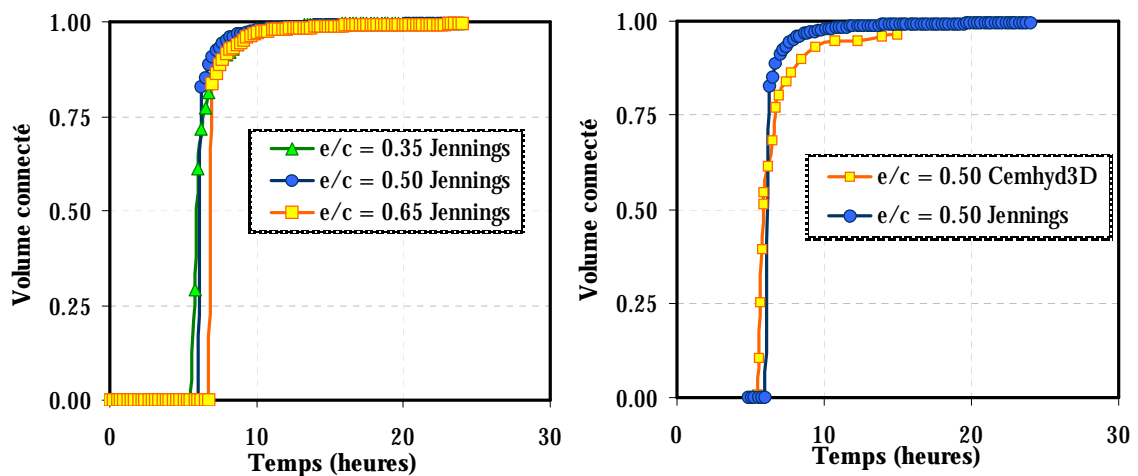


Figure 3-30 : Volume de solides connectés en fonction du temps. Modèle de Jennings et Tennis à gauche. Comparaison avec Cemhyd3D à droite [SML06].

L'évolution comparative de la partie solide et de la mesure de prise Vicat est illustrée sur la Figure 3-31. La mesure de prise Vicat, exprimée en fonction du temps écoulé à partir du moment de contact eau – ciment, montre un seuil de percolation plus rapide que l'évolution issue de la modélisation. Cependant, les essais ont été effectués à une température constante de 23°C, tandis que les équations stœchiométriques implémentées dans le modèle sont écrites pour une réaction qui a lieu à 20°C. En exprimant les courbes en fonction du temps équivalent (voir paragraphe 2.3.3), les deux évolutions sont en bonne corrélation, avec toutefois un seuil de percolation légèrement plus faible dans le cas des résultats expérimentaux.

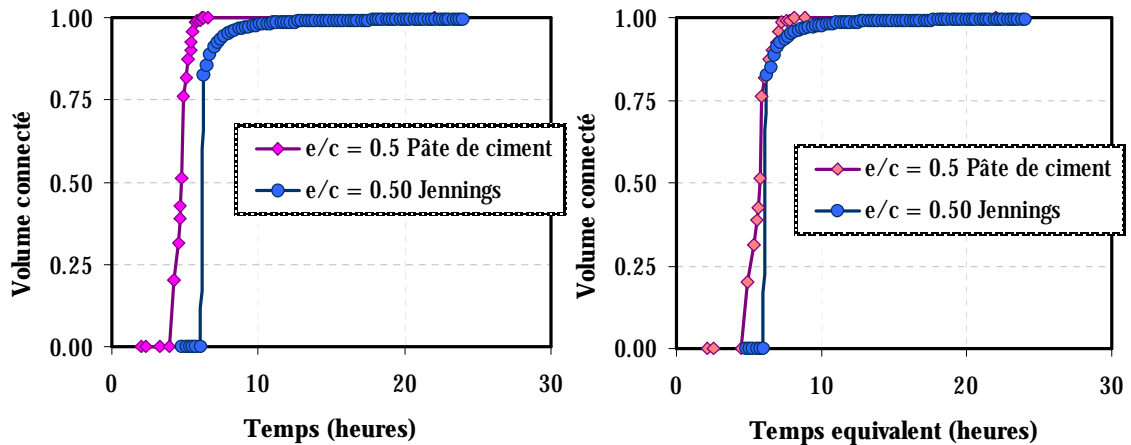


Figure 3-31 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée et la prise Vicat en fonction du temps (à gauche) et du temps équivalent (à droite) ; $e/c = 0.50$.

Cet effet est d'autant plus marqué, que le rapport eau – ciment est faible, comme montré sur la Figure 3-32.

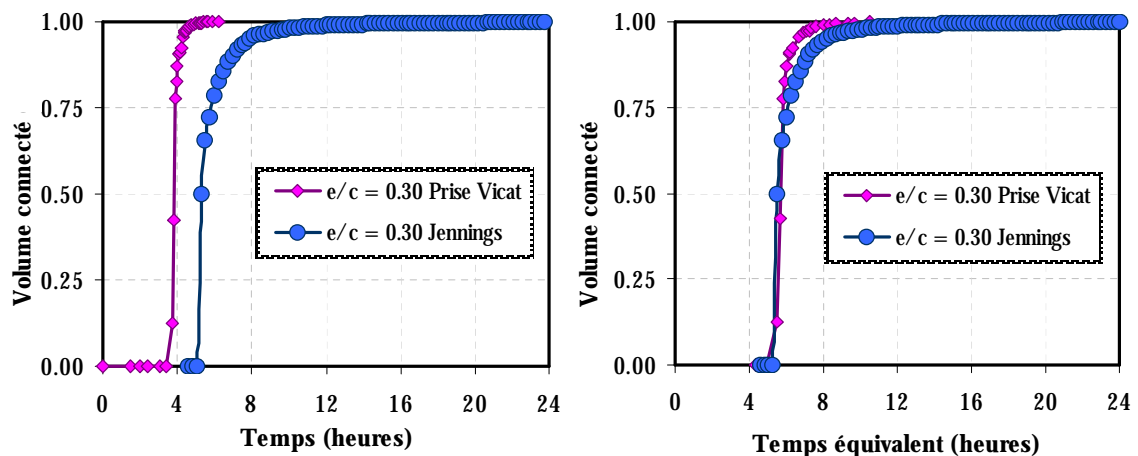


Figure 3-32 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée et la prise Vicat en fonction du temps (à gauche) et du temps équivalent (à droite) ; $e/c = 0.30$.

Comme montré à la section 1.4.2.4, la divergence entre le retrait endogène et le retrait chimique est une indication du moment de prise du matériau. Nous pouvons observer sur la Figure 3-33 que le seuil de percolation initial survient un peu avant le moment de divergence entre les deux courbes (mélange de pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.3). Au moment où les deux courbes se séparent, 75 % du volume connecté est atteint.

Ceci montre le caractère évolutif de la transition liquide – solide. L'approche numérique arrive à capter le premier chemin de percolation d'un côté à l'autre de la microstructure. Ceci correspond non pas au moment de la prise initiale Vicat, mais au moment où la profondeur de pénétration de l'aiguille devient différente de 0 (voir Figure 3-33). Le moment de prise initiale Vicat arrive pour un équivalent numérique de 80% de la partie solide connectée. Les deux courbes de retrait endogène et chimique commencent à ce moment leur divergence. La pente du retrait endogène

s'aplatit de plus en plus, montrant un matériau de plus en plus rigide, capable à s'opposer aux déformations qui lui sont imposées. Au moment de la prise Vicat finale, la quasi-totalité de la partie solide se trouve dans le cluster de percolation.

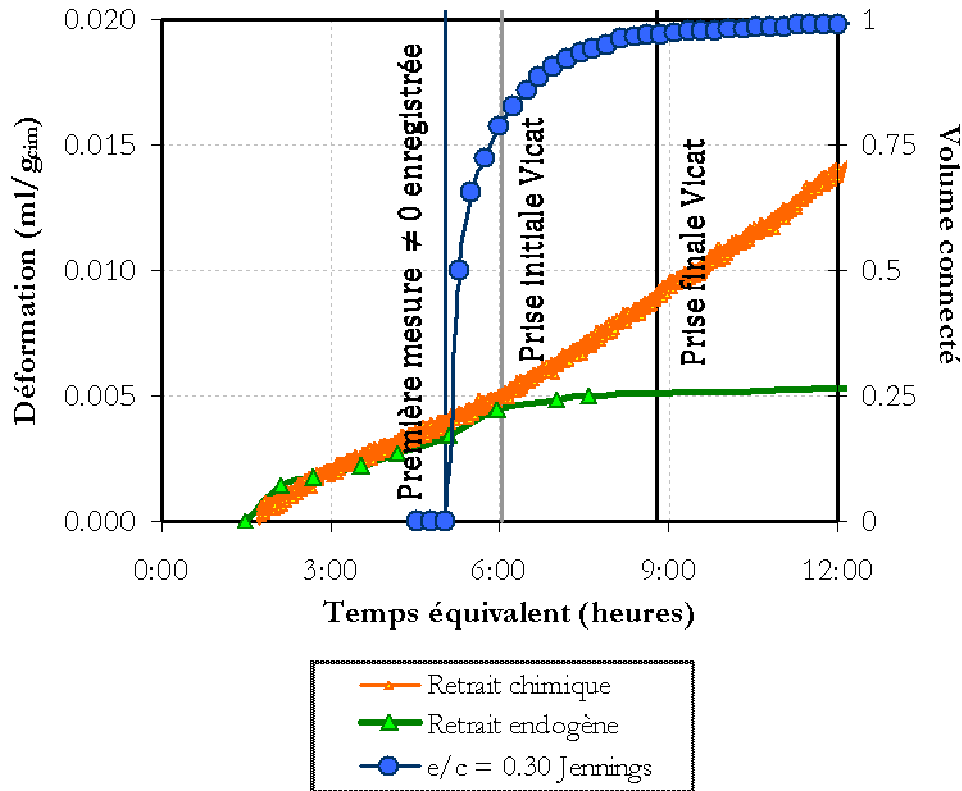


Figure 3-33 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée et la divergence entre le retrait chimique et le retrait endogène (trait gris).

3.2.6. Influence des inclusions granulaires sur le seuil de percolation

Les inclusions granulaires apportent des modifications dans le comportement du matériau en ce qui concerne l'apparition du seuil de percolation. L'augmentation du volume de sable contenu dans la microstructure mène vers une prise plus rapide. Ceci a été observé expérimentalement dans la présente étude (Figure 2-13), mais aussi dans la littérature (voir par exemple [BUA07b]). La génération de microstructures avec différents pourcentages volumiques d'inclusions granulaires montre une probabilité de percolation en fonction du degré d'hydratation qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Plus le volume des inclusions granulaires est important, plus le seuil de percolation sera atteint rapidement.

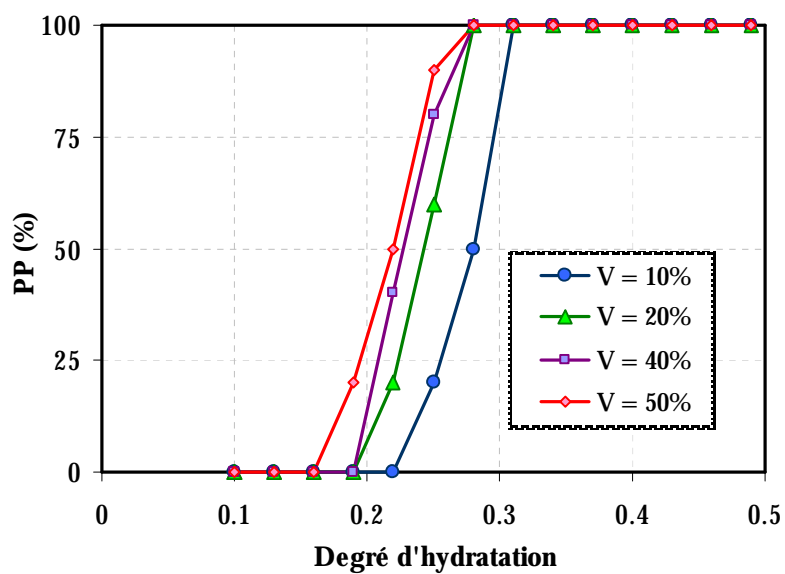
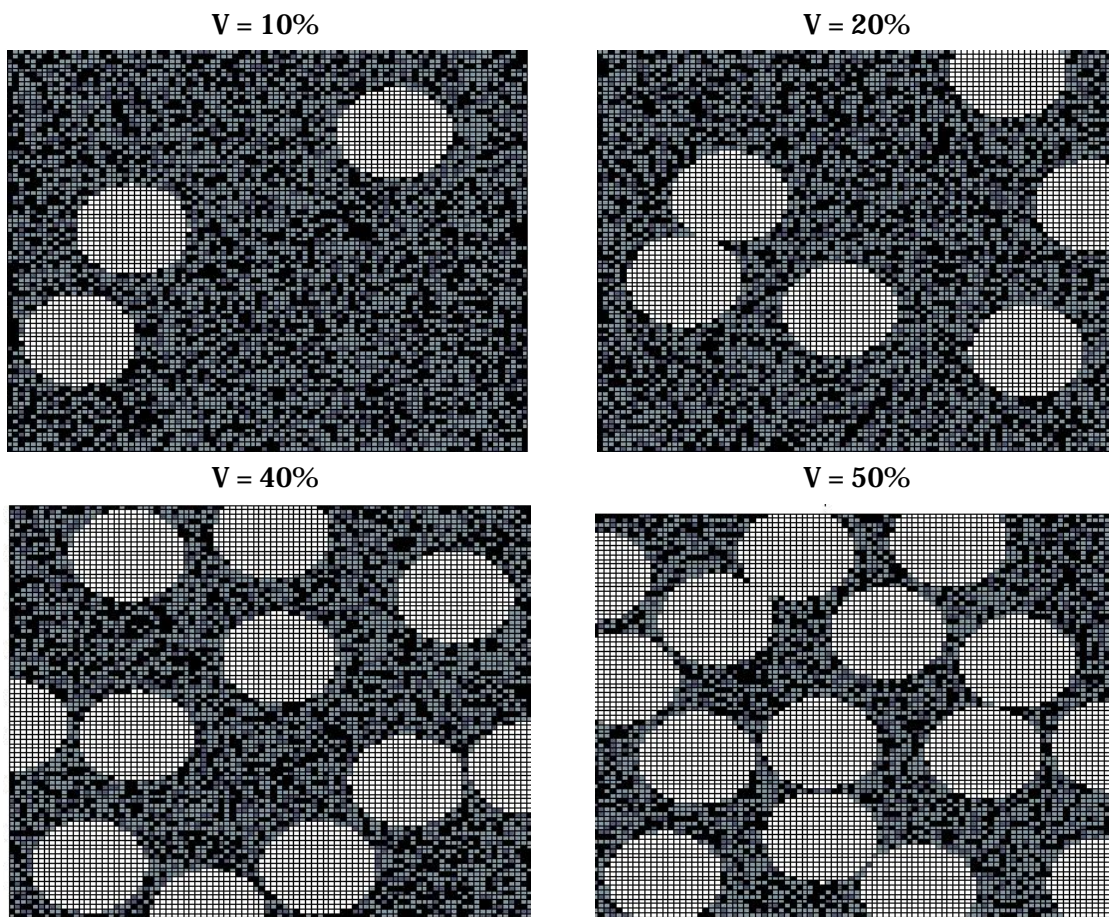


Figure 3-34 : Influence du volume des inclusions granulaires sur le seuil de percolation (2D, Powers, $e/c = 0.5$, rayon des granulats de 10 pixels).

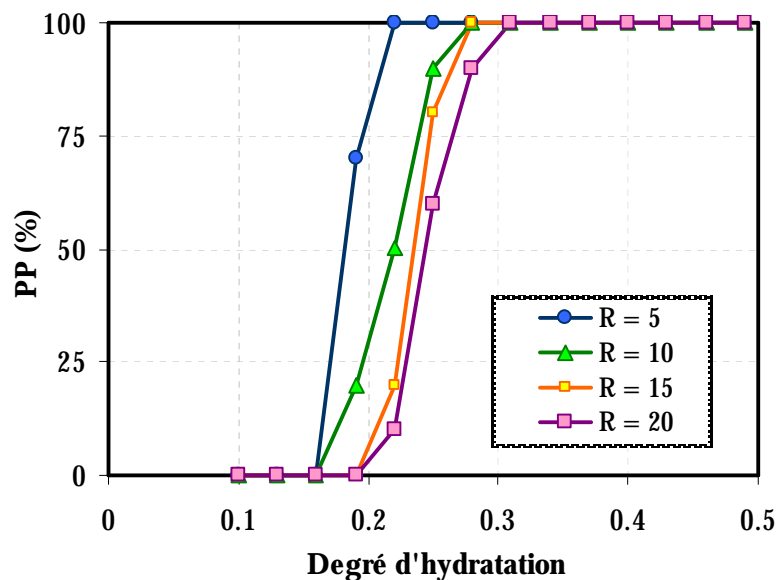
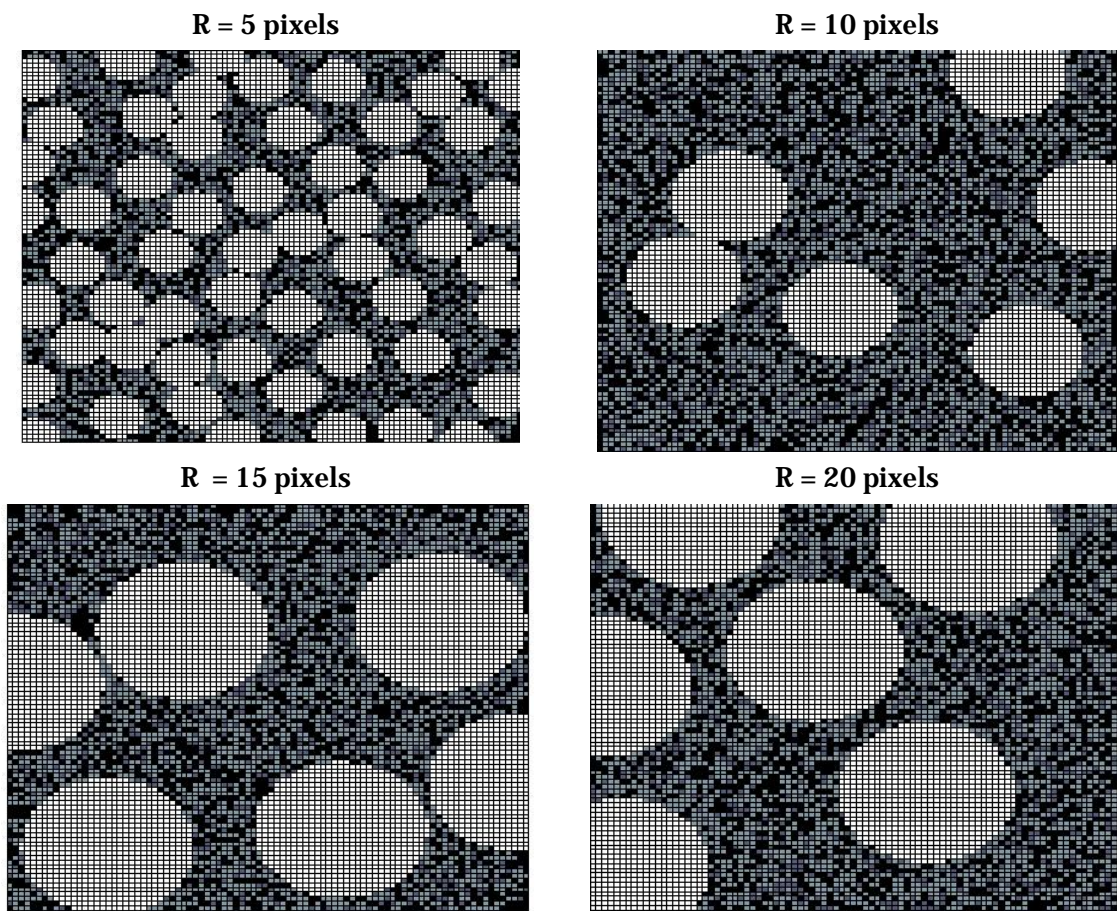


Figure 3-35 : Influence de la taille des inclusions granulaires sur le seuil de percolation (2D, Powers, $e/c = 0.5$, volume des inclusions granulaires de 40%).

Un autre facteur qui influence le seuil de percolation est la taille des granulats². Les études sur l'influence de la taille des granulats sur le moment de la prise sont difficiles à trouver dans la

² L'étude est faite à fraction volumique constante pour toutes les simulations (40% d'inclusions granulaires).

littérature. Cependant, l'étude de Bouasker [BUA07b] sur le retrait endogène des mortiers avec des inclusions granulaires de différentes tailles montrent que plus le granulat est fin, plus la courbe de retrait endogène présente un changement de pente plus rapide (Figure 3-36). Ceci est en relation directe avec le moment de prise, car plus vite elle est atteinte, plus vite le matériau s'oppose aux déformations. L'étude réalisée sur le seuil de percolation en fonction de la taille du granulat montre la même tendance, avec un seuil de percolation atteint plus rapidement par les mélanges à insertions granulaires plus fines. Il est à noter que plusieurs d'autres facteurs qui peuvent intervenir (comme la forme des inclusions granulaires, leur nature chimique...) n'ont pas été étudiés, à cause de la complexité des phénomènes qui interviennent. Il s'agit aussi de la prise en compte de la porosité des granulats (l'effet de réservoir – voir section 1.5.2.6, Figure 1-49), du degré de saturation en eau des granulats au début du malaxage, et de modéliser la migration de l'eau vers les pores des granulats, et, une fois le seuil de percolation atteint, la réutilisation de l'eau pour l'hydratation des grains anhydres. Tous ces facteurs auront une influence sur les résultats obtenus.

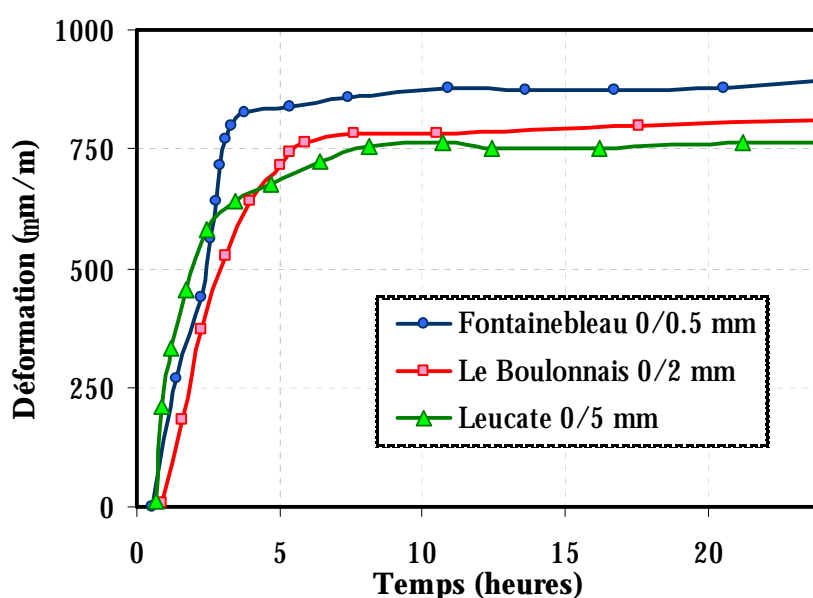


Figure 3-36 : Déformation enregistrée pour des différents tailles de granulat, $e/c = 0.4$ [BUA07b].

L'influence de la taille de la microstructure (calculs 2D - Figure 3-37) se voit plus clairement dans le cas des mortiers que pour les pâtes. Dans le cas des pâtes de ciment, la différence entre les tailles testées concerne plus l'allure de la pente (Figure 3-13). Les microstructures de faible taille (25×25) montrent une importante dispersion entre le moment où la première microstructure atteint le seuil de percolation et le moment où 100 % des microstructures sont percolées (sur 20 simulations). À partir de 90×90 éléments, les différences ne sont plus notables. Dans le cas des mortiers, les microstructures doivent présenter une taille minimale, pour pouvoir placer les inclusions granulaires. Ceci complique la tâche, au moins du point de vue du temps de calcul et des ressources de mémoire, car, en pratique, le rayon des inclusions granulaires des plus fines se trouve aux alentours de $50 \mu\text{m}$. La taille du VER doit être choisie en concordance. Pour illustrer l'influence de la taille, une étude sur rayons des inclusions

granulaires plus faibles a été faite. De manière générale, il peut être observé que plus la taille de la microstructure augmente, plus le seuil de percolation est atteint rapidement (Figure 3-37).

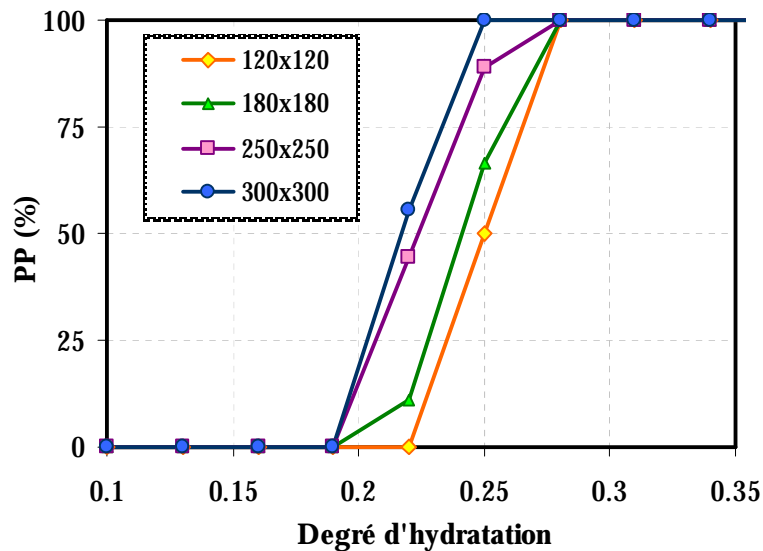


Figure 3-37 : Influence de la taille du VER sur le seuil de percolation – mortiers (2D, Powers, $e/c = 0.5$, 40% inclusions granulaires, $R = 15$).

L'influence du rapport eau – ciment est montrée à la Figure 3-38. Pour comparaison avec les résultats obtenus pour des pâtes de ciment (Figure 3-19), les mêmes valeurs des axes ont été gardées. Le seuil de percolation des mortiers semble être moins influencé par le rapport eau – ciment.

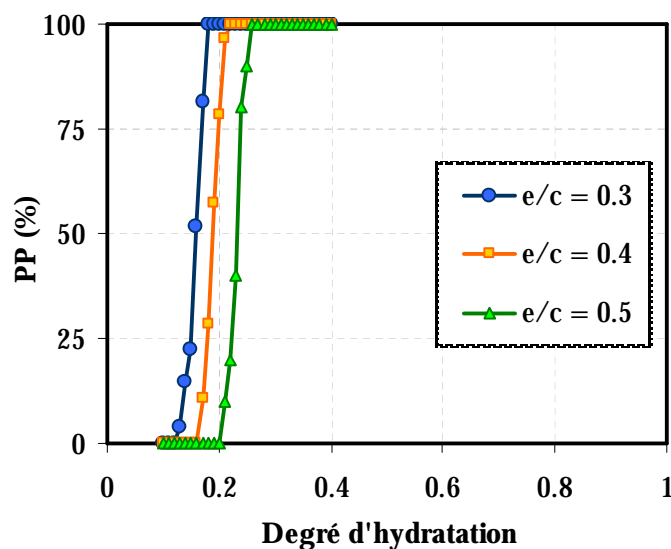


Figure 3-38 : Influence du rapport eau – ciment sur le seuil de percolation – mortiers (2D, Powers, 40% inclusions granulaires, $R = 15$).

Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux montrés sur la Figure 3-39. Non seulement les pâtes de ciment présentent-elles une prise plus tardive par rapport aux mortiers, mais l'influence du rapport eau – ciment est aussi plus visible.

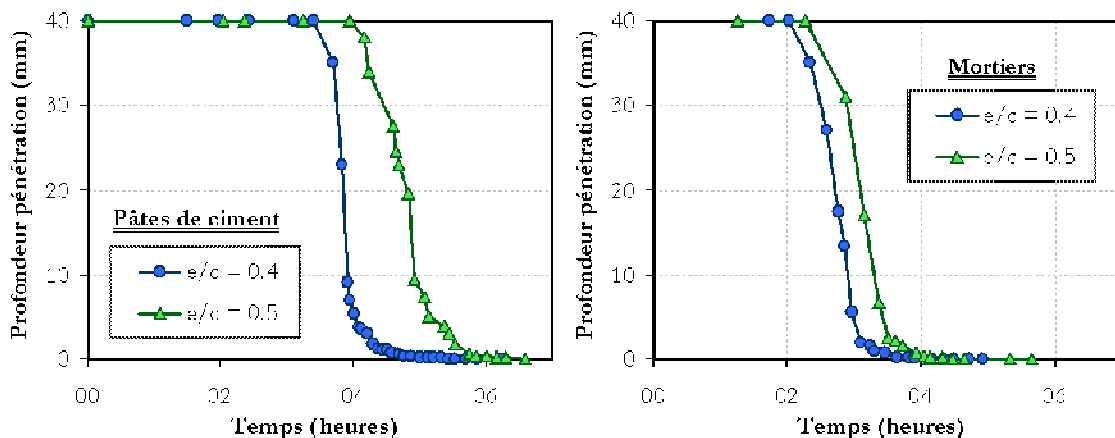


Figure 3-39 : Influence du rapport eau – ciment sur le moment de prise (essais Vicat)

La Figure 3-40 montre en pourcentage les volumes de la partie percolée de la pâte de ciment et des inclusions granulaires (la partie des granulats qui se trouve dans le cluster de percolation) en fonction du degré d'hydratation (résultats issus de 30 simulations). Le moment pour lequel 100% des microstructures testées ont atteint le seuil de percolation concorde avec le moment pour lequel toutes les inclusions granulaires sont dans le chemin de percolation. En effet, l'algorithme de percolation teste le contact entre les parties solides non cohésives (ciment anhydre et granulats) et les hydrates. Dès que suffisamment d'hydrates sont créés dans la microstructure, ils relient tous les granulats, à cause de leur taille et de leur volume important (40% dans les simulations illustrées). Des particules de ciment anhydre ou d'hydrates, peuvent se retrouver à ce moment sans voisinage solide, et ils n'appartiennent pas encore au cluster. Seulement 60% de la pâte de ciment est connectée lorsque la microstructure atteint une probabilité de percolation de 100 %.

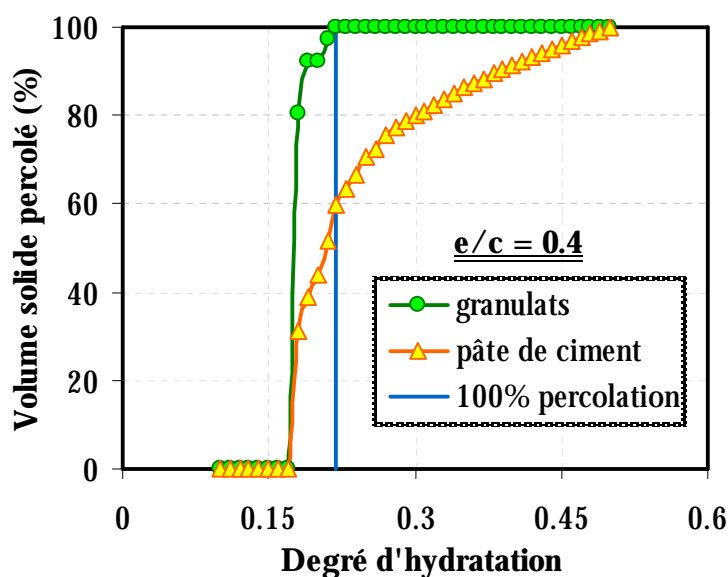


Figure 3-40 : Partie solide – pâte de ciment et granulats – dans le cluster de percolation en fonction du degré d'hydratation

La relation entre la partie des granulats percolés et la partie solide de la pâte de ciment (anhydres et hydrates) est très légèrement dépendante du rapport eau – ciment (Figure 3-41). La percolation en bloc des granulats, atteinte au moment auquel les microstructures sont arrivées au seuil de percolation, réduit l'influence apportée par le rapport eau – ciment dans le cas des mortiers.

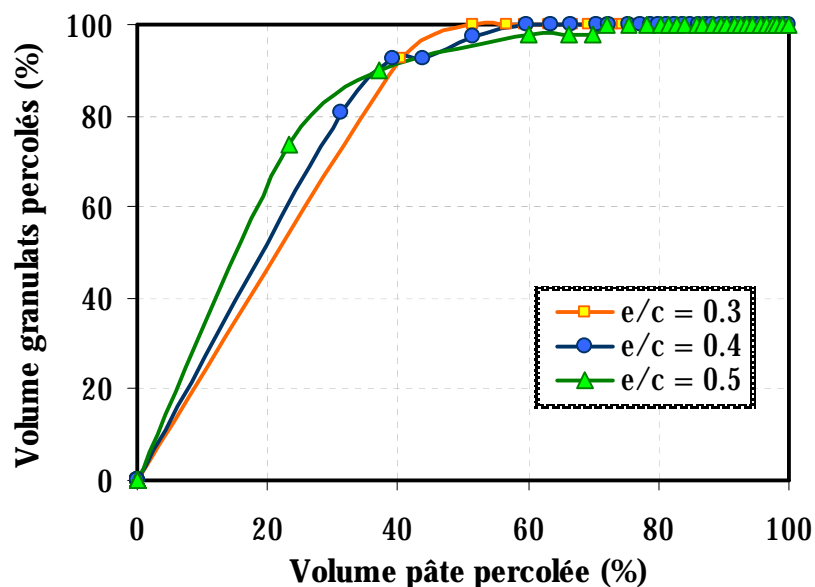


Figure 3-41 : Partie des granulats percolés fonction de la partie solide de la pâte de ciment percolée (anhydres et hydrates)

3.2.7. Conclusions

Avant de comparer le modèle et les résultats expérimentaux plusieurs étapes de validation sont nécessaires: la manière de définir les caractéristiques géométriques du VER, sa taille, les hypothèses qui sont à la base de la réaction d'hydratation et la manière de générer la partie solide. Les résultats issus du modèle de Powers présentent une évolution plus rapide en termes de la réaction d'hydratation. Ce fait, illustré pour les microstructures 2D (Figure 3-12), se maintient pour les simulations en 3D (Figure 3-42). De plus, la possibilité offerte par le modèle de Jennings et Tennis de pouvoir identifier la cinétique d'hydratation en fonction du temps, ainsi que le contrôle des phases minéralogiques initiales du ciment, pour un temps de calcul identique, représentent un avantage pour le caractère prédictif du modèle.

Les résultats obtenus avec le modèle de Jennings et Tennis en termes de seuil de percolation, et d'évolution de la partie solide connectée sont en bonne corrélation avec les résultats obtenus avec des modèles plus complexes (Hymostruc et Cemhyd3D).

Les comparaisons avec les résultats expérimentaux en termes de prise Vicat et la période de transition liquide – solide sont cohérents et le modèle s'avère capable de simuler le comportement du matériau en début d'hydratation de manière satisfaisante.

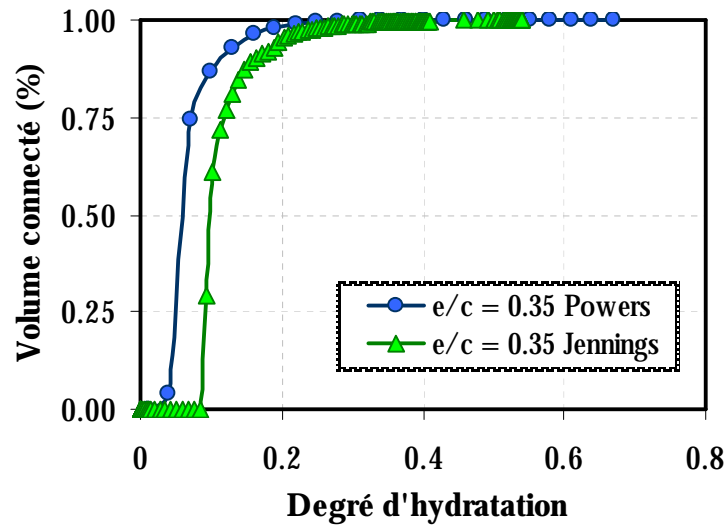


Figure 3-42 : Comparaison entre l'évolution de la partie solide connectée en fonction du degré d'hydratation. Modèle de Powers et de Jennings et Tennis, $e/c = 0.35$.

3.3 METHODES DE CALCUL DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES

Une fois la loi d'hydratation de la microstructure est choisie, et le calcul des proportions volumiques mis au point, la prochaine étape est d'effectuer les calculs mécaniques. Plusieurs approches ont été présentées à la section 1.7. En connaissant les fractions volumiques des phases trouvées dans le VER défini, ainsi que leurs propriétés mécaniques, il reste à définir une approche de calcul, pour pouvoir prédire l'évolution des propriétés de l'ensemble.

Les propriétés mécaniques des phases minéralogiques principales trouvées dans le ciment anhydre, ainsi que celles des hydrates ont été identifiées dans la littérature. Le développement des méthodes expérimentales de nanoindentation, mises au point dans les dernières années pour caractériser du point de vue mécanique les différentes phases constitutives de la pâte de ciment, ont fourni une base de données solide qui a été utilisée comme point de départ pour la modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques. Les valeurs trouvées dans la littérature sont rassemblées dans le Tableau 3-3.

Le modèle de Powers prend en compte seulement deux phases solides : les hydrates et les anhydres. Une moyenne des valeurs trouvées dans la littérature doit être utilisée comme donnée d'entrée dans les calculs numériques. Les valeurs utilisées dans le cadre des présents travaux sont données dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-3 : Propriétés élastiques des phases constitutives de la pâte de ciment

Phase	E(GPa)	ν (-)	Méthode	Référence
C ₃ S	135±7	0.3	nanoindentation	[ACK01]
	147±5	0.3	résonance	[VEL01]
C ₂ S	140±10	0.3	nanoindentation	[ACK01]
	130±10	0.3	résonance	[VEL01]
C ₃ A	160±10		nanoindentation	[ACK01]
	145±10		résonance	[VEL01]
C ₄ AF	125±25		résonance	[VEL01]
C-S-H	34		Extrapolation	[BEA86]
C-S-H _{ext}	20±2		nanoindentation	[ACK01]
C-S-H _{int}	21.7±2.2	0.24	nanoindentation	[CST04]
	31±4		nanoindentation	[ACK01]
	29.4±2.4	0.24	nanoindentation	[CST04]
C-S-H	28		estimé	
CH	36±3		nanoindentation	[ACK01]
	38±5		nanoindentation	[CST04]
	39.77-44.22	0.305-0.325	Essais flexion 3 points	[MON95]
Aft	22.4	0.25	estimé	

Tableau 3-4 : Données d'entrée dans le modèle de Powers

Phase	E(GPa)	ν (-)
Anhydres ⁽¹⁾	135	0.3
Hydrates ⁽²⁾	25	0.3
Porosité ⁽³⁾	10 ⁻³	0.49999

(1) Valeurs moyennes correspondantes aux phases anhydres (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF).

(2) Valeurs moyennes correspondantes aux phases hydratées (CSH, CH, Aft).

(3) En réalité, les pores (contenant de l'eau et/ou de l'air) ont un module de Young nul et un coefficient de Poisson de 0.5. Cependant ces valeurs conduisent à des erreurs lors de l'utilisation du code de calcul. Néanmoins, les valeurs présentées dans le tableau n'influencent pas les propriétés globales de la pâte de ciment (c.f. Figure 3-43).

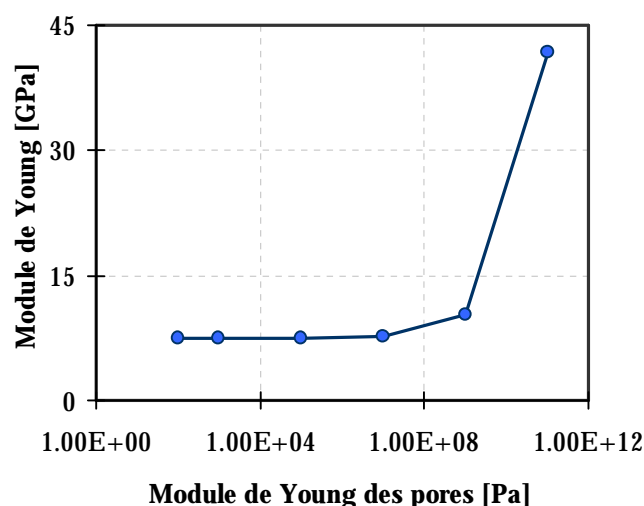


Figure 3-43 : Influence de la valeur de module de Young des pores sur les résultats de calculs mécaniques de la pâte de ciment

Le modèle de Jennings et Tennis permet la prise en compte de la majorité des phases qui se trouvent dans la pâte de ciment. Les valeurs choisies pour le calcul de l'évolution des propriétés élastiques sont présentées en caractères gras dans le Tableau 3-3.

Deux approches ont été testées dans le cadre des présents travaux : une méthode de calcul aux éléments finis, à la suite des travaux de [TOR05], et une méthode de calcul analytique, en utilisant un modèle d'homogénéisation.

3.3.1. Méthodes aux éléments finis

À partir d'un modèle 2D utilisant le modèle de Powers, Torrenti *et al.* ([TOR05]) proposent une méthode de calcul de l'évolution des propriétés mécaniques basée sur des simulations numériques aux éléments finis. Les microstructures 2D sont générées aléatoirement d'une manière similaire à celle présentée à la section 3.2.2, sauf qu'une génération est effectuée pour chaque pas d'hydratation, le système n'étant pas évolutif. Les microstructures sont ensuite importées dans le code aux éléments finis Castem ([CAST3M]). Chaque pixel est remplacé par un élément quadratique à 8 nœuds. Le lien entre chaque nœud est fait avec des éléments

d'interface. Les propriétés des éléments d'interface sont données en fonction de certaines conditions :

- Des éléments cohésifs qui se trouvent à l'interface des hydrates ; leur comportement est élastique.
- Des éléments non cohésifs qui se trouvent à l'interface de tous les éléments qui ne sont pas en contact avec des hydrates. Leur comportement est élastique en compression et fragile en traction.

Cette démarcation entre les éléments est faite pour prendre en compte les propriétés de « colle » de la pâte de ciment. Les propriétés mécaniques des éléments d'interface en traction sont présentées dans le Tableau 3-5. Une forte valeur du module de Young a été choisie, afin de ne pas perturber la valeur prédite de module de Young de la pâte de ciment (c.f. Figure 3-44). Il est à noter que la rigidité normale (E_n) a été prise égale à la rigidité transverse (E_t). En cisaillement, le comportement est élastoplastique parfait (le critère de Mohr – Coulomb a été adopté).

Tableau 3-5 : Propriétés mécaniques des éléments d'interface

Éléments cohésifs	Éléments non - cohésifs	
$E_n = E_t$ (GPa)	$E_n = E_t$ (GPa)	f_t (MPa)
10^8	10^8	0

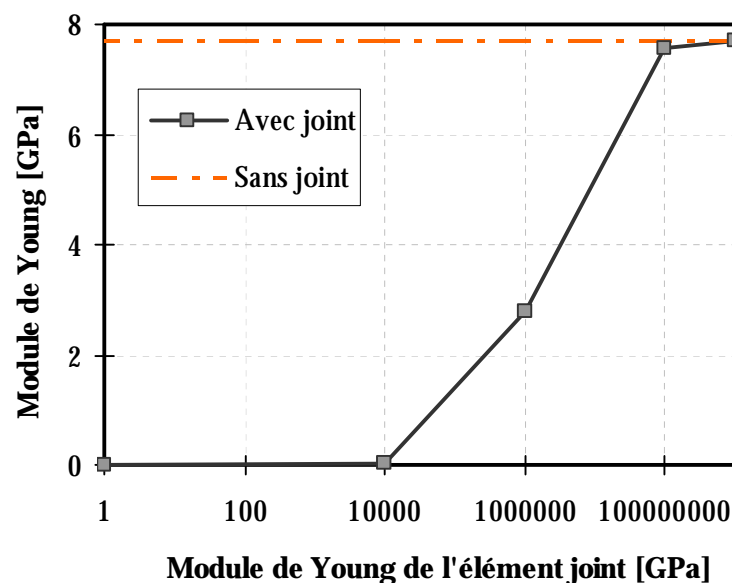


Figure 3-44 : Influence de la valeur de module de Young des éléments joints sur les résultats de calculs mécaniques de la pâte de ciment

Ensuite les déplacements de la microstructure sont empêchées des côtés gauche et inférieur de la microstructure, et un déplacement est imposé du côté supérieur, comme montré sur la Figure 3-45. Le seuil de percolation mécanique est considéré atteint une fois que la réponse de la microstructure en termes de rigidité dépasse 1MPa.

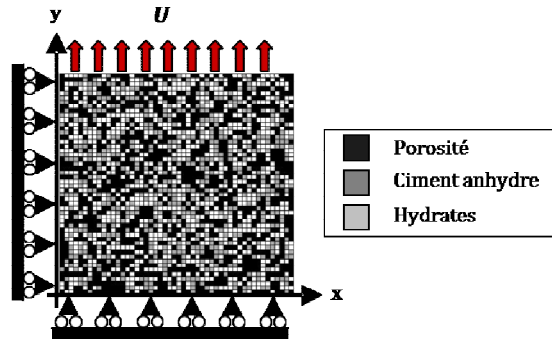


Figure 3-45 : Conditions limites pour les calculs EF

La prédiction de l'évolution du module de Young des matériaux cimentaires au jeune âge reste difficile à cause de la nécessité d'un modèle qui arrive à capter le moment de prise. En effet, si les calculs sont effectués à partir des lois d'hydratation qui donnent l'évolution des fractions volumiques dans la microstructure entière, mais sans prendre en compte le rôle cohésif des hydrates, toute la partie solide qui se trouve dans la microstructure considérée, et non seulement des parties qui sont en contact les unes avec les autres. Pour les forts rapports eau – ciment, la partie solide trouvée dans la microstructure entière n'est pas assez importante pour beaucoup influencer les résultats mécaniques à très jeune âge, comme montré sur la Figure 3-46, pour un rapport eau – ciment de 0.65. Cependant, pour les faibles rapports eau – ciment, les grains solides anhydres peuvent se trouver en contact dès le début, ce qui apporte une rigidité au matériau. Dans ce cas, la réponse du modèle donne un module de Young non nul au tout début de la réaction d'hydratation (voir Figure 3-46, $e/c = 0.25$ et $e/c = 0.35$).

La méthode proposée par Torrenti *et al.* ([TOR05]), en imposant des éléments d'interface ayant des propriétés différentes en fonction de la nature des grains, arrive à capter un seuil de percolation. Les résultats obtenus en utilisant cette méthode, pour un rapport eau – ciment de 0.35 et illustrés dans la Figure 3-47 montrent une évolution réaliste du module de Young. Le seuil de percolation est assez avancé car les calculs sont faits sur des microstructures 2D.

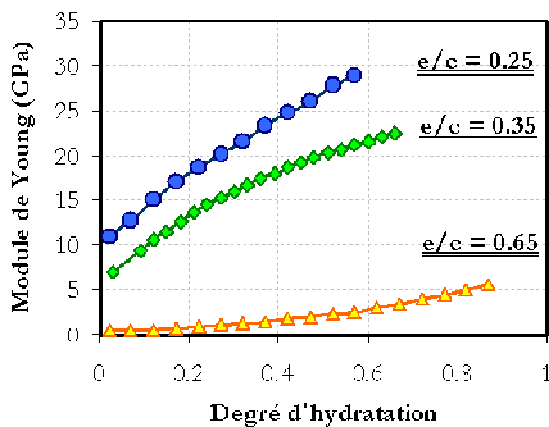


Figure 3-46 : Calcul EF (2D), appliqué sur partie solide totale

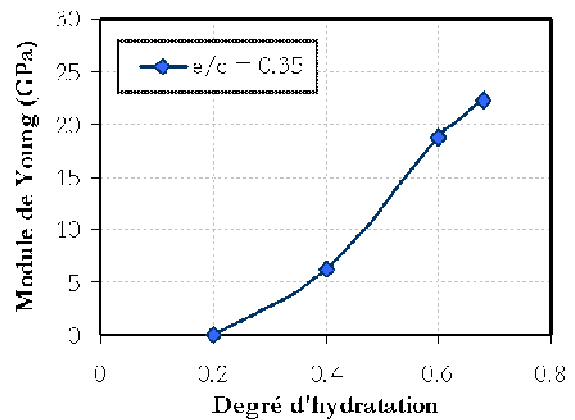


Figure 3-47 : Calcul EF (2D), éléments d'interface ([TOR05])

La méthode présente toutefois quelques désavantages. Le nombre de nœuds dans le VER est augmenté par l'introduction des éléments d'interface. De plus, on se retrouve à effectuer un calcul non linéaire pour déterminer des caractéristiques élastiques. Ceci augmente de manière importante le temps de calcul. Enfin, les calculs sont faits à chaque pas d'hydratation sur la microstructure entière. Une nouvelle méthode est donc proposée dans les présents travaux, pour contourner les problèmes rencontrés.

Les images digitales des microstructures générées sont importées dans le code de calcul aux éléments finis Cast3M ([CAST3M]). Cependant, les microstructures sont importées une fois que l'algorithme de percolation a été appliqué et seulement après que le seuil de percolation ait été détecté. Seul le cluster de percolation est exporté vers Castem, et les conditions aux limites et de chargement seront les mêmes que celle décrites antérieurement (voir Figure 3-45). Chaque élément est reconnu, ayant ses propriétés géométriques, et ses propriétés matériau. Chaque espèce a un comportement élastique linéaire. Les éléments initiaux sont maillés par le mailleur propre du logiciel en éléments quadratiques pour les microstructures 2D, et en éléments cubiques pour les microstructures 3D. Les résultats obtenus pour des microstructures 2D à différents rapports eau – ciment sont montrés sur la Figure 3-48.

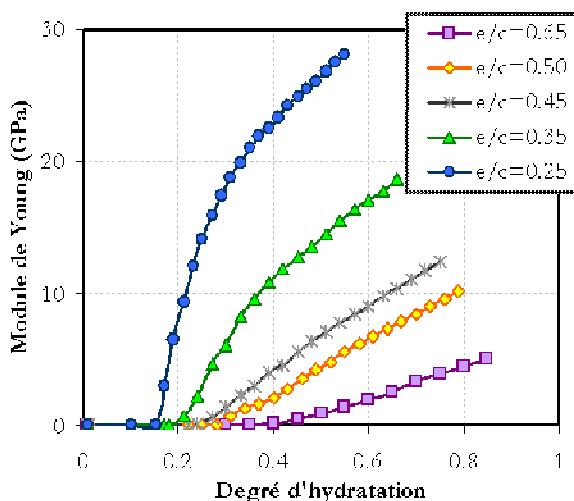


Figure 3-48 : Évolution du module de Young – calculs 2D EF

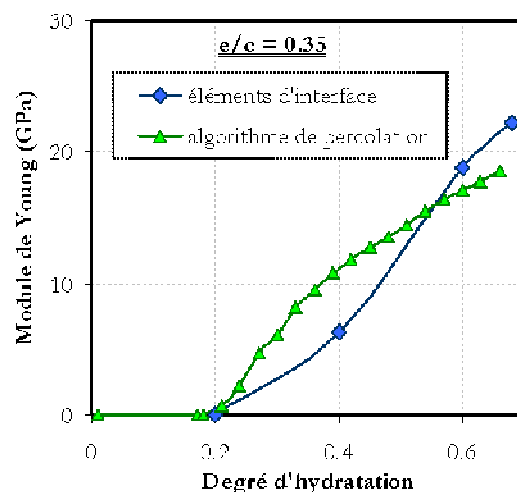


Figure 3-49 : Évolution du module de Young – éléments d'interface vs algorithme de percolation

L'évolution des modules de Young obtenue après l'application de l'algorithme de percolation donne des résultats cohérents avec les observations expérimentales. Une comparaison avec les résultats obtenus en utilisant les éléments d'interface (Figure 3-49) montre un seuil de percolation similaire pour les deux méthodes, ce qui valide les hypothèses qui sont à la base de la méthode proposée par [TOR05]. Cependant, la cinétique d'évolution du module est différente, avec une évolution plus rapide à faibles degrés d'hydratation pour la méthode à algorithme de percolation, ce qui est en concordance d'un point de vue qualitatif avec les résultats expérimentaux (voir par exemple Figure 1-63), indifféremment de la méthode de mesure – statique ou par ultrasons.

La dispersion des résultats obtenus (méthode avec algorithme de percolation) est montrée sur la Figure 3-50. Pour les faibles rapports eau – ciment, une dispersion assez importante peut être remarquée à très jeune âge. Ceci est plutôt dû à la probabilité de percolation, plutôt qu'à une véritable dispersion des valeurs obtenues par le calcul. En effet, l'importation des microstructures est faite sur Cast3m une fois que le cluster de percolation a été détecté, et la probabilité de percolation est assez graduelle pour les calculs 2D (comme montré sur la Figure 3-13). Pour les faibles degrés d'hydratation, il suffit qu'une partie des microstructures atteignent le seuil de percolation pour le pas d'hydratation n+1 par rapport au premier cluster de percolation, et la dispersion devient très importante. Une discrétisation plus fine des pas d'hydratation est nécessaire pour pouvoir conclure sur la dispersion des résultats autour du seuil de percolation. Pour des degrés d'hydratation plus avancés la dispersion devient très faible.

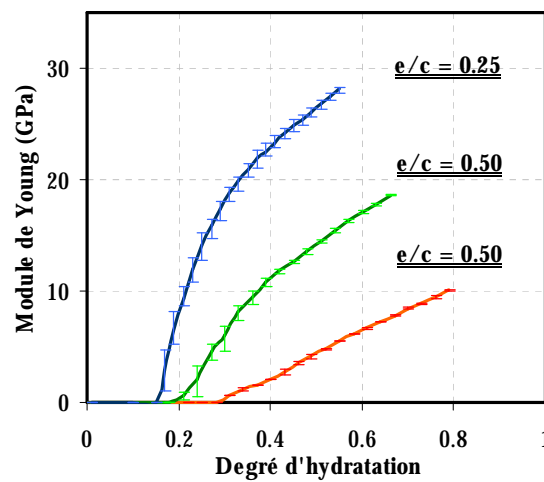


Figure 3-50 : Évolution du module de Young – dispersion des résultats

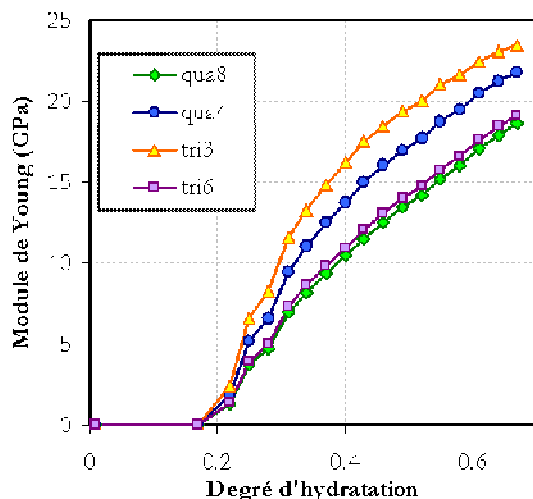


Figure 3-51 : Influence du type d'éléments sur l'évolution du module de Young – calculs 2D EF (e/c = 0.35)

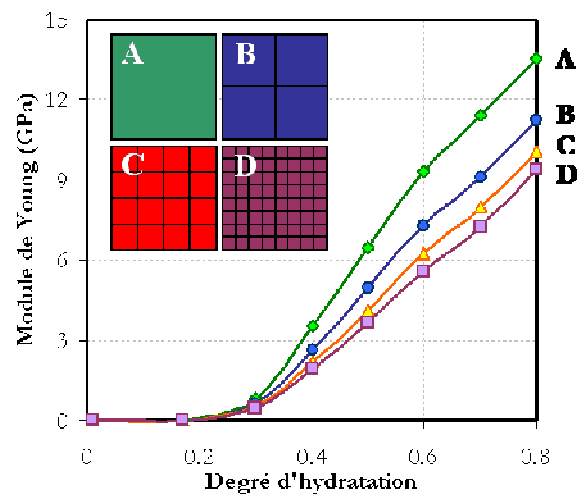


Figure 3-52 : Influence du nombre d'éléments sur l'évolution du module de Young – calculs 2D EF (e/c = 0.50)

L'application de l'algorithme de percolation apporte une optimisation au niveau du temps de calcul. Mais les calculs aux éléments finis sont influencés par plusieurs facteurs. Le type

d'élément utilisé par défaut lors de l'importation des microstructures est un élément quadratique à 8 nœuds. En faisant varier les types d'éléments, une différence sur les valeurs du module de Young peut être observée (Figure 3-51). Les valeurs finales obtenues sont d'autant plus faibles que le nombre de nœuds par élément est important. Un autre facteur qui a été également investigué est le raffinement du maillage. Chaque nœud importé (qua4) a été maillé en 4, 16 et 64 éléments (Figure 3-52). La même tendance peut être observée, c'est à dire une diminution des valeurs du module de Young avec l'augmentation du nombre d'éléments.

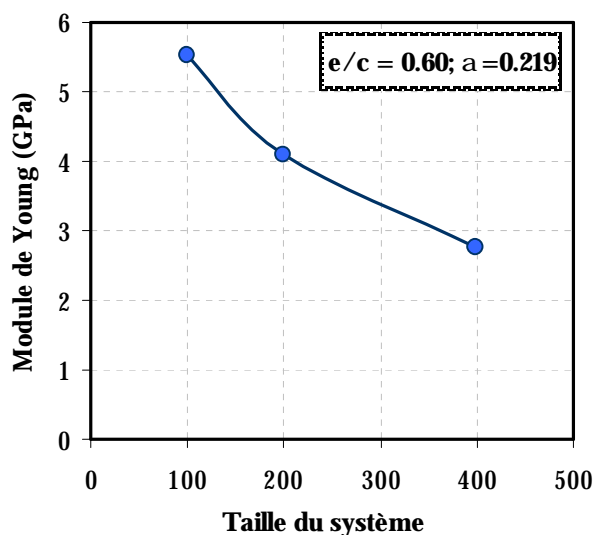


Figure 3-53 : Influence de la résolution du VER sur les valeurs du module de Young [HAE05]

La même influence du raffinement du maillage à été observée par [HAE05] en utilisant un code de calcul aux éléments finis pour déterminer les propriétés élastiques sur des microstructures générées avec CEMHYD3D. Les résultats, illustrés dans la Figure 3-53, montrent une décroissance des valeurs du module de Young avec l'augmentation de la résolution de la microstructure. Les microstructures à 400×400 éléments présentent des valeurs deux fois plus faibles que les microstructures à 100×100 éléments.

Les calculs aux éléments finis sont donc tributaires du choix du type d'élément et du raffinement du maillage. De plus, le temps de calcul reste assez important, même dans le cas des microstructures 2D. Étant donné que le maillage n'est pas écrit directement sous Castem à cause du besoin d'appliquer le modèle d'hydratation et l'algorithme de percolation (sous Matlab) avant l'exportation des fichiers, le processus est ralenti par les opérations d'écriture des fichiers de sortie et de lecture des fichiers d'entrée sous Cast3M (traitement nœud par nœud). Ceci se traduit par une augmentation du temps de calcul de manière artificielle, la plupart des opérations correspondant au traitement des fichiers d'entrée.

L'application des méthodes aux EF sur des microstructures bidimensionnelles limite la comparaison en termes de l'évolution du module de Young, à cause d'un seuil de percolation atteint très tardivement. Cependant, pour des forts degrés d'hydratation, la quasi-totalité de la partie solide se trouve dans le cluster de percolation, et une comparaison avec des résultats expérimentaux est possible.

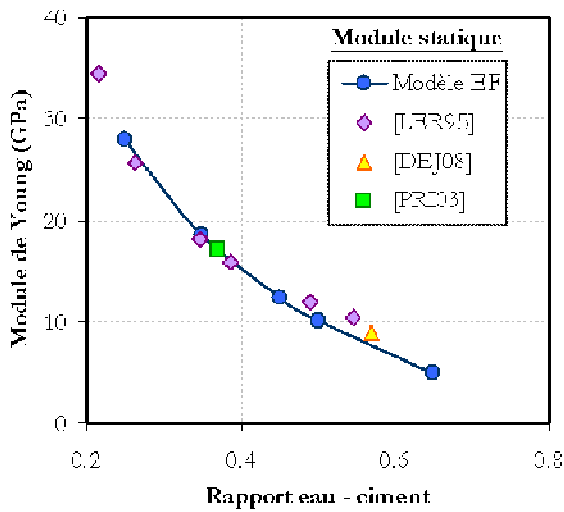


Figure 3-54 : Comparaison avec les résultats expérimentaux – mesures statiques, pâtes de ciment

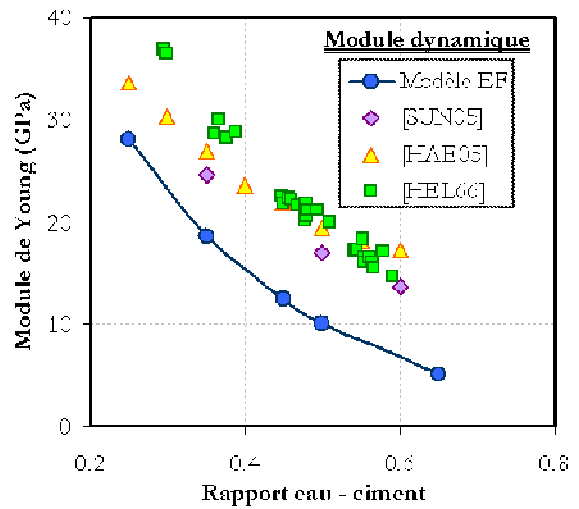


Figure 3-55 : Comparaison avec les résultats expérimentaux – mesures dynamiques, pâtes de ciment

Les résultats obtenus en fonction du rapport eau – ciment sont comparés avec des mesures de module de Young statiques (Figure 3-54) et dynamiques (Figure 3-55). Il a été montré à la section 1.5.5.4 (Figure 1-63) que les mesures dynamiques donnent des valeurs plus importantes du module de Young. Les résultats trouvés dans la littérature pour des pâtes de ciment de différents rapports eau – ciment montrent systématiquement un écart entre les deux méthodes de mesure. Les valeurs obtenues avec le modèle 2D utilisé (calcul des phases avec le modèle de Powers) concordent avec les mesures statiques, comme illustré sur la Figure 3-54. Les valeurs montrées ont été obtenues en utilisant un élément quadratique, à 8 nœuds.

3.3.2. Méthodes d'homogénéisation

Les méthodes d'homogénéisation sont de plus en plus appliquées pour le calcul de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires, comme montré au paragraphe 1.7.3. Pour pouvoir calculer les propriétés élastiques des pâtes de ciment, le modèle auto – cohérent est le plus adapté, car il peut décrire un milieu désorganisé, ce qui est le cas des pâtes de ciment au très jeune âge. La méthode auto – cohérente a été implémentée dans le modèle, le calcul se faisant seulement sur le cluster de percolation. En effet, même si la méthode auto – cohérente inclut dans sa définition un seuil de percolation intrinsèque, celui-ci est fixé à 50% en volume des solides (1.7.3). Bernard *et al.* [BER03] montrent que, ce seuil fixé, qui correspond à un rapport eau – ciment de 0.318, va mener vers deux types de réponse (Figure 3-56):

- Pour $e/c > 0.318$, le seuil de percolation augmente avec le rapport eau ciment. Ceci est en parfait accord avec le comportement des matériaux cimentaires, car plus le rapport eau – ciment est important, plus tard la prise est atteinte (voir 2.4). De plus, la relation entre le rapport eau – ciment et le seuil de percolation est linéaire.

- Pour $e/c < 0.318$, le seuil de percolation est atteint dès le contact eau – ciment. Le volume des solides étant dès le début plus important que le seuil fixé dans le modèle auto – cohérent, la simulation revient à une percolation solide – solide (comme pour un tas de sable), ne pouvant pas prendre en compte l'apport cohésif des hydrates. Ceci mène vers des valeurs de module de Young qui seront non nulles en début d'hydratation, comme montré à la Figure 3-57. Les résultats présentés sont obtenus à partir de l'application de la méthode auto – cohérente sur des microstructures 3D, avant l'application de l'algorithme de percolation.

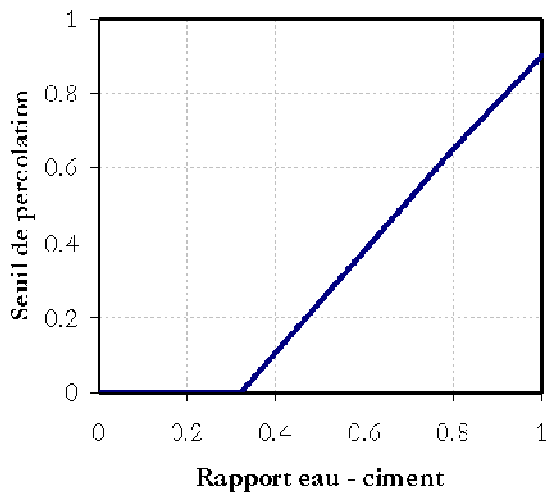


Figure 3-56 : Influence du rapport eau – ciment sur le seuil de percolation [BER03]

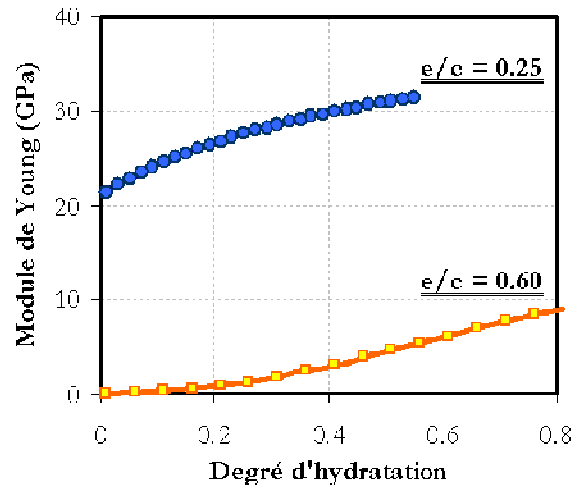


Figure 3-57 : Méthode auto-cohérente avant l'application de l'algorithme de percolation.

Les résultats obtenus avec la méthode auto – cohérente, après l'application de l'algorithme de percolation, sont montrés à la Figure 3-58. Les valeurs obtenues montrent une évolution des modules de Young avec le degré d'hydratation qui est dépendante du rapport eau – ciment, en termes de seuil de percolation et des valeurs finales du module.

L'influence d'un seuil de percolation atteint plus tardivement, dans le cas des calculs en 2D, se répercute sur les valeurs de module de Young obtenues. Une comparaison entre les calculs sur des microstructures 3D et 2D, montre que la valeur finale du module obtenue est la même dans les deux cas (Figure 3-59). Ceci est dû au fait qu'une fois un degré d'hydratation important est atteint, quasiment toute la partie solide se trouve dans le cluster de percolation. Cependant, pour les faibles degrés d'hydratation, le seuil de percolation des microstructures 3D est beaucoup plus avancé (par rapport au 2D), ce qui se traduit sur les propriétés élastiques. Au très jeune âge, les modules calculés sur des microstructures 2D sont très faibles par rapport aux calculs 3D. Cependant, lorsqu'on s'intéresse seulement à la valeur à long terme, les calculs 2D sont suffisants, et le temps de calcul est largement réduit dans ce cas.

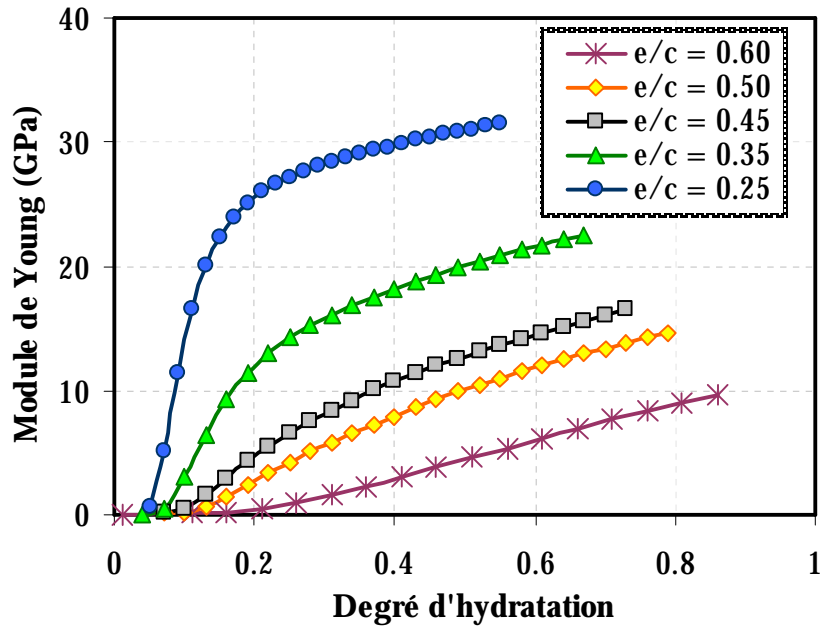


Figure 3-58 : Évolution du module de Young; méthode auto-cohérente appliquée sur le cluster de percolation. Modèle de Powers, calculs 3D.

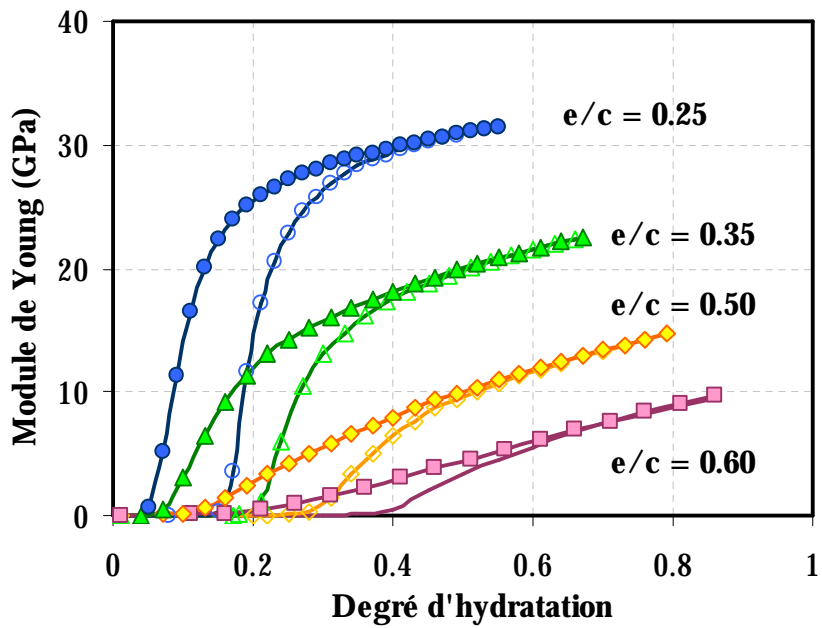


Figure 3-59 : Comparaison calculs 2D et 3D. Modèle de Powers.

3.3.3. Lois analytiques

Plusieurs lois analytiques ont été présentées à la section 1.7.1.1. Une des lois proposées a été testée et comparée aux résultats obtenus avec la méthode auto-cohérente:

$$E_c(\alpha) = E_c(\alpha = \alpha_{max}) \left[\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_{max} - \alpha_0} \right]^\beta \quad (3-5)$$

Les résultats, illustrés à la Figure 3-60, montrent que, si le seuil de percolation α_0 est bien défini, les propriétés matériau connues (α_{\max} – degré d'hydratations maximal et E_c , le module de Young correspondant), et le coefficient β identifié, les méthodes analytiques peuvent prédire avec une assez bonne précision l'évolution du module de Young. Le coefficient β utilisé pour les calculs a été pris dans ce cas égal au rapport eau – ciment.

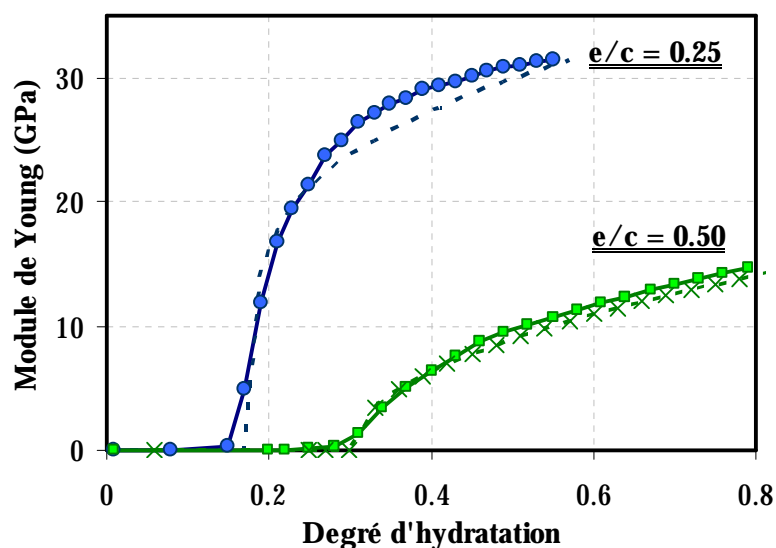


Figure 3-60 : Comparaison entre la loi analytique (trait pointillé) et les calculs d'homogénéisation 3D (trait continu)

Le calcul devient dans ce cas très rapide. Cependant, les données matériau, comme le moment de prise et la valeur de module de Young final, doivent être identifiés expérimentalement. De plus, l'équation n'arrive pas à bien reproduire le point d'inflexion de l'évolution du module de Young au moment de la percolation, et donc une partie du comportement au très jeune âge.

3.3.4. Validation – évolution du module de Young pour des pâtes de ciment

3.3.4.1. Modèle de Powers

Il a été montré aux paragraphes précédents que le modèle du Powers n'est pas considéré adéquat pour vérifier l'évolution du module de Young à très jeune âge, à cause de l'impossibilité de pouvoir prendre en compte la composition initiale du ciment anhydre, ou de l'avancement du degré d'hydratation en fonction du temps. La réponse du modèle repose uniquement sur les hypothèses qui sont prises tout au début et qui se basent les études expérimentales faites pour certains types de ciment. Une comparaison avec des résultats expérimentaux et les résultats issus des autres modèles de la littérature sera faite dans les paragraphes qui suivent, pour pouvoir conclure sur les capacités prédictives de ce modèle.

Une étude expérimentale sur l'évolution des modules de Young en fonction du rapport eau – ciment a été faite par [BMZ96] (modules dynamiques). Les résultats sont montrés sur la Figure 3-61.

Le premier pas de la validation est la comparaison entre le moment auquel les mesures aux ultrasons détectent le moment de transition liquide – solide et le seuil de percolation obtenu par le modèle. Les résultats expérimentaux montrent, pour les faibles rapports eau – ciment, un moment de transition liquide – solide atteint très rapidement pour des faibles degrés d'hydratation. Le seuil de percolation obtenu par le modèle de Powers est, dans de cas, décalé vers des degrés d'hydratation plus avancés. Cependant, dans le cas des forts rapports eau – ciment (0.5 et 0.6), le seuil de percolation trouvé par le modèle semble être en accord avec les données expérimentales de [BMZ96]. L'explication de la difficulté de corrélation entre les mesures expérimentales et les simulations numériques peut se trouver dans la mesure elle même. Il a été montré aux sections 3.2.5.4 et 3.2.5.6 que les deux modèles testés (modèle de Powers et modèle de Jennings et Tennis) arrivent à bien corréler le seuil de percolation avec les résultats expérimentaux de prise Vicat. Les mesures ultrasonores ne semblent pas adéquates à capter le moment de transition liquide – solide mécanique. La bonne corrélation avec les forts rapports eau – ciment est due au fait que dans ce cas une fraction volumique réduite de solides se trouvent dans la matrice. Les grains de ciment se trouvent en suspension, sans se toucher. Une fraction d'hydrates doit être formée pour assurer la connectivité du système. Les mesures ultrasonores arrivent dans ce cas à détecter le moment de formation des premiers chemins des solides à travers la microstructure. Pour les faibles rapports eau – ciment, la proportion des solides dans la microstructure est importante dès le début. Les grains d'anhydres vont être en contact, sans pour autant assurer une cohésion du matériau. Les mesures ultrasonores enregistrent une propagation d'ondes à travers un réseau solide, même si ce réseau est formé en grande partie des anhydres. Ceci peut survenir bien avant que le matériau ait atteint la prise initiale Vicat. Dans ce cas, un seuil de percolation mécanique ne peut pas être capté par ce type de mesure.

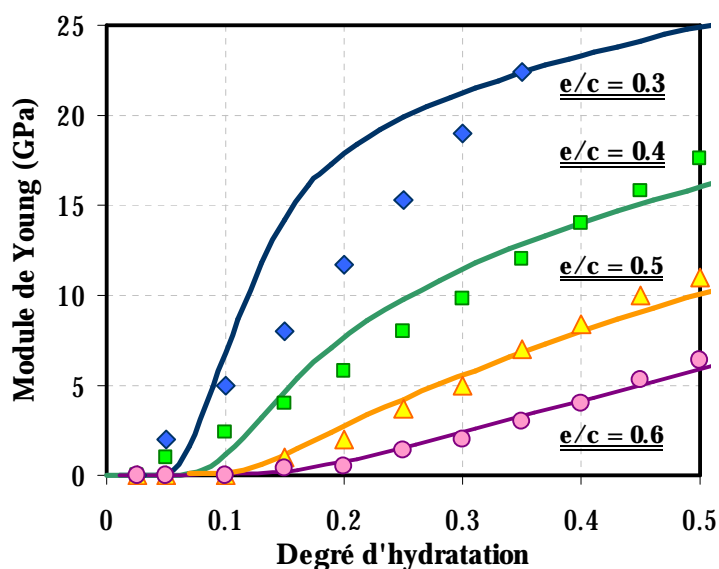


Figure 3-61 : Résultats expérimentaux de Boumiz et modèle de Powers.

De point de vue de l'évolution du module de Young en fonction du degré d'hydratation, les résultats expérimentaux mettent en lumière une relation linéaire pour tous les rapports eau –

ciment testés. Si dans le cas des forts rapports eau – ciment une bonne corrélation avec les résultats issus des simulations numériques peut être observée, une différence importante peut être observée pour le rapport $e/c = 0.30$. De plus, une relation linéaire entre le module de Young et le degré d'hydratation n'a pas été trouvée ni expérimentalement ni avec les méthodes numériques testées.

Une étude qui porte sur plusieurs méthodes de calcul a été faite par Smilauer ([SML06]). Dans son étude, les microstructures ont été générées avec le modèle du NIST, et l'évolution du module de Young est calculée par le schéma auto – cohérent, par des méthodes FFT (Fast Fourier Transform – homogénéisation numérique) ou par des méthodes aux éléments finis. Les méthodes FFT ne permettent pas de prendre en compte un seuil de percolation. Cependant, le seuil de percolation calculé par le modèle du NIST peut être utilisé. Le modèle du NIST a implémenté dans sa structuration un algorithme qui vérifie la percolation de la partie solide. Une vérification de la percolation a été programmée par [SML06] dans le cadre du code aux éléments finis utilisé. La connectivité directe des phases anhydres n'est pas permise. Une comparaison avec quelques résultats issus de son étude sera faite dans ce qui suit.

La Figure 3-62 présente une comparaison entre plusieurs résultats numériques de l'évolution du module de Young d'une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5, issus des calculs faits par [SML06] et les résultats obtenus avec le modèle de Powers. L'évolution du module de Young obtenu par homogénéisation analytique à deux niveaux (Mori Tanaka et schéma auto cohérent sur la Figure 3-62) et montre un seuil de percolation plus tardif que les autres méthodes utilisées, ce qui mène vers des modules de Young moins importants pour des mêmes valeurs du degré d'hydratation. Les résultats issus du présent modèle présentent un seuil de percolation plus avancé que les méthodes numériques (FEM et FFT), mais l'évolution du module est comparable après un degré d'hydratation de 0.2.

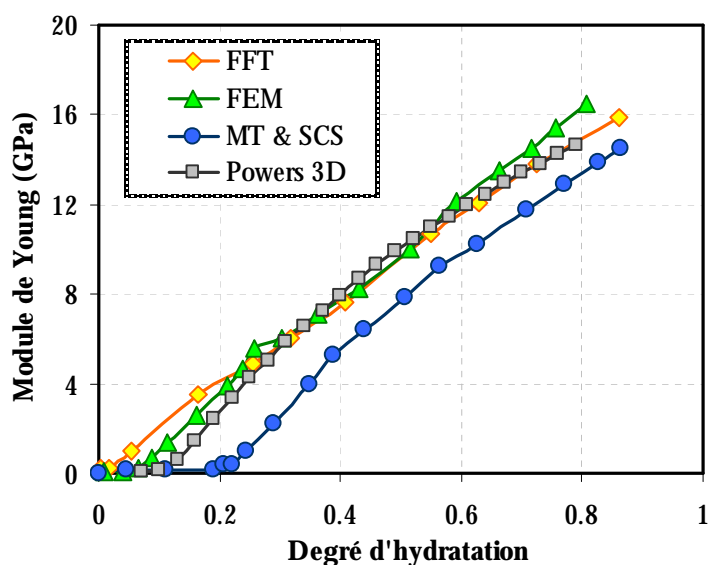


Figure 3-62 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5

Le modèle de Powers donne aussi des très bons résultats en ce qui concerne des pâtes préparées à base de C_3S , à rapport eau – ciment de 0.45 ([NAV99]). Les résultats montrés à la Figure 3-63 sont issus du modèle vectoriel de [NAV99] et du modèle d'homogénéisation numérique utilisé par [SML06]. Dans les deux cas l'évolution du module de Young est calculée à partir des microstructures qui n'ont pas été testées pour la percolation.

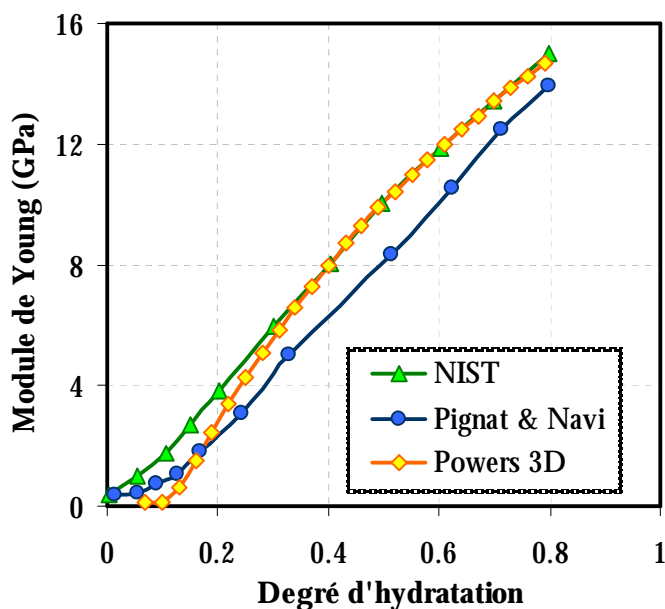


Figure 3-63 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5, à base de C_3S .

L'évolution du module de Young avec le degré d'hydratation obtenue avec le modèle de Powers montre une bonne corrélation avec le modèle d'hydratation du NIST, et des valeurs légèrement supérieures aux celles obtenues par le modèle vectoriel (Figure 3-63) (corrélés à une méthode de calcul par homogénéisation numérique). Les différences trouvées pour des faibles degrés d'hydratation sont dus au fait que, dans le cas des simulations effectuées dans le cadre de la présente étude, les calculs d'homogénéisation ont été appliqués seulement au cluster de percolation, ce qui explique les différences avec les deux autres modèles. Pour vérifier cette hypothèse, des simulations numériques ont été faites, en appliquant les calculs mécaniques sur une microstructure pour laquelle la vérification de la percolation n'est pas faite. Les résultats obtenus, illustrés à la Figure 3-64, montrent une évolution quasi identique l'évolution obtenue en appliquant le modèle de NIST.

Cependant, comme montré à la Figure 3-57, l'utilisation du cluster de percolation est inévitable pour les faibles degrés d'hydratation, dû à la densité de la population des solides, qui mène vers d'importants modules de Young dès le début de l'hydratation.

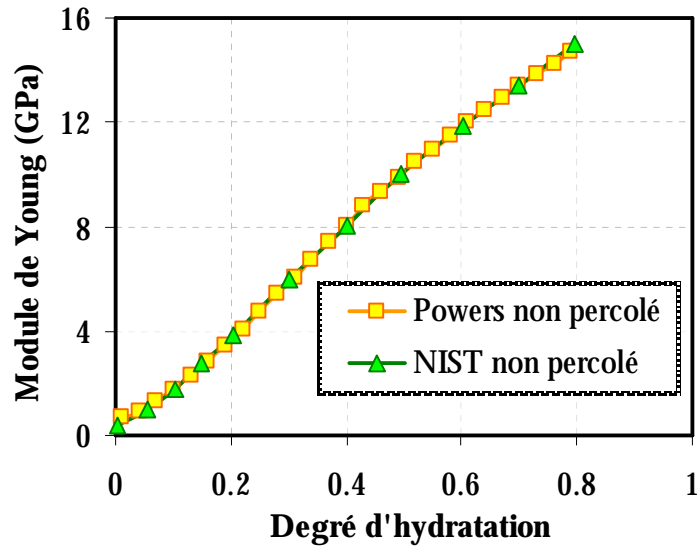


Figure 3-64 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.5, à base de C_3S , microstructures non percolées.

La comparaison avec les résultats expérimentaux de Boumiz [BMZ96] (voir Tableau 3-6 pour la composition du ciment) et avec les résultats numériques de Šmilauer [SML06] montre aussi une bonne évaluation de l'évolution du module. Nous pouvons toutefois noter que les valeurs obtenues sont plus importantes que celles prédites par la méthode FFT.

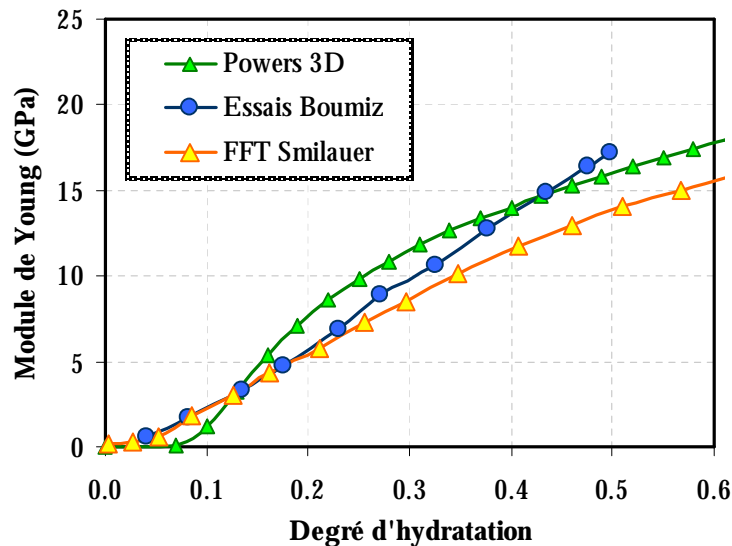


Figure 3-65 : Résultats expérimentaux de Boumiz et numériques de Smilauer pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.40; modèle de Powers.

3.3.4.2. Modèle de Jennings et Tennis

La validation de l'évolution du module de Young obtenu avec le modèle de Jennings et Tennis pour des pâtes de ciment numériques avec des résultats expérimentaux a un caractère plus prédictif dû à la définition initiale dans le modèle d'hydratation des phases minéralogiques

principales trouvées dans le ciment anhydre. Ainsi, ayant les données du ciment, et utilisant les propriétés élastiques de chaque phase (valeurs trouvées dans la littérature), les simulations peuvent prédire l'évolution du module de Young.

Les résultats expérimentaux de Boumiz [BMZ95] sur l'évolution du module de Young sont issus des méthodes ultrasonores. La composition minéralogique est calculée avec les équations proposées par Bogue. Le Tableau 3-6 présente les fractions volumiques des phases qui ont été utilisées dans le modèle pour la simulation de la microstructure et l'hydratation, à l'exception du gypse qui n'est pas pris en compte dans les réactions stoechiométriques. L'étude est faite sur une pâte de ciment blanc, de rapport eau – ciment de 0.4.

Tableau 3-6 : Composition minéralogique du ciment [BMZ95]

Phase	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse
Fraction volumique	0.7353	0.1321	0.1239	0.0087	0.05

La Figure 3-66 synthétise les résultats expérimentaux obtenus par Boumiz [BMZ95], les résultats issus des calculs de Šmilauer [SML06] et les valeurs obtenues avec le présent modèle. De point de vue du seuil de percolation, les valeurs expérimentales et les calculs FFT concordent très bien. Cependant le moment de transition liquide – solide semble arriver pour un degré d'hydratation très faible dans les deux cas. Le modèle de Jennings et Tennis, associé à un algorithme de percolation, nécessite un degré d'hydratation plus important pour atteindre le moment où le premier cluster de percolation est reconnu. Comme discuté aux paragraphes précédents, les méthodes acoustiques vont détecter une propagation dès qu'il y a contact entre solides, sans nécessairement prendre en compte la cohésion apportée par les hydrates. De point de vue de l'évolution du module de Young, les mesures ultrasonores et les simulations numériques de [SML06] montrent une bonne corrélation au tout début de l'hydratation ($\alpha = 0.2$). Ceci est justement dû à la détection du seuil de percolation très tôt après le contact eau – ciment. Pour des degrés d'hydratation plus importants, les deux méthodes de calcul (homogénéisation numérique couplée au modèle d'hydratation de NIST et le présent modèle) convergent vers une évolution similaire, et mettent en lumière des valeurs plus faibles que celles trouvées expérimentalement. Ceci est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature, car il a été montré que les méthodes ultrasonores donnent des valeurs plus importantes que les mesures statiques (voir paragraphe 1.5.5.4, Figure 3-54, Figure 3-55).

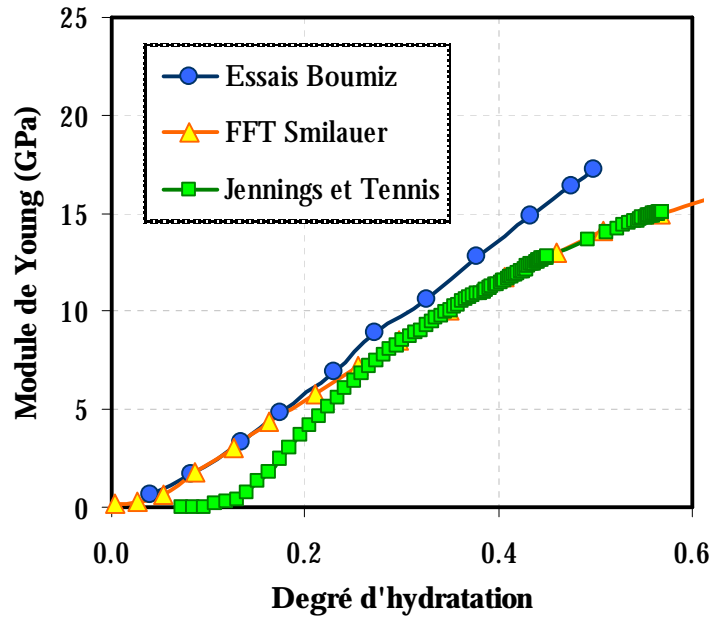


Figure 3-66 : Résultats expérimentaux de Boumiz et numériques de Smilauer pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.40; modèle de Jennings et Tennis.

Une autre formulation de pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.3 (tiré de [SML06]) est testée avec le présent modèle. La composition minéralogique est donnée dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Composition minéralogique du ciment BAM (tiré de [SML06])

Phase	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Anhydrite
Fraction volumique	0.5164	0.2496	0.100	0.0687	0.0345	0.0307

Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 3-67. Le seuil de percolation arrive, comme dans le cas antérieur, après celui calculé par [SML06]. Les résultats expérimentaux montrent un seuil de percolation assez avancé pour un faible rapport eau – ciment, qui se trouve aux alentours d'un degré d'hydratation de 0.2. Le pourcentage plus important de gypse trouvé dans la formulation (qui va retarder la réaction avec les C₃A), corrélé à un faible pourcentage de C₃S, vont avoir un effet important sur le moment de prise. Le modèle présent n'est pas en mesure à prendre en compte cet effet, les équations stœchiométriques de la réaction avec le gypse n'étant pas implémentées.

Cette translation vers des plus forts degrés d'hydratation au très jeune âge se reflète sur les valeurs du module de Young, qui sont de deux à trois fois plus basses ($\alpha \approx 0.3$) par rapport aux simulations numériques.

Pour des plus forts degrés d'hydratation il peut être observé que les résultats obtenus par la méthode des éléments finis donnent des valeurs plus importantes de module. Il a été montré, toutefois, que les valeurs obtenues dépendent en grande mesure de la discrétisation et du type d'élément utilisé. Comme dans le cas précédent, la méthode FFT et le modèle présent, sont en

bonne corrélation après la période de début. Les valeurs obtenues par [SML06] sont légèrement plus importantes, mais des différences entre les deux modèles sont envisageables, dû à la prise en compte seulement des phases principales du ciment anhydre dans notre modèle.

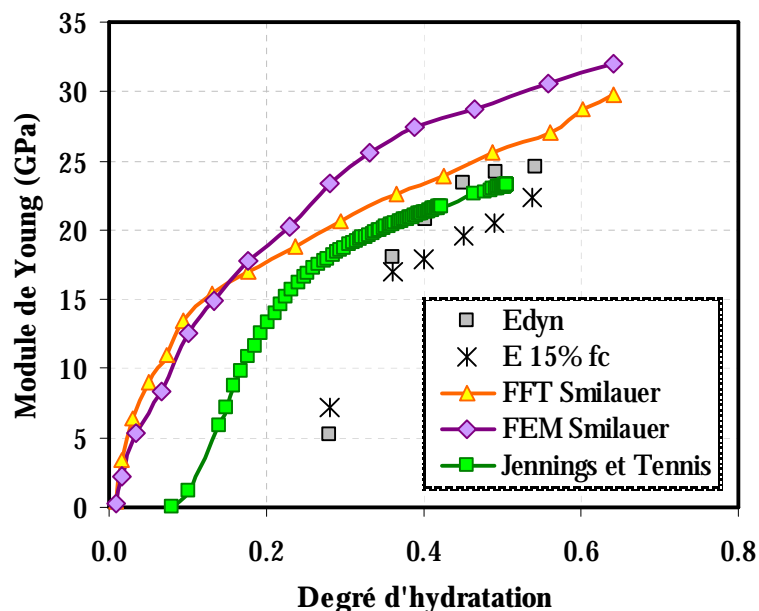


Figure 3-67 : Résultats expérimentaux et numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.30

L'évolution du module élastique en fonction du degré d'hydratation d'une pâte de ciment de rapport e/c de 0.25 (CEMI de composition minéralogique donnée au Tableau 3-8) est illustrée à la Figure 3-68. Les résultats de [SML06] sont issus d'un modèle d'homogénéisation autocohérent (self consistent scheme – SCS sur la Figure 3-68), couplés à un calcul des fractions volumiques de la partie solide donné par Cemhyd.

Tableau 3-8 : Composition minéralogique du ciment de Kamali (tiré de [SML06])

Phase	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse
Fraction volumique	0.6994	0.1863	0.02073	0.0804	0.013

La comparaison entre les deux modèles montre une consistance de la réponse du modèle présent:

- Le modèle de Jennings et Tennis donne systématiquement un seuil de percolation plus important que celui trouvé par [SML06] au cours de ses simulations.
- Les valeurs de module de Young convergent après un degré d'hydratation (≈ 0.2)
- Également, il peut être observé que les modules élastiques finals trouvés avec l'application du modèle de Jennings et Tennis sont légèrement plus faibles dans tous les cas étudiés.

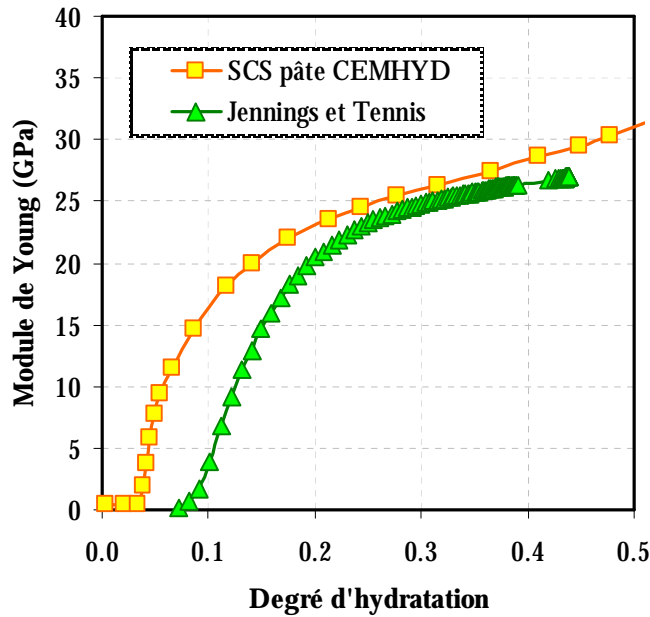


Figure 3-68 : Résultats numériques (tiré de [SML06]) pour une pâte de ciment de rapport eau – ciment de 0.25

3.3.5. Validation du modèle- module de Young pour α_{∞}

Une comparaison des résultats obtenus par les deux modèles d'hydratation testées, corrélés à une méthode d'homogénéisation, avec les résultats expérimentaux du module de Young pour des forts degrés d'hydratation (on considère que le processus d'hydratation est soit arrêté, soit il se poursuit avec une cinétique très faible) est nécessaire. Dans certaines applications, la connaissance du module final d'un matériau est aussi importante que sa. Les résultats issus du modèle de Powers (voir Figure 3-69) se trouvent entre les valeurs de mesure statiques et dynamiques. Cependant, comme montré au paragraphe 3.2.4, la phase solide calculée avec le modèle de Powers est plus importante que celle donnée par le modèle de Jennings et Tennis. Bien que pour certaines compositions minéralogiques du ciment anhydre le modèle ait une réponse réaliste, cette approche n'arrive pas à être prédictive indifféremment du matériau à long terme, et la fraction solide plus importante calculée se répercute sur les valeurs de module de Young.

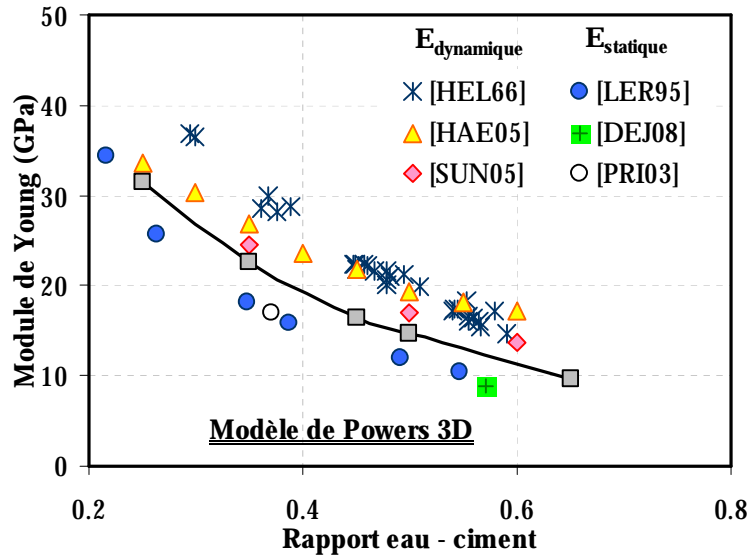


Figure 3-69 : Module de Young pour des forts degrés d'hydratation; modèle de Powers et résultats expérimentaux.

Le modèle de Jennings et Tennis (Figure 3-70) trouve des valeurs qui sont en concordance avec les valeurs obtenues par les mesures statiques, et se rapproche des résultats obtenus par la méthode aux éléments finis (voir aussi Figure 3-54).

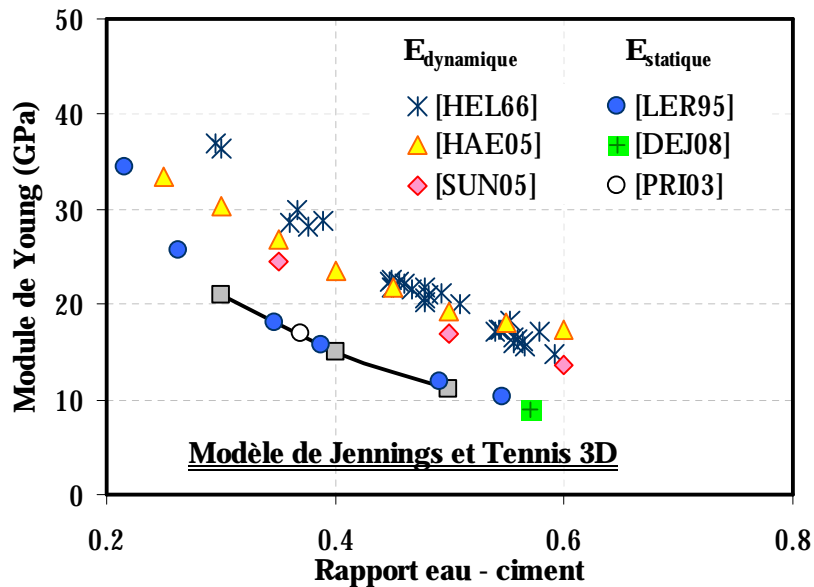


Figure 3-70 : Module de Young pour des forts degrés d'hydratation; modèle de Jennings et Tennis et résultats expérimentaux.

3.3.6. Validation du modèle – évolution du coefficient de Poisson

L'évolution du coefficient de Poisson est une autre information rendue accessible par les méthodes d'homogénéisation. Au tout début de l'hydratation, les particules de ciment se trouvent en suspension dans l'eau de gâchage, et le coefficient de Poisson a une valeur proche de

0.5. Au fur et à mesure de l'hydratation, l'eau est consommée, et remplacée par la fraction solide, ce qui mène à une diminution du coefficient de Poisson. Pour les matériaux matures, le coefficient de Poisson a une valeur comprise entre 0.3 et 0.2, comme montré à la Figure 3-71.

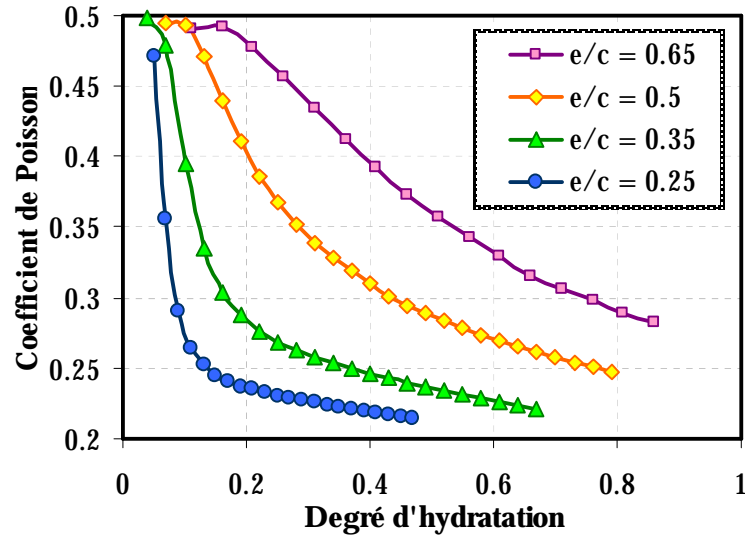


Figure 3-71 : Évolution du coefficient de Poisson en fonction du rapport eau – ciment; modèle de Powers

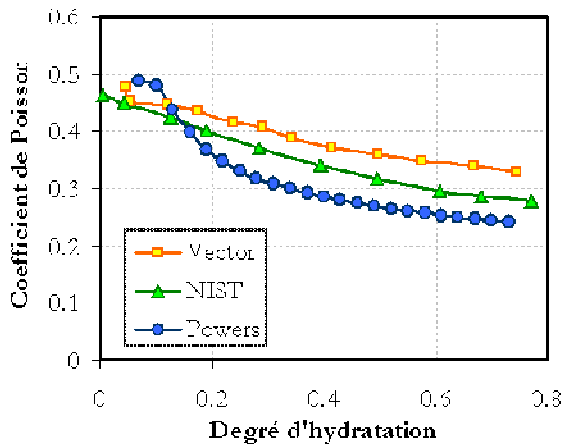


Figure 3-72 : Comparaison entre différents modèles; pâte de C₃S, e/c = 0.45

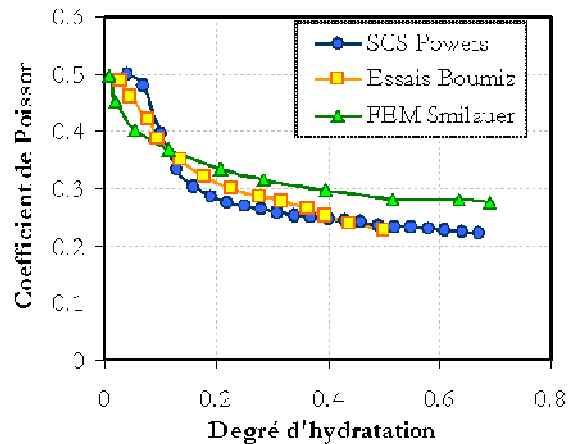


Figure 3-73 : Résultats expérimentaux [BMZ95] et numériques [SML06]; pâte de ciment, e/c = 0.35

Une comparaison avec différents modèles est montrée à la Figure 3-72, pour une pâte de ciment de C₃S, de rapport eau – ciment de 0.45. Le modèle de [NAV99] montre un seuil de percolation comparable à celui obtenu avec la présente approche couplée au modèle d'hydratation de Powers. Cependant, la cinétique d'évolution du coefficient de Poisson est sensiblement ralentie. Le modèle du NIST, corrélé à une méthode de résolution FFT [SML06], donne aussi des valeurs plus importantes que celles obtenues avec le présent modèle. Les résultats expérimentaux de [BMZ95], pour une pâte de rapport eau – ciment de 0.35 sont en

bonne corrélation avec les résultats obtenus par le présent modèle (voir Figure 3-73). Les valeurs obtenues par [SML06] (méthode aux éléments finis) sont légèrement plus fortes.

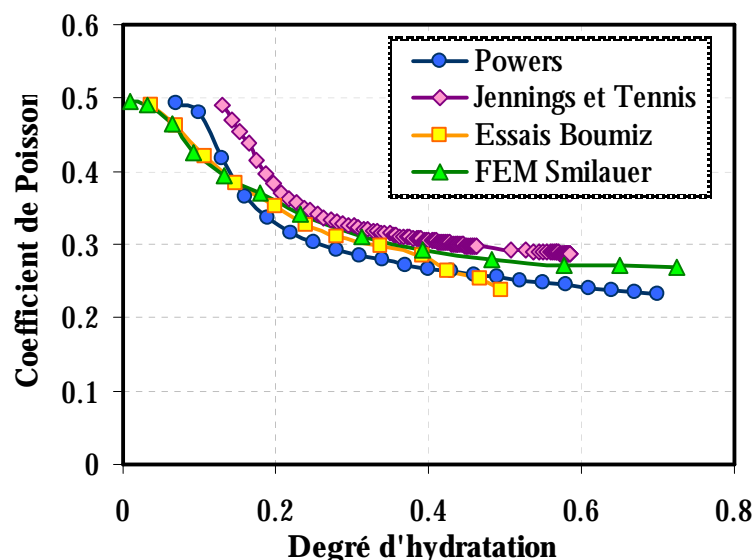


Figure 3-74 : Résultats expérimentaux [BMZ95] et numériques [SML06]; pâte de ciment, $e/c = 0.40$

Le modèle de Jennings et Tennis conduit à un seuil de percolation plus tardif (Figure 3-74). L'évolution du coefficient de Poisson est cependant très proche des résultats expérimentaux de Boumiz et des valeurs issues des calculs aux éléments finis de Šmilauer à partir d'un degré d'hydratation de 0.2.

3.3.7. Validation du modèle – évolution du module de Young pour des mortiers

L'étude des mortiers suppose le passage à une autre échelle de la microstructure. Les propriétés élastiques de la pâte de ciment connues – telles que trouvées avec le schéma auto – cohérent, peuvent être utilisées pour calculer les propriétés élastiques des mortiers. Au niveau des mortiers, la méthode d'homogénéisation de Mori – Tanaka est plus facilement applicable, car elle décrit des microstructures ordonnées, ayant des inclusions rigides dans une matrice (voir Figure 3-75). Ceci est parfaitement en accord avec la structuration des matériaux cimentaires, une fois que la prise est atteinte.

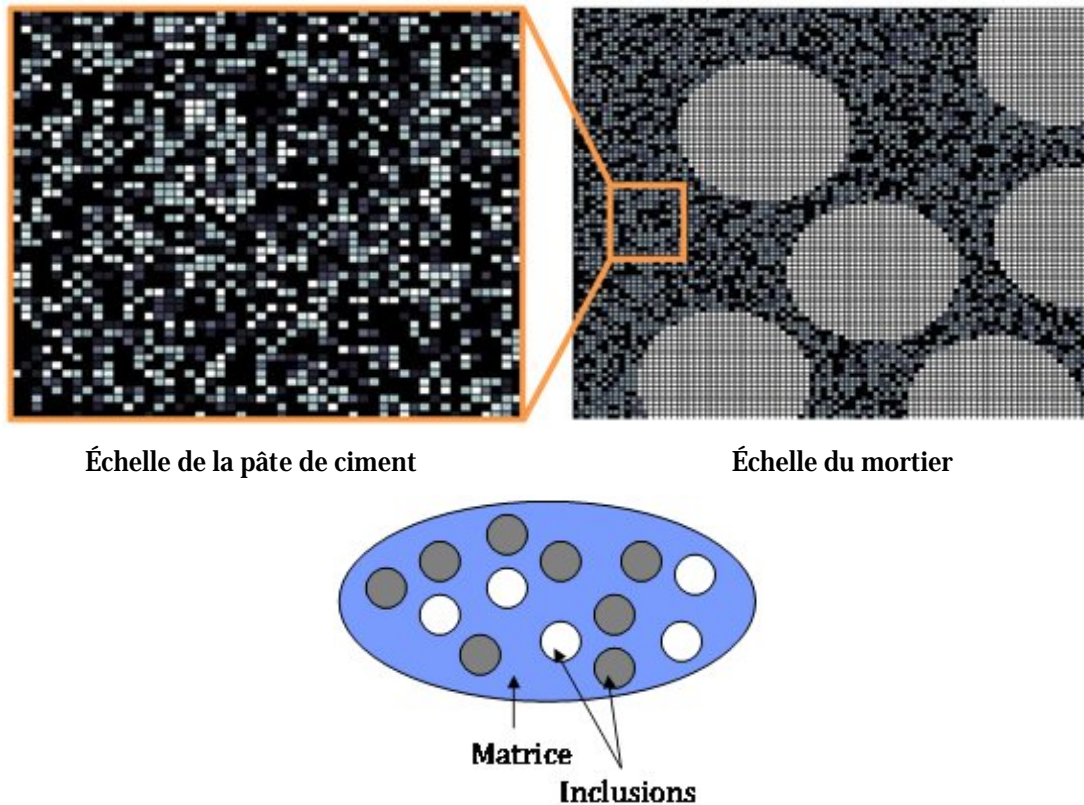


Figure 3-75 : Passage à l'échelle du mortier avec le schéma de Mori - Tanaka

Les équations utilisées pour la résolution sont les suivantes [BER03]:

$$K = K_m + \sum_i^n (K_i - K_m) \frac{c_i \alpha_i}{(1 - c_i) + c_i \alpha_i} \quad (3-6)$$

$$G = G_m + \sum_i^n (G_i - G_m) \frac{c_i \beta_i}{(1 - c_i) + c_i \beta_i} \quad (3-7)$$

$$\alpha_i = \frac{K_m + \frac{4}{3} G_m}{K_i + \frac{4}{3} G_m} \quad (3-8)$$

$$\beta_i = \frac{G_m + F_m}{G_i + F_m} \quad (3-9)$$

$$F_m = \frac{G_m (9K_m + 8G_m)}{6(K_m + 2G_m)} \quad (3-10)$$

où i et m sont les indices pour les inclusions (les grains de sable) et la matrice (pâte de ciment), K et G sont les modules de compressibilité et de cisaillement, respectivement.

La comparaison avec les résultats expérimentaux est montrée à la Figure 3-76. La proportion volumique des inclusions granulaires utilisée dans les simulations numériques est prise égale à celle utilisée dans la formulation des mélanges, c'est-à-dire 50%. Les propriétés mécaniques du

sable n'ont pas été trouvés expérimentalement, mais les valeurs utilisées sont en concordance avec les valeurs trouvées dans la littérature ($E = 80\text{GPa}$, $\nu = 0.2$). Les deux modèles testés montrent des valeurs plus importantes du module pour le rapport eau – ciment de 0.3. L'approche numérique qui utilise le modèle d'hydratation de Jennings et Tennis arrive à mieux prédire l'évolution du module de Young à long terme. Ceci est dû d'un côté au fait qu'une quantité moins importante d'hydrates se sont formés par rapport au modèle de Powers, mais aussi au fait que l'hydratation tient compte de la composition du ciment testé. Même si en ce qui concerne les valeurs finales, des différences importantes ne sont pas observées, la cinétique d'évolution du module de Young est sensiblement plus rapide dans le cas des simulations numériques pour les faibles rapports eau - ciment. Cependant, en tenant compte de la bonne réponse du modèle dans le cas des pâtes de ciment, la différence avec les essais expérimentaux peut mettre en cause la précision des résultats des essais pour le rapport eau – ciment de 0.3.

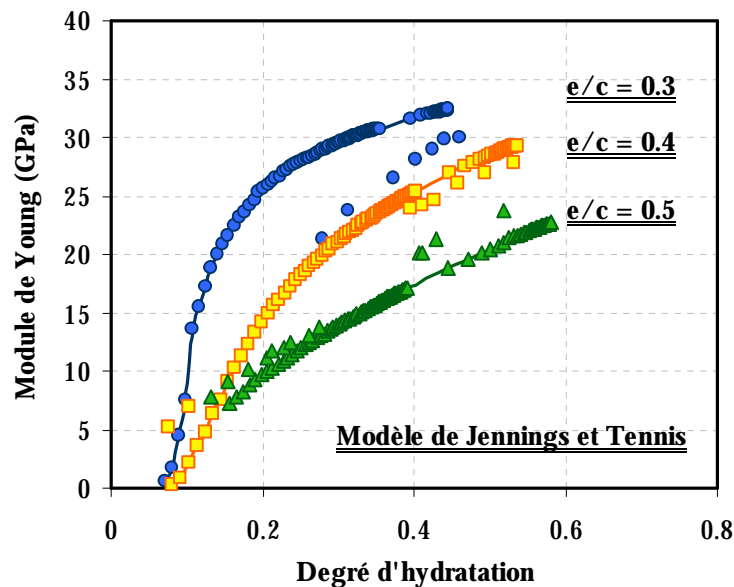


Figure 3-76 : Évolution des modules de Young: comparaison numérique (trait) – expérimental (points)

Il est à noter que dans les calculs effectués nous n'avons pas pris en compte l'auréole de transition. Ainsi, on peut s'attendre à surestimer légèrement le module de Young, comme cela a été montré par [SML06].

La même méthode de passage à l'échelle du mortier à partir des résultats obtenues sur la pâte a été utilisée (Boumiz tiré de [SML06], mesures ultrasonores), et les résultats semblent en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, ainsi qu'avec les valeurs obtenues par Šmilauer [SML06] par homogénéisation numérique (Figure 3-77).

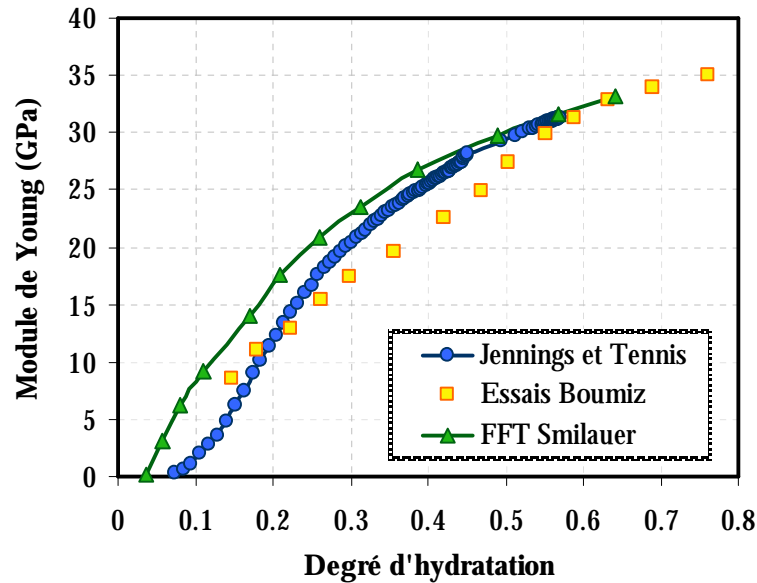


Figure 3-77 : Résultats expérimentaux (points) [BMZ95] et numériques (traits) [SML06]; mortier, $e/c = 0.387$

3.3.8. Estimation de l'évolution des résistances

Les méthodes d'homogénéisation ne donnent pas l'accès à l'évolution des résistances mécaniques. Plusieurs lois analytiques ont été présentées à la section 1.7.1. La plupart des lois proposées ont besoin d'une identification des paramètres matériaux. Qu'il s'agisse de la résistance intrinsèque du matériau (équation (1-52)) ou des paramètres à identifier en fonction de chaque matériau testé (équations (1-49), (1-50)), ce type de lois nécessite des investigations expérimentales supplémentaires. L'intérêt du développement de modèles numériques prédictifs repose sur la réduction au minimum des essais en laboratoire.

Les lois testées dans ce paragraphe ont été choisies de manière à nécessiter peu, ou pas de tout, d'identification des paramètres matériau. Une loi similaire à celle utilisée pour les propriétés élastiques (voir Figure 3-60) est utilisée dans le cas de l'évolution des résistances en compression:

$$f_c = f_{c1} \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_{max} - \alpha_0} \right)^{0.6} \quad (3-11)$$

avec:

f_{c1} = résistance finale ($\alpha = \alpha_{max}$)

α_0 = seuil de percolation

Les résultats sont montrés à la Figure 3-78. Pourvu que le seuil de percolation et la résistance finale soient connus, l'équation arrive à bien estimer l'évolution de l'avancement des propriétés mécaniques. Du point de vue des données d'entrée, le seuil de percolation utilisé est celui trouvé sur les microstructures simulées numériquement, et la résistance finale représente la résistance en compression trouvée expérimentalement. Ainsi, un seul essai de résistance en compression pour un degré d'hydratation avancé est requis pour pouvoir avoir une évolution des résistances

en compression. Le paramètre matériau à identifier est le terme en puissance de l'équation, et il dépend fortement du matériau testé (voir paragraphe 1.7.1).

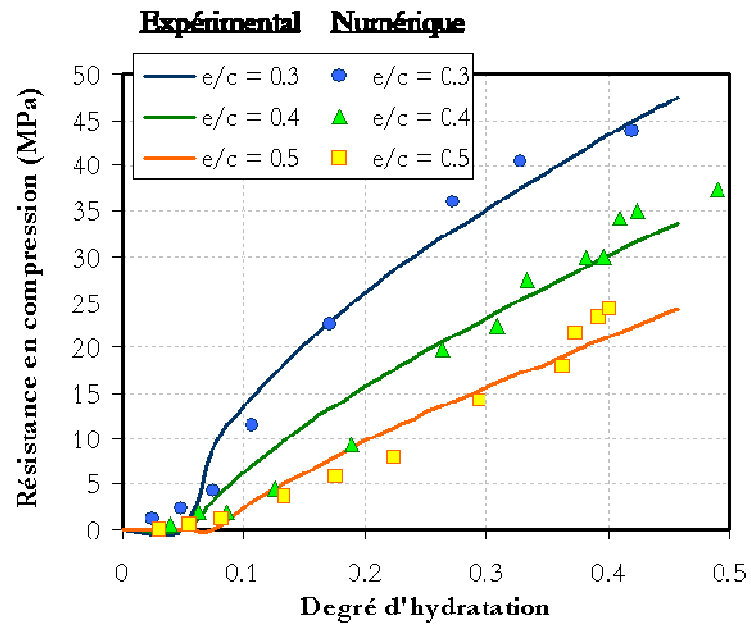


Figure 3-78 : Évolution (numérique et expérimentale) des résistances en compression

Une autre loi d'évolution des résistances en compression est suggérée par Boumiz [BMZ95] sous la forme:

$$(3-12)$$

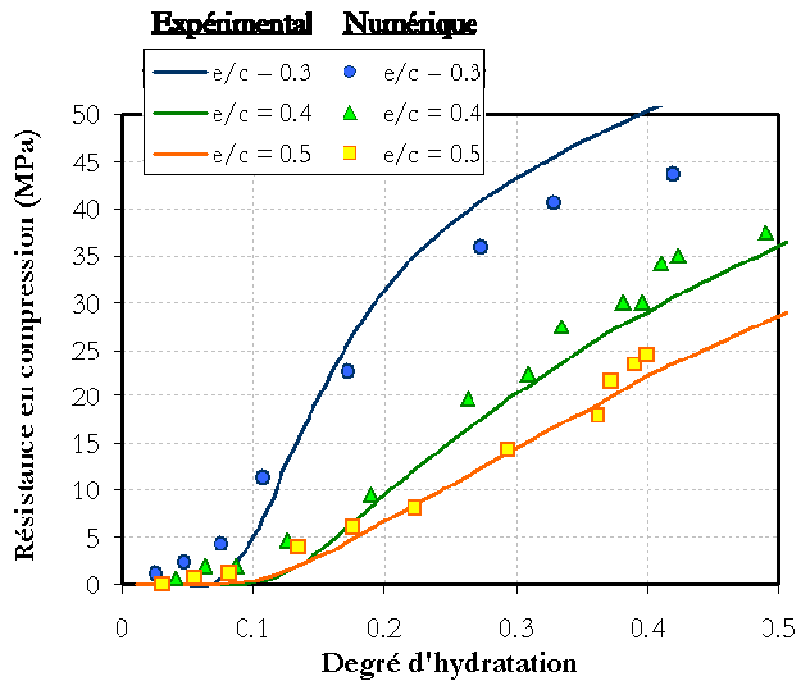


Figure 3-79 : Évolution (numérique et expérimentale) des résistances en compression; loi proposée par Boumiz

Cette loi est particulièrement intéressante, car les évolutions du module de Young sont directement données par le modèle, et aucune autre identification expérimentale n'est nécessaire. Les résultats, montrés à la Figure 3-79, montrent une bonne corrélation avec les données expérimentales. De plus, les valeurs des paramètres donnés par Boumiz donnent des résultats corrects, bien que le matériau soit différent.

3.4 CONCLUSIONS

Au cours du présent chapitre, une méthode de modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires est présentée. À partir des lois et modèles d'hydratation de la littérature, des microstructures numériques sont simulées. Un algorithme qui vérifie les contacts entre les grains solides est implémenté dans le modèle, pour pouvoir simuler le phénomène de prise, caractéristique intrinsèque des matériaux cimentaires. Les microstructures ainsi générées servent ensuite pour appliquer des méthodes (analytiques et numériques) de calcul de l'évolution des propriétés élastiques. Les points suivants ont été mis en évidence:

- Du point de vue des lois d'hydratation utilisées, il a été montré qu'en termes des produits d'hydratation formés, le modèle de Powers estime une quantité plus importante d'hydrates³. Ceci aura un léger impact sur le seuil de percolation. En effet, pour les très faibles degrés d'hydratation, la surestimation d'hydrates formés reste très faible. Cependant, l'influence est beaucoup plus visible dans le cas des calculs des propriétés élastiques, menant à des valeurs plus élevées à l'hydratation complète (α_{max}).
- Le modèle de Jennings et Tennis prend en considération les quatre phases anhydres principales qui entrent dans la composition du ciment. Ceci offre un avantage, car le modèle peut aisément s'adapter au matériau utilisé. Cependant, une modification est apportée aux lois d'hydratation individuelles des phases minéralogiques de manière à pouvoir simuler plus fidèlement l'hydratation dès le moment du contact eau – ciment.
- Les simulations des microstructures 2D montrent qu'au delà d'une taille de 90×90 pixels, les résultats (en termes de probabilité de percolation) ne sont pas influencés par la taille du VER. Une simulation qui tient compte de la distribution granulométrique réelle des grains de ciment nécessite une étude supplémentaire quant à la sensibilité des résultats à la taille du VER.
- L'effet retardateur du superplastifiant (lié juste à la défloculation des grains de ciment, sans prendre en compte la composante chimique du phénomène) résulte en un léger retard d'apparition du seuil de percolation.
- Les inclusions granulaires influencent le seuil de percolation du point de vue de leurs dimensions et du volume inclus. L'augmentation du volume des inclusions granulaires dans le VER mène vers un seuil de percolation atteint plus rapidement, ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

³ Dans le cas étudié du ciment utilisé dans les présents travaux.

- L'application de l'algorithme de percolation sur les microstructures générées montre une bonne corrélation entre les mesures de prise Vicat et l'évolution du volume des solides connectés. Le seuil de percolation arrive au moment auquel l'aiguille Vicat ne s'enfonce plus complètement au sein du matériau (première mesure différente de 0), ce qui peut correspondre au moment auquel des premiers amas connectés dans le matériau se forment. La prise finale Vicat correspond au moment auquel dans la microstructure numérique la quasi-totalité des solides sont connectés.
- Les méthodes de calcul aux éléments finis du module de Young restent tributaires au type d'éléments utilisés, et de la résolution du maillage. Le nombre important d'éléments trouvés dans une microstructure numérique, ainsi que l'importation des fichiers et les opérations de lecture et d'écriture (de Matlab vers Cas3M) mènent vers l'augmentation considérable du temps de calcul.
- Les résultats issus des méthodes analytiques d'homogénéisation appliquées ont été validés avec des résultats expérimentaux. Le temps de calcul est fortement diminué. Cependant, les résultats rendus par le schéma autocohérent sont dépendants de la morphologie des inclusions granulaires (considérés sphériques par défaut), comme montré par [SAN07]. Dans le cas de la présente étude, les particules sont cubiques, ce qui implique une imprécision des résultats obtenus.
- Les résultats de module de Young issus de l'utilisation du modèle de Powers montrent une bonne estimation dans le cas des pâtes de ciment préparées à partir de C_3S . Également, pour des ciments ayant une proportion importante de C_3S dans leur composition ([BMZ95] voir Tableau 3-6), ils sont en accord avec les résultats expérimentaux et issus des autres modèles ([SML06]).
- Les résultats issus de l'utilisation du modèle de Jennings et Tennis ont mis en évidence une bonne corrélation avec les résultats de la littérature. Il reste cependant à noter que par rapport aux mesures ultrasonores, le seuil de percolation observé est plus tardif. Ceci est expliqué par l'incapacité des mesures aux ultrasons de détecter un seuil de percolation solide, et non pas mécanique.

3.5 PERSPECTIVES DU MODELE

Le modèle présenté ouvre des perspectives pour la modélisation d'autres phénomènes qui arrivent au sein du matériau au jeune âge, comme le retrait endogène. À plusieurs reprises, le retrait endogène a été relié au coefficient de Biot, un terme de couplage hydro – mécanique pour les milieux poreux non saturés ([LAS94], [OBE98], [OBE01]).

Cette approche peut être envisageable dans le cas du présent modèle. À partir des fractions volumiques données par le modèle d'hydratation, le coefficient de Biot peut être calculé, suivant l'équation [HUA95]:

$$b_i = 1 - \frac{k}{k_s} \quad (3-13)$$

avec

b_i coefficient de Biot

k_s module de compressibilité du squelette solide

k module de compressibilité du matériau

Le calcul du module de compressibilité de la partie solide uniquement se fait en 'enlevant' la phase de la porosité et les grains (anhydre ou hydrate) qui ne se trouvent pas dans le chemin de percolation. Ainsi, les calculs d'homogénéisation se font seulement sur la partie contenant des hydrates et des anhydres appartenant à la partie percolée. Les fractions volumiques des hydrates et anhydres trouvées dans une microstructure telle que définie sont données par les relations:

$$f_{anh}^{\cdot} = \frac{f_{anh}}{f_{anh} + f_{hyd}} \quad (3-14)$$

$$f_{hyd}^{\cdot} = \frac{f_{hyd}}{f_{anh} + f_{hyd}} \quad (3-15)$$

L'évolution du coefficient du Biot trouvé est donnée à la Figure 3-80. Cette évolution, sans pouvoir être comparée à des résultats expérimentaux, a une allure réaliste: initialement le coefficient est proche d'une valeur de 1, ensuite il décroît avec l'avancement de l'hydratation.

En faisant l'hypothèse d'iso-déformation de la porosité sous la pression capillaire, une relation qui relie le coefficient de Biot aux déformations du milieu est utilisée dans la littérature ([COU07], [CHT02]):

$$d\varepsilon = \frac{1}{k} b_i S_l dp_c \quad (3-16)$$

avec

S_l degré de saturation

p_c pression capillaire

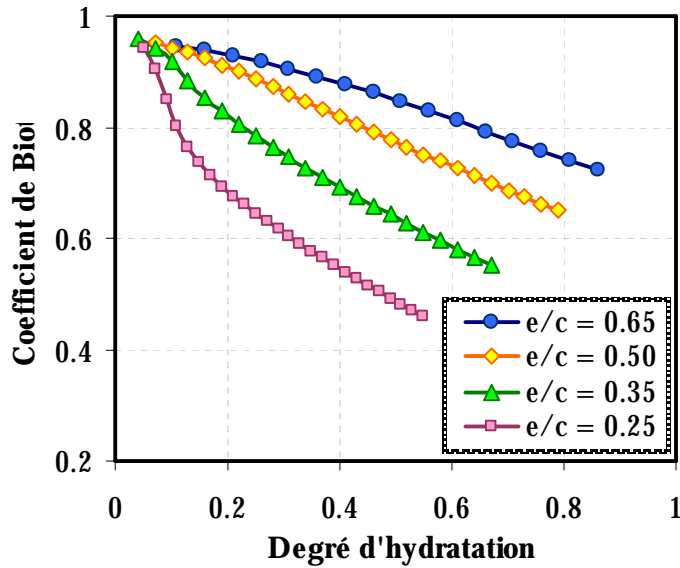


Figure 3-80 : Évolution du coefficient de Biot avec le degré d'hydratation pour différents rapports eau – ciment.

Les facteurs à déterminer dans l'équation sont le degré de saturation et la pression capillaire. Si pour les matériaux matures une loi de type van Genuchten peut être utilisée (équation (3-17)), pour relier les deux termes, il reste toujours que les deux paramètres de la loi doivent être identifiés à partir des essais de sorption – désorption ([BAR07]):

$$p_c(S_l) = a(S_l^{-b} - 1)^{1-\frac{1}{b}} \quad (3-17)$$

avec a, b paramètres matériau

Cependant, la détermination des isothermes de désorption n'est en réalité possible que pour les matériaux matures, avec une cinétique d'hydratation nulle ou très faible. Pour les matériaux au début de leur hydratation, ce type d'essai n'est pas adéquat. On peut procéder à une analyse inverse de la distribution poreuse, à partir des essais de porosimétrie au mercure, ou à basse température, mais ceux-ci peuvent endommager la microstructure hydratante, ou fournir une image imprécise à cause des effets secondaires (effet de bouteille d'encre par exemple). Des investigations expérimentales concernant la pression capillaire et/ou la distribution poreuse seront nécessaires pour estimer les déformations endogènes.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'étude effectuée dans le présent travail de recherche a porté sur plusieurs aspects du comportement des matériaux cimentaires au très jeune âge, liés au moment de la transition liquide – solide, au développement des propriétés mécaniques et à l'évolution des déformations qui arrivent pendant cette période d'importantes transformations physiques et chimiques. Plusieurs mesures expérimentales ont été mises en œuvre et comparées. De manière générale, les observations indiquent que le comportement du matériau au très jeune âge est difficilement capté par un seul type de mesure, à cause des artefacts auxquels chaque dispositif est sujet. Les essais doivent être regroupés et interprétés ensemble pour pouvoir conclure sur les phénomènes qui arrivent au sein du matériau. De plus, en fonction du matériau testé, certaines méthodes ne peuvent pas être utilisées. Dans ce cas, la comparaison des différentes mesures sur un même matériau s'avère très utile, pour pouvoir trouver une corrélation entre les informations apportées par chaque mesure, et établir des critères d'évaluation. De manière ponctuelle, les points suivant ont été mis en évidence:

Corrélation des mesures afin de déterminer le moment de la transition liquide – solide

Les mesures aux ultrasons sont bien corrélées avec la mesure de prise Vicat. Le début d'enregistrement de la propagation d'ondes à travers le matériau durcissant correspond à la prise initiale Vicat. Un changement de pente de la vitesse de propagation spécifique a été observé, correspondant au moment de prise finale Vicat. Une valeur de vitesse de propagation qui correspond au moment de prise n'a pas été donnée, car elle reste une valeur qui dépend du matériau testé. Une autre méthode pour situer le moment de la transition liquide – solide est la divergence entre le retrait chimique et le retrait endogène volumique. Il a été montré dans le cas des mélanges testés que cette divergence arrive dans la plage de temps qui se trouve entre la prise initiale Vicat et la prise finale. Il convient de souligner dans ce cas l'importance d'éliminer les artefacts de mesure. En effet, la pénétration d'eau à travers la membrane où le ressuage des mélanges représentent des facteurs qui peuvent prolonger artificiellement la période de contraction Le Chatelier entraînant l'apparition plus tardive du moment de divergence entre les deux courbes. Pour les forts rapports eau – ciment, les mesures prises pour empêcher le ressuage n'ont pas donné de résultats satisfaisants. La méthode de mesure de retrait endogène volumique n'est pas adéquate dans ce cas. De plus elle ne peut pas être utilisée pour des bétons. Le suivi du dégagement de la chaleur d'hydratation (par calorimétrie semi – adiabatique) montre un changement de pente du flux de chaleur, qui correspond au moment de la divergence entre les courbes de retrait chimique et de retrait endogène volumique. Les mesures de résistance mécanique se trouvent également en bonne corrélation avec l'ensemble des essais. Les valeurs obtenues sont dans la plage de temps définie par la prise initiale et la prise finale Vicat.

Influence du rapport eau – ciment sur les différentes mesures

- Il a été montré que l'effet retardateur du superplastifiant ne permet pas de tirer une conclusion quant à l'influence du rapport eau – ciment dans le cas de la mesure de la prise Vicat. Cependant, cette influence a pu être mise en évidence en terme de temps total de prise, qui diminue avec le rapport eau – ciment.

- Le retrait chimique n'est pas influencé par le rapport eau – ciment en début d'hydratation. Ensuite, les mélanges à faible rapport eau – ciment connaissent un ralentissement de la cinétique d'hydratation, ce qui se reflète sur les mesures de retrait chimique. Cependant, à l'hydratation complète le retrait chimique ne dépend pas du rapport eau – ciment. Les inclusions granulaires ont tendance à masquer ce phénomène. Pendant le malaxage, les grains de sable vont disperser les particules de ciment, qui se regroupent en flocons, ce qui augmente la cinétique d'hydratation, et implicitement la cinétique de l'évolution du retrait chimique. Plus le rapport eau – ciment est faible, plus son influence sur la cinétique du retrait chimique se fait sentir.
- Les mesures des déformations endogènes ont montré une influence prononcée du rapport eau – ciment. Lorsque les déformations obtenues sont réinitialisées au moment de la prise Vicat, les déformations sont d'autant plus importantes que le rapport eau – ciment est faible. Cependant, en réinitialisant les valeurs à partir de 24 heures, le rapport eau – ciment semble ne pas influencer l'ampleur de la déformation endogène dans le cas des mélanges étudiés.
- Les mesures d'évolution des propriétés mécaniques sont directement influencées par le rapport eau – ciment, et sont en bonne corrélation avec les résultats trouvés dans la littérature. La relation résistance en compression – résistance en traction apparaît indépendante du rapport eau – ciment.

Influence des artefacts de mesure

L'influence des artefacts de mesure a été mise en évidence dans le cas des mesures de retrait endogène. L'enjeu d'une mesure fiable des déformations endogènes est très important, car plus de 60% des déformations à long terme se manifeste dans les premières 24 heures. Or, cela représente la période pour laquelle les valeurs données par divers types de mesure ne sont pas bien corrélées. De plus, chaque dispositif testé est sujet à des artefacts différents. La mesure linéique verticale ASTM ([ASTMC490]) a été utilisée comme repère pour comparaison (à partir de 24 heures après le gâchage). Les points observés dans la présente étude sont les suivants:

- La mesure linéique horizontale semble perturbée par des frictions avec le moule du support et par le ressuage. Parmi les mesures utilisées, elle reste la seule mesure qui n'arrive pas à être en bonne corrélation avec les résultats obtenus par la mesure ASTM. Le frottement reste un artefact difficile à enlever, car malgré les mesures prises (film plastique entre le support et l'échantillon, poudre de talc), son influence se fait ressentir.
- La mesure linéique verticale implique un tassement après le coulage. Ceci conduit à une surestimation des déformations enregistrées. L'installation de ressorts rigides au long des tiges de guidage peut empêcher la lecture des déformations liées au tassement. Une bonne corrélation est alors trouvée avec les mesures de retrait endogène volumique. Cependant, ceci est valable seulement dans le cas des faibles rapports eau – ciment, non ressuyés. Les mélanges ressuyés présentent un gonflement, et l'installation des ressorts devient inutile. Il devient alors difficile à identifier, à partir des valeurs enregistrées, l'ampleur des déformations endogènes pendant cette période.

- La mesure volumique semble la mesure la moins influencée par les artefacts, une fois que les problèmes liés à la perméabilité de la membrane sont résolus. De plus, lorsqu'elle est corrélée à une mesure de retrait chimique, elle donne des informations sur la transition liquide – solide, donc au moment t_0 à partir duquel on considère des déformations endogènes. Toutefois, le désavantage de la mesure est qu'elle n'est pas applicable aux mélanges ayant un fort ressuage (en général on parle de matériaux à fort rapport eau – ciment, pour lesquels le retrait endogène est faible, en particulier au très jeune âge).

* * *

Du point de vue de la modélisation, plusieurs hypothèses ont été validées, à travers les méthodes de calcul proposées, et validés par les résultats expérimentaux.

- Les deux modèles d'hydratation utilisés, couplés à un traitement au niveau de chaque pixel pour la vérification de la connectivité de la partie solide, donnent des bons résultats en termes de seuil de percolation. Bien que le modèle de Powers semble surestimer la quantité d'hydrates formés, au seuil de percolation, cela a assez peu d'influence. Pour la prédiction du moment de prise, le modèle de Powers est jugé acceptable, ayant comme avantage la simplicité à l'utilisation.
- Le seuil de percolation des microstructures numériques est également influencé par la taille de la microstructure. Si pour les microstructures 2D, à partir d'une taille de 90×90 pixel, l'augmentation de la taille du VER ne joue que très peu sur la valeur du seuil de percolation, dans le cas des calculs 3D, l'élancement de la microstructure doit aussi être ajusté. Il a été montré qu'un élancement égal à 1 mène à des valeurs cohérentes, en termes de probabilité de percolation, pour des microstructures à 125 000 éléments ($50 \times 50 \times 50$ voxel). Toutefois, les tailles importantes des microstructures se traduisent par l'augmentation du temps de calcul au moment de l'application de l'algorithme de percolation. Le choix d'un élancement de 5 ($20 \times 20 \times 100$ voxel), avec 40 000 éléments dans le VER a mis en évidence des résultats comparables, pour des temps de calcul largement réduits.
- Les inclusions granulaires ont une influence directe sur la valeur du seuil de percolation. Plus le volume des inclusions granulaires est important, plus vite le seuil de percolation est atteint. Ceci a également été montré par les essais expérimentaux: le moment de prise finale Vicat est atteint plus rapidement dans le cas des mortiers que dans le cas des pâtes de ciment.
- Du point de vue de la prédiction de l'évolution de la fraction solide connectée dans la microstructure simulée numériquement, le modèle de Jennings et Tennis semble être en bonne corrélation avec les modèles plus complexes de la littérature (Cemhyd3D et Hymostruc).
- L'utilisation d'un algorithme de percolation préalable au calcul numérique permet de reproduire, de façon "naturelle" (cohésion apportée par les hydrates), l'évolution des propriétés mécaniques élastiques pour les très faibles degrés d'hydratation.

- Du point de vue de la prédiction de l'évolution du module de Young, le modèle de Jennings et Tennis est mieux adapté que le modèle de Powers, grâce à sa capacité à prendre en compte les différentes phases minéralogiques principales du ciment anhydre, ainsi que la formation des divers hydrates. Les résultats obtenus (couplés à des méthodes de calcul analytiques ou numériques) sont en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux de la littérature, et ceux obtenus avec d'autres modèles.
- Les méthodes aux éléments finis appliquées sur la microstructure hydratante percolée ont donné des bons résultats de l'évolution du module de Young. Cependant, le temps important de calcul ainsi que la dépendance des résultats envers la résolution du maillage et la définition du type d'élément utilisé constituent de gros désavantages pour cette méthode.
- Les résultats issus des méthodes analytiques d'homogénéisation corrélées à l'application de l'algorithme de percolation, montrent une bonne estimation de l'évolution des propriétés élastiques. De plus, elles donnent accès au calcul de coefficient de Biot, ce qui ouvre des perspectives pour la modélisation des déformations endogènes.

BIBLIOGRAPHIE

A

- [ABR18] Abrams, D.A., “*Design of concrete mixtures*”, Lewis Institute Bulletin (1918).
- [ACK01] Acker, P., “*Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms*”, Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Quasi Brittle Materials, Concreep6, Elsevier, Oxford, 2001.
- [ALO01] D'Aloia L., Kada H., et Lecrux S., “*Guide d'utilisation de la maturométrie. Projet National Calibé – Résistance du béton dans l'ouvrage*”, Rapport IREX, France, 2001.
- [ASTMC403] ASTM C403 / C403M - 08 Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance.
- [ASTMC39] ASTM C39 / C39M - 05e2 Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens.
- [ASTMC496] ASTM C496/C496M-04e1 Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Cylindrical Concrete Specimens
- [ASTMC490] ASTM C490 / C490M - 08 Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete.
- [ATR03] Atrushi, D.S., “*Tensile and Compressive Creep of Early Age Concrete : Testing and Modelling*”, Thèse de doctorat, The Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Norway (2003).

B

- [BAL49] Balshin, M.Y., “*Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal ceramic materials*”, Dokl. Acad. Nauk., USSR, V. 67, no. 831, 1949.
- [BRC99] Barcelo, L., Boivin, S., Rigaud, S., Acher, P., Clavaud, B., Boulay, C., “*Linear vs. volumetric autogenous shrinkage measurement: Material behavior or experimental artefact?*”, Proceedings of the Second International Research Seminar in Lund, 1999.
- [BRC01] Barcelo, L., “*Influence des caractéristiques des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge*”, Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan (2001).
- [BRC03] Barcelo L., “*Chemical shrinkage*” – Report of RILEM Technical Committee 181 – EAS Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems, 25, 2003.

- [BAR94] Baroghel Bouny, V., "*Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons – Méthodes, analyse, interprétations*", Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- [BAR01] Baroghel Bouny, V., Kheirbek, A., "*Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes – Microstructural interpretations*", Concrete Science and Engineering, Vol.3, no.9, 2001.
- [BAR06] Baroghel Bouny, V., Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A., Rafai, N., "*Autogenous deformations of cement pastes. Part II. W/C effects, micro-macro correlations, and threshold values*", Cement and Concrete Research, 36, 2006.
- [BAR07] Baroghel Bouny, V., "*Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials Part I: Essential tool for analysis of hygral behavior and its relation to pore structure*", Cement and Concrete Research 37 (2007) 414–437.
- [BRN71] Baron, J., "*Fissuration du béton par hydratation localement différée du ciment*" – Thèse de la faculté des sciences de Paris, 1971, cité par.
- [BEA71] Beaudoin, J.J., MacInnis, C., "*The effect of admixtures on the strength–porosity relationship of Portland cement paste.*" *Cem. Concr. Res.* 1 1 (1971), pp. 3–11.
- [BEA86] Beaudoin, J.J., Feldman, R., "*Dependence of degree of silica polymerization and intrinsic mechanical properties of C-S-H on C/S.*", 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986.
- [BEN02] Benboudjema, F., "*Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires*", Thèse de doctorat, Université Marne la Vallée, 2002.
- [BNT79] Bentur, A. et al, JACS, Vol. 62, No. 7-8, 1979.
- [BNT02] Bentur, A., "*Cementitious Materials – Nine Millennia and A New Century : Past, Present, and Future*", Journal of Materials in Civil Engineering, 2002.
- [BTZ97] Bentz, D.P., "*Three – Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development*", J. Am. Ceram. Soc., 80, 1997.
- [BTZ99a] Bentz, D.P., "*Modelling cement microstructure: Pixels, particles and property prediction*", Materials and Structures, 32, 1999.
- [BTZ99b] Bentz, D.P., Garboczi, E.J., Haecker, C.J., Jensen, O.M., "*Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials*", Cement and Concrete Research, 29, 1999.
- [BTZ01] Bentz, D.P., Geiker, M.R., Hansen, K.K., "*Shrinkage – reducing admixtures and early – age desiccation in cement pastes and mortars*", Cement and Concrete Research, 31, 2001.
- [BTZ08] Bentz, D.P., "*A review of early age properties of cement based materials*", Cement and Concrete Research, 38, 2008.
- [BTZ09] Bentz, D.P., Irassar, E., F., Bucher, B., Weiss, J.W., "*Limestone fillers to conserve cement in low w/cm concretes: an analysis based on Powers modes*", submitted to Concrete International, 2009.
- [BER03] Bernard, O., Ulm, F.J., Lemarchand, E., "*A multiscale micromechanics hydration model for the early age elastic properties of cement based materials*", Cement and Concrete Research, 33, 2003.
- [BSH09] Bishnoi, S., Scrivener, K.L., "*mic: A new platform for modelling the hydration of cements*", Cement and Concrete Research, 39, 2009.

- [BSH08] Bishnoi, S., "*Vector Modelling of Hydrating Cement Microstructure and Kinetics*", Phd thesis, EPFL, Suisse, 2008.
- [BIS03] Bisschop, J., "*Evolution of solid behavior*", Report of Rilem Technical Committee TC 181 – EAS Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems, 25, 2003.
- [BJO99] Bjøntegaard, O., "*Thermal dilatation and autogenous deformation as driving forces to self – induced stresses in high performance concrete*" – PhD thesis, NTNU Divison of Structural Engineering, 1999.
- [BJO04] Bjøntegaard, O., Hammer, T.A., Sellevold, E.J., "*On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete*", Cement and Concrete Composites, 26, 2004.
- [BOG52] Bogue, R.H., "*La chimie du ciment Portland*", Paris, Eyrolles, 1952.
- [BOR01] Bornert, M., Bretheau, T., Gilormini, P., "*Homogénéisation en mécanique des matériaux 1*", Hermes Sciences Publicat., 2001.
- [BUA07a] Bouasker, M., Mounanga, P., Khelidj, A., "*Déformation endogène des pâtes de ciment au très jeune âge : Analyse critique et développement métrologique*" 25^e rencontres de l'AUGC, 23-25 mai 2007, Bordeaux.
- [BUA07b] Bouasker, M., "*Étude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions*", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [BOU07] Boulay, C., "*Développement d'un dispositif de mesure du retrait endogène d'un béton au jeune âge*", Huitième édition des Journées scientifiques du regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Montréal, Canada, 2007.
- [BMZ95] Boumiz, A., "*Étude compare des evolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge*", Thèse de doctorat, Université Paris 7, 1995.
- [BMZ96] Boumiz, A., Vernet, C., Cohen Tenoudji, F., "*Mechanical properties of cement pastes at early ages*", Advn. Cem. Bas. Mat., 3, 1996.
- [BRA94] Brandt, A.M., "*Materials, Mechanical Properties and Performance*", E&FM SPON, 1994.
- [BRE06] Bresson, A., "*Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge*" – Mémoire de maîtrise, Université Laval, 2006.
- [BRE95a] van Breugel, K., "*Numerical simulation of hydration and microstructural development in Hardening Cement – Based Materials. (I) Theory*", Cement and Concrete Research, 25, 1995.
- [BRE95b] van Breugel, K., "*Numerical simulation of hydration and microstructural development in Hardening Cement – Based Materials. (II) Applications*", Cement and Concrete Research, 25, 1995.
- [BRE97] van Breugel, K., "*Simulation and hydration and Formation of Structure in Hardening Cement – Based Materials*", Thèse de doctorat, Université Delft, 1997.
- [BRE01] van Breugel, K., "*Modelling of strength development in hardening concrete*", Improved Production of Advanced Concrete Structures IPACS, Report N°: 2001:40-0, 2001.
- [BRO04] Brouwers, H.J.H., "*The works of Powers and Brownyard revisited: Part I*", Cement and Concrete Research, 34, 2004.

- [BR005] Brouwers, H.J.H, “*The works of Powers and Brownyard revisited: Part II*”, Cement and Concrete Research, 35, 2005.
- [BUI79] Buil, M., “*Contribution à l’étude du retrait de la pâte de ciment durcissante*”, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des ponts et Chaussées, 1979.
- [BUI90] Buil, M., “*Comportement physicochimique du système ciment – fumées de silice*”, Annales de l’ITBTP, 483, Série Béton 271, 1990.
- [BUL06] J.W. Bullard, M. D’Ambrosia, Z. Grasley, W. Hansen, N. Kidner, D. Lange, P. Lura, T.O. Mason, J. Moon, F. Rajabipour, G. Sant, S. Shah, Z. Sun, T. Voigt, S. Wansom, J. Weiss, L. Woo, “*A comparison of test methods for early-age behaviour of cementitious materials*”, 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering 11-13 September 2006, Quebec City, Canada.
- [BYF80] Byfors, J., “*Plain concrete at early ages*”, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1980.

C

- [CAN90] Cannard, G., Orcel, G., Prost, J., “*Le suivi de la prise des ciments par ultrasons*”, Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, no. 168, 1990.
- [CAST3M] Cast3M, CEA <http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp>.
- [CHN99] Chanvillard, G., “*Le matériau béton : connaissances générales*”, Lyon, ALEAS Editeur, 1999.
- [CHA01] Charron, J.P., Marchand, J., Bissonnette, B., “*Early age deformations of hydrating cement systems: comparison of linear and volumetric shrinkage measurements*”, Concrete Science and Engineering, 3, 2001.
- [CHA03] Charron, J.P., “*Contribution à l’étude du comportement au jeune âge des matériaux cimentaires en condition de déformations libre et restreinte*” – Mémoire de thèse, Université Laval, 2003.
- [CHT02] Château, X., Dormieux, L., “*Micromechanics of saturated and unsaturated porous media*” – International Journal for Numerical and Analytical Methodes in Geomechanics, 2002.
- [CHE07] Chen, W., “*Hydration and microstructure development of cement paste and concrete and its relation with the mechanical/physical properties*” – PhD research project, University of Twente, Netherlands, 2007.
- [CST04] Constantinides, G., Ulm, F.-J., “*The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement based materials: results from nanoindentation and micromechanical modeling*”, Cement and Concrete Research, 34, 2004.
- [COP95] Copeland, L.E, Bragg, R.H., “*Self – Desiccation in Portland – Cement Pastes*”, Research Department bulletin 52, Research and Development Laboratories of the PCA, 1995.
- [COU07] Coussy, O., “*Revisiting the constitutive equations of unsaturated porous solids using a Lagrangian saturation concept*”, International Journal for Numerical and Analytical Methodes in Geomechanics, 31. 2007.

D

- [DBE05] De Belie, N., Grosse, C.U., Kurz, J., Reinhardt, H.-W., “*Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behavior*”, Cement and Concrete Research, 35, 2005.
- [DIA86] Diamond, S., “*The microstructure of Cement Paste in Concrete*”, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, 1986.
- [DIA93] Diamond, S., Bonen, D., “*Microstructure of hardened cement paste – a new interpretation*”, J. Am. Ceram. Soc., 76, 1993.
- [DOV95] Dovzhenko, A.Y., Zhirkov, P.V., “*The effect of particle size distribution on the formation of percolation clusters*”, Physics Letters A 204, 1995.

E

- [EZZ07] Ezziane, K., Bougara, A., Kadri, A., Khelafi, H., Kadri, E., “*Compressive strength of mortar containing natural pozzolan under various curing temperature*”, Cement & Concrete Composites 29 (2007) 587–593.

F

- [FEL68] Feldman R.F., Sereda P.J., “*The model for hydrated Portland cement as deduced from sorption-length change and mechanical properties*”, Materials and Construction, 1, 1968.
- [FER92] Feret., R, Anales des Ponts et Chaussées, 2e semestre, pp. 5 – 161, 1892.
- [FOU00] Fourdrin, E., Guigov, C., Chappuis, J., “*Early age shrinkage of mortars: conception of a new device and detailed analysis of typical experimental curves*”, Shrinkage 2000, Proceeding of the international RILEM workshop, Paris, 2000.

G

- [GRB98] Garboczi E.J., Bentz D.P., “*The microstructure of Portland cement-based materials: simulation and percolation theory*” – Computational and Mathematical Models of Microstructural Evolution, Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 529, 1998.
- [GAR99] Garcia Boivin, S., “*Retrait au jeune âge du béton : Développement d’une méthode expérimentale et contribution à l’analyse physique du retrait endogène*”, Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées (1999).
- [GEI82] Geiker, M., Knudsen, T., “*Chemical Shrinkage of Portland Cement Pastes*”, Cement and Concrete Research, Vol.12, 1982s.
- [GUI04] Guillon, E. “*Durabilité des matériaux cimentaires – modélisation de l’influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles*”, PhD Thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).

H

- [HAE05] Haecker, C.J., Garboczi, E.J., Bullard, J.W., Bohn, R.B., Sun, Z., Shah, S.P., Voigt, T., "Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste", Cement and Concrete Research, 35, 2005.
- [HAG02] Hagiwara, S., Masuda, Y., Nakamura, S., "Creep Behaviour of High – Strength Concrete at Early Age", 6th International Symposium on Utilisation of High Strength / High Performance Concrete, Leipzig, Germany, 2002.
- [HAN66] Hansen, T.C., "Notes from a seminar on structure and properties of concrete", Stanford University, Civil Engineering Dept., Technical Report no. 71, USA, 1966.
- [HEA97] Hearn, N., Morely, C.T., "Self – sealing property of concrete – Experimental evidence", Materials and Structures, 30, 1997.
- [HEL66] Helmuth R., Turk D., "Elastic moduli of hardened portland cement and tricalcium silicate pastes : effect of porosity", Symp. Struct. Portland Cem. Paste Concr., p. 135-144, 1966.
- [HOL01] Holt, E., "Early age autogenous shrinkage of concrete" – Publication of the technical research centre of Finland, 2001.
- [HUA95] Hua C, Acker P., Ehrlicher A., "Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste: I Modelling At macroscopic scale", Cement and Concrete Research, 25, 1995.

I

- [ISH97] Ishida, T., Chaube, R.P., Kishi, T., Maekawa, K., "Micro-physical approach to coupled autogenous and drying shrinkage of concrete" – Translation from Proceedings of JSCE, No. 578, 37, 1997.

J

- [JAM90] Jambor, J., "Pore structure and strength development of cement composites." *Cem. Concr. Res.* 20 6 (1990), pp. 948–954.
- [JEN79] Jennings, H.M., Pratt, P.L., "On the hydration of Portland cement", Proceedings of British Ceramic Society, 28 June, 1979.
- [JEN94] Jennings, H.M., Tennis, P.D., "Model for the developing microstructure in Portland cement pastes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1994.
- [JEN00] Jennings, H.M., Tennis, P.D., "A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes", Cement and Concrete Research, 30, 2000.
- [JEN01] Jennings, H.M., "Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II", Cement and Concrete Research, 38, 2008.
- [JEN07] Jennings, H.M., Thomas, JJ, Gevrenov, JS, Constantinides, G., Ulm, F.J, "A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste", Cement and Concrete Research, 37, 2007.

- [JEN08] Jennings, H.M., "*Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II*", Cement and Concrete Research, 38, 2008.
- [JNS95] Jensen O.M., Hansen P.F., "*A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste*" Materials and Structures 28 (1995) 406-409.
- [JNS99] Jensen, O.M., Hansen, P.F., "*Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste*", Cement and Concrete Research, 29, 1999.
- [JNS00] Jensen, O.M., Hansen, P.F., "*Autogenous deformation and RH change in perspective*", Materials Science of High Performance Concrete, Boston, 2000.
- [JNS01] Jensen, O.M., Hansen, P.F., "*Water-entrained cement-based materials. I. Principles and theoretical background*", Cement and Concrete Research, 31, 2001.
- [JIA05] Jiang, Z., Sun, Z., Wang, P., "*Autogenous relative humidity change and autogenous shrinkage of high performance cement pastes*", Cement and Concrete Research, 35, 2005.
- [JIA06] Jiang, Z., Sun, Z., Wang, P., "*Internal relative humidity distribution in high performance cement paste due to moisture diffusion and self desiccation*", Cement and Concrete Research, 36, 2006.
- [JON80] Jons, E.S., Osbaeck, B. 1980 "*The influence of the content and distribution of Al₂O₃ on the hydration properties of portland cement*", 7th. Int. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. IV, 514-519.
- [JUS94] Justnes H., Reyniers B., Sellevold E.J. – "*An evaluation of methods for measuring chemical shrinkage of cementitious pastes*" – Nordic Concrete Research, V 25, 45-61, 1994
- [JUS96] Justnes H., Van Gemert A., Verboven F., Sellevold E. J., "*Total and external chemical shrinkage of low w/c ratio cement pastes*" – Advances in Cement Research, 8(31), pp.121-126 (1996).

K

- [KAD73] Kadlecik, V., "*Response of various strengths of concrete on its porosity*", International RILEM Symp., On pore Structure and Properties of Materials, 1973.
- [KAM04] Kamali, S., Moranville, M., Garboczi, E.G., Prené, S, Gérard, B., "*Hydrate Dissolution Influence on the Young's Modulus of Cement Paste*", Proc. Fracture Mechanics of Concrete Structures (FraMCoS-V), Vail, 2004
- [KAN99] Kanstad T., Hammer, T. A., Bjøntegård, Ø. and Sellevold, E. J. (1999): "*Mechanical properties of young concrete: Evaluation of test methods for tensile strength and modulus of elasticity. Determination of model parameters*", NOR-IPACS report STF22 A99762.
- [KAS69] Kasai, Y., "*The initial tensile strength of concrete*", Concrete Journal 7, Japan National Council of Concrete, 1969. Cité par [BYF80].
- [KAS71] Kasai, Y., Yokoyama, K., Matsui, I., "*Tensile properties of early age concrete*", Proceedings of the 1971 International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, Vol IV, 1971. Cité par [BYF80].

- [KSZ02] Kaszynska, M., "Early age properties of high-strength/high-performance concrete", *Cement & Concrete Composites* 24 (2002) 253–261.
- [KHA96] Khan, A. A., Cok, W. D., and Mittchell, D., (1996), "Tensile strength of low medium and high strength concretes at early ages", *ACI Materials Journal* 93 (5), pp. 487-493.
- [KRA06] Krauß, M., Hariri, K., "Determination of initial degree of hydration for improvement of early age properties of concrete using ultrasonic wave propagation", *Cement & Concrete Composites* 28 (2006).

L

- [LAS94] Lassabatère, T., "Couplages hydromécaniques en milieu poreux non saturé avec changement de phase – Application au retrait de dessiccation", Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [LEA70] Lea, F.M., "The chemistry of cement and concrete", Edward Arnold Ltd, 1970.
- [LEE98] Lee, T-F.F., Cohen, M.D., "Strength and durability of concrete: effects of cement paste – aggregate interfaces. Part II: Significance of transition zones on physical and mechanical properties of Portland cement mortar", Joint transportation Research Program, Purdue University, 1998.
- [LER34] Lerch, W., Bogue, R.H., "Heat of hydration of Portland cement pastes", *Bureau of Standards Journal of Research* 12, 1934.
- [LER95] LeRoy, R., "Déformations instantanées et différées des Bétons à Hautes Performances", Thèse de doctorat, ENPC, 1995.
- [LOC76] Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S, 'Erstarren von Zement', *Zement Kalk Gips* 29 (10), 1976.
- [LOU95] Loukili, A., Khelidj, A., Richard, P., "Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete", Thèse de doctorat, ENPC, 1995.
- [LUR03] Lura, P., "Autogenous deformation and internal curing of concrete", Mémoire de thèse, Delft University of Technology, 2003.

M

- [MEH01] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro (2001) "Concrete. Microstructure, Properties and Materials".
- [MIA00] Miao, B., "A new method to measure the early – age deformation of cement based materials", *Shrinkage 2000*, Proceeding of the international RILEM workshop, Paris, 2000.
- [MIC06] Michaud, P.M., "Vers une approche chimio-poro-visco-élastique du comportement au jeune âge des bétons", Thèse de doctorat ENSA Lyon, Université Laval, 2006.
- [MIL66] Mills, R.H., *ACI – SP 60*, Washington, 1966, tire de [BRE97].
- [MIN81] Mindess, S., Young, J.F., "Concrete", 1981, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

- [MIT02] Mitani, H., "*Retrait endogène de BHP et BHTP aux jeunes âges*", Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2002.
- [MON95] Monteiro, P.J.M., Chang, C.T., "*The elastic moduli of calcium hydroxide*", Cement and Concrete Research, 31, 1995.
- [MOU03] Mounanga P., "*Comportement des matrices cimentaires au jeune âge : relation entre évolution chimique et déformations chimique et endogène*" – XXI^{ÈMES} Rencontres Universitaires de Génie Civil 2003.
- [MOU04] Mounanga, P., "*Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [MOU06] Mounanga, P., Baroghel-Bouny, V., Loukily, A., Khelidj, A., "*Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micro-macro correlations*" – Cement and Concrete Research, 36, 2006.
- [MIY05] Miyazawa, S., Tazawa, E., "*Prediction model for autogenous shrinkage of concrete with different type of cement*" – Proceedings of the Fourth International Research Seminar, Gaithersburg, Maryland, USA, June, 2005.

N

- [NAV99] Navi, P., Pignat, C., "*Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste*", Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1999.

O

- [OBE98] Obeid, W., "*Modélisation du couplage thermo-hygro-mécanique en milieux poreux non saturés*", Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
- [OBE01] Obeid, W., Mounajed, G., Alliche, A., "*Mathematical formulation of thermo – hygro – mechanical coupling problems in non saturated porous media*", Comput. Methodes in Applied Mech. Eng., 190, 2001.
- [ODL89] Odler, I., Borstel, T., – Cement and Concrete Research, 19, 1989, tire de [BRE01].
- [ODL99] Odler, I., Colan-Subauste, J., "*Investigations on cement expansion associated with ettringite formation*" – Cement and Concrete Research, 29, 1999.

P

- [PAR02] Park, K.B, Noguchi, T., "*Autogenous shrinkage of cement pastes hydrated at different temperatures: influence of microstructure and relative humidity change*" – Proceedings of the Third International Research Seminar in Lund, June 14-15, 2002.
- [PAU92] Paulini, P., "*A weighting method for cement hydration*" – 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, 1992.
- [PTR65] Peterson, E., "*Chemical Reaction Analysis*", Prentice Hall, NY, 1965.

- [POP92] Popovics, S., *“Concrete materials: properties, specifications, and testing”*, Noyes Publications, 1992.
- [POW35] Powers, T.C., *“Absorption of Water by Portland Cement Paste during the Hardening Process”* – *Industrial and Engineering Chemistry*, 27, No.7, 1935.
- [POW47] Powers, T.C., Brownyard, T.L., *“Studies of Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste”*, Bulletin 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, 1947.
- [POW60] Powers, T.C., *“Physical properties of cement paste”*, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington DC, pages 577–611, 1960.
- [PRI03] Princigallo, A., Lura, P., Breugel, van K., Levita G., *“Early development of properties in a cement paste: A numerical and experimental study”*, *Cement and Concrete Research*, 33, 2003.

R

- [RAM84] Ramachandran, V. S., and R. F. Feldman. 1984. *“Cement science In Concrete admixtures handbook: Properties, science, and technology”*, ed. V. Ramachandran, 1-54. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications.
- [REG80] Regourd, M., Gautier, F., *“Comportement des ciments soumis au durcissement accéléré”*, *Annales de l'ITBTP*, 387, 1980.
- [REG82] Regourd, M., Gautier, F., *“Microstructure et propriétés des ciments, mortiers et bétons”*, *Ciments, Bétons Plâtres Chaux*, 1982, Vol. 1, no.734.
- [REI04] Reinhardt, H.W., Grosse, C.U., *“Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete”*, *Construction and Building Materials*, 18, 2004.
- [REY50] Rey, M., *“Nouvelle méthode de mesure de l'hydratation des liants hydrauliques”*, *Publications techniques du CERILH*, no. 31, 1950.
- [RIC99] Richardson, I.G., *“The nature of C-S-H in hardened cements”*, *Cement and Concrete Research*, 29, 1999.
- [ROB08] Robeyst, N., Gruyaert, E., Grosse, C.U., DeBelie, N., *“Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity”*, *Cement and Concrete Research*, 38, 2008.
- [RÖB85] Rößler, M., Odler, I., *“Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes. I: effect of porosity.”* *Cem. Concr. Res.* 15 2 (1985), pp. 320–330.
- [RYS53] Ryskewitch, E., *“Compression strength of porous sintered alumina and zirconia.”* *Journal of the Amer. Ceramic Soc.*, 36 (1953).

S

- [SAN70] Sadgrove, B.M., *“The early development of strength in concrete”* – CIRIA Technical note 12, cite par [BYF80], 1970.
- [SAN07] Sanahuja, J., Dormieux, L., Chanvillard, G., *“Modelling elasticity of a hydrating cement paste”* – *Cement and Concrete Research*, 37, 2007.

- [SNT06] Sant G., Lura P., Weiss J., “*Measurement of volume change in cementitious materials at early ages : review of testing protocols and interpretation of results*” – Transportation Research Board, Washington DC, 2006.
- [SAU51] Saul, A.G.A., “*Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure*” – Magazine of Concrete Research, Vol.2, n°6, p.127-140, 1951.
- [SHT96] De Schutter, G., Taerwe, L., “*Degree of hydration – based description of mechanical properties of early age concrete*”, Materials and Structures, 29, 1996.
- [SCH00] Schwartzentruber, A. “*Conception d’outils d’emboutissage en béton pour la mise en forme de tôles minces.*”, Thèse de Doctorat, ENS : Cachan, 2000.
- [SCR84] Scrivener, K.L., “*The development of microstructure during the hydration of Portland cement*”, University of London, Technology and Medicine, PhD Thesis, Imperial College of Science, 1984.
- [SEL97] Sellevold, E.J., Bjøntegaard, O., Justnes, H., Dahl, P.A., “*High performance concrete : early volume change and cracking tendency*”, Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, E&FN Spon, London, 1997.
- [SIG96] Signes-Frehel, M., Maes, P., Haehnel, C., “*Étude des phases d’un clinker par diffractométrie des rayons X : vers la quantification*”, Colloque C4, supplément au Journal de Physique III, Volume 6, 1996.
- [SML06] Smilauer, V., Bittnar, Z., “*Microstructure – based micromechanical prediction of elastic properties in hydrating cement paste*”, Cement and Concrete Research, 2006.
- [SOR93] Soroka, I., 1993. “*Concrete In Hot Environments*”, E&FN SPON.
- [STA08] Staquet, S., Boulay, C., Robeyst, N., De Belie, N., “*Ultrasonic monitoring of setting and autogenous shrinkage development of high performance concrete*”, Proceedings of the 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures Concreep 8, Ise-Shima, Japan, 2008.
- [STE05] Stefan, L., Benboudjema, F., Torrenti, J-M., Bissonnette, B., “*2D Mechanical percolation in cement pastes at early age*”, 2d International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering. 2006.
- [SUN04] Sun, Z., Ye, G., Voigt, T., Shah, S.P., van Breugel, K., “*Early age properties of portland cement pastes investigated with ultrasonic shear waves and numerical simulation*”, International RILEM Symposium on Concrete Science and Engineering: A Tribute to Arnon Bentur, 2004.
- [SUN05] Sun, Z., Ye, G., Shah, S.P., “*Microstructure and early age properties of Portland cement paste – Effects of connectivity of solid phase*”, ACI Materials Journal, V102, No.2, 2005.
- [SUN07] Sun, Z., Garboczi, E.J., Shah, S.P., “*Modelling the elastic properties of concrete composites: Experiment, differential effective medium theory, and numerical simulation*”, Cement and Concrete Research, 29, 2007.

- [TAP59] Taplin, J.M., "A method of following the hydration reaction in Portland cement paste", Australian Journal of Applied Science, Vol. 10, no.3, 1959.
- [TAY89] Taylor, H.F.W., "Modification of the Bogue calculation", Adv. Cem. Res., 2, 1989 (tiré de [JEN94]).
- [TAY97] Taylor, H.F.W., 'Cement Chemistry', 2nd edition, 1997.
- [TAZ95] Tazawa, E., Miyazawa, S., Kasai, T., "Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste" – Cement and Concrete Research, 25, 1995.
- [TAZ97] Tazawa, E., Miyazawa, S., "Influence of constituents and compositions on autogenous shrinkage of cementitious materials" – Magazine of Concrete Research, 49, 1997.
- [TAZ98] Tazawa, E., Miyazawa, S., "Effect of constituents and curing conditions on autogenous shrinkage of concrete" –Proceedings of the international workshop on autogenous shrinkage of concrete, Hiroshima, Japon, 1998.
- [TEN00a] Tennis, P.D., Jennings, H.M., "A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes", Cement and Concrete Research, 30, 2000.
- [TEN00b] Tennis, P.D., Jennings, H.M., "A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cements", Cement and Concrete Research, 30, 2000.
- [THO06] Thomas, J.J., Jennings, H.M., "A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste", Cement and Concrete Research, 36, 2006.
- [TOM99] Toma, G., Pigeon, M., Marchand, J., Bissonnette, B., Barcelo, L., "Early age autogenous restrained shrinkage: stress build up and relaxation", Proceedings of the Second International Research Seminar in Lund, 1999.
- [TOM01] Toma, G., "Comportement des bétons au jeune âge", Thèse de doctorat, Université Laval, Canada.
- [1] Lura, P., van Breugel, K., Maruyama, I., "Effect of curing temperature and type of cement on early – age shrinkage of high performance concrete" – Cement and Concrete Research, 31, 2001.
- [TOR92] Torrenti, J.-M., "La résistance du béton au très jeune âge", Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 179, mai-juin 1992, réf. 3646, p. 31-41, 1992.
- [TOR05] Torrenti, J.-M., Bendoudjema, F., "Mechanical threshold of cementitious materials at early age", Materials and Structures, vol. 38, n°277, 2005.
- [TUR02] Turcry, P., Loukili, A., Barcelo, L., Casabonne, J.M., "Can maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age?" – Cement and Concrete Research, 32, 2002.

V

- [VEL01] Velez, K., Maximilien, S., Damidot, D., Fantozzi, G., Sorrentino, F., “*Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker*”, Cement and Concrete Research, 31, 2001.
- [VER60] Verbek, G.J., “*Chemistry of hydration of Portland cement – III. Energetics of the hydration of Portland cement*”, 4th Int. Symp. on the chemistry of cement, 1960.
- [VER68] Verbek, G.J., “*Structure and physical properties of cement pastes*”, 5th Int. Symp. On the chemistry of cement, III, 1968, cité par [22].
- [VRN92] Vernet, C., “*Petit mémento de chimie de ciments*”, dans La durabilité des bétons, sous la direction de J. Baron et J.P. Ollivier, Presser de l'ENPC, 1992.
- [VOI05] Voigt, T., Ye, G., Sun, Z., Shah, S.P., van Breugel, K., “*Early age microstructure of Portland cement mortar investigated by ultrasonic shear waves and numerical simulation*”, Cement and Concrete Research 35, 2005.

W

- [WAL99] Waller, V., “*Relations entre la composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression*”, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [WIN94] Winslow, D.N, Cohen, M.D, Bentz, D.P, Snyder, K.A., Garboczi, E.J., “*Percolation and pore structure in mortars and concrete*”, Cement and Concrete Research, No.24, 1994.
- [WOD32] Woods, H., Steinour, H.H., Starke, H.R., “*Effect of cement composition on mortar strength*”, Eng. News Record, 1932, tire de [BRE01].
- [WOD33] Woods, H., Steinour, H.H., Starke, H.R., “*The heat evolved by cement in relation to strength*”, Eng. News Record, 1933, tire de [BRE01].
- [WIT68] Wittmann, F., “*Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste*”, Matériaux et Constructions, 6, 1968.

Y

- [YAM02a] Yaman, H., Hearn, N., Atkan, H.M., “*Active and Non-Active Porosity in Concrete. Part I: Experimental evidence*” Materials and Structures, Vol 35, No.2, 2002.
- [YAM02b] Yaman, H., Hearn, N., Atkan, H.M., “*Active and Non-Active Porosity in Concrete. Part I: Evaluation of existing models*” Materials and Structures, Vol 35, 2002.
- [YE03] Ye, G., ‘*Experimental Study and Numerical Simulation of the Development of the Microstructure and Permeability of Cementitious Materials*’, PhD thesis, Delft Technical University, 2003.
- [YOUxx] Young, F., Mindess, S., Darwin, D., “*Concrete*”.
- [YOU87] Young, J.F., Hansen, W., “*Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries*”, Mater. Res. Soc. Symp Proc. 85, 1987.

ANNEXES

Annexe A. Analyse chimique et minéralogique d'un ciment T10

Analyse chimique	
Constituant	%
SiO ₂	19.09
Al ₂ O ₃	5.05
TiO ₂	0.25
P ₂ O ₅	0.22
Fe ₂ O ₃	2.33
CaO	61.65
MgO	2.58
Na ₂ O	0.29
K ₂ O	0.87
Mn ₂ O ₃	0.06
SrO	0.24
SO ₃	4.05
LOI	2.89
Na ₂ O éq	0.86

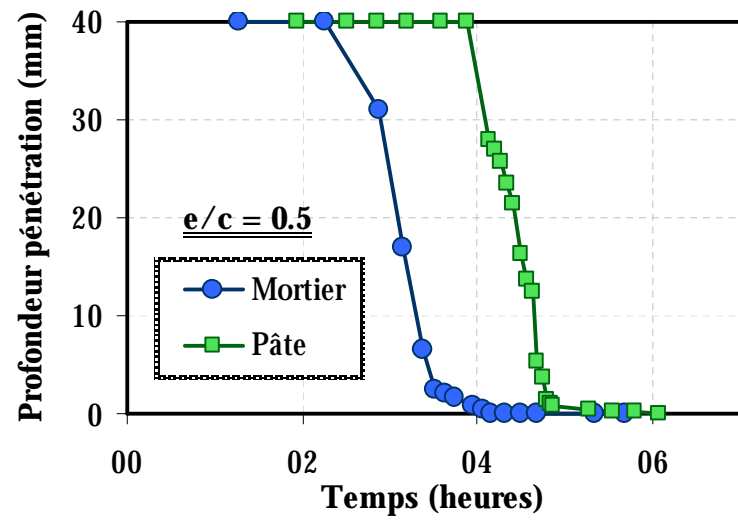
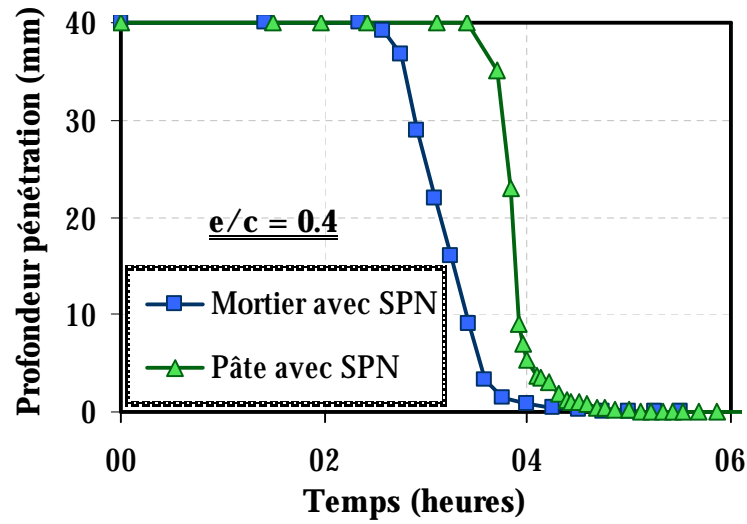
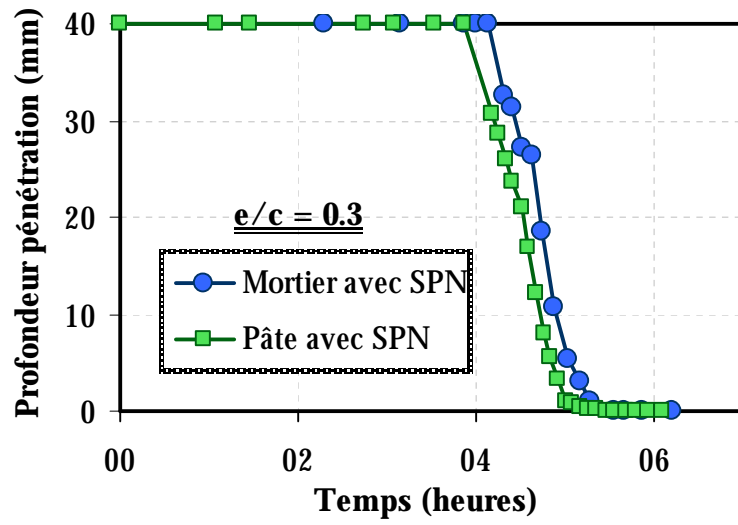
Analyse minéralogique	
Phases	%
C ₃ S	57
C ₂ S	12
C ₃ A	9
C ₄ AF	7

Surface spécifique : 393 [m²/kg]

Annexe B. Masse des échantillons utilisés pour l'essais de calorimétrie semi adiabatique

e/c	Échantillon	Masse de mortier (g)
0.5	#1	703
	#2	703
	#3	349
	#4	986
0.4	#5	349
	#6	986
	#7	349
	#8	986
0.4SPL	#9	349
	#10	986
	#11	349
	#12	986
0.3SPL	#13	349
	#14	986
	#15	349
	#16	986

Annexe C. Comparaison entre la prise Vicat des pâtes de ciment et des mortiers



Annexe D. Mode opératoire de l'essai de retrait chimique

Préparation de l'essai (1 jour avant la fabrication du mélange)

- Régler la température du bain thermostaté à 23°C.
- Placer dans le bain thermostaté, dans des récipients hermétiques, de l'eau distillée.
- Préparer le matériel : identifier et peser les erlenmeyers, préparer les accroches pour le système de suspension.

Fabrication du mélange – A : mélange sans mise sous vide

Placer l'eau dans le bol du malaxeur (capacité de 2 litres).

	t -10s	Démarrer le malaxeur à vitesse 1.
t = 0		Introduire le ciment (et le sable dans le cas des mortiers) dans le bol du malaxage (en 10 secondes)
10s < t < 1min		S'assurer qu'aucune trace de ciment anhydre ne reste sur la pôle du malaxeur ou sur les bords du bol.
t = 1 min		Accélérer la vitesse du malaxeur à 2.
t = 4 min 30		Arrêter le malaxage. Enlever la pôle et homogénéiser le mélange à la main ; s'assurer qu'il ne reste pas du ciment anhydre au fond du bol.
t = 6 min 30		Redémarrer le malaxeur.
t = 9 min		Arrêter le malaxeur

Fabrication du mélange – B : malaxage sous vide

Placer l'eau dans le bol du malaxeur (capacité de 2 litres).

	t -10s	Démarrer le malaxeur à vitesse 1.
t = 0		Introduire le ciment (et le sable dans le cas des mortiers) dans le bol du malaxage (en 10 secondes)
10s < t < 1min		S'assurer qu'aucune trace de ciment anhydre ne reste sur la pôle du malaxeur ou sur les bords du bol.
t = 1 min		Accélérer la vitesse du malaxeur à 2.
t = 4 min 30		Arrêter le malaxage. Enlever la pôle et homogénéiser le mélange à la main ; s'assurer qu'il ne reste pas du ciment anhydre au fond du bol. Placer le malaxeur sous la cloche à vide.
t = 6 min 30		Démarrer le malaxeur et la pompe à vide.
t = 9 min		Arrêter le malaxeur. Arrêter la pompe à vide

Fabrication du mélange – C : malaxage sous vide et 2 minutes de repos sous vide

Placer l'eau dans le bol du malaxeur (capacité de 2 litres).

	t -10s	Démarrer le malaxeur à vitesse 1.
t = 0		Introduire le ciment (et le sable dans le cas des mortiers) dans le bol du malaxeur (en 10 secondes)
10s < t < 1min		S'assurer qu'aucune trace de ciment anhydre ne reste sur la pôle du malaxeur ou sur les bords du bol.
t = 1 min		Accélérer la vitesse du malaxeur à 2.

t = 4 min 30	Arrêter le malaxage. Enlever la pâle et homogénéiser le mélange à la main ; s'assurer qu'il ne reste pas de ciment anhydre au fond du bol. Placer le malaxeur sous la cloche à vide.
t = 6 min 30	Démarrer le malaxeur et la pompe à vide.
t = 9 min	Arrêter le malaxeur
t = 11 min	Arrêter la pompe à vide

Mise en œuvre

Le mélange est placé, à l'aide d'un entonnoir, dans les erlenmeyers posés sur la table vibrante. L'ensemble erlenmeyer et pâte est pesé, et la quantité nécessaire d'eau pour assurer l'hydratation est introduite avec une seringue. Les échantillons sont ensuite immergés dans le récipient contenant de l'huile de paraffine, récipient contrôlé en température par le bain thermostaté. Le système est fixé avec les accroches sous la balance et l'acquisition des données peut commencer.

Annexe E. Description de l'essai de retrait endogène linéique ASTM C490-07

L'essai est décrit dans la norme ASTM ([ASTMC490]). Les moules utilisées sont des moules prismatiques en acier, qui permettent de noyer, dans le matériau frais une vis à chaque extrémité (Figure D-1). L'insert métallique, centré lors de coulage, servira, une fois le matériau durci, à installer les éprouvettes dans l'appareil de mesure. L'essai consiste à mesurer la déformation des prismes de mortier ayant les dimensions de 25 × 25 × 285 mm. Le démoulage ne peut pas être fait avant 24 sans risquer d'abîmer les échantillons.

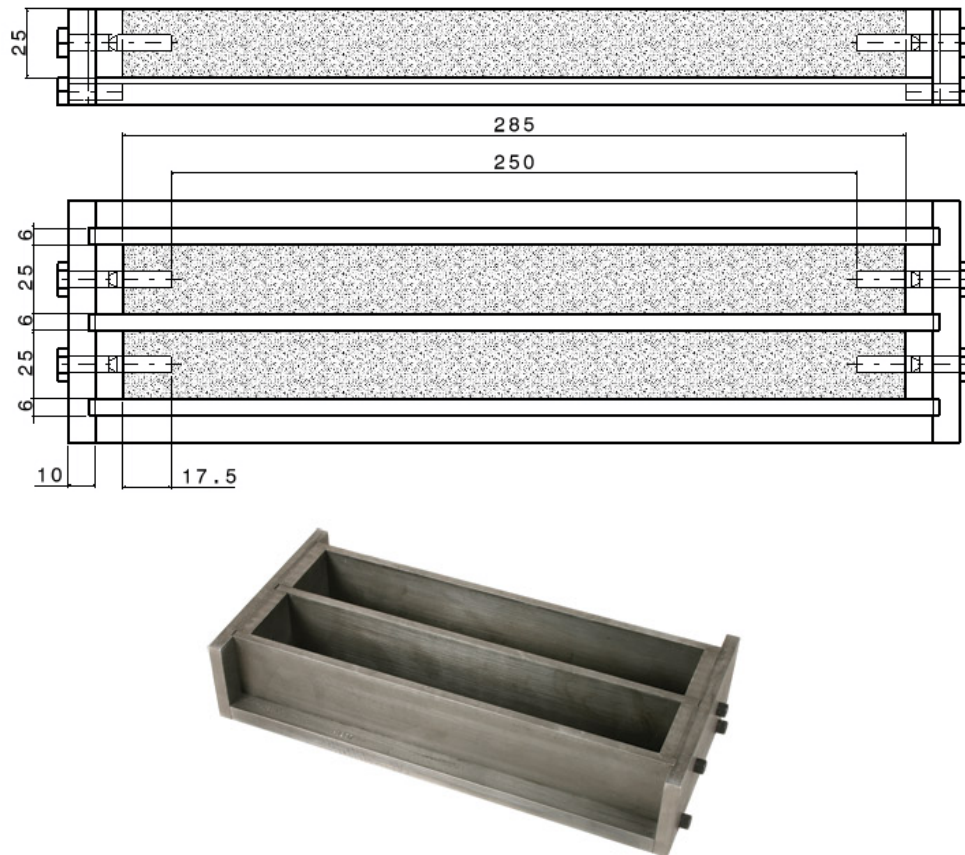


Figure D-1 : Moules des échantillons de retrait linéaire ASTM

Le mortier est fabriqué en suivant le même mode opératoire décrit à l'Annexe D (fabrication du mélange). Le mélange est coulé horizontalement dans le moule, sur une table vibrante, et couvert aussitôt, pour empêcher tout échange hydrique avec le milieu environnant. Les échantillons sont démoulés à 24h, et enrobés dans du papier aluminium adhésif. L'appareil de mesure, tel qu'illustré dans la Figure D-2, consiste en un cadre métallique sur lequel un extensomètre est fixé (précision de ± 0.002 mm). Les mesures sont prises verticalement, chaque jour, avec comme point de départ 24 heures à partir du moment de contact eau – ciment, la première mesure indiquant la longueur initiale. Les mesures suivantes de la longueur des prismes de mortier nous permettent de calculer les déformations endogènes subies par le matériau.



Figure D-2 : Appareil de mesure linéique ASTM C 490 – 07

Annexe F. Méthodologie de l'essai de retrait endogène linéique horizontal

Pour mesurer les déformations endogènes, deux fourchettes métalliques sont noyées dans le mortier à une distance d'environ 725mm. Une fois le moment de la prise atteint, le matériau entraîne les fourchettes. Le déplacement des fourchettes est suivi en utilisant des capteurs de déplacement (LVDT's), qui sont installés sur une platine usinée en Invar, alliage choisi pour sa dureté et son faible coefficient de dilatation thermique. Ceci est nécessaire, car il faut éviter les variations dimensionnelles de la platine, qui risquent de fausser la mesure.

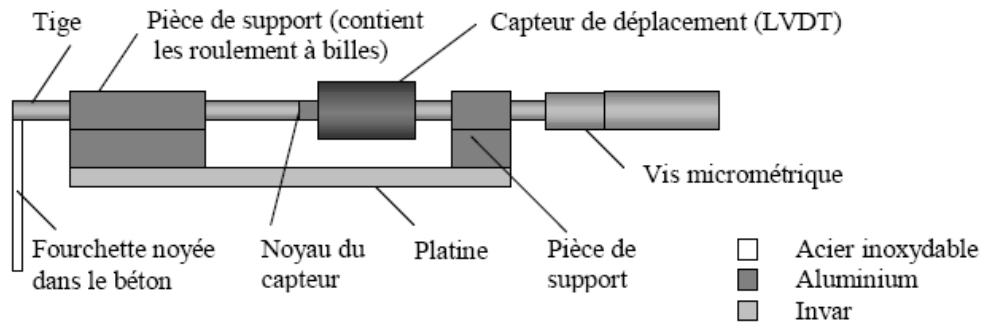


Figure E-1 : Détail montage mesure [CHA03]

Avant le début de l'essai, du talc est poudré tout au long du moule et un film de Téflon est placé au fond et sur les parois du moule, pour limiter les frottements et pour faciliter le démoulage une fois que l'essai est fini. Les deux fourchettes métalliques, qui représentent l'interface entre le mortier et les capteurs, sont centrées et fixées.

Une fois le mélange prêt, il est mis en place à l'intérieur du moule en deux couches, en veillant à une bonne compaction. Une attention particulière est prêtée à la mise en place du mortier autour des fourchettes. Le système est isolé des transferts avec le milieu environnant avec du film de Téflon, et le moule est fermé à l'aide d'un couvercle. La platine supportant les capteurs de déplacement est soigneusement installée, les capteurs sont mis en contact avec les fourchettes, et étalonnés. Le logiciel de mesure est mis en marche, pour assurer un suivi automatique de l'essai.

Préparation de l'essai

A) 1 jour avant la fabrication du mélange

- Fabrication des languettes en bois pour l'essai de fendage.
- Pesage des matériaux.
- Mettre les matériaux dans les salles climatisées à 23°C et 38°C.
- Huiler les moules.

Total échantillons à fabriquer:

- Cylindres 50 × 100 : 172 (essais de compression et fendage)
- Cylindres 100 × 200 : 60 (essais module de Young)

B) 2 heures avant la fabrication du mélange

- Démarrer la fondeuse à soufre.
- Peser l'eau de gâchage.
- Mettre l'eau dans les salles climatisées à 23°C et 38°C.
- Peser le superplastifiant.

C) Fabrication du mélange – séquences de malaxage

Mortier sans superplastifiant

t=0	Mettre le ciment puis le sable dans le bol du malaxeur. Les malaxer pendant 1 minute.
t=1 min	Ajouter l'eau de gâchage. Malaxer pendant 3 minutes.
t=4 min	Laisser reposer 3 minutes en recouvrant le bol d'une toile de polythène
t=7 min	Malaxer pendant 2 minutes
t=9 min	Arrêt du malaxage.

Mortier avec superplastifiant

t=0	Mettre le ciment puis le sable dans le bol du malaxeur. Les malaxer pendant 1 minute.
t=1 min	Ajouter $\frac{2}{3}$ de l'eau et $\frac{1}{3}$ du superplastifiant préalablement mélangés. Malaxer pendant 3 minutes.
t=4 min	Laisser reposer 3 minutes en recouvrant le bol d'une toile de polythène
t=7 min	Ajouter $\frac{1}{3}$ de l'eau et $\frac{2}{3}$ du superplastifiant préalablement mélangés. Malaxer pendant 2 minutes
t=9 min	Arrêt du malaxage.

D) Mode opératoire et échéances

Jour de malaxage

7h00	Mélange #1 à 23°C, 85 litres. <ul style="list-style-type: none">• Test d'affaissement et teneur en air.• Remplissage des moules sous vibrations.
7h15	<ul style="list-style-type: none">• Installation des échantillons dans la chambre climatisée à 23°C.• Isolation des échantillons pour empêcher l'évaporation de l'eau.<ul style="list-style-type: none">• Démarrage de la prise Vicat
7h30	Mélange #1 à 23°C, 85 litres. <ul style="list-style-type: none">• Test d'affaissement et teneur en air.• Remplissage des moules sous vibrations.
7h45	<ul style="list-style-type: none">• Installation des échantillons dans la chambre climatisée à 23°C.• Isolation des échantillons pour empêcher l'évaporation de l'eau.
8h15	Installation du malaxeur et de la table vibrante dans la chambre climatisée à 38°C.
9h00	Mélange #3 à 38°C, 40 litres. <ul style="list-style-type: none">• Test d'affaissement et teneur en air.• Remplissage des moules sous vibrations.• Installation des échantillons dans la chambre climatisée à 38°C.• Isolation des échantillons pour empêcher l'évaporation de l'eau. Suivi en temps réel de la prise Vicat.
Moment de prise Vicat	Echéances d'essai cf. Tableau 2-11.