



**HAL**  
open science

# Caractérisation du transport diffusif dans les matériaux cimentaires : influence de la microstructure dans les mortiers

Bouthaina Larbi

► **To cite this version:**

Bouthaina Larbi. Caractérisation du transport diffusif dans les matériaux cimentaires : influence de la microstructure dans les mortiers. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1119 . tel-00966392

**HAL Id: tel-00966392**

**<https://theses.hal.science/tel-00966392>**

Submitted on 26 Mar 2014

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

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



Thèse présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

Ecole Doctorale : « SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT »

Spécialité : GENIE CIVIL

Présentée par

**Madame Bouthaina LARBI**

**CARACTERISATION DU TRANSPORT DIFFUSIF DANS  
LES MATERIAUX CIMENTAIRES : INFLUENCE DE LA  
MICROSTRUCTURE DES MORTIERS**

Thèse soutenue le 30 Octobre 2013 devant le jury composé de :

Karim AÏT-MOKHTAR	(Université de La Rochelle)	Président
Sylvie LORENTE	(INSA Toulouse)	Rapporteur
Abdelhafid KHELIDJ	(Université de Nantes)	Rapporteur
Laurent PETIT	(EDF - R&D)	Examineur
Wissem DRIDI	(CEA – Saclay)	Examineur
Patrick DANGLA	(Université Paris-Est)	Directeur de thèse

Laboratoire d'Etudes du Comportement des Bétons et des Argiles, Commissariat à l'Energie Atomique Saclay  
91191 GIF SUR YVETTE

Laboratoire NAVIER Ecole des Ponts Paris Tech 6 / 8 avenue Blaise Pascal 77455 CHAMPS SUR MARNE



# Résumé

La diffusion des ions et des radionucléides au sein des matériaux cimentaires est l'un des facteurs les plus importants qui déterminent la durabilité et les propriétés de confinement de ces matériaux. Cette étude s'inscrit, en particulier, dans le domaine de confinement des déchets radioactifs de faible et moyenne activité. Elle consiste à mettre en évidence l'influence de la microstructure des mortiers, notamment la présence des granulats, sur la diffusion de l'eau tritiée au sein de ces matériaux.

La démarche consiste, dans un premier temps, à sélectionner des formulations de mortiers à base de CEM I afin d'étudier l'influence de la teneur en granulats, de la granulométrie et du rapport eau/ciment sur les paramètres de diffusion. Des différentes techniques expérimentales complémentaires ont été utilisées afin de caractériser la structure poreuse : porosimétrie à l'eau, porosimétrie mercure, perte au feu et imagerie MEB associée à l'analyse d'image. Dans ce contexte, un protocole d'analyse d'images a été mis en place afin de quantifier la porosité à l'interface granulat/pâte.

Le lien entre les propriétés de la microstructure et les paramètres de transport a été ensuite examiné. Pour cela, des essais de diffusion à l'eau tritiée (HTO) ont été conduits et des corrélations entre les paramètres de la microstructure et le transport ont été réalisées.

Enfin, afin de mettre en avant le rôle des phases mésoscopiques (Matrice/granulats/ITZ) dans le mécanisme de diffusion un modèle 3D a été développé et des calculs de diffusivités équivalentes ont été effectués.

La présente étude confirme la présence d'une interface granulat/pâte au voisinage des grains de sable siliceux. Cette auréole de transition (ITZ) se caractérise par une épaisseur qui varie entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  et une porosité environ trois fois plus grande que celle de la matrice cimentaire. En dessous de 55% de sable normalisé, l'effet de cette interface sur les propriétés macroscopiques de transport est faible. En effet, l'effet de dilution et de tortuosité liés aux granulats reste dominant. Par conséquent, les données acquises à l'échelle de pâte de ciment restent valables et sont extrapolable à l'échelle des mortiers. Ces résultats ont été confirmés par les calculs analytiques et numériques de la diffusivité homogénéisée.

Au-delà de 55% de sable normalisé, d'autres effets liés au grand nombre de grains de sable rentrent en jeu comme les bulles d'air et les taches poreuses dus principalement à la difficulté d'obtenir des matériaux bien compactés. Ceci rend ces formulations extrêmes et ne permettent pas d'approfondir notre compréhension du lien entre la microstructure et les propriétés de transport au-delà de cette teneur en sable.

**Mots-clés :** Diffusion de l'eau tritiée, mortier, microstructure, ITZ, percolation



# Abstract

Concrete durability is a subject of considerable interest, especially with the use of cement based materials on structures increasingly demanding on term of sustainability and resistance to aggressive ions penetration or radionuclide release. Diffusion is considered as one of the main transport phenomena that cause migration of aggressive solutes and radionuclide in a porous media according to most studies. In order to enable more effective prediction of structures service life, the understanding of the link between cement based materials microstructure and transport macro properties needed to be enhanced. In this context, the present study is undertaken to enhance our understanding of the links between microstructure and tritiated water diffusivity in saturated mortars. The effect of aggregates via the ITZ (Interfacial Transition Zone) on transport properties and materials durability is studied.

To this end, several series of tritiated water diffusion tests were conducted on mortars with various water-to-cement ratio, sand volume fractions and particle size. Materials microstructure was also characterized by water porosimetry, mercury porosimetry and by backscattered electron microscopy associated to images analysis. In particular, an image analysis protocol was developed to quantify the porosity in the vicinity of aggregates. The relationship between microstructure and transport properties was then examined. For this, tritiated water (HTO) diffusion tests were conducted and correlations between microstructure parameters and transport properties were made. Finally, in order to identify the role of mesoscopic phases (matrix / aggregate / ITZ) in diffusion mechanism, a 3D model was developed and calculations of equivalent diffusivities were made.

The study showed that a porous interface exists in the vicinity of grains of silica sand. It has a thickness ranging from 10 to 20  $\mu\text{m}$  and its porosity is approximately three times higher than the cement matrix one. Below 55% of standard sand, the effect of this interface on macroscopic transport properties is weak. In fact, the effect of dilution and tortuosity remains dominant. Therefore, data acquired across cement paste remain valid and are extrapolated across mortars. These results were confirmed also by analytical and numerical calculations of the diffusivity. Beyond 55% of standard sand, other effects related to the large number of sand grains appear such as air voids and porous patches mainly due to the difficulty of obtaining well-compacted materials. This makes these formulations extreme ones and not allows us to consider them to improve our understanding of the relationship between microstructure and transport properties.

**Key Words:** Tritiated water diffusivity, mortar, microstructure, ITZ, percolation

# Avant-propos

Je souhaite tout d'abord présenter mes remerciements respectueux à Monsieur Karim AÏT-MOKHTAR (Université de La Rochelle) pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à madame Sylvie LORENTE (INSA Toulouse) et monsieur Abdelhafid KHELIDJ (Université de Nantes) pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Patrick DANGLA (Université Paris - Est) qui a dirigé mes recherches. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance et pour ses encouragements constants.

Ce travail n'en serait rien sans le soutien de mon conseiller d'étude Wissem DRIDI (CEA Saclay). Il est à l'initiative de ce projet et de son suivi au quotidien. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir fait bénéficier de sa créativité et de ses précieux conseils. Je le remercie également pour sa pédagogie et son dévouement, tant pour le démarrage que pour l'aboutissement. Je lui suis énormément reconnaissante pour sa disponibilité, sa confiance et son enthousiasme qui ont sans cesse renouvelé mon ardeur au travail et qui aussi, m'ont offert un très appréciable cadre de travail. Je t'en serai toujours reconnaissante.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes de Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA) au CEA/Saclay. Il n'aurait pas pu être mené à bien sans l'aide d'innombrables personnes à qui je souhaite exprimer ma reconnaissance.

Je remercie Valérie L'HOSTIS (CEA/ Saclay), chef du laboratoire LECBA qui m'a accueilli dans son installation pour trois ans. Je la remercie très chaleureusement pour l'intérêt qu'elle a porté pour ce travail, pour son soutien constant, ses encouragements et sa participation à la réussite de ces travaux. Je la remercie infiniment pour son engagement à offrir un cadre de travail agréable et pour son exigence de qualité.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde reconnaissance envers Patrick Le BESCOP (CEA Saclay) pour son immense implication dans ma thèse. Je le remercie pour nos nombreuses discussions scientifiques, pour son aide précieuse, tant face aux aléas expérimentaux, qu'au choix d'orientation de mon travail.

Je tiens également à témoigner toute ma gratitude au personnel du LECBA. Je pense à Nadia, Corinne et Etienne toujours répondeu présents lorsque je les sollicitais pour remédier à des difficultés techniques. Merci également à Stéphane Poyet et Pascal Bouniol pour nos discussions autour de l'interface granulat/pâte, à Benoit Bary présent pour répondre à mes questions concernant la modélisation 3D sous Salome. Je remercie Benoist Muzeau pour avoir tissé le lien avec l'institut BAM (Berlin) pour les caractérisations tomographiques, Laure Chomat pour la formation MEB- FEG. Je n'oublie pas le groupe « des argiles » : Claude, Christophe, William et Gaëtan pour leur soutien.

Mes trois années passées de thèse ont été sources d'enrichissantes collaborations. Mon travail de thèse financé par Edf m'a offert l'opportunité d'échanger scientifiquement avec Laurent PETIT (Edf). Je tiens à le remercier pour m'avoir fait part de son intérêt pour mon travail tout au long de la thèse, lors de nos régulières réunions d'avancement. Merci également pour avoir, dans cette continuité d'investissement, accepté d'intégrer le jury de ma soutenance. Je remercie Virginie BLIN (CEA/DPC/SECR/L3MR) pour avoir acceptée de m'accueillir au sein de son laboratoire pour réaliser les essais de diffusion de l'eau tritiée. Un grand merci à Nathalie MACE (CEA/DEN/SECR/L3MR) qui m'a transféré ses connaissances et son savoir-faire expérimental en

matière de transport des radionucléides. Je la remercie pour sa présence et son aide. Je remercie également Jean RADWAN (CEA/DEN/SECR/L3MR) pour m'avoir formé à l'outil d'interprétation d'essais de diffusion MIED qu'il a développé lui-même. Je remercie aussi Christophe BOURCIER (CEA/DM2S/STMF/LGLS) pour nos échanges autour du Salome et sa contribution importante au développement du module COMBS indispensable pour la construction du modèle numérique 3D.

Je ne saurais tourner cette page sans adresser mes affectueux remerciements à Zineb, qui dans le cadre de son stage de fin d'étude a activement contribué à ce travail ; aux voisins de l'étage Martin et Mejdi avec qui j'ai partagé tant d'évènements scientifiques (Nucperf, journées DEN et DPC, Consec13) et échangé autour de nos thèses respectifs. Je remercie Huyen avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pour ses conseils et son support aux phases finales de ce projet.

Je terminerai en remerciant mes proches et en leur dédiant ce travail : à mes parents qui m'ont encouragée et tant donné, je les remercie pour leur confiance et leur amour inconditionnel, à mon mari qui m'a soutenu jusqu'au bout, je le remercie pour son amour et sa compréhension, à mes deux frères et ma petite sœur source de mon bonheur. Quels qu'ils soient, mes mots seront trop pauvres. Que ce travail soit pour vous l'expression de ma profonde reconnaissance.

# Notations & Abréviations

$e/c$	Rapport eau sur ciment initial $e_{\text{init}}/c$
$e_{\text{eff}}/c$	Rapport eau sur ciment efficace
$\theta$	Porosité accessible à l'eau
$\theta_{\text{pcd}}$	Porosité de la matrice cimentaire
$\rho$	Masse volumique apparente
$\rho_s$	Masse volumique sèche
$\gamma$	Degré d'hydratation
$d_p$	Diamètre d'accès des pores
$V_{\text{agg}}$	Fraction volumique des granulats
$V_{\text{ITZ}}$	Fraction volumique d'ITZ
$e_v$	Fraction volumique du bulk
$t_{\text{ITZ}}$	Épaisseur de l'ITZ
$T$	Tortuosité
$\delta$	Constrictivité
$F$	Facteur de forme
$C_0$	Concentration du traceur en amont
$C_1$	Concentration du traceur en aval
$D_e$	Coefficient de diffusion effectif d'une espèce donnée dans un milieu poreux
$D_0$	Coefficient de diffusion d'une espèce donnée dans une solution infinie
$J_i(t)$	Flux de l'espèce $i$
$Q_i(t)$	Quantité cumulée d'espèces diffusées
$T_i$	Time-lag
$L$	Épaisseur de la lame mince
$R$	Facteur de retard
$K_d$	Caractéristique d'interaction de l'espèce diffusante avec le milieu poreux
$C$	CaO
$S$	SiO <sub>2</sub>
$A$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$H$	H <sub>2</sub> O
$M$	MgO
C-S-H	Silicate de Calcium Hydraté
EDM	Euclidien Distance Map, transformée de la distance euclidienne
MEB	Microscope Electronique à Balayage
BSE	Détection en mode électrons rétrodiffusés (backscattered electrons)



# Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	15
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>19</b>
<b>1- RAPPELS SUR LA MICROSTRUCTURE D'UNE PATE DE CIMENT DURCIE .....</b>	<b>23</b>
1.1. DESCRIPTION DU CIMENT PORTLAND .....	23
1.2. PARAMETRES INFLUENTS SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA MICROSTRUCTURE.....	24
1.3. MICROSTRUCTURE D'UNE PATE DE CIMENT DURCIE.....	26
<b>2- IMPACT DES GRANULATS SUR LA MICROSTRUCTURE DU BETON DURCI.....</b>	<b>33</b>
2.1. LES GRANULATS ET IMPORTANCE DU SQUELETTE GRANULAIRE.....	33
2.2. L'INTERFACE GRANULAT/PATE OU 'TZ' .....	36
<b>3- ETAT DE L'ART SUR LA DIFFUSION AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTAIRES .....</b>	<b>43</b>
3.1. RAPPELS SUR LA DIFFUSION - GENERALITES .....	44
3.2. PARAMETRES INFLUENTS LE TRANSPORT DIFFUSIF DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES .....	48
3.3. SYNTHESE DES DONNEES EXISTANTES SUR LA DIFFUSION DE L'EAU TRITIEE (HTO) DANS DES MATERIAUX A BASE DE CEM I.....	57
<b>4- CONCLUSION I.....</b>	<b>60</b>
<b>CHAPITRE II : CHOIX DES MATERIAUX &amp; METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>63</b>
<b>1- CHOIX DES MATERIAUX.....</b>	<b>67</b>
1.1. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EVOLUTION DE LA POROSITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION INITIALE.....	67
1.2. PRESENTATION DES MATERIAUX, FORMULATIONS & DESIGNATION.....	74
1.3. CONFECTION & CONSERVATION DES MORTIERS CEM I.....	77
<b>2- LES METHODES UTILISEES POUR L'INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE POREUSE</b>	<b>77</b>
2.1. METHODE DE DETERMINATION DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU .....	77
2.2. METHODE DE DESCRIPTION DE LA DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES .....	78
<b>3- MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE POUR LA CARACTERISATION DE L'INTERFACE GRANULAT/PATE.....</b>	<b>80</b>
3.1. PROTOCOLE D'ACQUISITION D'IMAGES MEB .....	80
3.2. PROTOCOLE D'ANALYSE D'IMAGES MEB.....	83

<b>4- DIMENSIONNEMENT DES ESSAIS DE DIFFUSION A L'EAU TRITIEE .....</b>	<b>89</b>
4.1. METHODE DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION .....	89
4.2. DIMENSIONNEMENT DES ECHANTILLONS.....	91
4.3. PROCEDURE ET CONDITIONS D'ESSAI.....	91
4.4. EXPLOITATION DES RESULTATS.....	94
<b>5- CONCLUSION II .....</b>	<b>97</b>
<hr/>	
<b><u>CHAPITRE III : ANALYSE DE LA STRUCTURE POREUSE : INFLUENCE DE LA COMPOSITION INITIALE.....</u></b>	<b><u>99</u></b>
<b>1- PROPRIETES PHYSIQUES INITIALES.....</b>	<b>101</b>
1.1. POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU & MASSE VOLUMIQUE APPARENTE .....	101
1.2. POROSITE VOLUMIQUE AU MERCURE.....	104
1.3. DEGRE D'HYDRATATION .....	107
<b>2- DISTRIBUTIONS POREUSE &amp; PERCOLATION DU RESEAU POREUX .....</b>	<b>109</b>
2.1. IDENTIFICATION DES MODES POREUX .....	114
2.2. DIAMETRES SEUIL DE PERCOLATION .....	114
2.3. IMPACT DU RAPPORT EAU/CIMENT .....	115
2.4. IMPACT DE LA TENEUR EN SABLE ET DE LA GRANULOMETRIE .....	116
<b>3- ANALYSE DE LA MICROPOROSITE A L'ITZ.....</b>	<b>118</b>
3.1. DETERMINATION DU PROFIL DE POROSITE PAR TRAITEMENT D'IMAGES MEB .....	118
3.2. VERIFICATION PAR TOMOGRAPHIE X.....	120
3.3. EFFET DE LA TENEUR EN GRAINS DE SABLE : CAS DU S2_60% & S3_SF .....	121
<b>4- QUANTIFICATION DE L'AIR OCCLUS.....</b>	<b>124</b>
4.1. QUANTIFICATION PAR ANALYSE D'IMAGES MEB .....	124
4.2. POROSIMETRIE A L'EAU AVEC SATURATION SOUS VIDE.....	125
<b>5- CONCLUSION III.....</b>	<b>127</b>
<hr/>	
<b><u>CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION .....</u></b>	<b><u>129</u></b>
<b>1- RESULTATS DES ESSAIS DE DIFFUSION HTO .....</b>	<b>131</b>
<b>2- IMPACT DE LA COMPOSITION INITIALE SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION .....</b>	<b>132</b>
2.1. IMPACT DU RAPPORT EAU / CIMENT .....	132

2.2. IMPACT DE LA TENEUR EN SABLE .....	137
2.3. IMPACT DE LA GRANULOMETRIE .....	145
2.4. CONSTRUCTION DU MODELE EMPIRIQUE .....	146
<b>3- RELATION ENTRE LA DIFFUSION ET LA MICROSTRUCTURE POREUSE .....</b>	<b>149</b>
3.1. RELATION DIFFUSION _ POROSITE .....	149
3.2. RELATION ENTRE COEFFICIENT DE DIFFUSION ET DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES	151
3.3. QUESTIONNEMENT SUR LA NOTION DE POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU TRITIEE.....	154
<b>4- VALIDATION DU MODELE DE RETENTION DE L'EAU TRITIEE DANS LA MATRICE CIMENTAIRE .....</b>	<b>157</b>
<b>5- VALIDATION DE LA LOI ANALYTIQUE DU FACTEUR DE FORME .....</b>	<b>158</b>
<b>6- CONCLUSION IV .....</b>	<b>161</b>
<hr/>	
<b><u>CHAPITRE V : SIMULATION 3D DE L'EFFET DES ITZS SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION DES MORTIERS .....</u></b>	<b><u>163</u></b>
<b>1- DEVELOPPEMENT D'UNE CHAINE DE CALCUL SALOME-CAST3M .....</b>	<b>167</b>
1.1. PRINCIPE DE LA CHAINE DE CALCUL.....	167
1.2. PRESENTATION DES SUPPORTS UTILISES .....	167
1.3. LA CHAINE DE CALCUL SALOME 3D - CAST3M.....	168
<b>2- APPLICATION AU CAS DES MORTIERS .....</b>	<b>177</b>
<b>3- QUEL ROLE POUR L'ITZ DANS LE MECANISME DE DIFFUSION.....</b>	<b>181</b>
3.1. DETERMINATION DU RAPPORT $D_{e, ITZ} / D_{e, MATRICE}$ .....	181
3.2. DETERMINATION DE LA FRACTION CONNECTEE D'ITZS.....	184
3.3. ETUDE D'IMPACT DE LA GRANULOMETRIE SUR LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS .....	185
3.4. ETUDE D'IMPACT DE L'EPaisseur D'ITZ.....	187
<b>4- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS PREDICTIFS DU MODELE ANALYTIQUE DES SPHERES MULTICOUCHES.....</b>	<b>189</b>
4.1. PRESENTATION DU MODELE DES SPHERES MULTICOUCHES : PRINCIPE.....	189
4.2. APPLICATION AU CAS DES MORTIERS SERIE 2.....	192
<b>5- LIMITES DU MODELE NUMERIQUE 3D .....</b>	<b>193</b>
<b>6- CONCLUSION V.....</b>	<b>195</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>197</b>



PERSPECTIVES .....	201
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	203
ANNEXES .....	213





## INTRODUCTION GENERALE

La durabilité des matériaux cimentaires demeure un sujet qui suscite l'intérêt de nombreux scientifiques de nos jours. En effet, les matériaux cimentaires sont largement utilisés pour réaliser diverses infrastructures avec des exigences de plus en plus croissantes en matière de durabilité sur le long terme et de résistance à différentes sollicitations : thermique, hydrique, mécanique et chimique. En particulier, ces matériaux occupent une grande place dans l'industrie nucléaire pour la construction des centrales nucléaires et des infrastructures dédiées au stockage des déchets radioactifs ; des déchets qui proviennent essentiellement de l'exploitation, de maintenance et du démantèlement des centrales nucléaires.

En France, les déchets de faible et moyenne activités sont généralement conditionnés dans des caissons métalliques et/ou cimentés. Le choix des matériaux cimentaires, dans l'entreposage ou le stockage relève d'un compromis entre des considérations économiques, technologiques et scientifiques, en termes de pouvoir de rétention vis-à-vis des radionucléides à court et à long terme.

Ce présent travail conduit au CEA (au Laboratoire d'Etudes des Bétons et des Argiles(LECB)) s'inscrit dans le programme de recherche piloté par EDF. L'étude présentée se focalise sur l'étude de pouvoir de confinement des ouvrages à base de matériaux cimentaire dédiés au stockage des déchets radioactifs de faible et moyenne activité (Figure 1).



Figure 1 Colis pour des déchets de faible et moyenne activité.  
Coque en béton F44 : CEM I + fumée de silice (EDF)

La connaissance des processus de diffusion au sein des matériaux cimentaires ainsi que celle des interactions qui peuvent exister entre la matrice et les éléments diffusants, sont des éléments indispensables à l'étude de leurs durabilités pendant des longues périodes.

Dans un contexte plus général, la diffusivité est considérée comme un indicateur essentiel qui détermine la durée de vie des structures en béton armé. Ce paramètre est généralement

décrit par des relations empiriques porosité-diffusion (Tognazzi, 1998 ; Lovera et al., 2001) où le lien entre le transport et la microstructure n'est pas toujours clair.

En outre, l'étude des propriétés de diffusion des matériaux cimentaires (pâtes, mortiers et bétons) a été souvent basée sur les résultats de diffusion des chlorures (Luping, 1993 ; Baroghel-Bouny, 1994 ; Hornain et al., 1995 ; Asbridge et al., 2001 ; Lobet, 2003 ; ...). Le retard dû aux interactions de cet élément avec la matrice cimentaire ne permet pas de déterminer les propriétés effectives des matériaux. Dans le cadre des études de sûreté du stockage radioactif, les mécanismes d'interactions des éléments diffusants avec le matériau tendent alors à surestimer le pouvoir de confinement des colis cimentaires pouvant contenir des radionucléides neutres et beaucoup plus mobiles que les chlorures comme le tritium.

Les travaux publiés sur la diffusion de ces types de radionucléides dans les matériaux cimentaires sont rares. Par ailleurs, les résultats disponibles dans la littérature concernent dans la majorité des cas des pâtes pures de ciment. Cependant, les pâtes de ciment sont très peu utilisées en pratique et l'extrapolation vers les propriétés du mortier et du béton ne semble pas évidente (Dridi, 2013).

En effet, la présence des granulats dans les mortiers et les bétons peut modifier considérablement la microstructure du matériau et par la suite ses propriétés de transport. Une interface apparaît au voisinage des granulats (Farran, 1996), définie comme une zone d'épaisseur variable (environ 20  $\mu\text{m}$ ) avec une géométrie de l'espace poreux très complexe et une microstructure différente de celle de la matrice cimentaire (Scrivener, Crumbie et Laugesen, 2004). Elle est souvent dénommée ITZ « Interfacial Transition Zone » ou « auréole de transition » et caractérisée par une porosité plus élevée que celle de la matrice cœur. Par conséquent, il est souvent supposé qu'elle a un impact sur les propriétés de transport en facilitant la pénétration des ions agressifs dans le béton.

D'autre part, les granulats sont considérés comme des obstacles non diffusifs rallongeant le parcours moyen de diffusion et diminuant la fraction volumique de la pâte de ciment, ce qui permet au contraire de diminuer le pouvoir diffusif du matériau.

La concurrence entre ces deux effets n'a pas été suffisamment clarifiée afin de permettre une meilleure estimation de la diffusivité globale du béton.

Des études ont été réalisées sur la diffusion de l'eau tritiée (HTO) dans des pâtes pures de ciment (Richet, 1992 ; Richet et al., 1997). Ces travaux ont permis de définir une méthodologie expérimentale permettant la caractérisation du transfert par la détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée (HTO) et sa constante d'interaction  $K_d$ . Il s'est avéré que cette interaction est assez faible avec la matrice cimentaire ce qui a permis de considérer le transfert de l'eau tritiée dans le matériau comme « un transfert témoin ». Toutefois, l'étude a été réalisée en partie sur des pâtes pures ce qui rend nécessaire de mettre en place des études de transfert sur des mortiers et des bétons.

Des essais de diffusion de l'eau tritiée sur des mortiers ont été réalisés par (Delagrave et al., 1998). Dans le cadre de ces travaux, ils ont montré que la présence des granulats dans les mortiers modifie la microstructure, et tend à diminuer la diffusivité. Les essais ont été réalisés sur seulement deux fractions volumiques de sable (25% et 50%) pour un rapport

e/c donné, ce qui semble insuffisant pour conclure sur l'existence ou non d'une teneur en sable seuil pour la diffusion.

Avec le concept d'une auréole de transition poreuse entourant chaque granulat, il est souvent admis que la percolation serait liée à l'interconnexion de ces couches d'interfaces avec l'augmentation de la teneur en sable. Toutefois, les études expérimentales réalisées sur l'impact de la teneur en granulats sur les propriétés de transport ne convergent pas nécessairement vers cette hypothèse. Certaines études ont montré que les diffusivités diminuent avec l'augmentation de la teneur en sable suggérant un pouvoir de dilution et de tortuosité prépondérant vis-à-vis l'interconnexion des ITZs (Halamiczkova et al., 1995 ; Hornain et al., 1995 ; Delagrave et al., 1997 et 1998 ; Jensen et al., 1999 ; Shane et al., 2000 ; Yang & Su, 2002 ; Wong et al., 2009). D'un autre côté, d'autres études ont montré que les propriétés de transport de bétons et des mortiers augmentent avec l'ajout des granulats ou du moins qu'au-delà d'une certaine teneur en sable, allant de 35% à 60%, les ITZs deviennent interconnectés et créent ainsi des chemins préférentiels de diffusion (Houst et al., 1992 ; Bourdette et al., 1994 ; Asbridge et al., 2001 ; Princigallo et al., 2003).

Certains auteurs comme Diamond n'adhèrent même pas à l'idée de l'existence d'une telle interface au voisinage des granulats (Diamond, 2001 et 2004).

Un bilan des travaux scientifiques fait apparaître alors que l'eau tritiée est le traceur le mieux adapté pour déterminer les paramètres effectifs des matériaux cimentaires. De nombreux résultats expérimentaux ont été obtenus à l'échelle des pâtes pures de ciment. Ils ont permis de déterminer des relations entre les caractéristiques du transfert et les paramètres intrinsèque du matériau. Des corrélations avec des paramètres extrinsèques (température, degré de saturation en eau, etc.) ont été aussi établies. Toutefois, les études de diffusion HTO à l'échelle des mortiers et des bétons sont peu nombreuses. Les données disponibles ne permettent pas de valider les modèles de transport existants (Dridi, 2013). D'autres part, l'extrapolation des données acquises à l'échelle des pâtes vers les propriétés des mortiers / bétons ne semble pas évidente en raison des modifications microstructurales apportées par la présence des granulats. Plusieurs études sont encore nécessaires pour examiner la microstructure de l'interface granulat/pâte à l'échelle locale, ainsi que son impact sur les propriétés macroscopiques de transport.

Cette étude a été initiée afin d'essayer de répondre à ces besoins. Elle ambitionne de mettre en évidence l'influence de la microstructure des mortiers, notamment la présence des granulats, sur la diffusion de l'eau tritiée au sein de ces matériaux.

La démarche consiste, dans un premier temps, à sélectionner des formulations de mortiers à base de CEM I répondant à l'objectif de l'étude du lien de la microstructure avec les propriétés de transport. Pour cela, une étude expérimentale a été réalisée afin d'identifier les paramètres de la composition initiale influents sur la microstructure. La procédure de fabrication et de conservation des matériaux est détaillée au chapitre II. Sur la base de l'analyse bibliographique, des méthodes expérimentales de caractérisation de la microstructure ont été identifiées. En particulier, un protocole de caractérisation de la

porosité de l'ITZ a été mis en place. Les essais de diffusion HTO ont été par la suite dimensionnés dans le but de conserver une certaine représentativité du matériau.

Ensuite, le travail est focalisé sur la caractérisation de la porosité des mortiers, paramètre clé de transport. Pour cela, les techniques expérimentales identifiées auparavant ont été utilisées. Les résultats des différentes techniques ont été combinés pour établir une description multi-échelle du réseau poreux des mortiers (Chapitre III).

Dès lors que les propriétés microstructurales des matériaux sont déterminées, la relation entre ces propriétés et les paramètres caractéristiques de transfert, à savoir le coefficient de diffusion effectif et la constante d'interaction, a été étudiée. Pour cela, les essais de diffusion à l'eau tritiée ont été conduits. Les résultats obtenus ont permis d'établir une relation analytique qui lie le coefficient de diffusion effectif à la teneur en sable et la teneur en ITZs (Chapitre IV).

Enfin, les mortiers déjà utilisés dans les essais de diffusion ont été modélisés en 3D afin d'estimer leurs diffusivités équivalentes et mettre en évidence l'impact des couches d'ITZs sur les propriétés de transport de ces matériaux (Chapitre V). Pour cela, un modèle géométrique 3D a été mis en place. Il représente le matériau à l'échelle mésoscopique et suppose qu'il est constitué de trois phases (granulats/matrice/ITZ). Une chaîne de calcul a été alors développée en vue de construire les géométries, les mailler et calculer les diffusivités équivalentes homogénéisées. Les résultats obtenus sont comparés avec les données expérimentales de diffusion afin de statuer sur l'impact des ITZs sur les propriétés de transferts des mortiers. Un modèle analytique récent de sphères multicouches a été aussi appliqué aux cas de cette étude. L'objectif a été de valider le modèle et de statuer sur sa capacité à la prise en compte de la percolation des porosités notamment celle des ITZs.

---

# Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Ce chapitre propose un état de l'art sur la diffusion au sein des matériaux cimentaires et la relation entre les propriétés diffusives et microstructurales de ces matériaux.

Après un court rappel sur la chimie des ciments et les paramètres influant le développement de leur microstructure, ce chapitre présente d'abord l'état des connaissances sur la microstructure de la pâte de ciment durcie, tout en mettant l'accent sur les propriétés porales de ses différentes phases et leurs rôles dans le phénomène de transport.

Ensuite, une synthèse des études de l'impact des granulats sur la microstructure des mortiers et des bétons est présentée. Plus particulièrement, l'importance du squelette granulaire est souligné ainsi que les caractéristiques de l'interface granulat / pâte et son influence sur la distribution des pores dans le matériau.

Enfin, un état de l'art sur la diffusion au sein des matériaux cimentaires est proposé en rappelant la théorie de la diffusion en milieu poreux, les paramètres qui contrôlent ce phénomène de transport pour finir avec une synthèse de données existantes sur la diffusion au sein des matériaux à base de CEM I.

La bibliographie sur le sujet est très riche, et le but de ce chapitre est de mettre en avant, pour chaque thématique, les principaux acquis, les points à valider et les manques identifiés sur les quels ce travail doit être porté.



**CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....19**

<b>1- RAPPELS SUR LA MICROSTRUCTURE D'UNE PATE DE CIMENT DURCIE .....</b>	<b>23</b>
1.1. DESCRIPTION DU CIMENT PORTLAND .....	23
1.2. PARAMETRES INFLUENTS SUR LE DEVELOPPEMENT DE LA MICROSTRUCTURE .....	24
1.2.1. La composition initiale .....	24
1.2.2. La rhéologie.....	24
1.2.3. L'hydratation .....	24
1.3. MICROSTRUCTURE D'UNE PATE DE CIMENT DURCIE.....	26
1.3.1. Les Silicates de Calcium Hydratés C-S-H.....	26
1.3.1.1. Modèle de Powers & Brownyard, 1947.....	26
1.3.1.2. Modèle de Feldman et Sereda, 1968 .....	26
1.3.1.3. Modèle de Wittmann, 1976 (Modèle de Munich) .....	27
1.3.1.4. Modèle de Tennis et Jennings (2000).....	27
1.3.2. La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	29
1.3.3. Autres phases hydratés .....	30
1.3.4. Résidu du ciment anhydre.....	30
1.3.5. L'espace poral.....	30
1.3.5.1. Les pores capillaires .....	30
1.3.5.2. Les pores des hydrates .....	31
1.3.5.3. La porosité totale .....	31
1.3.5.4. La distribution des tailles de pores .....	32
1.3.6. La phase liquide interstitielle.....	33
<b>2- IMPACT DES GRANULATS SUR LA MICROSTRUCTURE DU BETON DURCI.....</b>	<b>33</b>
2.1. LES GRANULATS ET IMPORTANCE DU SQUELETTE GRANULAIRE.....	33
2.1.1. La compacité monodimensionnelle .....	34
2.1.2. La relation entre l'étendue granulaire et la porosité.....	35
2.2. L'INTERFACE GRANULAT/PATE OU 'ITZ' .....	36
2.2.1. Origine de l'interface granulat / pâte .....	36
2.2.2. La microstructure de l'ITZ .....	37
2.2.2.1. La structure porale de l'ITZ.....	37

2.2.2.2. Produits d'hydratations à l'interface granulat / pâte.....	42
2.2.2.3. Influence du type de granulat.....	42
<b>3- ETAT DE L'ART SUR LA DIFFUSION AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTAIRES .....</b>	<b>43</b>
3.1. RAPPELS SUR LA DIFFUSION - GENERALITES .....	44
3.1.1. Diffusion d'une espèce à travers un matériau poreux.....	45
3.1.1.1. Cas de diffusion sans interaction en milieux poreux .....	45
3.1.1.2. Cas de diffusion avec interaction en milieux poreux.....	46
3.1.1.3. Prise en compte des interactions et de la décroissance radioactive.....	47
3.1.2. Diffusion dans un volume infini d'eau.....	47
3.2. PARAMETRES INFLUENTS LE TRANSPORT DIFFUSIF DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES .....	48
3.2.1. Influence des paramètres intrinsèques au matériau cimentaire .....	48
3.2.1.1. Influence du rapport eau / ciment et de la nature de liant.....	48
3.2.1.2. Influence de la teneur en granulats sur la diffusivité .....	49
3.2.1.3. Influence de la distribution granulométrique.....	53
3.2.2. Influence des paramètres externes sur la diffusivité des matériaux cimentaires .....	54
3.2.2.1. Nature des éléments diffusants.....	54
3.2.2.2. Influence de la température.....	56
3.2.2.3. Influence de l'état de saturation sur la diffusion ionique .....	56
3.3. SYNTHESE DES DONNEES EXISTANTES SUR LA DIFFUSION DE L'EAU TRITIEE (HTO) DANS DES MATERIAUX A BASE DE CEM I.....	57
3.3.1. Diffusion HTO dans des pâtes CEM I.....	57
3.3.2. Diffusion HTO dans des mortiers et des bétons CEM I.....	58
<b>4- CONCLUSION I .....</b>	<b>60</b>
4.1.1. Principaux acquis.....	60
4.1.2. Points à valider et manques identifiés .....	60



# **1- RAPPELS SUR LA MICROSTRUCTURE D'UNE PATE DE CIMENT DURCIE**

## **1.1. Description du ciment portland**

Le ciment portland est un mélange de clinker, de gypse et des ajouts éventuels (fumée de silice, fillers, etc.), finement broyés. Il a été mis au point au XIXe siècle par VICAT en 1818 et ASPDIN qui l'a breveté et l'a appelé Ciment « Portland » parce que sa couleur ressemblait à celle de la pierre extraite des carrières de l'île de Portland au large de la côte britannique.

Le clinker, le composant principal du ciment Portland, est obtenu par cuisson à haute température (1450°C) d'un mélange de calcaire et d'argile suivie d'un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante. Il représente plus de 90% de la composition du ciment. L'analyse chimique d'un clinker de ciment portland révèle en moyennes les teneurs massiques suivantes :

Tableau I-1 Teneurs massiques limites des oxydes d'un clinker (Taylor, 1990)

<b>Oxydes</b>	<b>Teneurs limites (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	18 - 24%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4 - 8%
<b>CaO</b>	60 - 69%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1 - 8%
<b>MgO</b>	0 - 5%
<b>SO<sub>3</sub></b>	0 - 3%
<b>K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O</b>	0 - 2%

Les oxydes sus mentionnés, sont combinés pour former les quatre constituants principaux du clinker qui sont :

- L'alite ou C<sub>3</sub>S (3CaO, SiO<sub>2</sub>) : teneur massique moyenne entre 50 et 70%,
- La bélite ou C<sub>2</sub>S (2CaO, SiO<sub>2</sub>) : teneur massique moyenne entre 15 et 30%,
- La célite ou C<sub>3</sub>A (3CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : teneur massique moyenne entre 5 et 10%,
- L'alumino\_ferrite tétracalcique ou C<sub>4</sub>AF (4CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : teneur massique moyenne entre 5 et 15%.

Le gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) quant à lui représente au plus 5% de ciment Portland. Il est ajouté à la composition du ciment afin de réguler la prise. Etant donné que les grains de C<sub>3</sub>A sont beaucoup plus réactifs à l'eau que les silicates, l'addition du gypse mène alors à la formation

temporaire d'ettringite ( $C_3A, 3 CaSO_4, 32 H_2O$ ) à la surface des grains de  $C_3A$  ce qui évite le phénomène de prise rapide du liant.

Les paramètres de fabrication du ciment portland influencent certainement les caractéristiques du produit fini. En effet la vitesse avec laquelle la résistance évolue dans le temps, le dégagement de la chaleur concomitant et la durabilité dépendent de la composition chimique, le traitement thermique et la finesse du broyage.

## 1.2. Paramètres influents sur le développement de la microstructure

La création de la microstructure est la résultante de plusieurs paramètres, qui peuvent être classés dans trois catégories : la composition initiale, la rhéologie et l'hydratation.

### 1.2.1. La composition initiale

La composition initiale représente les proportions des constituants utilisés pour fabriquer le matériau, essentiellement la quantité de ciment, d'eau, de granulats et la quantité d'éventuels adjuvants comme des plastifiants, super-plastifiants, hydrofuges, entraîneurs d'air, etc. La composition initiale englobe aussi les propriétés intrinsèques associées à ces constituants comme la composition chimique du ciment utilisé et la finesse de ses grains, propriétés chimiques et mécaniques des granulats utilisés, la compacité granulaire du mélange, etc.

### 1.2.2. La rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière. Son but est d'établir des relations entre les contraintes et les vitesses de déformation. Pour le béton frais, la connaissance du comportement rhéologique consiste à étudier sa maniabilité (ou son ouvrabilité). Les facteurs critiques qui influent sur la rhéologie dans un béton sont les variations dans la teneur en eau des granulats, dans leur granularité (plus particulièrement les teneurs en fines) et dans la demande en eau du ciment, notamment en présence de super-plastifiant. En pratique, il s'agit de mesurer dans les premières heures après malaxage des paramètres rhéologiques tel que la viscosité plastique, le seuil de cisaillement et l'affaissement (De Larrard, 1999). Cela permet de contrôler l'homogénéité du matériau frais et la dispersion des constituants et la compacité afin d'éviter les erreurs d'échantillonnage qui pourraient entacher les comparaisons de essais différés.

### 1.2.3. L'hydratation

« Hydratation » est le terme qui désigne de la manière la plus générale l'évolution chimique du mélange eau-ciment. Lorsque le ciment est mis en contact avec l'eau, le mécanisme d'hydratation commence selon une succession d'étapes connues et décrites par Le Chatelier en 1887. D'abord, les quatre constituants principaux du ciment Portland ( $C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF$ ), dits anhydres, se dissolvent. L'eau de gâchage s'enrichit en calcium, silicium, aluminium, alcalins, sulfates, ... La limite de sursaturation des phases hydratées est atteinte, il y a précipitation des hydrates. La précipitation de ces derniers fait diminuer la concentration des espèces en solution et permet par la suite un nouveau passage en solution des constituants anhydres. Et le phénomène se poursuit, jusqu'à l'hydratation

totale sous réserve d'eau suffisante pour satisfaire la réaction. L'avancement de la réaction d'hydratation est caractérisé par le degré d'hydratation égal au rapport entre le volume d'anhydre ayant réagi et le volume d'anhydre initial.

Les produits d'hydratation qu'on trouve dans la majorité des pâtes de ciment durci sont les Silicates de Calcium Hydratés C-S-H et la portlandite ou l'hydroxyde de calcium C-H accompagnés de petites quantités d'ettringite et du monosulfate.

Sur le plan physique, l'hydratation conduit à des variations dimensionnelles de la structure liées aux différents mécanismes à l'origine du retrait (Baroghel-Bouny, 1994). Parmi ces mécanismes, on s'intéresse principalement à la contraction Le Chatelier, le gonflement structurale de certains hydrates et l'auto-dessiccation qui participent pendant le jeune âge du matériau au développement de la structure poreuse.

- La contraction Le Chatelier : retrait d'origine chimique

Dans la réaction d'hydratation du ciment, le volume molaire des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes molaires de ciment anhydre et de l'eau consommée. Le Chatelier découvre ce phénomène de contraction de la matrice cimentaire et lui attribue son nom. Ce phénomène provoque une diminution de volume de l'ordre de 10% de la somme des volumes des constituants de ciment anhydre et d'eau. La contraction Le Chatelier n'est donc nullement liée au rapport eau / ciment ( $e/c$ ), à la quantité d'eau ou à la quantité de ciment introduit, elle dépend uniquement, et de façon proportionnelle, de la quantité d'hydrates formés.

- Le gonflement structural

La diminution totale du volume de la pâte de ciment, due à la contraction Le Chatelier, n'est toutefois pas représentative de la variation du volume externe apparent. En effet, la variation du volume externe apparent peut parfois donner un gonflement. Cette différence provient de la création des vides dans les pores capillaires initialement remplis d'eau.

La formation des vides qui pourrait être engendrée par la contraction Le Chatelier est empêchée par un apport constant d'eau de l'extérieur vers les pores capillaires, ce qui compense la diminution de volume due à l'hydratation, voire même, permet l'augmentation du volume de la pâte de ciment. Toutefois, ce mécanisme est limité dans le temps, car avec l'hydratation, la perméabilité de la pâte diminue et l'arrivée de l'eau de l'extérieur vers l'intérieur se fait plus difficilement.

- L'auto-dessiccation

Après la prise, le squelette formé par les hydrates du ciment s'oppose, par rigidité, à la contraction Le Chatelier. Il se forme ainsi progressivement des vides gazeux et des ménisques aux interfaces liquide/gaz. La phase gazeuse va occuper dans le matériau solidifié un espace dont le volume augmente à mesure que s'hydrate le ciment. On observe donc, sur une éprouvette de pâte de ciment, à partir d'un degré d'hydratation une dessiccation interne progressive, lorsque l'éprouvette n'est pas en contact avec une source d'eau extérieure. L'auto dessiccation de la pâte de ciment augmente lorsqu'on diminue le rapport eau/ciment ( $e/c$ ).

### 1.3. Microstructure d'une pâte de ciment durcie

La microstructure d'une pâte de ciment durcie varie considérablement avec les facteurs présentés ci-dessus à savoir la composition initiale, la rhéologie et l'hydratation. Cependant, la majorité des pâtes de ciment durcies (pcd) ont des caractéristiques communes. Elles peuvent être décrites comme un conglomérat constitué :

- de gel des Silicates de Calcium Hydratés C-S-H,
- de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
- de diverses autres phases hydratées de faibles quantités,
- des grains de ciment non hydratés résiduels, si l'hydratation n'est pas encore totale,
- d'un espace poral,
- d'une phase liquide interstitielle.

#### 1.3.1. Les Silicates de Calcium Hydratés C-S-H

Les C-S-H, connus sous le terme de 'gel de C-S-H' désignent un ensemble de particules quasi-amorphe contenant du calcium, du silicium et de l'eau qui sont produites suite à l'hydratation de  $\text{C}_3\text{S}$  et de  $\text{C}_2\text{S}$  du ciment (Diamond, 2004). Le terme gel indique le faible degré de cristallinité et le caractère gorgé d'eau de ces composés. Les silicates de calcium hydratés sont les principaux hydrates (en volume) formés dans le cas des ciments Portland, au moins 50% d'une pcd ordinaire.

Les méthodes usuelles d'analyses ne permettent pas de déterminer parfaitement la morphologie des C-S-H vu leur faible cristallinité et la multiplicité des morphologies internes apparentes. Pour cela de nombreux modèles décrivant la structure des C-S-H, basés sur des constatations expérimentales indirectes, ont été proposés. Les plus fréquemment utilisés sont :

- Modèle de Powers & Brownyard (1947),
- Modèle de Feldman & Sereda (1968) successivement modifié par Daimon et al. (1977) et Rahman (1984),
- Modèle de Wittmann (modèle de Munich, 1976),
- Modèle de Tennis et Jennings (2000).

##### 1.3.1.1. *Modèle de Powers & Brownyard, 1947*

Powers et Brownyard assimilent la structure de la pâte de ciment à un gel principalement constitué de particules colloïdales de C-S-H. Celles-ci sont modélisées sous forme de 2 à 3 feuillets élémentaires enroulés sur eux-mêmes, de haute surface spécifique (Figure I-1a). Les interactions physiques entre particules sont assurées par l'eau adsorbée et dans certains sites directement par des ponts ioniques.

##### 1.3.1.2. *Modèle de Feldman et Sereda, 1968*

Feldman et Sereda proposent un modèle en couches des C-S-H similaire à celui de Powers & Brunauer (1968) mais en considérant un arrangement irrégulier des feuillets simples mal cristallisés qui créent des espaces interfeuillets lors de leur rapprochement (Figure I-1b). Sur

la base des résultats d'isothermes de sorption de gaz, ils déduisent que la pénétration ou le départ d'eau des espaces interfeuillet est possible.

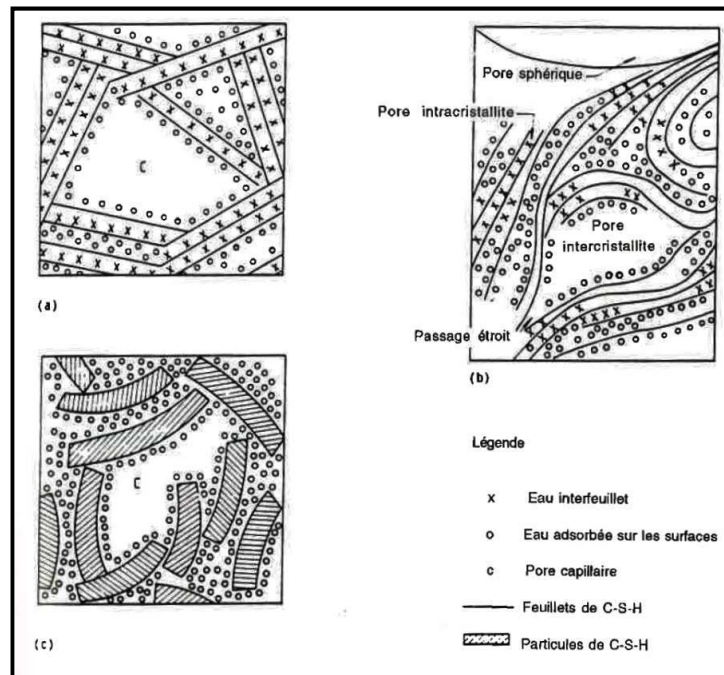


Figure I-1 Représentation schématique de trois modèles de C-S-H (Baroghel Bouny, 1994)

(a) modèle de Powers & Brunauer (1968)

(b) modèle de Feldmann & Sereda (1968)

(c) modèle de Wittmann (Modèle de Munich, 1976)

#### 1.3.1.3. Modèle de Wittmann, 1976 (Modèle de Munich)

Ce modèle conçoit la structure des C-S-H comme un réseau tridimensionnel de particules colloïdales formant un xerogel (Figure I-1c). Dans ce cas, les particules sont séparées par de minces films d'eau fortement adsorbée. La pression de disjonction qui en résulte peut en fonction de l'humidité relative, entraîner le gonflement ou le retrait du gel de C-S-H.

#### 1.3.1.4. Modèle de Tennis et Jennings (2000)

Tennis & Jennings développent un modèle simplifié de la microstructure de la pâte de ciment sur la base d'essais de sorption d'azote. Les auteurs suggèrent que les C-S-H constituent un gel colloïdal composé de globules d'environ 2 nm de rayon qui se regroupent en différents type d'amas pour former les C-S-H de faible (LD) et haute (HD) densité. La distinction du solide des hydrates en deux types de C-S-H ayant des densités différentes constitue l'élément clé et la différence majeure du modèle de Tennis et Jennings (2000) par rapport aux autres modèles présentés.



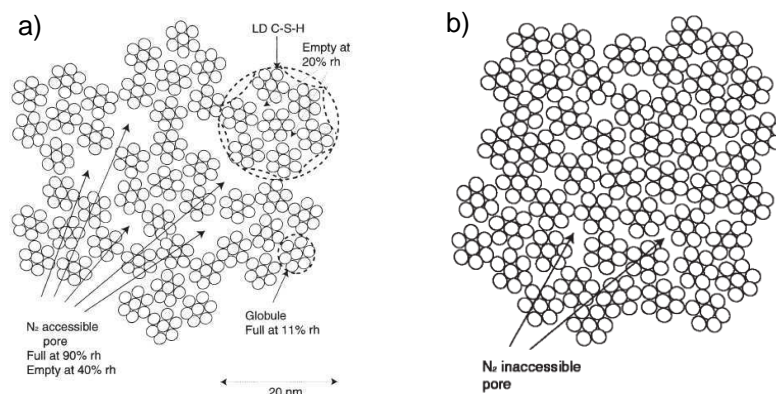


Figure I-2 Représentation schématique des LD C-S-H (a) et HD C-S-H (b) selon Tennis & Jennings (2000)

Selon Jennings, la porosité du gel est donc partagée entre les LD et les HD C-S-H selon :

- 31 % de porosité dans les LD C-S-H + 18 % de porosité interne aux globules,
- 20 % de porosité dans les HD C-S-H + 18 % de porosité interne aux globules.

Les observations au MEB dans de nombreuses études sur la pâte de ciment durci (Scrivener, 2004 ; Béjaoui et al, 2006) montrent des phases anhydres entourées par une couche de C-S-H appelé souvent « C-S-H interne » ayant une texture lisse et un niveau de gris généralement uniforme qui plonge dans une matrice à texture hétérogène (irrégulière) contenant des « C-S-H externe », de la portlandite, des aluminates, des pores individuels reconnaissables (centaines de nanomètres) et d'autres pores plus fins (Figure I- 3).

La nomenclature « C-S-H interne » et « C-S-H externe » a été proposée par Taylor (1990) pour décrire les deux variétés de C-S-H observés au MEB. Afin de décrire les structures du modèle proposé, Jennings (1999 et 2000) a employé les termes HD C-S-H et LD C-S-H et elles correspondent globalement au C-S-H interne et C-S-H externe observés par microscopie électronique.

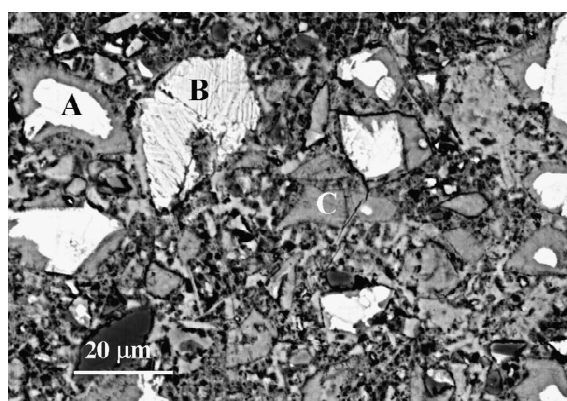


Figure I-3 Images MEB à électrons rétrodiffusés d'une pâte de ciment CEM I à  $e/c = 0,3$  ; âge = 100 jours. A : grain de ciment anhydre entouré par une couche de C-S-H interne, B :  $\beta$ -C<sub>2</sub>S partiellement hydraté, C : grain de ciment complètement hydraté (Diamond, 2004)

En cohérence avec le modèle de Tennis & Jennings, l'observation au MET (Microscopie Electronique en Transmission) montre deux types de C-S-H (Figure I-4). Le HD C-S-H a une morphologie régulière avec une structure solide plus compacte et une porosité plus fine (quelques nanomètres). Le LD C-S-H apparaît comme une phase irrégulière dont la taille des pores peut atteindre la dizaine de nanomètre.

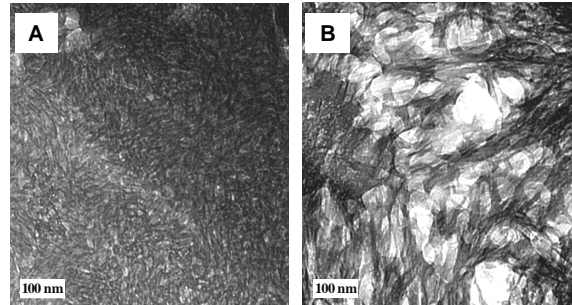


Figure I-4 Images MET d'une pâte de ciment CEM I à  $e/c = 0,5$  (Béjaoui et al, 2006)  
 A) zone de HD C-S-H,  
 B) zone de LD C-S-H.

### 1.3.2. La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde de calcium C-H =  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , connu sous le nom de portlandite, représente environ 25% d'une pcd ordinaire. Il est considéré comme la seule phase solide ayant une forme relativement pure dans la pcd (pâte de ciment durcie). C'est un minéral naturel qui cristallise sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins bien développés empilées entre les grains de ciment dans la pcd. Il peut aussi se retrouver à l'état amorphe quand il ne trouve pas assez d'espace pour cristalliser.

La portlandite contribue à la solidité et à l'étanchéité de la pcd du fait qu'elle réduit le volume total des pores en transformant une partie de l'eau liquide sous forme d'un solide peu perméable. Au même temps, elle est le produit d'hydratation le plus soluble à cause de ses forces inter-feuillets faibles (Taylor, 1990). Si la pâte est exposée à l'eau pure ou dé-ionisée, la portlandite a tendance à se dissoudre ce qui augmente la porosité du matériau et par la suite sa vulnérabilité à d'avantage de lixiviation et aux attaques chimiques. Elle est donc considérée comme le maillon faible dans la durabilité du matériau cimentaire.

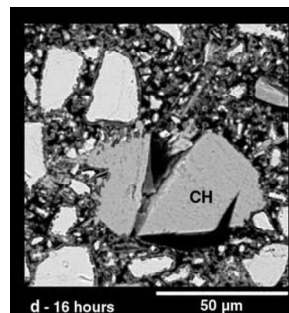


Figure I-5 Image MEB à électrons rétrodiffusés d'une pâte de ciment CEM I à jeune âge : 16h ( $e/c = 0.4$ ) montrant la morphologie et la structure hexagonale de la portlandite (Galluci & Scrivener, 2007)

### 1.3.3. Autres phases hydratés

Ce sont essentiellement les phases solides hydratés du système  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$  à savoir :

- Pétringite (ou trisulfo-aluminate de calcium hydraté),
- le monosulfo-aluminate de calcium hydraté.

Les deux phases se trouvent généralement en petites quantités dans la majorité des pâtes de ciment durcies. Elles cristallisent respectivement sous forme d'aiguilles à base hexagonale et plaquettes hexagonales. Elles se retrouvent souvent parsemées dans les C-S-H externe et les CH et elles sont difficilement reconnaissables au MEB (Diamond, 2004).

### 1.3.4. Résidu du ciment anhydre

Les particules non hydratées du ciment Portland sont présentes dans toutes ou presque toutes les pâtes de ciment durcies, et sont facilement identifiables par microscopie électronique. Du fait de leur coefficient de rétrodiffusion d'électrons élevé, les grains de ciment anhydres apparaissent dans les images MEB sous forme de zones 'très claires' entouré par, et en contact direct avec, les couches de C-S-H interne présentés auparavant (§ I.3.1).

### 1.3.5. L'espace poral

La structure poreuse d'une pâte de ciment hydratée est constituée de deux familles de pores: les pores des hydrates et les pores capillaires, vestiges des espaces inter-granulaires initialement occupés par l'eau de gâchage mais non comblés par les hydrates.

#### 1.3.5.1. Les pores capillaires

La porosité capillaire représente, selon le modèle de Powers & Braunauer (1968) décrit plus haut, les interstices entre les particules de C-S-H. Le volume et les dimensions des pores capillaires diminuent au cours de l'hydratation, en fonction du rapport  $e/c$ . Cependant, au même rapport  $e/c$ , leur volume et leurs dimensions peuvent être aussi diminués par la présence d'additions minérales (fumée de silice, filler, etc.) dans le ciment. Ceci est mis en évidence par une réduction notable des propriétés de transfert traduisant une tortuosité plus importante du réseau poreux (Baroghel Bouny, 1994).

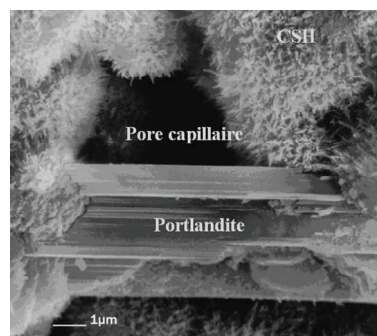


Figure I-6 Image en microscopie électronique à balayage d'un pore capillaire situé entre des particules de C-S-H (Regourd, 1975 ; trouvé dans Nonat, 2008)

### 1.3.5.2. Les pores des hydrates

La porosité des hydrates est constituée par les espaces entre les feuillets de C-S-H distants d'environ 1,8 nm. Powers et Brownyard (1946) font l'hypothèse que cette porosité des hydrates est indépendante de l'état d'avancement de l'hydratation ainsi que du rapport eau/ciment. Elle est constante et égale à 28% du volume des C-S-H. Ceci a été vérifié expérimentalement par Baroghel Bouny (1994) en caractérisant la structure poreuse de pâtes de ciment ordinaires via l'exploitation des isothermes de sorption d'eau et en considérant que les pores de rayon inférieur à 5nm constituent l'essentiel de la porosité des C-S-H. Néanmoins, l'auteur trouve une valeur plus faible (18,8%) pour une pâte de ciment contenant de la fumée de silice traduisant une morphologie différente des C-S-H.

Le modèle de Feldman et Sereda, modifié par Daimon et al. (1977) distingue dans la porosité des C-S-H deux types de pores : les larges pores situés entre les particules de C-S-H formés (pores intercrystallites) et les petits pores propre et interne à chaque particule C-S-H (pores intracrystallites) et constitués par les espaces interfeuillets. Cette distinction est retrouvée dans le modèle de Jennings & Tennis (2000) à travers les espaces interglobulaires et intraglobulaires. Selon ces derniers auteurs, la porosité des C-S-H est donc partagée entre les LD et les HD C-S-H : 31 % de porosité (interglobulaire) dans les LD C-S-H et 20 % de porosité dans les HD C-S-H. La porosité intraglobulaire (interne aux globules) est considérée constante et égale à 18 % pour les deux types de C-S-H proposés.

### 1.3.5.3. La porosité totale

La porosité volumique totale  $\theta$  d'un matériau poreux est donnée par la relation :

$$\theta = \frac{V_p}{V_a} \times 100 \quad (I-1)$$

$$\text{Avec } V_p = V_{po,i} + V_{po,ni} + V_{pf}$$

$$V_a = V_p + V_s$$

$V_p$  : Volume poreux de l'échantillon qui est la somme du volume des pores ouverts interconnectés  $V_{po,i}$  au travers lequel un fluide peut traverser le matériau, du volume des pores ouverts non interconnectés  $V_{po,ni}$  et du volume des pores fermés  $V_{pf}$  (« ouverts » c.à.d. communicants avec l'extérieur)

$V_a$  : Volume apparent de l'échantillon qui est la somme du volume des pores  $V_p$  et le volume du solide  $V_s$ .

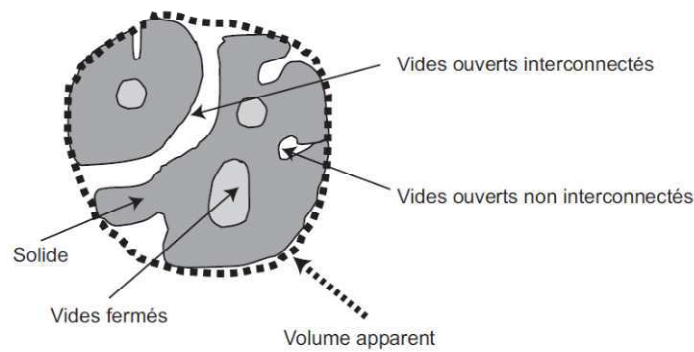


Figure I-7 Description schématique d'un matériau poreux (Ollivier & Torrenti, 2008)

Les différentes propriétés d'un matériau cimentaire dépendent des porosités définies ci-dessus. En particulier, les propriétés de transfert des matériaux (perméabilité, diffusion des ions) dépendent de la porosité ouverte interconnectée qui autorise la pénétration des agents agressifs extérieurs dans le matériau mais sont aussi influencées par la taille des pores.

#### 1.3.5.4. La distribution des tailles de pores

Le mode de remplissage des vides originels par les produits d'hydratation conduit à un réseau poreux complexe et tortueux. Les pores qui en découlent ont aussi une géométrie complexe et des dimensions très variables. Pour cela, il n'est pas évident de décrire le réseau poreux par un assemblage de pores ayant des formes géométriques simples. En pratique, les méthodes de mesure font appel à différents principes, et à chacune d'elles correspond une convention pour la définition du pore et de sa taille. De nombreuses études expérimentales ont été réalisées et différentes classifications des pores présents dans la pcd ont été proposées dans la littérature.

- Pour Mehta (1986), les pores des C-S-H constitués par les espaces inter-feuillets, sont situés entre 1 et 3 nm. Viennent ensuite les pores capillaires situés entre 10 et 50 nm pour un rapport eau/ciment faible et entre 3000 et 5000 nm lorsque le rapport eau/ciment est élevé.
- Baroghel Bouny (1994) a identifié quatre modes caractéristiques sur la distribution de taille des pores de la pâte de ciment par l'interprétation des courbes d'isotherme de sorption/désorption :
  - Premier mode poreux à 0,1  $\mu\text{m}$  : il correspond à l'espace situé initialement entre les grains de ciment anhydre et occupé par l'eau de gâchage. Le volume et la taille de ces pores diminuent avec le développement des hydrates donnant naissance à un second mode poreux correspondant à des vides plus petits situés entre les amas d'hydrates.
  - Second mode poreux entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 0,02  $\mu\text{m}$  : il s'agit de vides situés entre les amas d'hydrates, caractéristique intrinsèque du matériau car indépendant du rapport eau/ciment.

- Troisième mode poreux à 0,003  $\mu\text{m}$  : il caractérise les pores relatifs aux hydrates plus particulièrement aux C-S-H externes.
  - Quatrième mode poreux à 0,0016  $\mu\text{m}$  : ce mode correspond à la structure poreuse la plus fine présente dans la masse d'hydrates et serait attribué aux espaces entre les feuillets des C-S-H internes.
- Mindess et al. (2002) suggèrent que les pores des C-S-H sont inférieurs à 10 nm. Ils sont constitués entre autres par les espaces interfeuillets qui n'excèdent pas 0,5 nm. Les pores capillaires sont rangés selon deux classes : les capillaires fins entre 2,5 et 10 nm et les capillaires larges entre 10 et 50 nm.

### 1.3.6. La phase liquide interstitielle

Au début de l'hydratation la solution interstitielle contient essentiellement, dans l'ordre d'importance,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , aluminates, silicates et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Avec l'avancée de l'hydratation les ions qui deviennent majoritaires sont, dans l'ordre d'importance,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , les autres étant présents en faible quantité. Le pH varie donc d'une valeur de 12,5 au début de l'hydratation (solution saturée en  $\text{Ca}^{2+}$ ) en pH compris entre 13 et 14 pour un matériau durci. Cet environnement fortement basique en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  réduit notablement la solubilité de la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et donc la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  ne peut être que faible.

## **2- IMPACT DES GRANULATS SUR LA MICROSTRUCTURE DU BÉTON DURCI**

La microstructure de la matrice cimentaire dans un béton durci est généralement similaire à celle d'une pâte de ciment durcie. On y trouve les phases décrites ci-dessus pour une pcd à savoir les phases hydratées (C-S-H, la portlandite, ettringite, monosulfate, ...), le résidu du ciment anhydre et les pores. Cependant, les bétons ont quelques particularités. Elles consistent en la présence des granulats et les conséquences qu'elle induit, essentiellement l'interface granulat / pâte connue sous le nom de l'auréole de transition' ou 'Interfacial Transition Zone' (ITZ) en anglais, et quelques autres effets topologiques<sup>1</sup> qui ont été généralement liés aux mortiers et aux bétons comme les bulles d'air et les 'patches poreuses'.

### 2.1. Les granulats et importance du squelette granulaire

Les grains dans les bétons courants ont des tailles diverses, depuis les plus gros, le gravillon jusqu'aux plus fins, les grains de ciment. De nombreux paramètres de granulats influencent les propriétés des bétons tels que l'absorption d'eau, la résistance à la compression, l'adhérence à la pâte de ciment et le module d'élasticité. Il y a d'autres paramètres aussi importants pour la qualité du produit final et qui dépendent des procédés de production :

---

<sup>1</sup> Topologie est l'ensemble des paramètres géométriques des inclusions granulaires (granularité, forme, concentration dans le mélange)

ce sont les compacités monodimensionnelles qui dépendent essentiellement de la forme des granulats (roulé ou concassé), et la distribution des tailles de grains ou granulométrie (Delarrard, 1999). En effet, formuler un béton est avant tout un problème de compacité.

La compacité granulaire est un terme qui désigne en fait le volume maximum de granulat qu'il serait physiquement possible de placer dans un volume unité de béton si aucun effet de desserrement (provenant du liant) ni de paroi (provenant des coffrage/aciers/gros granulat) ne se produisait.

Par effet de paroi, on entend le fait qu'un mélange de compacité donnée présente, au contact d'un grain plus gros, un supplément de porosité, supplément qui est dans un premier temps proportionnel à la surface des gros granulats. Le desserrement est observé lorsqu'on place dans un empilement de gros grains, quelques grains fins isolés qui ne peuvent plus pénétrer dans la porosité des gros.

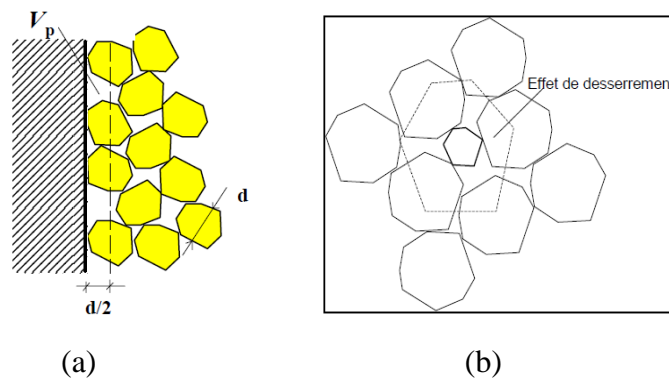


Figure I-8 Effet de paroi exercé par un gros grain dans un empilement de grains fins (a), Effet de desserrement exercé par un grain fin dans un empilement de gros grains (b) (Delarrard, 1999)

Toutes les méthodes existantes reconnaissent implicitement l'importance de la compacité granulaire sur les performances des bétons en suggérant, pour certaines, de mesurer les compacités des constituants ou, pour d'autres, de s'approcher d'une courbe granulaire idéale supposée donner la compacité maximale avec les matériaux utilisés. Pour cette dernière approche, chaque auteur propose différentes courbes (ou famille de courbes), ce qui induit des réserves par rapport au concept même de la compacité. Delarrard, qui n'est pas favorable à l'idée d'une courbe granulaire idéale qui maximise la compacité, a proposé une théorie qui concorde avec la plupart des résultats classiques et a montré que les proportions idéales d'un ensemble de granulats dépendent non seulement de la granularité mais aussi de la compacité de chacune des tranches granulaires, y compris les fines. A propos des sables qui contiennent un certain taux d'éléments fins ( $< 80\mu\text{m}$ ), l'auteur trouve qu'il est judicieux de recueillir la fraction fine et d'assimiler sa granularité à celle d'un liant supplémentaire. Ces fines jouent un rôle important dans le comportement rhéologique du béton frais.

### 2.1.1. La compacité monodimensionnelle

La contribution à la résistance à la compression est différente selon la forme des granulats – cas d'un sable roulé de rivière ou d'un gravillon calcaire concassé. Les granulats roulés

sont souvent préférés aux granulats concassés dans la technologie classique du béton, car ils sont supposés conférer une meilleure ouvrabilité au béton. Par contre, les granulats concassés sont réputés pour développer une meilleure liaison avec la pâte de ciment, en plus de leur rugosité. Globalement, il n'y a pas de réponse générale lequel parmi ces deux types de granulats est le meilleur, car le granulat intervient dans le système béton par le biais de plusieurs paramètres indépendants. Le granulat roulé a une bonne forme et une bonne résistance intrinsèque, mais développe une liaison médiocre avec la pâte de ciment. Le granulat concassé présente quant à lui des caractéristiques qui sont moins satisfaisantes en termes de forme et de résistance, mais il a une excellente adhérence avec la matrice de ciment, à cause de sa nature chimique, de sa porosité et de sa rugosité. La quantité d'eau est plus forte avec le granulat concassé, à cause de son absorption et sa compacité. La consommation en ciment quant à elle est plus forte avec le granulat roulé, à cause de sa mauvaise adhérence à la pâte de ciment.

### 2.1.2. La relation entre l'étendue granulaire et la porosité

La question de la relation entre la granularité et la porosité d'un mélange de grains donné est une question assez ancienne. Caquot en 1937 a établi de façon empirique une loi exprimant la porosité minimale  $p_{\min}$  d'un assemblage de grains, comme une fonction de la dimension minimale,  $d$ , et maximale,  $D$ , des grains qui le constituent :

$$p_{\min} = p_0 \sqrt[5]{d/D} \quad (\text{I-2})$$

Dans cette relation  $p_0$  est un coefficient de proportionnalité qui dépend de la maniabilité du béton. Cette approche de Caquot montre que pour diminuer la porosité minimale, il faut augmenter l'étendue granulaire  $\{d-D\}$ . Cependant, elle ne renseigne pas sur la façon d'obtenir effectivement la porosité minimale. Pour l'obtenir réellement, il faut optimiser les tailles intermédiaires et les quantités de grains. De plus, cette loi est applicable que lorsqu'on s'intéresse à la compacité virtuelle, mais pas à la compacité réelle. En 1999, DeLarrard a proposé une loi analytique qui détermine cette porosité minimale mais tout en tenant compte du nombre de classes granulaires  $n$ , de la compacité monodimensionnelle associée à chaque classe granulaire  $\beta_i$  et de l'indice de serrage  $K$  qui caractérise l'énergie fournie pour la mise en place du béton.  $K$  dépend essentiellement du mode de mise en place et du compactage (vibration) :

$$p_{\min} = \left(1 - \frac{\beta_i}{1 + \frac{n}{K}}\right)^n \quad (\text{I-3})$$

Cette loi est limitée au cas de compacité uniforme : toutes les classes granulaires ont la même compacité (c.à.d.  $\beta_i = \beta$ ) quelque soit  $i \in \{1, n\}$ . Elle montre que la porosité minimale diminue quand la compacité des classes granulaire et l'indice de serrage



augmentent et quand le nombre des classes granulaires élémentaires du mélange est progressivement augmenté.

## 2.2. L'interface granulat/pâte ou 'ITZ'

L'auréole de transition a été décrite pour la première fois par J. Farran. Le tableau suivant résume les premiers et principaux résultats d'observation publiés au sujet de cette interface granulat / pâte.

Tableau I-2 Premiers et principaux résultats publiés au sujet de l'interface granulat / pâte (Farran, 1996)

Auteur	Principaux résultats publiés
<b>Farran, 1950</b>	Des observations microscopiques ont été réalisées sur des lames minces de mortier fabriqué avec différentes type de granulats. Les lames minces ont été imprégnées sous vide avec une résine colorante. Ces observations montrent que le type de granulat a une grande influence sur la qualité d'adhérence avec la pâte
<b>Farran, 1953</b>	Pendant la prise et le durcissement de la pâte de ciment, certains hydrates se déposent d'une façon particulière au contact des granulats. Le type de film qui se forme autour des granulats est différent de celui de la matrice cimentaire.
<b>Farran, 1956</b>	Selon le type du ciment et celui des granulats, des réactions spécifiques se déroulent au point de contact, dans un mortier ou un béton. Certaines de ces réactions sont destructives, d'autres sont constructives.
<b>Farran, 1956 ; Maso, 1967; Farran, Javelas, Maso and Perrin, 1972.</b>	Selon le rapport eau/ciment d'un mortier ou un béton, les granulats sont entourés par une pâte de ciment particulière qui constitue une zone de transition entre eux et la matrice pâte de ciment, c'est une ' <i>auréole de transition</i> '. Cette zone est caractérisée par un film de faible cohésion et de moindre résistance mécanique que la matrice. Face à des actions mécaniques : les ruptures se produisent préférentiellement à ce niveau.

### 2.2.1. Origine de l'interface granulat / pâte

Différents termes ont été utilisés pour se référer à l'interface granulat /pâte dont les plus connus sont : 'auréole de transition' ou 'ITZ' pour 'Interfacial Transition Zone'. Dans la suite on désigne cette interface par l'abréviation 'ITZ'.

La formation de cette zone autour des granulats a été souvent expliquée par l'effet de paroi (§ II.1) exercé localement par les surfaces des granulats sur les grains de ciment (Montiero, Maso & Ollivier, 1985 ; Scrivener & Pratt, 1996). En effet, les espaces entre les grains de ciment anhydre devient plus grands lorsqu'on est plus près de la surface des granulats (Figure I-9), ce qui engendre une accumulation d'eau qui vient combler ce vide. Cet excès d'eau devient alors un lieu privilégié de précipitations pour les ions dissous du ciment qui

diffusent dans l'eau et induit, par conséquent, la formation de grandes cristaux et une forte porosité.

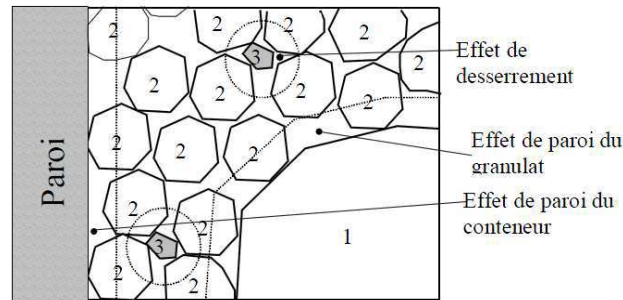


Figure I-9 Illustration des perturbations exercées sur la classe granulaire intermédiaire par les gros grains et les grains fins (Cas d'un mélange ternaire) (Delarrard, 1999)

Certains expliquent la formation de l'ITZ par un phénomène de micro ressuage (Hoshino, 1988) où une certaine quantité d'eau reste emprisonnée sous quelques granulats lors du ressuage globale du mélange. Ce phénomène conduit à une différence de porosité entre le haut et le bas d'un granulat et donc une hétérogénéité texturale au sein de l'ITZ.

D'autres expliquent la formation de cette interface par l'orientation de la cristallisation des hydrates (Garboczi & Bentz, 1992 ; Bentz, Garboczi & Stutzman, 1991). Ils expliquent que les hydrates qui se développent à la surface des granulats ne peuvent pas pénétrer dans le granulat pour y croître. Par conséquent, ils cristallisent à la surface du grain vers le cœur de la pâte ce qui crée une porosité plus élevée. Ce phénomène agit seulement sur faible distance par rapport à la dimension de l'ITZ et ses effets restent moins importants que ceux engendrés par l'effet de paroi.

### 2.2.2. La microstructure de l'ITZ

La microstructure de l'auréole de transition peut être décrite en termes de produits d'hydratation formés et de structure poreuse. Les réactions d'hydratations au voisinage du granulat diffèrent de celles qui se déroulent au cœur de la matrice cimentaire, du fait que le rapport eau sur ciment ( $e/c$ ) est estimée plus grand localement et que la nature des hydrates peut être influencée par l'effet de paroi mais aussi par la nature chimique des granulats. Par conséquent, l'excès local d'eau au niveau de l'interface peut être considéré à la fois la cause et la conséquence de l'existence de l'ITZ.

#### 2.2.2.1. La structure porale de l'ITZ

La porosité à l'ITZ a été souvent caractérisée par porosimétrie au mercure et par analyse d'images de sections polies observées au microscope électronique à balayage (MEB). L'intrusion au mercure fournit des informations globales tel que l'interconnectivité de pores et le seuil de percolation tandis que la technique d'analyse d'images fournit des informations locales tel que le profil de porosité et la morphologie des pores.

La porosité dans la pâte augmente au voisinage du granulat. La zone perturbée autour des granulats est de l'ordre de grandeur de la dimension des grains de ciment soit quelques dizaines de micromètres.

- Etude de la porosité d'ITZ par porosimétrie mercure

La porosimétrie au mercure met en évidence une nouvelle famille de pores de dimension comprise entre 0,1 et 4 $\mu\text{m}$  dans les mortiers qu'on ne trouve pas dans la pâte pure de ciment à même rapport eau / ciment (Figure I-10). Ce résultat traduit, selon l'auteur (Bourdette, 1995), la percolation des auréoles de transition qui est possible lorsque leur épaisseur et leur nombre sont suffisants.

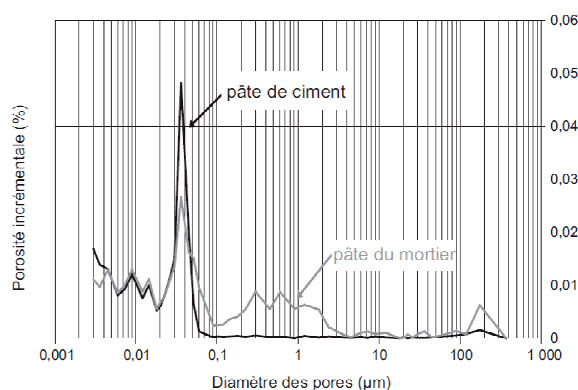


Figure I-10 Structure poreuse d'une pâte de ciment de type CEM I et de la pâte d'un mortier confectionné avec le même ciment ( $e/c = 0,4$  ; 3 mois dans l'eau de chaux) (Bourdette, 1995).

Toutefois, il est établi par plusieurs études (Winslow & Diamond, 1969 ; Abell, Willis, and Lange, 1999) que la technique de porosimétrie mercure a de nombreuses limitations quand elle est appliquée à des matériaux ayant une géométrie de pores irrégulière comme le cas des mortiers et des bétons. Il est évident par exemple que tous les plus gros pores ne communiquent pas avec l'extérieur et ne sont accessibles au mercure que par des pores plus petits. Le volume des pores les plus gros est donc sous-évalué au bénéfice des plus petits pores, ce qui fausse d'une manière ou d'une autre la distribution des tailles de pores présents dans l'échantillon. Ceci rend la comparaison entre le système de pâte et celui du mortier incohérente, surtout quand on sait que l'ajout des granulats favorise la formation de bulles d'air dans le matériau. Ces bulles de taille importante par rapport aux pores capillaires peuvent avoir leur distribution porale comptabilisée avec des pores plus fins.

Malgré cela, la porosimétrie mercure demeure tout de même efficace pour comparer des systèmes similaires ou pour mesurer la percolation d'un réseau poreux donné en se basant sur les courbes de volume cumulé de mercure intrus. Cela a été bien illustré dans les travaux connus de Winslow et al. (1994) où il a utilisé cette technique pour comparer des mortiers ayant des proportions croissantes en sable siliceux (Figure I-11). Les résultats trouvés ont mis en évidence une discontinuité dans l'évolution des courbes de volume cumulé de mercure entre 44,8% et 48,6% de fraction volumique de sable. Ils ont donc suggéré que l'ajout de sable fait apparaître une nouvelle famille de grands pores attribuée aux pores d'ITZs. De plus, à partir d'un seuil donné de sable, ces pores d'ITZs deviennent interconnectés.

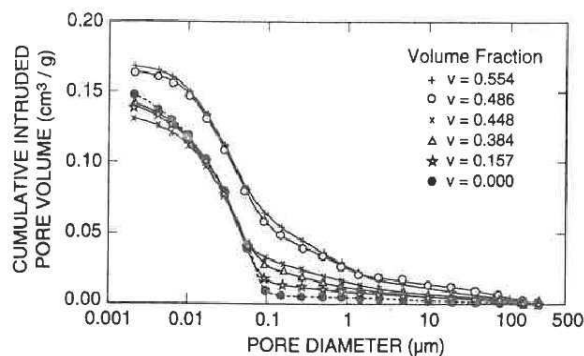


Figure I-11 Distribution de taille de pores pour des mortiers (ciment portland, sable siliceux,  $e/c = 0,4$ ) (Winslow et al., 1994)

En se basant sur de telles conclusions expérimentales, les auteurs (Winslow et al., 1994) ont réalisé des simulations. Les grains de sable sont représentés par des sphères. La distribution des diamètres est celle des grains de sable et les sphères sont distribuées au hasard dans un élément de volume avec une fraction volumique donnée. Cet élément de volume est complété par la pâte de ciment et les granulats sont entourés par une « coquille » représentant l'auréole de transition. Des simulations sont effectuées pour différentes épaisseurs de l'auréole allant de 10  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$ . Pour chaque fraction volumique de grains et chaque épaisseur de l'auréole, la simulation permet de calculer la fraction volumique des auréoles interconnectées. Le résultat de telle approche est reporté dans la figure I - 12.

On peut voir que si l'épaisseur de l'auréole est de 40  $\mu\text{m}$ , en deçà de 25 % de sable en volume, les auréoles ne se recouvrent pas. Quelle que soit l'épaisseur de l'auréole (entre 10 et 40  $\mu\text{m}$ ), les auréoles sont complètement interconnectées pour des teneurs en sable supérieures à 60 %.

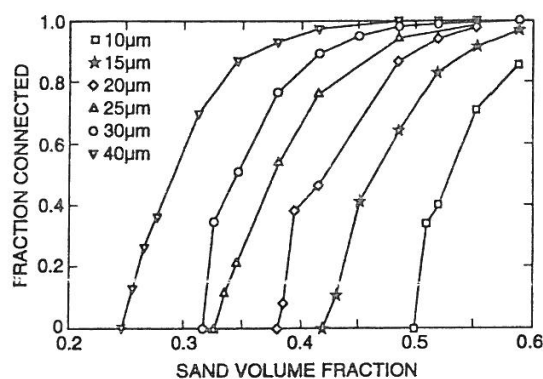


Figure I-12 Fraction interconnectée des auréoles de transition dans des mortiers en fonction de la fraction volumique du sable et pour différentes épaisseurs des auréoles (Winslow et al., 1994)

Une approche similaire a été utilisée par Bourdette et al. (1995) pour calculer la porosité de l'ITZ. L'étude de la percolation d'ITZs est basée sur une méthode différente de celle de Winslow et al. mais les résultats trouvés sont assez similaires. Pour un mortier ayant 52% de fraction de sable et un rapport  $e/c$  égal à 0,4 ; les résultats montrent que la fraction

d'ITZs interconnectées représente environ 85%. La porosité de l'ITZ a été calculée à partir des données de la porosimétrie mercure et des résultats d'étude de percolation. Ils ont trouvé que la porosité de l'ITZ ( $= 48 \pm 2 \%$ ) est trois fois plus grande que celle de la matrice cimentaire ( $= 19 \pm 1 \%$ ). De plus, la porosité du bulk ( $= 19 \pm 1 \%$ ) est inférieure à la porosité de la pâte de ciment (22%) au même rapport e/c ( $=0,4$ ). Ce qui revient, d'après les auteurs, à l'enrichissement en eau de l'ITZ.

- Etude de porosité de l'ITZ avec l'analyse d'images MEB

Depuis les travaux de Scrivener (1988), la méthode d'analyse d'images est utilisée pour quantifier les teneurs volumiques des différents hydrates, pores et les degrés d'hydratation. Elle est plus particulièrement utilisée pour déterminer le profil de porosité au voisinage des granulats dans le cas des mortiers ou des bétons. De nombreuses études confirment l'hypothèse de l'effet de paroi au voisinage des granulats qui conduit à une porosité à l'interface plus élevée que celle de la matrice (Scrivener & Nemati, 1996 ; Scrivener, Crumbie & Laugesen, 2004 ; Diamond & Huang, 2001 ; Elsharief et al., 2005 ; Head & Buenfeld, 2006 ; Wong & Buenfeld, 2006a) (Tableau I-3). Cependant, il y a quelques différences entre les résultats de ces études sur la valeur de l'épaisseur de l'ITZ et le rapport entre la porosité de l'ITZ et celle de la matrice cimentaire, et pourtant la même technique utilisée pour ces études est l'« analyse d'images MEB ». Ces divergences peuvent être parfois expliquées par l'utilisation de différents type de granulats (siliceux, calcaire, dolomite...) et différents rapport eau /ciment. En effet, la liaison qui s'établit au cours de l'hydratation entre la pâte de ciment et les granulats qu'elle enrobe, dépend de la nature des deux phases en présence, de la concentration en ciment du bulk, et des conditions de conservation. Mais parfois les divergences recensées sont difficile à expliquer, surtout quand les échantillons analysés sont similaire, tel est le cas des résultats des travaux de Diamond & Huang (2001) et Scrivener, Crumbie & Laugesen (2004). Les auteurs trouvent une valeur de porosité du bulk très proche (Tableau I-3), mais la valeur de porosité au voisinage de granulats est assez différente : 10% trouvé par Diamond & Huang pour un béton de rapport e/c égal à 0,5 et 30% trouvé par Scrivener, Crumbie & Laugesen pour un béton de rapport e/c plus faible ( $= 0,4$ ) (Figure I-13).

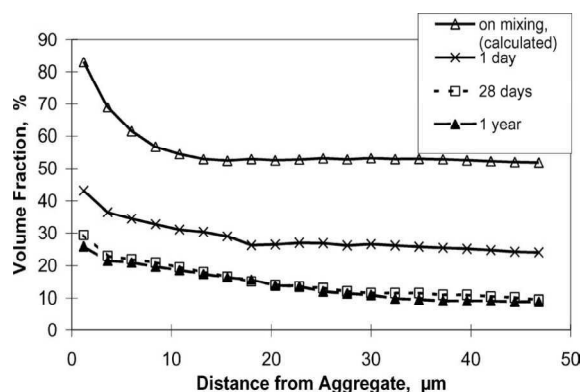


Figure I-13 Distribution de porosité détectable au voisinage du granulat. Mise en évidence d'une porosité élevée à la surface du granulat qui décroît rapidement vers la matrice (Scrivener, Crumbie and Laugesen, 2004)

Par ailleurs, l'analyse d'images montre que l'ajout de la fumée de silice diminue fortement la porosité et notamment au voisinage des granulats : on n'observe plus d'auréole de transition (ou alors son épaisseur est inférieure à 5  $\mu\text{m}$ ). Ceci confirme, indirectement, l'existence d'une telle interface dans des conditions normales et ses effets néfastes sur la durabilité du matériau peuvent être atténués. D'autres études ont démontré que la distribution des pores autour d'un granulats donné est anisotrope, cela signifie que la porosité à la surface haute d'un granulats est différente de celle de la surface basse ou de la surface latérale du même granulats (Leemann et al., 2006). Les auteurs montrent aussi que la vibration a une influence significative sur la porosité de l'ITZ et son épaisseur, ce qui peut avoir des conséquences significatives sur le concept même de l'ITZ : « une auréole entourant les granulats ayant une distribution de pores isotrope ».

Tableau I-3 Principaux résultats publiés, concernant la détermination de l'épaisseur de l'ITZ, la porosité à la surface du granulats, la porosité du bulk avec analyse d'images MEB, présentés par ordre chronologique.

Référence	Détails des échantillons	Epaisseur déterminée de l'ITZ	Porosité à la surface de granulats (0 – 10 $\mu\text{m}$ )	Porosité du bulk
Diamond & Huang, 2001	Béton e/c = 0,5 ; granulats dolomite et siliceux, âge 3j et 100j	50 $\mu\text{m}$	10%	6% - 9%
Scrivner, Crumbie & Laugesen, 2004	Béton e/c = 0,4 ; âge 1j, 28j, 1 an	15 – 20 $\mu\text{m}$	30%	5% - 10%
Elsharief et al., 2005	Mortiers e/c = 0,55 ; ciment portland, granulats légers (Haydite) secs et saturés, granulats siliceux, âge 7j	Pour granulats légers secs : 10 $\mu\text{m}$ Pour granulats léger pré-mouillé : 15 $\mu\text{m}$ Pour granulats siliceux : 35 $\mu\text{m}$	16 – 20%	8 – 14 %
Head & Buenfeld, 2006	Béton e/c = 0,325 ; ciment portland, granulats dolérite + sable siliceux, âge 28j	36 $\mu\text{m}$	8 – 9%	2% - 3%
Wong & Buenfeld, 2006	Béton e/c = 0,4 ; ciment portland, âge 3j	50 $\mu\text{m}$	26 – 27%	15 - 16%

### 2.2.2.2. Produits d'hydratations à l'interface granulat / pâte

L'auréole de transition se caractérise par une porosité plus grande que la matrice cimentaire, mais aussi par une composition minéralogique différente. Des études expérimentales montrent que l'ITZ comporte des produits d'hydratation mieux cristallisés et moins de grains de ciment anhydre par rapport à la matrice pâte de ciment. En raison de l'effet de paroi qu'exerce le granulat sur les grains de ciment, un gradient de ciment anhydre se forme (Figure I-14).

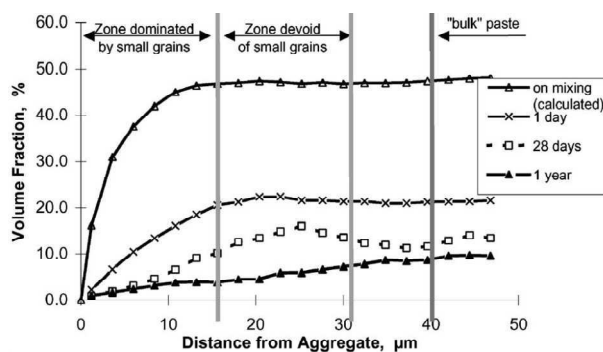


Figure I-14 Profils de distribution des grains de ciment anhydres dans un béton courant ( $e/c = 0,4$ ) à différents âges. Illustration de défaut d'empilement de grains de ciment à la surface du granulat (Scrivener, Crumbie and Laugesen, 2004)

L'hydratation du ciment au voisinage des granulats peut être décrite en considérant la diffusion des ions. Etant donné l'excès d'eau qui se trouve à cette zone, l'hydratation se déroule essentiellement suivant le mécanisme Le Chatelier. Après la dissolution des ciments anhydre, les ions les plus mobiles migrent du bulk vers l'interface sous l'effet du gradient de concentration. Dans la pâte cimentaire, les ions qui diffusent le plus rapidement sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , et  $\text{Ca}^{2+}$ . Les ions silicates quant à elles migrent très lentement vers l'interface (Maso, 1996). Ce phénomène de diffusion ionique depuis la zone la moins poreuse (bulk) jusqu'à la zone la plus poreuse (ITZ) entraîne un excès de portlandite (Figure I- 15) et des phases aluminates dans l'ITZ (Monteiro, 1985). Par ailleurs, les ions ferriques et silicates sont moins mobiles et ne peuvent pas compenser le déficit initial en ciment anhydre dans l'ITZ (le rapport Ca/Si varie de 5,5 à 3 dans cette région) (Bentz & Garboczi, 1992 and 1999). Ceci permet d'expliquer le faible pourcentage de C-S-H dans cette zone.

### 2.2.2.3. Influence du type de granulat

La microstructure de l'ITZ dépend du type de granulat, plus particulièrement de sa composition chimique. Les granulats de type siliceux sont les plus couramment utilisés et sont essentiellement inertes. Ils n'interagissent donc pas avec la pâte de ciment à l'exception d'alcali-réactions qui se produisent à des échelles de temps assez grandes. Avec les granulats calcaire, la formation d'hydrates de monocarbo-aluminates de calcium, à l'interface pâte / granulat, engendre une résistance élevée et une perméabilité faible, malgré la porosité des granulats. Par contre si les granulats contient des constituants soluble dans l'eau et nuisible

à l'hydratation du ciment, la diffusion dans la pâte des ions correspondants peut retarder l'hydratation, voire même l'arrêter.

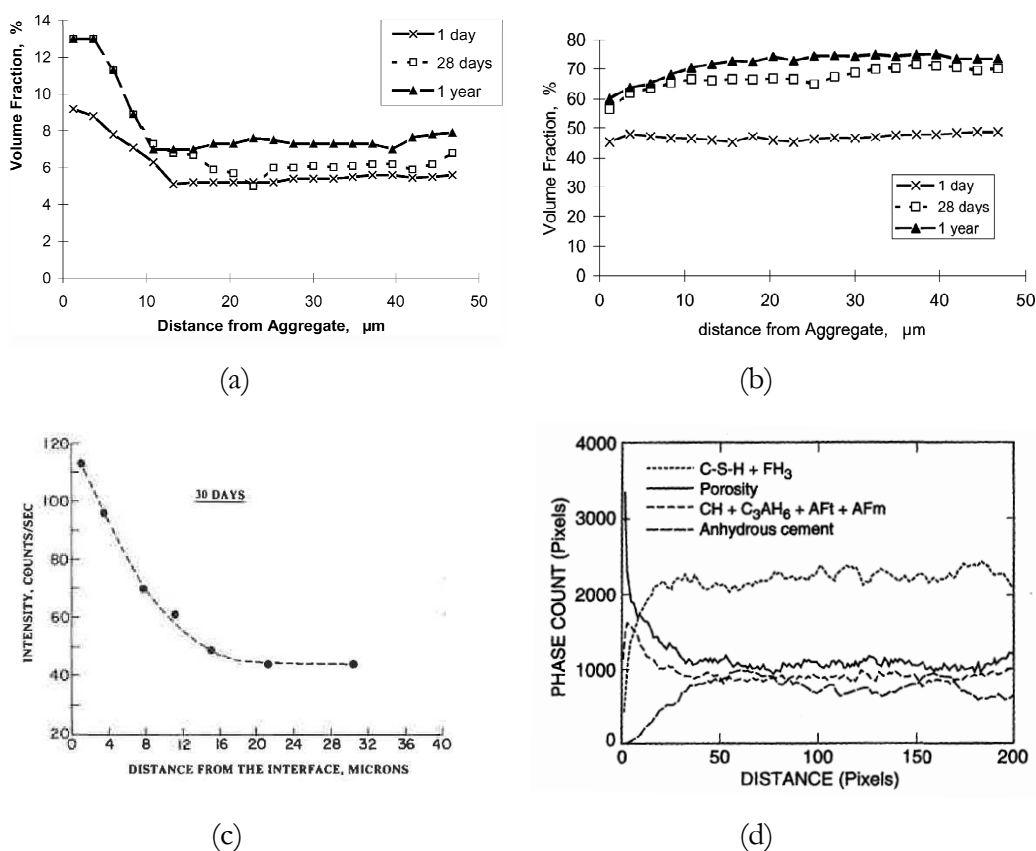


Figure I-15 Distribution moyenne des phases microstructurales dans l'ITZ :

- (a) Distribution moyenne de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  au voisinage du granulat, résultats obtenus par analyse d'images MEB sur un béton courant ( $e/c = 0,4$  ; 28 j) (Scrivener, Crumbie and Laugesen, 2004),
- (b) Distribution moyenne d'autres phases hydratés essentiellement les C-S-H au voisinage du granulat, résultats obtenus par analyse d'images MEB sur un béton courant ( $e/c = 0,4$  ; 28 j) (Scrivener, Crumbie and Laugesen, 2004),
- (c) Profil de concentration d'ettringite au voisinage du granulat ; résultats déterminés par diffraction aux rayons X (DRX) (Monteiro et al., 1985),
- (d) Résultats obtenus par simulation numérique CEMHYD3D (Bentz & Stutzman, 1994).

### **3- ETAT DE L'ART SUR LA DIFFUSION AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTERAIRES**

Les matériaux à base de liants hydrauliques, comme on l'a vu, peuvent être assimilés à des milieux poreux comportant une phase solide évoluant vers un état thermodynamiquement stable et une phase liquide en équilibre avec la phase solide. Ces matériaux (mortiers,



bétons) sont d'autant plus durables et confinant qu'ils résistent à la pénétration des agents extérieurs et/ou au relâchement des radionucléides dans le cadre de confinement des déchets radioactifs. Les transferts de matière au sein des matériaux cimentaires résultent essentiellement de la diffusion de l'espèce considérée en phase liquide. La diffusion intervient dans tous les cas : de manière générale, c'est le phénomène prépondérant dans la dégradation des matériaux à base de liants hydrauliques (Richet et al., 2004). Selon l'état des connaissances actuelles, il apparaît que la diffusion est largement prépondérante devant la convection, au moins en milieu saturé, ce qui est le cas dans l'étude du comportement à long terme des matériaux en situation de stockage.

### 3.1. Rappels sur la diffusion - Généralités

La diffusion est définie comme le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à une autre en raison des mouvements moléculaires aléatoires (Crank, 1975). La diffusivité d'un matériau caractérise quant à elle l'aptitude de ce dernier à se laisser traverser par une espèce chimique sous gradient de concentration. S'il existe une différence de concentration entre deux points du matériau, la diffusion engendre un transport global de l'espèce considérée orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée.

La théorie mathématique de la diffusion dans un milieu isotropique est basée sur l'hypothèse que le flux de matière  $J$  diffusante à travers une surface unité, est proportionnel au gradient de concentration selon un axe normal à cette surface, et s'exprime selon la première loi de Fick. Fick était le premier (1855) à décrire quantitativement le phénomène de la diffusion en adoptant l'équation mathématique de conduction de la chaleur dérivée quelques années plus tôt par Fourier en 1822.

La théorie de Fick a été développée pour des mélanges de gaz parfait ou isotopiques. Dans la pratique, elle permet aussi de décrire, mais de façon imparfaite, la diffusion d'espèce ionique en solution.

Dans le cas du transport unidirectionnel en solution, la première loi de Fick s'écrit :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (I-4)$$

Avec :

$i$  : l'espèce diffusante en phase liquide,

$J_i$  : flux de l'espèce  $i$  dans la direction  $x$ ,

$D_i$  : coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans la direction  $x$ . Le coefficient de diffusion est caractéristique de l'espèce diffusante, du milieu dans lequel elle diffuse et de la température,

$C_i$  : concentration de l'espèce diffusante  $i$ ,

L'équation de conservation ou deuxième loi de Fick permet de calculer la concentration  $C_i(x, t)$  de l'espèce  $i$ , en tout point  $x$ , à chaque instant  $t$ .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (\text{I-5})$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion  $D_i$  est indépendant de  $x$ , donc de  $C_i$ , l'équation devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{I-6})$$

et des solutions analytiques existent.

### 3.1.1. Diffusion d'une espèce à travers un matériau poreux

Un matériau poreux est un milieu constitué d'une matrice solide et une phase aqueuse en équilibre avec la phase solide. Afin de permettre le déplacement d'un élément donné, les pores doivent être alors ouverts, interconnectés et suffisamment saturés.

A condition que l'échelle d'observation soit supérieure à celle des pores, la diffusion dans un matériau poreux peut être décrite par une équation analogue à la première loi de Fick. Mais on parle alors de coefficient de diffusion effectif  $D_e$ .

$$J = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I-7})$$

Le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  dépend de l'espèce considérée, de la structure poreuse du matériau, des éventuelles interactions espèces diffusante-matrice et de la composition de la solution interstitielle.

L'équation de conservation, qui doit tenir compte des éventuelles interactions (fixations sur la matrice de l'espèce qui diffuse), doit être écrite sur un élément de volume du matériau poreux. Il convient donc aussi de tenir compte de la porosité.

#### 3.1.1.1. Cas de diffusion sans interaction en milieux poreux

Soit  $i$  l'élément diffusant dans la phase liquide du matériau poreux. Dans le cas où l'espèce  $i$  n'interagit pas avec le matériau poreux, la concentration  $C_m$  (en Kg par  $m^3$  de matériau) en espèce  $i$  dans le matériau peut s'exprimer en fonction de la concentration totale  $C_i$  dans la solution en espèce  $i$  tel que :

$$C_m = \theta C_i \quad (\text{I-8})$$

Avec  $\theta$  est la porosité efficace par laquelle une espèce peut transiter entre l'amont et l'aval.

On a donc :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_e}{\theta} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{I-9})$$

On obtient donc une équation analogue à la deuxième loi de Fick, mais où le coefficient de diffusion qui apparaît  $D_a$ , dit coefficient de diffusion apparent, est différent du coefficient de diffusion effectif  $D_e$ . Il dépend du coefficient de diffusion effectif et de la porosité du matériau.

$\theta$  est assimilé souvent à la porosité volumique du matériau accessible par des mesures expérimentales directes par porosimétrie.

### 3.1.1.2. Cas de diffusion avec interaction en milieux poreux

Dans ces conditions, la concentration en espèces  $i$  dans le matériau poreux  $C_m$  sera égale à la concentration en espèces  $i$  présents en phase liquide  $C_{ml}$ , plus la concentration en espèces  $i$  immobilisé (fixés) sur le solide du matériau poreux  $C_{ms}$ .

Dans ce cas, l'équation de conservation (I-6) devient :

$$\frac{\partial C_{ml}}{\partial t} + \frac{\partial C_{ms}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (I-10)$$

$C_{ms}$  peut être exprimée en fonction de  $C_s$  qui est la concentration en espèces fixées rapportée à la masse de solide, de la porosité et de la masse volumique sèche du solide  $\rho_s$ .

$$C_{ms} = (1-\theta) \rho_s \cdot C_s \quad (I-11)$$

Sachant que  $C_s$  dépend de la concentration  $C_i$  en espèce  $i$  et  $C_m = \theta \cdot C_i$ , la deuxième loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_e}{\theta + (1-\theta)\rho_s} \frac{\partial C_s}{\partial C} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{D_e}{R\theta} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (I-12)$$

Avec :

$$R = 1 + \frac{(1-\theta)}{\theta} \rho_s K_d \quad (I-13)$$

Et :

$$K_d = \frac{\partial C_s}{\partial C} \quad (I-14)$$

$K_d$  ( $m^3/kg$ ) caractérise l'interaction de l'espèce diffusante avec le milieu poreux.

$R$  (adimensionnel) désigne le facteur de retard induit par la porosité du matériau d'une part et l'interaction de l'espèce diffusante avec le milieu d'autre part.

### 3.1.1.3. Prise en compte des interactions et de la décroissance radioactive

Les espèces radioactives décroissent naturellement selon une loi exponentielle. Dans le cas d'une espèce diffusante radioactive, la prise en compte de la décroissance radioactive dans les équations s'effectue donc en remplaçant dans la deuxième loi de Fick le terme  $\frac{\partial C}{\partial t}$  par le terme  $\frac{\partial C}{\partial t} + \lambda C$ , avec  $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$ , T étant la période (en s) du radionucléide.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_e}{R\theta} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \lambda C_i \quad (\text{I-15})$$

### 3.1.2. Diffusion dans un volume infini d'eau

Dans le cas d'un milieu infini où aucune contrainte dans le déplacement n'est exercée sur l'élément diffusant, le coefficient de diffusion peut être calculé à partir de la loi de Stocke-Einstein :

$$D_i = \frac{RT}{6.\pi.\eta.a.N} \quad (\text{I-16})$$

Avec R : constante des gaz parfaits (R=8,134 S.I.),

T : Température absolue du milieu diffusant (°K),

$\eta$  : viscosité de l'eau ( $\approx 10^{-10}$  m),

N : nombre d'Avogadro (N=6,023.10<sup>23</sup> molécules/mol),

Cette formule donne, de ce fait, un ordre de grandeur de coefficient de diffusion d'une espèce dans un milieu infini de 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s. Ce coefficient varie peu avec la nature de l'espèce 0,5.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s < D<sub>i</sub> < 2.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s.

Ci-dessous, quelques valeurs de coefficient de diffusion de certains éléments sont données (D'après Richet, 1992).

Eau à 25°C :

$$D_{\text{HTO}} = 2,24 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cl}^-} = 2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Na}^+} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Ca}^{2+}} = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

### 3.2. Paramètres influents le transport diffusif dans les matériaux cimentaires

La description du processus diffusionnel dans les matériaux cimentaires, comme déjà présenté, conduit à s'intéresser à deux paramètres caractéristiques du transfert :

- Le coefficient de diffusion de la substance diffusante dans le milieu,
- L'interaction entre les espèces migrantes et la pâte de ciment durcie.

Ce paragraphe fait une synthèse des connaissances sur les paramètres caractéristiques du transfert notamment le transfert diffusif au sein des matériaux cimentaires. Ces paramètres influents peuvent être internes liés au matériau, ou externes.

#### 3.2.1. Influence des paramètres intrinsèques au matériau cimentaire

De nombreux paramètres internes au matériau cimentaire peuvent avoir une influence directe sur ses propriétés diffusives. On s'intéresse dans ce paragraphe à trois principaux facteurs : Le rapport eau/ciment ( $e/c$ ), la nature de liant, la fraction de sable et / ou granulats ajoutés.

##### 3.2.1.1. Influence du rapport eau / ciment et de la nature de liant

Le coefficient de diffusion effectif augmente avec le rapport  $e/c$  et quelle que soit la nature de ciment.

Cependant, pour un même rapport eau/ciment, le coefficient de diffusion effectif diffère selon la nature du ciment (Figure I-16a) : il est d'environ un ordre de grandeur plus élevé pour une pâte de CEM I que pour une pâte de CEM V malgré une porosité plus grande pour le CEM V (Figure I-16b).

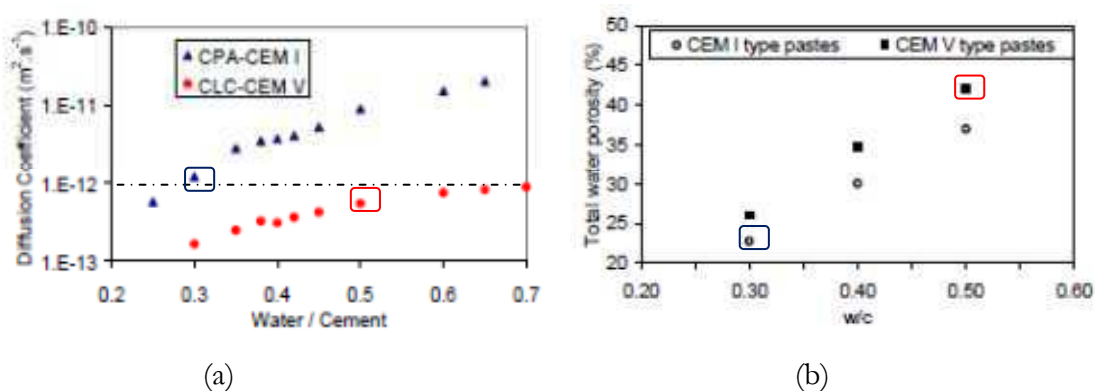


Figure I-16 Coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée obtenus pour diverses pâtes pures à base de ciment CEM I et CEM V à différents rapports eau / ciment (a). Mesures de porosité à l'eau des pâtes de ciment CEM I et CEM V à différent rapport  $e/c$  (b) (Lovera, Gallé & Lebescop, 2001)

De plus, deux ciments différents (CEM I, CEM V) peuvent avoir des coefficients de diffusion voisins (environ  $1.10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s), mais deux rapports  $e/c$  différent d'un facteur d'environ 2 (Figure I-16). Ceci montre d'une part la grande influence de la nature liant et

d'autre part que le rapport  $e/c$  ne permet pas de remonter sans ambiguïté aux propriétés de transfert du matériau.

Pour le cas du CEM I, on peut noter qu'entre des valeurs de 0,3 et 0,65 du rapport  $e/c$ , le coefficient de diffusion de béton est multiplié par un facteur 20 (Figure I-17).

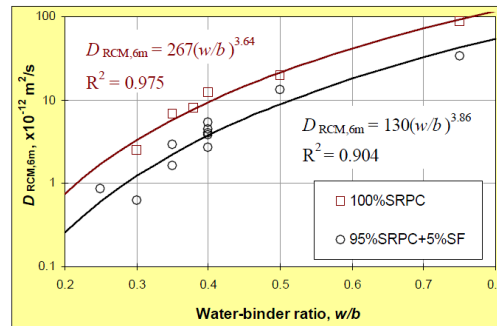


Figure I-17 Influence du rapport  $e/c$  sur le coefficient de diffusion des chlorures dans les bétons (âge 6 mois) (Luping & Utgenannt, 2007)

### 3.2.1.2. Influence de la teneur en granulats sur la diffusivité

La présence des granulats dans les bétons et mortiers engendrent des faits contradictoires. D'une part, elle provoque :

- La diminution de la fraction de pâte qui représente la phase poreuse du matériau : l'effet de dilution,
- L'augmentation de la tortuosité du réseau poreux comparativement à une pâte pure, ce qui rallonge notablement le parcours moyen de diffusion,
- La diminution de la porosité du bulk par rapport à une pâte de ciment au même rapport  $e/c$ .

D'autre part, la présence des granulats induit :

- L'augmentation du volume occupé par les ITZs (§ I-2.2) : phase 2 à 3 fois plus poreuse que la matrice cimentaire ; ce qui augmente la probabilité de percolation du réseau poreux.

L'influence de la teneur en granulats a fait l'objet de nombreuses études mais les résultats sont aussi contradictoires.

Plusieurs études (Hornain et al., 1995 ; Delagrave et al., 1997 & 1998 ; Jensen et al., 1999 ; Shane et al., 2000 ; Yang & Su, 2002 ; Wong et al., 2009) montrent que la diffusivité des matériaux (mortiers, bétons) diminue avec l'ajout des granulats. Certains attribuent ce comportement à un simple effet de dilution tel (Jensen et al., 1999), d'autres considèrent qu'à l'effet de dilution s'ajoute l'augmentation de la tortuosité du réseau poreux (Delagrave et al., 1997). Les effets de dilution et de tortuosité semblent dominer l'impact des ITZ qu'elles soient interconnectées ou pas.

D'autres chercheurs (Halamikova et al., 1995 ; Asbridge et al., 2001) ont au contraire enregistré une augmentation du coefficient de diffusion de mortiers avec la teneur volumique de sable.

Enfin, (Houst et al, 1992), (Bourdette, 1994) et (Principallo et al., 2003) montrent qu'à partir d'un seuil donné de sable généralement entre 35% et 60%, les ITZs deviennent percolant et créent des chemins préférentiels à la diffusion.

Les résultats recensés dans la bibliographie sont donc assez divergents. Une explication peut être attribuée à la différence des éléments diffusants (eau tritiée, chlorure, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.). Une autre explication peut être liée à la différence des techniques utilisées (conductivité électrique, cellule de diffusion, profils de chlorure, ...).

Le tableau I-4 résume les principales études expérimentales de l'impact de la teneur en granulats sur les propriétés diffusives des mortiers et des bétons. Le tableau comprend des détails sur les échantillons testés (e/c, fractions de granulats, âge, méthode de conservation) et sur les techniques utilisées pour mesurer la diffusion.

Tableau I-4 Synthèse de principales études expérimentales concernant l'influence de la teneur en granulats des bétons et mortiers sur leurs propriétés diffusives, présenté en ordre chronologique. La synthèse met en évidence des résultats contradictoires.

Références	Détails des échantillons	Propriétés de transport	Observations
<b>Houst et al., 1992</b>	Mortiers CEM I e/c = 0,6 ; rapport ciment/sable = 0,25; 0,43 et 0,67. Les échantillons ont été conservé 28 j puis carbonatés avant le test	Diffusion CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> , mesurée sur des lames de 3-5 mm d'épaisseur après avoir été conditionnées à 55%, 76% et 86% HR.	Pour de faibles quantités de sable (0 – 50% vol.), la diffusivité diminue avec l'ajout du sable et augmente brusquement à 55%. Il a été suggéré qu'à partir d'une certaine fraction de sable les ITZs deviennent interconnectée et créent des chemins préférentiels pour la diffusion.
<b>Bourdette, 1994</b>	Mortiers CEM I e/c = 0,4 avec 0 - 60% de sable	Diffusion eau tritiée cellule de diffusion	Pour de faibles quantités de sable (0-40%), la diffusivité diminue avec l'ajout du sable, puis elle augmente à 52% de sable. Il a été suggéré que les ITZs deviennent percolant à partir de 52% de sable.
<b>Halamickov et al., 1995</b>	Mortiers CEM I e/c = 0,4 et 0, 5 avec 0%, 35%, 45% et 55% de sable. Les ech. sont conservés dans de l'eau de chaux jusqu'à 45 -75% de degré d'hydratation.	Diffusion chlorure et perméabilité à l'oxygène sur des disques de 50 mm et 35 mm d'épaisseurs respectifs	Pour le même degré d'hydratation, la diffusion et la perméabilité des mortiers sont plus grands que celles des pâtes de ciment. La perméabilité augmente avec un facteur 40 entre la pâte de ciment et le mortier. Les résultats de perméabilité montrent que le seuil de percolation d'ITZ est entre 35% et 45% de sable pour un e/c =0,4.
<b>Hornain et al., 1995</b>	Pâte et mortiers CEM I e/c = 0,55 ; contenant 60% de sable avec ou sans filler. Les ech. ont été conservé pendant 60 j dans l'eau	Diffusion chlorure avec cellules de diffusion, sur des disques de 10 mm d'épaisseur	La diffusion chlorure diminue avec l'ajout du sable et du laitier, indiquant que la présence des granulats a seulement un effet assez limité sur la diffusion.



<b>Delagrave et al., 1998</b>	Mortiers CEM I et mortier CEMI/8% fumée de silice, $e/c = 0,25$ et $0,45$ avec 0% et 50% de sable. Ech. conservés dans de l'eau de chaux 1-3mois	Diffusion chlorure, et eau tritiée avec cellule de diffusion sur des disques de 5 mm d'épaisseur	Dans les deux études, la diffusion du bulk diminue avec l'ajout de sable. La tortuosité domine le transport plus que l'interconnexion des ITZs.
<b>Asbridge et al. 2001</b>	Mortier CEM I et mortiers CEM I + 10% méta kaolin. $e/c = 0,35$ et $0,4$ avec verre de silice comme agrégats en proportions 0-50%. Ech. conservés dans une solution Na(OH), 60 j	Diffusion chlorure sur des disques de 3 mm d'épaisseur	La diffusivité des mortiers augmentent avec l'ajout du sable. Une augmentation significative a été observée au dessus de 35% de sable. Diffusivité des mortiers contenant du métakaolin ne varie pas beaucoup avec l'ajout du sable. Ceci montre que le métakaolin a réduit la porosité d'ITZ (en augmentant sa compacité).
<b>Principiallo et al., 2003</b>	Bétons $e/c = 0,37$ , 10 % fumée de silice avec 0 -75% de granulats	Conductivité électrique au jeune âge (5j après formulation)	Les résultats du test de conductivité et les résultats de modélisations montrent qu'au dessus de 60% de granulats les pores d'ITZs créent un chemin percolant.
<b>Lobet, 2003</b>	Mortiers CEM I, $e/c = 0,32$ avec 0-60% de sable	Diffusion chlorure, cellule de diffusion simple	L'influence de la fraction volumique des granulats peut être décrite avec une assez bonne précision en considérant un effet de dilution. L'augmentation du coefficient de diffusion dans l'auréole de transition formée autour des granulats est compensée par l'augmentation de tortuosité occasionnée par les granulats.
<b>Wong et al. 2009</b>	Mortiers CEM I et mortier CEM I/8% fume de silice. $e/c = 0,3$ et $0,5$ avec 0-70% de sable. Ech. conservés dans sacs étanches pendant 3j et 90j.	Diffusion et perméabilité d'oxygène	La diffusivité et la perméabilité d'oxygène diminue avec l'ajout du sable quelque soit le rapport $e/c$ , la période de cure, avec ou sans fumée de silice et même après séchage au $105^{\circ}\text{C}$ . Il a été suggéré que l'ITZ peut avoir des propriétés locales diffusives mais son effet sur les propriétés macroscopiques reste limité.

### 3.2.1.3. Influence de la distribution granulométrique

L'influence de la distribution granulométrique sur la diffusivité des matériaux cimentaires a été peu étudiée. Caré (2003) a conduit des essais de diffusion chlorure sur des mortiers ayant la même fraction de sable mais des distributions granulométriques différentes : une granulométrie fine (0,315 / 1 mm) ; une granulométrie moyenne (0,315 / 2 mm) et une granulométrie grossière (2/4 mm).

Les résultats trouvés montrent, d'une part, que la constante d'interaction du chlorure avec les hydrates de la pâte de ciment est d'autant plus grande que les granulats sont fins pourvue une même fraction volumique de sable. D'autre part, le coefficient de diffusion effectif augmente avec la fraction de sable dans le cas de la granulométrie fine et moyenne (Figure I-18). Dans ces deux cas, il a été suggéré que l'effet de l'ITZ est plus important que l'effet de tortuosité.

Cependant, quand les grains de sable sont grossiers, les résultats de diffusion montrent que le coefficient de diffusion effectif diminue avec la fraction de sable. Il a été alors suggéré que la tortuosité l'emporte sur l'effet de l'ITZ dans ce cas (Figure I-18).

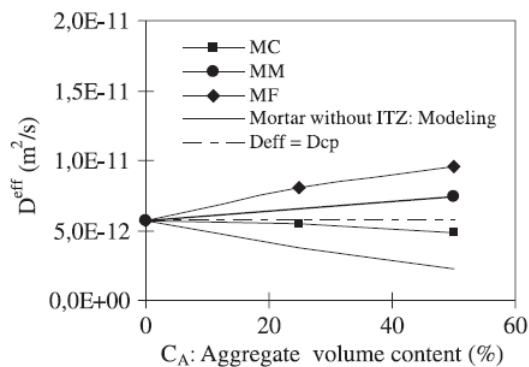


Figure I-18 Influence de la granularité du sable sur le coefficient de diffusion effectif des mortiers (1mois ;  $e/c = 0,45$ ). MC : désigne le mortier fabriqué avec du sable grossier (2/4 mm), MM : mortier fabriqué avec du sable moyen (0.315/2 mm), MF : mortier fabriqué avec du sable fin (0.315/1 mm). (Caré, 2003)

Dans d'autres études, on s'est intéressée à l'influence de la dimension maximale des grains sur la diffusivité des mortiers/bétons. On peut citer par exemple les travaux de Lobet (2003). Les résultats des essais de diffusion de chlorure, réalisés au cours de sa thèse sur des mortiers et bétons, montrent que ce paramètre (la dimension maximale des grains) a peu d'influence sur la diffusivité dans ces matériaux (Figure I-19).

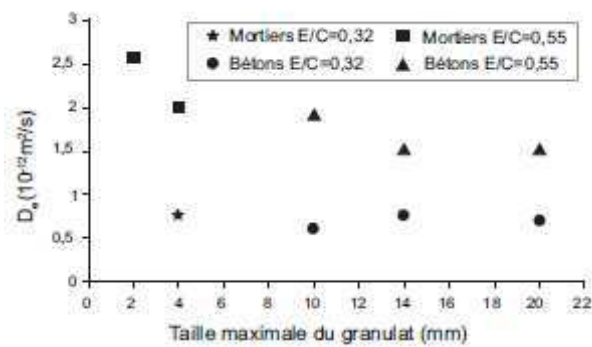


Figure I-19 Influence de la dimension maximale des grains sur la diffusivité des mortiers et bétons (Lobet, 2003)

### 3.2.2. Influence des paramètres externes sur la diffusivité des matériaux cimentaires

Les paramètres externes au matériau cimentaire sont ceux liés à l'environnement dans lequel le transport va s'effectuer. Parmi eux on peut mentionner la température, la chimie de l'eau, le régime de transport, l'humidité ambiante ...

#### 3.2.2.1. Nature des éléments diffusants

L'interaction d'un élément diffusant avec un matériau solide engendre un retard à la diffusion d'autant plus que la constante d'interaction «  $K_d$  » est grande. Les coefficients de diffusion mesurés sont alors plus faibles (Tableau I-5). Les valeurs de  $K_d$  présentés au tableau I-5 sont issus des essais expérimentaux en batch.

Tableau I-5 Ordre de grandeurs des coefficients de diffusion et des  $K_d$  relatifs à divers radionucléides dans des pâtes de ciment CEM I ;  $e/c = 0,4$  (Richet et al., 2004).

Elément	$K_d$ ( $10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Coefficient de diffusion apparent ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
HTO (eau tritiée)	$0,22 \pm 0,06$	$10^{-13} - 10^{-12}$
Cs (Césium)	$Cs \ 0,18 \pm 0,07$	Cs $10^{-13}$
Anions	Tc $1,0 \pm 0,13$	Tc ( $\text{TcO}_4^-$ ) $10^{-14} - 10^{-13}$
	Cl $0,9 \pm 0,1$	Cl, I $10^{-15}$
Produits de fission cationiques	Co 1 à 5	Co $10^{-17}$
	Ni 50 à 250	Ni $10^{-19}$
	Mo 1 à 2, Pd 150 à 200	Mo, Pd $< 10^{-19} - 10^{-18}$
	Zr 2 à $5 \cdot 10^4$	Zr, Nb $10^{-22} - 10^{-21}$
Actinides	6 à $9 \cdot 10^3$	Pu $10^{-21} - 10^{-22}$

Mis à part le tritium et le césium, les valeurs de coefficients de diffusion présentés au tableau résultent d'essais de lixiviation. En effet, seuls les radionucléides qui traversent rapidement les matériaux, à savoir principalement l'eau tritiée (tous types de ciments) et le césium (CEM I seulement), sont testés à l'aide des essais de diffusion en cellule.

La diffusion de césium et de l'eau tritiée dans des pâtes de ciment a été aussi largement étudié au CEA parce qu'ils interagissent faiblement avec la matrice cimentaire. Leurs interactions respectives sont assimilables à un échange isotopique avec l'hydrogène, pour le tritium, et complexation de surface, pour le césium (Richet et al., 2004).

L'échange isotopique de l'eau tritiée (la forme liquide du tritium) étant rapide et indépendant des concentrations peut être assimilé à une « sorption » linéaire, et le modéliser ainsi par une constante d'interaction  $K_d$ .

Dans le cas des chlorures, l'isotherme d'interaction est déterminée en mesurant les quantités de chlorures consommées par le béton dans des solutions à différentes concentrations. La Figure I-20 montre que cette isotherme n'est pas linéaire et, par conséquent, le coefficient de diffusion apparent dépend de la concentration. Ceci montre l'avantage que présente l'eau tritiée comme étant un traceur témoin, permettant de mesurer les paramètres effectifs de transport dans les matériaux cimentaires.

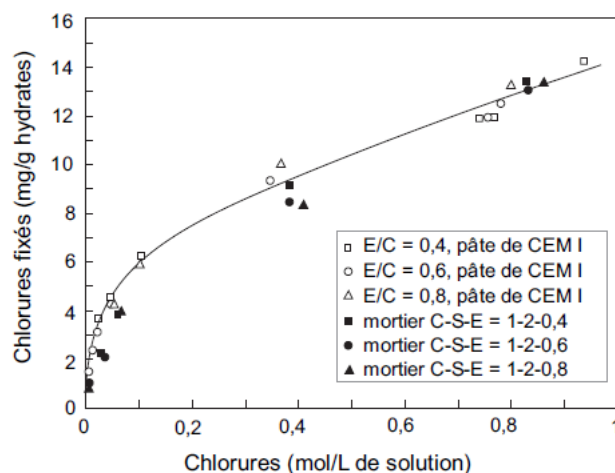


Figure I-20 Isotherme d'interactions des chlorures (Luping, 1993)

L'interaction avec le matériau solide peut prendre plusieurs formes :

- L'*adsorption physique*, qui met en jeu les forces de Van der Waals,
- L'*interaction électrostatique*, qui met en jeu des interactions entre les espèces solutées chargées et un sorbant portant une charge nette à sa surface,
- La *chimisorption*, qui peut être considérée comme une interaction entre le soluté et les sites de *complexation* à la surface du solide,
- La *substitution*, échange d'espèces identiques ou similaires en phase liquide (par exemple *échange isotopique* - c'est le cas de l'eau tritiée, qui peut s'échanger avec l'eau piégée en phase solide),

- La *précipitation ou la coprécipitation* des produits peu solubles, qui peuvent diminuer la quantité de matière présente dans la phase liquide.

### 3.2.2.2. Influence de la température

La diffusion est thermoactivée et la variation du coefficient de diffusion avec la température est donnée par la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (\text{I-17})$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion à la température  $T$ ,  $D_0$  le coefficient de diffusion à la température  $T_0$  de référence,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $E_a$ , l'énergie apparente d'activation.

Selon la loi d'Arrhénius la température est alors un facteur favorable à la diffusion. La température peut aussi modifier significativement la microstructure des matériaux cimentaires (solubilité rétrograde de certains composés, portlandite en particulier) et ainsi modifier les propriétés de transport. Enfin, la température influe sur la solubilité éventuelle des radionucléides (cobalt, plutonium, ...), ainsi que sur les constantes des différents équilibres.

Concernant la diffusivité HTO en température, Lamotte & Béjaoui (2004) ont proposé une interpolation selon une loi d'Arrhénius à partir des données déjà existantes :

$$D = D_0 e^{\frac{E_0}{TR}} \quad (\text{I-18})$$

Avec  $E_0 = 4,4 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ .

### 3.2.2.3. Influence de l'état de saturation sur la diffusion ionique

La diffusion ionique s'effectue uniquement dans la phase liquide, tel est le cas d'ions comme les chlorures ou des radionucléides tel que l'eau tritiée. Lorsque cette phase devient discontinue (cas d'un matériau partiellement saturé) il est probable que cette diffusion s'arrête. L'état de saturation des bétons a donc une influence sur les transferts ioniques.

De nombreuses lois d'évolution du coefficient de diffusion effectif dans la phase liquide avec la saturation en eau ont été proposées. Une compilation de ces lois est donnée en Figure I-20, et montre la dispersion de ces relations. Pour certains auteurs comme Francis & François (2001) et Climent et al. (2002) un seuil de percolation apparaît clairement. En deçà de 60 % de saturation, la phase liquide n'est plus continue au sein du matériau et la diffusion est impossible. D'autres auteurs (Mangat & Molloy, 1994 ; Martin-Pérez, 2001 ; Bary & Sellier, 2004 ; Meijers & Schlagen, 2004) n'imposent pas un seuil critique de saturation où la diffusion liquide disparaît. Ils estiment que le transport de l'eau liquide peut s'effectuer dans les films d'eau adsorbés lorsque la phase liquide devient discontinue.

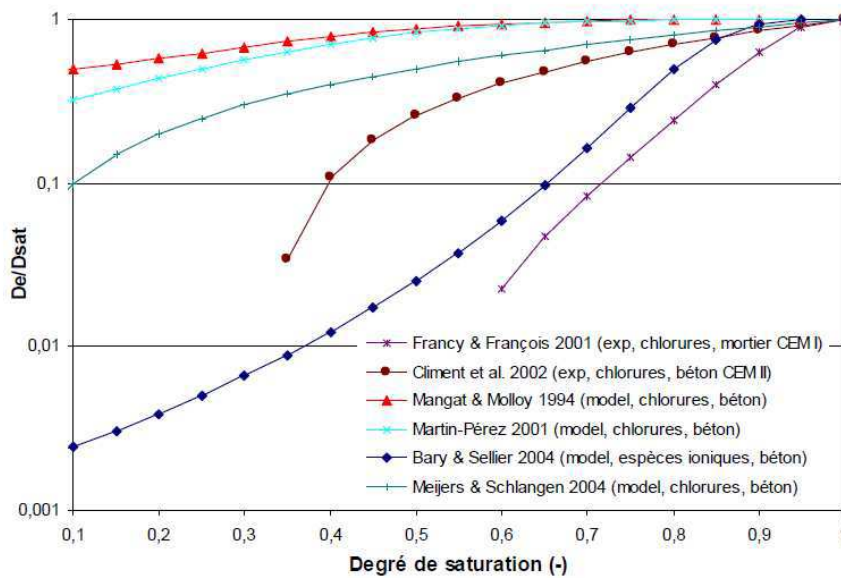


Figure I-21 Compilation des lois d'évolution du coefficient de diffusion avec la saturation dans les matériaux cimentaires (Dridi, 2011)

### 3.3. Synthèse des données existantes sur la diffusion de l'eau tritiée (HTO) dans des matériaux à base de CEM I

#### 3.3.1. Diffusion HTO dans des pâtes CEM I

L'étude expérimentale réalisée par Richet constitue une étude complète sur la diffusion de l'eau tritiée dans des pâtes CEM I 52,5 R.

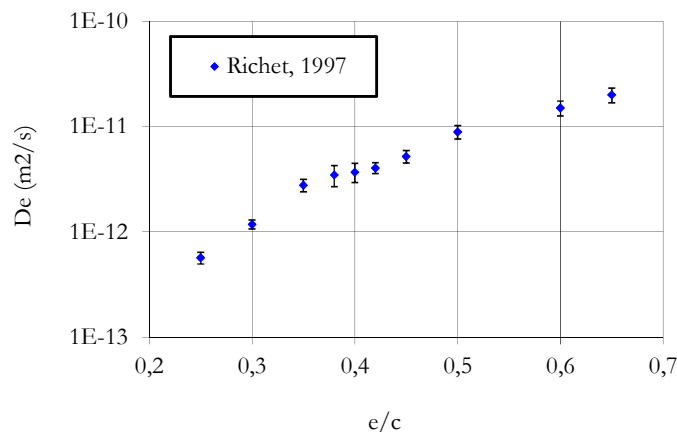


Figure I-22 Résultats des essais de diffusion HTO réalisés par Richet en 1997

Ces valeurs de coefficient de diffusion serviront pour comparer les comportements migratoires des pâtes et des mortiers CEM I dans le cadre de ce travail. En effet, l'extrapolation des données acquises sur des pâtes de ciment vers les propriétés des mortiers et bétons ne semble pas si simple et reste un point à vérifier en raison de la modification des propriétés diffusives du matériau par la présence des granulats.

Richet a montré aussi que la constante d'interaction peut être déterminée d'une manière satisfaisante au moyen des essais de cellule de diffusion ( $K_d = 0,22 \pm 0,06 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) en comparaison avec les valeurs déterminés par des essais de batch (lixiviation).

### 3.3.2. Diffusion HTO dans des mortiers et des bétons CEM I

Les données acquises sur des mortiers et des bétons sont peu nombreuses vu qu'elles nécessitent des durées d'essais assez longues. Le tableau I-6 présente la synthèse des coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée mesurés sur les mortiers et les bétons CEM I.

Tableau I-6 Synthèse des données expérimentales de diffusion de l'eau tritiée dans des matériaux CEM I. Données extraites de la note de Lamotte & Béjaoui (2004).

Ciment	Granulométrie (Sable/Granulat)	e/c	Porosité (%)	De (m <sup>2</sup> /s)	Obs.	Référence
<b>Mortiers</b>						
<b>ASTM III et ASTM I</b>	-	0,25	7,5	0,38.10 <sup>-12</sup>	et	Moyenne de deux mesures
		0,45	12,2	4,58.10 <sup>-12</sup>		
<b>CEM I 42,5 Origny (639 Kg)</b>	Sable (0,8 – 3,15 mm) (414 Kg)	0,4	27	1,7 .10 <sup>-12</sup>		Moyenne de 2 mesures
	Sable (0,16 – 2 mm) (966 Kg)					
<b>CEM I 52,5 Origny (1,47 kg)</b>	Sable (0,8 – 3,5 mm) (0,95 Kg)	0,4	-	(2,9 ± 0,7) .10 <sup>-12</sup>		Mortier gâché avec du tritium
	Sable (0,5 – 1,25 mm) (2,22 Kg)					
<b>Bétons</b>						
<b>CEM I 52,5 R CP2 (450 kg)</b>	Sable (0,05 – 0,25 mm)	0,4	-	(1,0 ± 0,3) .10 <sup>-12</sup>		(Lamotte & Cocguen, 2002)
	Sable (0,2 – 0,5 mm)					
	Sable (0,5 – 1,25 mm)					
	Sable (0,8 – 3,5 mm)					
	Total sable (666,3 kg)					
Granulats d'Artemare (3-10 mm) calcaire (1087,3 kg)						
<b>CEM II/A 52,5 R Cal (415 kg)</b>	Sable Redland (0-1/4 mm) (830 kg)	0,36	12	(5,4 ± 1,6) .10 <sup>-13</sup>	Moyenne de 6 mesures	(Lamotte & Cocguen, 2002)
	Granulat Redland (6-10 mm) (1020 kg)					

Le manque des données expérimentales sur la diffusion au sein des mortiers et bétons ne permet pas souvent la validation des modèles développés pour l'estimation de la diffusivité. La figure I-22 représente la validation d'un modèle de sphères multi – couches appliqué au cas des mortiers et bétons avec les peu des résultats qu'on puisse trouver dans la littérature concernant la diffusion du tritium dans les bétons.

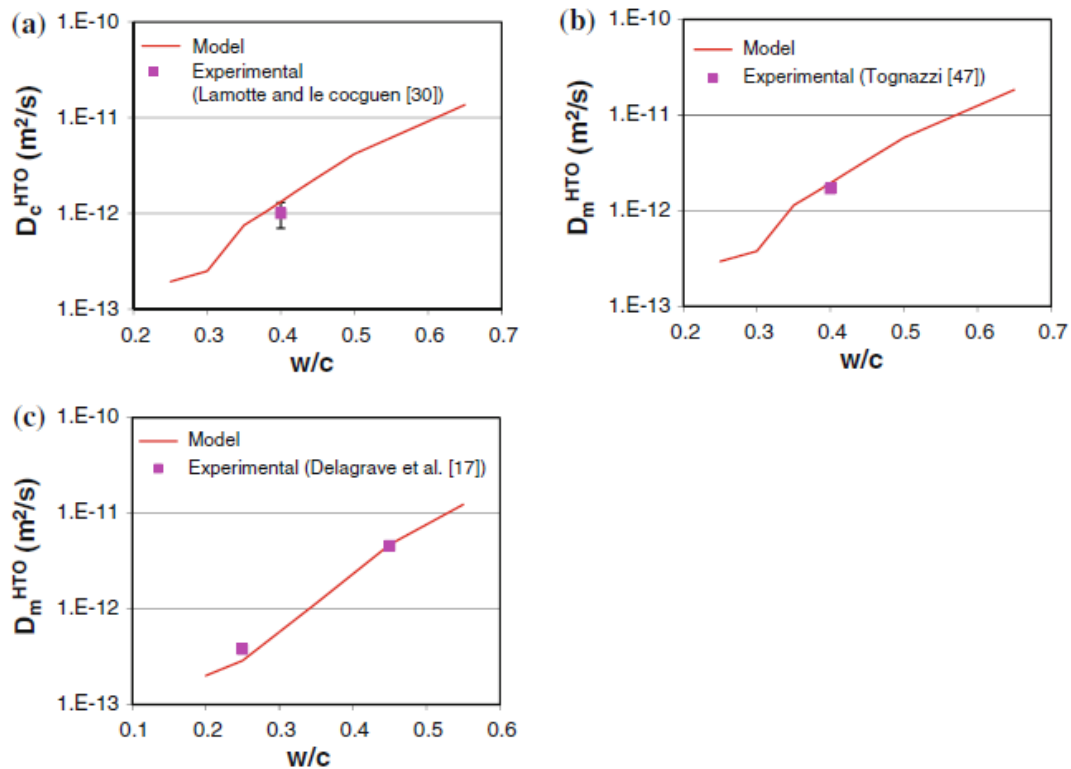


Figure I-23 Validation des résultats de diffusion effective de l'eau tritiée dans les bétons et mortiers CEM I (Dridi, 2013).

- (a) : Béton CEM I (66%, avec l'hypothèse épaisseur de l'ITZ =  $20\mu m$ )
- (b) : Mortier CEM I (52% sable, avec l'hypothèse épaisseur de l'ITZ =  $20\mu m$ )
- (c) : Mortier ASTM (50% sable, avec l'hypothèse épaisseur de l'ITZ =  $20\mu m$ )



## 4- CONCLUSION I

Cette étude bibliographique a permis de présenter les principaux acquis et d'identifier les lacunes et les points qui restent à valider au sujet de la diffusion au sein des matériaux cimentaires et la relation entre les propriétés microstructurales de ces matériaux et leurs propriétés de transport.

### 4.1.1. Principaux acquis

Un bilan des travaux scientifiques réalisés fait apparaître que l'application des lois universelles, telles que la diffusion selon la **loi de Fick** et les **lois de sorption**, pour la description des mécanismes de transport est validée pour des systèmes en équilibre.

Selon l'état de connaissances actuelles, il apparaît que la **diffusion** est largement **prépondérante** devant la convection, au moins en milieu saturé, ce qui correspond aux conditions des matériaux cimentaires (mortiers et bétons) en situation de stockage.

De nombreux résultats expérimentaux ont été obtenus, concernant en particulier les coefficients de diffusion. Ils ont permis de déterminer **des corrélations avec des paramètres intrinsèques** au matériau comme des relations diffusion/porosité mercure, diffusion/rapport eau sur ciment, ou diffusion/taux de granulat pour différents types de liant. Des corrélations avec **des paramètres extrinsèques** sont aussi établies comme la relation diffusion/température, diffusion/saturation en eau, ou diffusion/élément diffusant.

Le bilan des expérimentations de diffusion sur des pâtes de ciment CEM I et CEM V ont montré aussi que **l'eau tritiée** est le traceur le mieux adapté pour déterminer des **paramètres effectifs** du matériau, contrairement au chlorures, par exemple, dont la diffusion dépend fortement de la concentration initiale.

Afin d'approfondir les études sur la relation entre la microstructure des matériaux cimentaires et leurs propriétés de transport, de nombreuses techniques ont été appliquées : des techniques qui permettent d'obtenir des informations globales comme la **porosimétrie à l'eau et au mercure** et d'autres qui fournissent des informations plus locales comme les techniques d'**imagerie associées à l'analyse d'images**.

La caractérisation de la structure porale au moyen de la porosimétrie mercure permet d'obtenir la **porosité efficace** qui constitue l'ensemble des pores interconnectés qui laissent migrer des espèces entre l'amont et l'aval d'un système donné. Appliquée au cas des mortiers, cette technique a montré que la **présence des granulats** modifie la distribution porale au sein du matériau en faisant apparaître une classe de pores de grande taille entre 0,1 et 4  $\mu\text{m}$ .

Quant à l'application des techniques d'imagerie associées à l'analyse d'images au cas des matériaux cimentaires, elle a permis de dégager l'**aspect hétérogène et multi-échelle** du matériau à travers la **caractérisation qualitative et quantitative** des différentes phases constituant la matrice cimentaire. De plus, l'utilisation de ces méthodes de caractérisation a mis en évidence l'existence d'une interface au voisinage du granulat (**ITZ**) susceptible de créer en grands nombres des **chemins préférentiels** pour le transport des espèces et des radionucléides. L'existence de telle interface a été aussi confirmée par la théorie de **compacité granulaire** qui met en relief un défaut d'arrangement des grains de ciment au voisinage des gros granulats de sable ou gravier, c'est **l'effet de paroi**.

### 4.1.2. Points à valider et manques identifiés

Afin de pouvoir valider et développer les **modèles de transport**, et afin d'alimenter les **codes de calculs**, la priorité est de compléter la base de données expérimentales concernant les coefficients de diffusion pour des matériaux cimentaires.

Bien que les études de diffusion de diverses espèces montrent que l'eau tritiée est le traceur le plus adapté à fournir des propriétés effectives du matériau, **les données expérimentales** sur la

diffusion de ce radionucléide au sein des mortiers et bétons sont **peu nombreuses**. Cependant, on dispose d'une étude complète sur la diffusion de l'eau tritiée dans des pâtes de CEM I, c'est celle de Richet (1997) qui servira pour comparer les comportements migratoires des pâtes et mortiers CEM I dans le cadre de ce travail. L'**extrapolation** des données acquises sur des pâtes de ciment vers les propriétés des mortiers et bétons ne semble pas si simple et reste un point à vérifier en raison de la modification des propriétés diffusives du matériau par la présence des granulats.

Les essais de diffusion simple sur des mortiers constituent aussi une occasion de vérifier la modélisation de la rétention par un paramètre d'interaction  $K_d$  constant.

Plusieurs études sont encore nécessaires pour l'investigation de la microstructure de **l'interface granulat/pâte**, sa variation avec la composition minéralogique et la taille du grain mais aussi son impact sur les propriétés globales de transport.

Etant donné **le concept classique de l'ITZ** qui suppose qu'elle représente « en moyenne » une auréole d'épaisseur constante entourant chaque granulat, l'étude de l'influence de l'ITZ sur le transport au sein des bétons revient, dans le cas des travaux réalisés, à **l'étude de l'influence du taux de granulat**. Et là aussi, la thématique a fait l'objet de nombreuses études mais les **résultats sont contradictoires**. Certaines études ont montré que la diffusivité des matériaux (mortiers, bétons) diminue avec l'ajout des granulats soit en attribuant ce comportement à un simple effet de dilution ou à un effet de tortuosité du réseau poreux. Ces deux effets semblent plus importants que l'effet des ITZ qu'elles soient interconnectés ou pas. D'autres chercheurs ont au contraire enregistré une augmentation du coefficient de diffusion de mortiers avec la teneur volumique de sable. Enfin, seulement Bourdette (1994) et Houst (1992) ont observé qu'à partir d'un seuil donné de sable généralement entre 35% et 60%, les ITZs deviennent percolant et créent des chemins préférentiels à la diffusion. Par conséquent, il est nécessaire d'approfondir l'étude sur l'influence de la teneur en granulat, de la taille des granulats et de vérifier le concept classique de l'ITZ.



---

## **Chapitre II : CHOIX DES MATERIAUX & METHODES EXPERIMENTALES**

---

Le but de ce chapitre est de décrire la démarche entreprise dans le choix des matériaux et des méthodes qui permettent d'étudier la relation entre la microstructure des mortiers CEM I et leurs propriétés de diffusion.

Il s'agit dans un premier temps d'identifier, par la recherche bibliographique les paramètres de la composition initiale influant la porosité du matériau. Ce choix est à valider avec des lois simples de calcul de porosité.

Dans un deuxième temps, l'objectif est d'identifier d'une part des méthodes expérimentales complémentaires de caractérisation multi-échelle de la microstructure et d'autre part une technique pour la mesure des coefficients de diffusion. Une attention particulière est portée à la démarche de quantification de la porosité à l'interface granulat pâte.

---

**CHAPITRE II : CHOIX DES MATERIAUX & METHODES EXPERIMENTALES..... 63**

---

**1- CHOIX DES MATERIAUX..... 67****1.1. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EVOLUTION DE LA POROSITE EN FONCTION DE LA COMPOSITION INITIALE..... 67****1.1.1. Importance du rapport eau sur ciment..... 68****1.1.2. Importance de la teneur en granulats et de la granularité..... 69****1.1.2.1. Effet de dilution et de tortuosité ..... 69****1.1.2.2. Relation entre l'étendue granulaire et la fraction volumique d'ITZs..... 71****1.2. PRESENTATION DES MATERIAUX, FORMULATIONS & DESIGNATION..... 74****1.2.1. Matériaux ..... 74****1.2.2. Formulations & désignation ..... 75****1.2.3. Notion du rapport e/c effectif ..... 76****1.3. CONFECTION & CONSERVATION DES MORTIERS CEM I ..... 77****2- LES METHODES UTILISEES POUR L'INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE POREUSE..... 77****2.1. METHODE DE DETERMINATION DE LA POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU..... 77****2.2. METHODE DE DESCRIPTION DE LA DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES..... 78****3- MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE POUR LA CARACTERISATION DE L'INTERFACE GRANULAT/PATE..... 80****3.1. PROTOCOLE D'ACQUISITION D'IMAGES MEB ..... 80****3.1.1. Choix du mode d'observation ..... 80****3.1.2. Préparation des sections polies de mortiers ..... 81****3.1.2.1. Le prétraitement des échantillons..... 81****3.1.2.2. L'enrobage sous vide des échantillons..... 82****3.1.2.3. Le pré-polissage et le polissage des échantillons ..... 82****3.1.3. Imagerie MEB..... 82****3.2. PROTOCOLE D'ANALYSE D'IMAGES MEB ..... 83****3.2.1. Outil de traitement d'images..... 83**

3.2.2. Algorithme de calcul de la porosité à l'interface granulat/pâte .....	83
3.2.2.1. La segmentation des pores .....	83
3.2.2.2. Difficultés pour la segmentation des granulats.....	87
3.2.2.3. Méthode de quantification : La carte de distance euclidienne.....	88
<b>4- DIMENSIONNEMENT DES ESSAIS DE DIFFUSION A L'EAU TRITIEE .....</b>	<b>89</b>
4.1. METHODE DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.....	89
4.2. DIMENSIONNEMENT DES ECHANTILLONS .....	91
4.3. PROCEDURE ET CONDITIONS D'ESSAI.....	91
4.4. EXPLOITATION DES RESULTATS.....	94
<b>5- CONCLUSION II .....</b>	<b>97</b>



## 1- CHOIX DES MATERIAUX

Dans un premier temps, l'idée consiste à identifier des paramètres clés de la composition initiale qui ont une influence directe sur la structure poreuse du matériau afin de valider leur effet au moyen des modèles analytiques de porosité. Le choix final des formulations sera présenté à la fin de cette première partie du chapitre II.

La composition initiale, comme il a été rappelé dans le chapitre I (§ I-1.2.1), représente un facteur important du développement de la microstructure des matériaux cimentaire en particulier sa porosité. En effet, elle englobe les proportions des constituants utilisés pour fabriquer le matériau (eau, ciment, granulats, adjuvants) et les propriétés intrinsèques associées à ces constituants (La chimie du ciment, la finesse des granulats et leur minéralogie, etc.).

Dans le cadre de cette thèse, on s'est intéressé exclusivement à l'étude **des matériaux à base de CEM I**. Ce choix se justifie par le fait que le CEM I demeure un matériau de base pour les conteneurs de déchets radioactifs de faible à moyenne activité comme dans le cas du béton F44 (CEM I + fumée de silice). Par ailleurs, les données expérimentales sur la diffusion de l'eau tritiée au sein des mortiers et des bétons CEM I sont peu nombreuses (§ I-3.3), ce qui ne permet pas de valider les modèles prédictifs de calcul de transport.

De plus, la maturité des matériaux à base de CEM I est obtenue rapidement (au bout de 3 à 6 mois), ce qui rend la mesure de leurs diffusivités possible dans le cadre de cette thèse. Le CEM I est aussi un matériau où les mécanismes d'hydratation et les propriétés microstructurales ont été largement étudiés dans la littérature, ceci permet d'examiner d'autres phénomènes au sein de ces matériaux notamment ceux liés à la présence des granulats.

### 1.1. Etude paramétrique de l'évolution de la porosité en fonction de la composition initiale

Le paramètre de la porosité est essentiel en tant qu'indicateur de durabilité pour les matériaux cimentaires, et sa connaissance est fondamentale dans l'étude des phénomènes de transport, notamment la diffusion.

L'étude de l'évolution de ce paramètre avec la composition initiale permet de découpler les parts relatives de certaines grandeurs comme la porosité capillaire et la teneur en ITZs (Interfacial Transition Zones) afin d'étudier leurs effets respectifs.

Sur la base d'une étude bibliographique, on a pu identifier trois principaux paramètres de la composition initiale qui contrôlent la quantité de pores et leur distribution dans les matériaux cimentaires : *le rapport eau/ciment, la teneur en granulat et la granulométrie du sable utilisé.*



### 1.1.1. Importance du rapport eau sur ciment

Le rapport eau/ciment ( $e/c$ ) joue un rôle déterminant dans le développement de la structure poreuse des matériaux cimentaires. La relation entre ce rapport et la porosité a été largement étudiée, en particulier sur des pâtes de ciments. Les résultats montrent que la porosité augmente avec le rapport  $e/c$  quel que soit la nature de liant (Figure II-1).

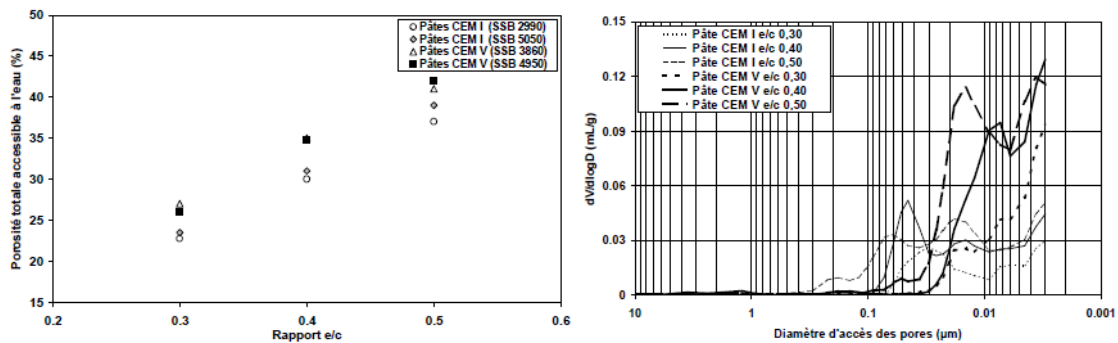


Figure II-1 Evolution de la porosité à l'eau et la distribution des taille de pores en fonction du rapport eau/ciment pour des pâtes CEM I et CEM V (Lovera, Gallé & Le Bescop, 2001)

Dans le modèle de Powers & Brownyard (1947) la porosité est exprimée comme la somme de la porosité capillaire et la porosité de gel. Elle dépend du rapport  $e/c$  et du degré d'hydratation. Le rapport  $e/c$  semble plutôt contrôler la porosité capillaire en termes de quantité et de dimensions des pores et par conséquent le degré de leur interconnexion dans l'espace du matériau. Dans l'étude des transferts dans les matériaux cimentaires, l'interconnexion des pores capillaires est une caractéristique importante car elle modifie fortement la dimension des chemins de pénétration des espèces agressives.

La percolation des pores capillaires dans les pâtes de ciment a été examinée par Bentz & Garboczi (1991) avec le modèle d'hydratation CEMHYD3D. Ils ont étudié la variation de la fraction des capillaires interconnectés avec le degré d'hydratation pour différents rapports  $e/c$ . La Figure II-2 présente cette relation et montre l'importance du rapport  $e/c$  dans l'interconnexion des pores. Avec la progression de l'hydratation et pour chaque rapport  $e/c$ , il y a un degré d'hydratation critique à partir duquel la fraction de pores connectée chute considérablement conduisant à une discontinuité du réseau poreux. Les données ont été transformées en traçant la fraction des pores connectée en fonction de la porosité capillaire (Figure II-2). L'interconnexion des pores capillaires ne dépend alors que de la porosité capillaire et le seuil de percolation se situe aux alentours de 18% valeur en dessous de laquelle les pores ne sont plus connectés.

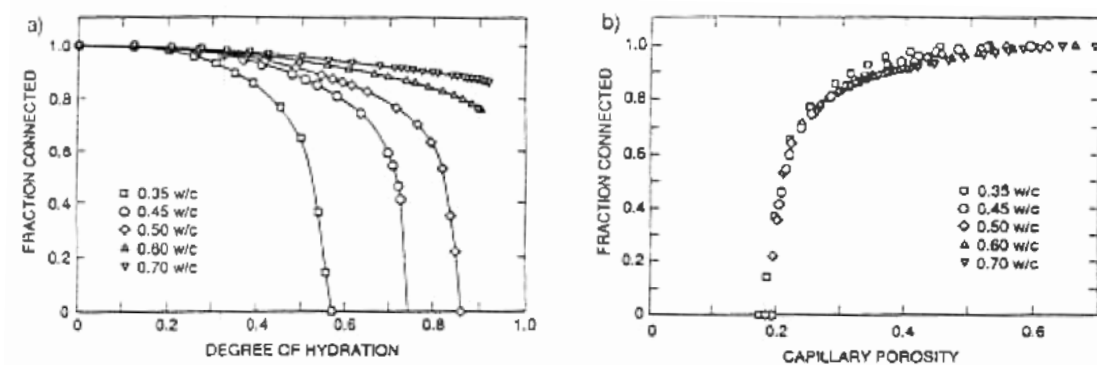


Figure II-2 Interconnexion des pores capillaires (Bentz & Garboczi, 1991)

- a) Variation de la fraction des capillaires interconnectés avec le degré d'hydratation pour différents rapports e/c
- b) Variation de la fraction des capillaires interconnectés avec la porosité capillaire pour différents rapports e/c

Dans ce travail, le choix des rapports e/c s'est porté sur une plage allant de 0,3 jusqu'à 0,5. Les rapports e/c égale à 0,35 et 0,4 encadrent le rapport critique  $((e/c)^* = 0.38)$  au-dessus duquel l'hydratation est supposé complète selon le modèle de Powers & Brownyard, sous réserve d'une conservation sous eau.

### 1.1.2. Importance de la teneur en granulat et de la granularité

On a déjà rappelé au chapitre I que la présence des granulats dans les mortiers et bétons engendre des effets contradictoires :

D'une part, elle provoque :

- La diminution de la fraction de pâte qui représente la phase poreuse du matériau : l'effet de dilution,
- L'augmentation de la tortuosité du réseau poreux comparativement à une pâte pure, ce qui rallonge notablement le parcours moyen de diffusion,
- La diminution de la porosité du bulk par rapport à une pâte de ciment au même rapport e/c soit à cause de l'absorption de l'eau par les granulats ou la migration de l'eau vers les zones d'interfaces (effet de paroi au voisinage des granulats),

D'autre part, la présence des granulats induit :

- L'augmentation du volume occupé par les ITZs (§ I-2.2) : phase 2 à 3 fois plus poreuse que la matrice cimentaire (Bourdette, 1995); ce qui peut favoriser la formation d'un cluster percolant,

#### 1.1.2.1. Effet de dilution et de tortuosité

L'effet de dilution des granulats sur la porosité des mortiers et des bétons peut s'exprimer selon une loi analytique simple : *la loi de dilution parfaite* où la porosité diminue linéairement avec la teneur en granulat selon l'expression suivante:

$$\theta = \theta_{pcd}(1 - V_{agg}) \quad (\text{II-1})$$

$\theta_{pcd}$  est la porosité de la matrice cimentaire et  $V_{agg}$  est la fraction volumique de granulats.

Selon cette loi, au même rapport  $e/c$ , la porosité de la matrice cimentaire ne varie pas avec l'ajout de granulats.

En combinant l'effet de la dilution avec l'effet de la tortuosité, la diffusivité effective du mortier peut s'exprimer selon la loi de Bruggeman-Hanai (Loi B-H) :

$$D_e = D_e^{pcd}(1 - V_{agg})^{3/2} \quad (\text{II-2})$$

Avec  $D_e^{pcd}$  est le diffusivité de la matrice cimentaire.

Cette loi a été développée pour le cas de particules sphériques isolantes placées dans une matrice conductrice. Le modèle suppose que la conductivité de la matrice ne varie pas avec l'ajout de particules isolantes qui diluent la matrice et réorientent la conduction autour d'elles de façon à rendre le parcours de conduction plus tortueux.

Cette notion de tortuosité a été introduit par d'autres modèles physiques qui relient le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  d'une espèce donnée au coefficient de diffusion  $D$  de la même espèce dans la phase qui remplit les pores.

$$D_e = \frac{\delta\theta}{T} D_0 \quad (\text{II-3})$$

$\delta$  est le paramètre de constrictivité qui rend compte des effets de la variation de section des pores,  $\theta$  est la porosité,  $T$  est la tortuosité (Figure II-3). Parmi ces trois paramètres géométriques des pores, seule la porosité est directement mesurable.

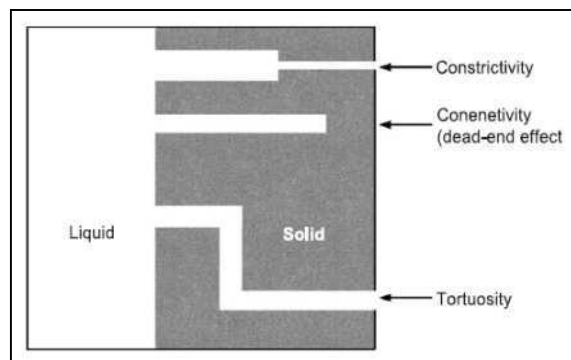


Figure II-3 Schémas montrant les principales caractéristiques de la géométrie des pores : la tortuosité et la constrictivité (Oh & Jang, 2004)

On retrouve aussi, dans cette relation (II-3), la notion du facteur de forme  $F$  qui peut être défini ainsi :

$$F = \frac{D_0}{D_e} \quad (\text{II-4})$$

Avec  $D_e$  est le coefficient de diffusion effectif d'une espèce donnée dans un milieu poreux et  $D_0$  est le coefficient de diffusion de la même espèce dans une solution infinie.

L'effet de dilution des granulats et de la tortuosité seront examinés plus tard. Pour cela, le choix des teneurs en granulat va dans le sens de l'exhibition de ces deux effets. Par ailleurs, le sable choisi est de type siliceux (taux de silice = 96.3%). Les grains de silice sont les granulats les plus couramment utilisés pour des mortiers, de plus, ils sont inertes. Ils n'interagissent donc pas avec la pâte de ciment à l'exception d'interactions de types alcali-réactions qui se produisent à des échelles de temps assez importantes.

Dans le cadre de cette étude, les teneurs en granulats retenues pour la fabrication des mortiers vont de 0% (pâte de ciment pure) à 60% de sable.

#### 1.1.2.2. Relation entre l'étendue granulaire et la fraction volumique d'ITZs

On s'intéresse à l'étude de l'effet des ITZs (Interfacial Transition Zones) sur la structure porale et les propriétés diffusives des mortiers. Pour cela, le choix des teneurs en granulats et en particulier différentes granulométries doivent permettre sur la possibilité d'avoir des formulations avec des fractions volumiques en ITZ très différentes.

Le concept classique définit l'ITZ comme étant une auréole d'épaisseur constante entourant chaque granulat. Etant donné ce concept, le sable qui aura plus de grains aura la fraction d'ITZ la plus importante. L'idée a été alors de travailler sur trois formulations ayant toutes la même fraction volumique de sable mais trois types de granulométrie différentes (fine, étendue et grossière) et par conséquent un nombre total de grains différent.

Le choix des granulométries a été précédé par un calcul de la fraction d'ITZ de nombreuses classes granulaires de manière à ce que les classes qui soient retenues à la fin aient une différence importante en termes de fractions d'ITZ. Les calculs ont été réalisés au moyen d'une approche analytique basée sur les lois statistiques de composites développées par Lu & Torquato (Lu & Torquato, 1992) et appliquées aux bétons par plusieurs auteurs comme Garboczi et Bentz (1998), Caré (2003), Caré & Hervé (2004), Zheng et al. (2009) et Dridi (2013).

Selon cette approche statistique, la fraction volumique d'ITZ dans un mortier ou un béton est :

$$V_{ITZ} = 1 - e_v(t_{ITZ}) - V_{agg} \quad (\text{II-5})$$

$V_{agg}$  est la fraction volumique d'agrégats présente dans le matériau, dans ce modèle les granulats sont supposés de forme sphérique,

$e_v(t_{ITZ})$  est dénommé par les auteurs « void exclusion probability » (Lu & Torquato, 1992), cette quantité représente la fraction volumique du bulk : c'est la matrice cimentaire sans compter les ITZ (Figure II-4),  $t_{ITZ}$  est l'épaisseur de l'ITZ.

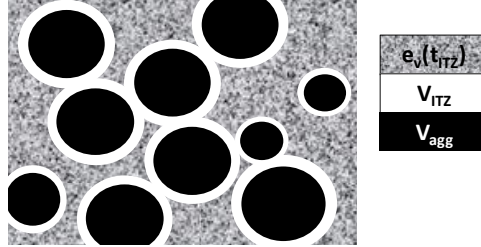


Figure II-4 Modèle tri-phasique du mortier/béton permettant de quantifier la fraction des ITZs, on distingue  $e_v(t_{ITZ})$  : fraction volumique de la matrice cimentaire les ITZs,  $V_{ITZ}$  : fraction volumique d'ITZs, et  $V_{agg}$  : fraction volumique des aggrégats.

L'avantage de cette approche réside dans le fait qu'elles prennent en compte le chevauchement des ITZs.

La forme explicite de la quantité  $e_v(t_{ITZ})$  est :

$$e_v(t_{ITZ}) = (1 - V_{agg}) \exp[-\pi\sigma (c.t_{ITZ} + d.t_{ITZ}^2 + g.t_{ITZ}^3)] \quad (\text{II-6})$$

Avec  $\sigma$  est le nombre de granulats par unité de volume, et les coefficients  $c$ ,  $d$  et  $g$  sont des fonctions du rayon moyen des granulats  $\langle R \rangle$  et de son carré  $\langle R^2 \rangle$  selon la distribution de taille des granulats (granulométrie) :

$$c = \frac{4\langle R^2 \rangle}{1 - V_{agg}}$$

$$d = \frac{4\langle R \rangle}{1 - V_{agg}} + \frac{12\varepsilon_2\langle R^2 \rangle}{(1 - V_{agg})^2}$$

$$g = \frac{4}{3(1 - V_{agg})} + \frac{8\varepsilon_2\langle R \rangle}{(1 - V_{agg})^2} + \frac{16A\varepsilon_2^2\langle R^2 \rangle}{3(1 - V_{agg})^3}$$

Avec  $\varepsilon_2 = \frac{2\pi\sigma\langle R^2 \rangle}{3}$  et  $A = 0$  selon (Garboczi & Bentz, 1998)

Pour calculer  $\sigma$ ,  $\langle R \rangle$  et  $\langle R^2 \rangle$ , il est nécessaire de faire une hypothèse sur la manière dont les grains sont répartis dans chaque tamis. Souvent cette information n'est pas fournie à l'issue de l'analyse granulométrique. Des hypothèses sont proposées : la première est l'hypothèse d'une distribution uniforme par volume, et la deuxième est l'hypothèse de distribution uniforme par rayon. Le tableau II-1 présente les expressions des paramètres  $\sigma$ ,  $\langle R \rangle$  et  $\langle R^2 \rangle$  selon l'hypothèse choisie.

Tableau II-1 Les expressions de  $\sigma$ ,  $\langle R \rangle$  et  $\langle R^2 \rangle$  selon une hypothèse de distribution uniforme par volume ou par rayon.  $c_i$  désigne la fraction volumique des granulats dans un tamis « i » donné, M est le nombre des tamis.  $V_{agg}$  est la fraction volumique de granulats dans le mortier.

Distribution uniforme par volume	Distribution uniforme par rayon
$\sigma = \sum_{i=1}^M \frac{9V_{agg} c_i}{4\pi(r_{i+1}^3 - r_i^3)} \ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)$	$\sigma = \sum_{i=1}^M \frac{3V_{agg} c_i (r_i + r_{i+1})}{8\pi r_i r_{i+1}^2}$
$\langle R \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{9V_{agg} c_i}{4\pi\sigma(r_{i+1}^3 - r_i^3)} (r_{i+1} - r_i)$	$\langle R \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{3V_{agg} c_i}{4\pi\sigma(r_i r_{i+1})}$
$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{9V_{agg} c_i}{4\pi\sigma(r_{i+1}^3 - r_i^3)} \frac{1}{2} (r_{i+1}^2 - r_i^2)$	$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^M \frac{3V_{agg} c_i}{4\pi\sigma(r_{i+1} - r_i)} \ln\left(\frac{r_{i+1}}{r_i}\right)$

Un calcul de fraction volumique d'ITZ a été réalisé sur une granulométrie de sable normalisé (EN 196-9) afin de comparer les résultats des deux hypothèses (Figure II-5). L'épaisseur d'ITZ est supposée constante et égale à 20  $\mu\text{m}$ , la fraction volumique de sable varie de 0% à 60%. Les résultats des calculs sont assez proches en particulier aux faibles fractions de sable ( $\leq 50\%$ ). Le choix, parmi ces hypothèses, a un effet négligeable sur la quantité d'ITZs calculée dans le mortier. Cependant, pour tous les mortiers, une seule hypothèse a été choisie : la distribution uniforme par volume dans le cas de cette étude.

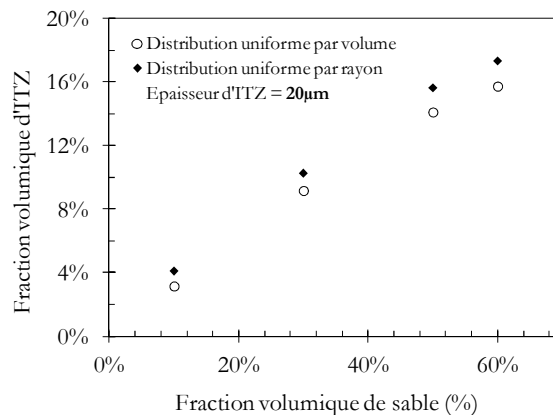


Figure II-5 Comparaison les résultats de calcul de la fraction volumique d'ITZ selon l'hypothèse de distribution uniforme par volume et la distribution uniforme par rayon.

L'approche analytique de quantification de l'ITZ a été appliquée sur différentes granulométries. Le choix s'est porté sur trois granulométries dont la différence en termes de fraction volumique d'ITZ, pour une même fraction volumique de sable (= 50%), est assez importante. Les distributions en taille de grains retenues sont :

- Une distribution fine (0,125/0,3 mm),
- Une distribution normalisée (0,08/2 mm),
- Une distribution grossière (0,63/2 mm).

Le résultat de calcul de fraction volumique d'ITZ pour ces granulométries est donné à la Figure II-6.

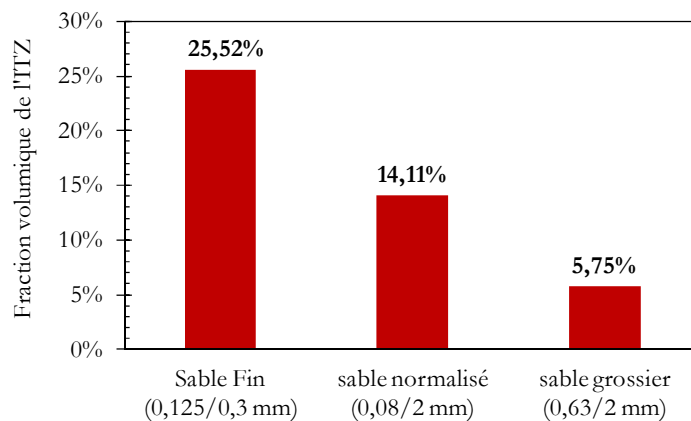


Figure II-6 Valeurs de fraction volumique d'ITZs calculées pour les granularités retenues. L'épaisseur de l'ITZ est supposée constante et égale à 20  $\mu\text{m}$

## 1.2. Présentation des matériaux, formulations & désignation

### 1.2.1. Matériaux

A l'issue de l'étude paramétrique sur la relation entre la composition initiale et la structure poreuse des mortiers, les matériaux sélectionnés pour les mortiers CEM I sont :

- Ciment CEM I 52.5 N CP2 PM ES (Ex HTS Le Teil),
- Sable normalisé CEN EN 196-1 de classe granulaire 0,08 / 2 mm, désigné **SN** pour **Sable Normalisé**,
- Sable roulé naturel de classe granulaire 0,125 / 0.3 mm, désigné **SF** pour **Sable Fin**,
- Sable roulé naturel de classe granulaire 0,63 / 2 mm, désigné **SG** pour **Sable Grossier**,
- Un adjuvant Glenium® 27 à base d'éther poly-carboxylique modifié, utilisé pour certaines formulations.

Les fiches de produits des matériaux susmentionnés sont répertoriées en annexe A. On y trouve des informations sur les caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques du ciment utilisé, ainsi que des données sur le sable (densité, absorption en eau, teneur en eau, etc.).

Le sable utilisé est le même pour toutes les formulations, c'est un sable roulé naturel de type siliceux (taux de silice = 96,3%), seule la distribution en taille de grains est différente entre SN, SF et SG (Figure II-7).

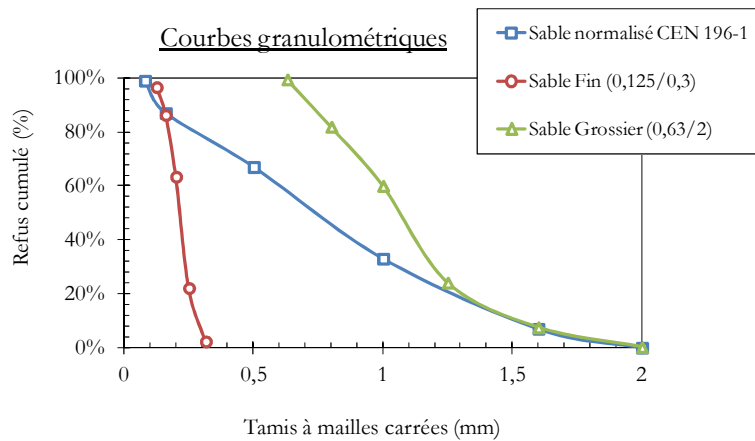


Figure II-7 Distributions en taille de grains retenues pour le sable siliceux utilisé

### 1.2.2. Formulations & désignation

Dix formulations de mortiers ont été fabriquées afin de décrire l'influence du rapport  $e/c$ , de la fraction volumique de sable et de la distribution en taille de grain sur les propriétés de diffusion des matériaux.

Ces formulations peuvent être classées en trois séries. Série 1 (S1) comprend l'ensemble des formulations ayant toutes la même fraction volumique de sable ( $=50\%$ ), fabriquées avec du sable normalisé (SN) mais ayant des rapports  $e/c$  qui varie de 0,3 à 0,5.

Série 2 (S2) comprend l'ensemble des formulations ayant toutes le même rapport  $e/c$  ( $=0,4$ ), fabriquées avec du sable normalisé (SN) mais ayant des fractions volumiques de sable qui varie de 0% (pâte pure) à 60%.

Série 3 (S3) comprend l'ensemble des formulations ayant toutes le même rapport  $e/c$ , la même fraction volumique de sable ( $=50\%$ ) mais fabriquées avec des granulométries de sable différentes (SN, SF et SG).

Dans la suite du document, les mortiers sont désignées par le numéro de la série dont ils font partie (S1 pour série 1, S2 pour série 2 et S3 pour série 3) et par la valeur de leur variable principale : de 0,3 jusqu'à 0,5 pour le rapport  $e/c$  ; de 0% jusqu'à 60% pour la fraction volumique de sable ; SN, SF et SG pour la granulométrie.

Le Tableau II-2 résume les formulations des mortiers fabriqués en vue d'étudier leurs capacités diffusives à l'eau tritiée. D'autres formulations ont été fabriquées dans le cadre de cette thèse afin de répondre à des besoins spécifiques apparus au cours de l'étude. Ces formulations complémentaires seront présentées, associée à leurs raisons d'être, plus tard dans ce document.



Tableau II-2 Formulations des mortiers CEM I destinées aux essais de diffusion à l'eau tritiée. SN pour Sable Normalisé, SF pour Sable Fin et SG pour Sable Grossier.

Série	Désignation	Rapport e/c initial	Fraction volumique de sable (%)	Granulométrie	Glénium®27 (%. Ciment)
<b>Série1 (S1)</b>	S1_0,3	0,3	50 %	SN	0,5 %
	S1_0,35	0,35	50 %	SN	0,5 %
	S1_0,4	0,4	50 %	SN	
	S1_0,5	0,5	50 %	SN	
<b>Série2 (S2)</b>	S2_0%	0,4	0 %	SN	
	S2_10%	0,4	10 %	SN	
	S2_30%	0,4	30 %	SN	
	S2_50%	0,4	50 %	SN	
	S2_60%	0,4	60 %	SN	0,5 %
<b>Série3 (S3)</b>	S3_SN	0,4	50%	SN	0,5 %
	S3_SF	0,4	50%	SF	
	S3_SG	0,4	50%	SG	

### 1.2.3. Notion du rapport e/c effectif

Le sable utilisé pour fabriquer les mortiers est de type siliceux non réactif (96,3 % de silice). De plus, son taux d'absorption est faible (=0,4 %). Afin de vérifier ce choix, les rapports e/c effectifs ( $e_{eff}/c$ ) ont été calculés selon l'équation :

$$e_{eff} = e_{init} - e_{absorbée} + e_{adjuvan} \quad (II-7)$$

$$e_{eff} = e_{init} + S \times (W_s - Ab_s) + \partial W_a$$

pour lesquelles  $e_{eff}$  ( $kg/m^3$ ) est la quantité d'eau efficace,  $e_{init}$  ( $kg/m^3$ ) la quantité d'eau d'apport initial,  $e_{absorbée}$  ( $kg/m^3$ ) la quantité d'eau absorbée par les granulats,  $e_{adjuvan}$  ( $kg/m^3$ ) la quantité d'eau apportée par l'adjuvant, S ( $kg/m^3$ ) est la quantité de sable,  $Ab_s$  ( $kg/m^3$ ) est la teneur en eau absorbée par le sable, et  $W_s$  est la teneur en eau du sable.

Etant donné, une teneur en eau de sable de 0.02% en saison sèche : cas le plus défavorable (Voir fiche produit Annexe A), les valeurs de  $e_{eff}/c$  calculées par l'équation (II-7) sont reportées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Comparaison entre les valeurs de rapport eau/ciment initial ( $e_{init}/c$ ) et rapport eau/ciment effectif ( $e_{eff}/c$ ) après la déduction de la quantité d'eau absorbée par les granulats.

Série 1	$e_{init}/c$	$e_{eff}/c$	Série 2	$e_{init}/c$	$e_{eff}/c$	Série 3	$e_{init}/c$	$e_{eff}/c$
S1_0,3	0,3	0,294	S2_0%	0,4	0,4	S3_SN	0,4	0,393
S1_0,35	0,35	0,343	S2_10%	0,4	0,399	S3_SF	0,4	0,393
S1_0,4	0,4	0,393	S2_30%	0,4	0,397	S3_SG	0,4	0,393
S1_0,5	0,5	0,492	S2_50%	0,4	0,393			
			S2_60%	0,4	0,390			

La comparaison entre les valeurs de ( $e_{init}/c$ ) et ( $e_{eff}/c$ ) montrent des écarts négligeables ne dépassant pas 0,01.

### 1.3. Confection & conservation des mortiers CEM I

Le mode opératoire de malaxage des mortiers est inspiré de la norme NF EN 196-1 relative à la détermination de la résistance à la compression d'un mortier de ciment. Le malaxage a été réalisé par un malaxeur normalisé EN 196-1.

Les éprouvettes sont mis en œuvre dans des moules cylindriques ( $h = 11 \text{ cm}$  ;  $\Phi = 75 \text{ cm}$ ). Les mortiers avec un faible rapport  $e/c = 0,3$  ou une teneur en granulat trop importante (S2\_60% et S3\_SF) ont été vibrés sur deux couches afin d'évacuer les bulles d'air. L'intensité et la durée de vibration sont ajustées selon la maniabilité du mélange afin d'éviter la ségrégation.

24h après le moulage, les échantillons sont démoulés et placés sous eau de chaux pendant 3 mois dans une chambre humide (HR=100% ;  $T=20\pm 1^\circ\text{C}$ ).

## 2- LES METHODES UTILISEES POUR L'INVESTIGATION DE LA MICROSTRUCTURE POREUSE

### 2.1. Méthode de détermination de la porosité accessible à l'eau

Les techniques d'investigation de la porosité des matériaux cimentaires sont nombreuses et diverses. La méthode la plus utilisée est celle de la mesure de la « **porosité accessible à l'eau** ». Cette porosité est considérée comme un paramètre de premier ordre dans l'évaluation de la durabilité du matériau (Baroghel-Bouny & Ammouche, 2007).

La méthode expérimentale consiste à déterminer par pesée les trois grandeurs suivantes :

- La masse apparente par pesée hydrostatique : masse saturée dans l'eau qu'on note  $M_{eau}$ ,
- La masse de l'échantillon saturé en air : masse saturée dans l'air qu'on note  $M_{air}$ ,

- La masse de l'échantillon après séchage : masse sèche dans l'air qu'on note  $M_{\text{sec}}$ .

A partir de ces données, la porosité accessible à l'eau peut être calculée. La densité apparente peut être également déterminée.

$$\text{Porosité accessible à l'eau} = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \quad (\text{II-8})$$

$$\text{Densité apparente} = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \quad (\text{II-9})$$

La méthode fait l'objet d'une recommandation qui fixe en particulier la taille minimale de l'échantillon (au moins trois fois la dimension du plus gros granulat) et les modalités du séchage (AFREM, 1997). La température de séchage proposée par le groupe de travaux AFREM est de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , un séchage de plus en plus contestée. En effet, des études ont mis en évidence les effets dommageables des traitements thermiques sur le milieu microporeux (Gallé, 2001). De plus, certains hydrates comme l'ettringite, le gypse et les C-S-H sont très tôt déstabilisés et déshydratés en température, respectivement vers  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et au-delà de  $100^\circ\text{C}$  (Winslow et al., 1990 ; Baroghel-Bouny, 1994).

La température de séchage à  $105^\circ\text{C}$  est en cours de révision dans certains laboratoires. Les travaux de Gallé (2001) ont démontré que la porosité à l'eau correspond à celle estimée par séchage à  $60^\circ\text{C}$ , par séchage sous vide ou par lyophilisation.

Ainsi dans cette étude, la porosité accessible à l'eau d'un échantillon donné a été mesurée à trois températures de séchage :  $60^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  et  $105^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, ces essais de porosimétrie à l'eau permettront de vérifier la notion du rapport eau/ciment critique décrite par le modèle de Powers & Brownnyard (1947). Dès lors que les mortiers ont été conditionnés sous eau de chaux, le rapport e/c critique est proche de 0,38 selon le modèle de Power & Brownnyard.

## 2.2. Méthode de description de la distribution des tailles de pores

Les pores ne peuvent pas être représentés par des formes géométriques simples. Le réseau des pores est encore plus complexe parce qu'il y a des pores ouverts interconnectés, certains sont ouverts mais non interconnectés et d'autres sont fermés (« ouverts » c.à.d. communicants avec l'extérieur) (cf. I-1.3.5.3). En pratique, chaque méthode de mesures des tailles de pores adopte un modèle pour la définition d'un pore et sa taille. La méthode la plus utilisée est **la porosimétrie mercure**. C'est une méthode qui consiste à injecter de manière isostatique, sous haute pression (quelques centaines de mégapascals), un fluide non-mouillant (le mercure) dans un matériau poreux. Le test est gouverné par la loi Washburn-Laplace, équation dans laquelle le rayon des pores  $r_p$  emplis est inversement proportionnel à la pression appliquée P :

$$r_p = -\frac{2\gamma\cos\beta}{P} \quad (\text{II-10})$$

Avec  $\gamma$  est la tension superficielle du mercure (les valeurs  $\gamma=0,48$  et  $0,485$  N/m sont les plus souvent utilisées (Baroghel & Ammouche, 2007)) et  $\beta$  son angle de raccordement ( $\beta = 141.3$  et  $130^\circ$  sont les plus souvent utilisées (Baroghel-Bouny & Ammouche, 2007)), ces deux paramètres restent constant tout au long de l'essai.

La porosimétrie mercure repose sur un modèle qui décrit la structure poreuse comme un ensemble de cylindres accessibles au mercure depuis la périphérie du matériau. Elle a toujours suscité de nombreuses critiques vis-à-vis de ce modèle conceptuel de pores cylindriques. Des incertitudes persistent sur l'image des réseaux poreux qu'elle fournit et sur certains effets associés à la mesure comme l'effet « bouteille d'encre » qui illustre le fait que des pores de faible diamètre puissent déboucher dans des grands pores, ce qui entraîne une mauvaise attribution du volume de mercure injecté (Abell, Willis & Lange, 1998 ; Diamond, 2000 ; Gallé, 2001).

La porosimétrie mercure présente d'autres limitations. En général, compte tenu des pressions maximales disponibles, le diamètre minimal accessible est de 3 nm. La pression correspondante (quelques centaines de méga pascals) endommage le matériau, et les volumes de pores mesurés sont sujets à discussion.

Malgré les limitations que présente cette technique, il est néanmoins incontestable qu'elle permet une analyse facile à mettre en œuvre, qui conduit à des données tout à fait honorables, très efficace quand il s'agit de comparer des systèmes similaires et pour obtenir des informations sur la percolation.

Dans le cadre de cette étude, les structures poreuses sont caractérisées au moyen de porosimétrie mercure, parce que le domaine de taille des pores obtenu avec cette méthode est le plus étendu. De plus, il s'agit dans notre cas de faire une analyse comparative de la percolation dans des systèmes similaires où seul un des paramètres de la composition initiale est variable (soit  $e/c$ , soit la teneur en granulats ou bien la granulométrie). On montrera dans les chapitres suivants que la description de la structure poreuse par porosimétrie au mercure est pertinente pour la prédiction du classement du pouvoir diffusif des mortiers testés.

Les essais de mercure ont été réalisés au moyen d'un porosimètre Micromeritics Autopore IV 9500. La pression maximale appliquée est de 413 MPa, l'angle de raccordement est de  $130^\circ$  pour tous les échantillons, le diamètre minimum est de 3 nm. Le mode opératoire suivi est celui recommandé par le groupe de travail AFREM (1997). Les échantillons ont été lyophilisés sous vide (après trempage à l'azote liquide) pendant 7 jours avant caractérisation par intrusion de mercure. L'essai est répété deux fois pour chaque formulation, voire plus en cas de mauvaise manipulation. En général, l'essai montre une bonne reproductibilité.

### **3- MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE POUR LA CARACTERISATION DE L'INTERFACE GRANULAT/PATE**

Après la caractérisation de la porosité à l'échelle globale, l'objectif a été ensuite de décrire la microstructure à l'échelle locale plus particulièrement à l'interface des granulats. Cela permettra de mettre en évidence le rôle de cette interface dans les phénomènes de transfert au sein des mortiers CEM I, notamment la diffusion. Pour cela, dans un premier temps, une campagne d'acquisition des images MEB en détection *BSE* (électrons rétrodiffusés) des zones proche des granulats a été réalisée. Ensuite, une campagne de quantification de la porosité à ces endroits d'interfaces a été menée au moyen de l'analyse d'images MEB.

Dans ce paragraphe, un protocole est proposé depuis la préparation des sections polies jusqu'à l'analyse des images acquises par microscopie électronique (MEB). Ce protocole est le résultat d'une étude bibliographique sur les travaux antérieurs dans ce domaine de caractérisation et le retour d'expérience issu de ce travail de thèse.

#### **3.1. Protocole d'acquisition d'images MEB**

##### **3.1.1. Choix du mode d'observation**

Pour l'acquisition des images MEB, le choix s'est porté sur une émission électronique rétrodiffusée (*BSE* : Back-Scattered Electrons mode) pour diverses raisons. Depuis les travaux de Scrivener, au début des années 80, ce mode s'est avéré particulièrement intéressant pour étudier les matériaux cimentaires. En effet, cette émission est sensible à la fois au relief de l'échantillon et à la composition chimique de celui-ci. Pour cette dernière, plus l'élément chimique est de numéro atomique élevé, plus il est contrasté. Les éléments différents ont des différents niveaux de gris. Ceci permet alors, dans le cas des matériaux cimentaires, de distinguer sur une image MEB les diverses phases de la microstructure notamment les pores, les résidus d'anhydre, les C-S-H et l'ettringite.

Par ailleurs, le mode en détection *BSE* présente d'autres intérêts (Scrivener, 2004) tels que la possibilité de travailler sur une surface représentative de l'échantillon en comparaison avec le MET (Microscopie Electronique en Transmission) qui requiert des dimensions d'échantillon relativement petites. Ce mode permet aussi une large plage de grossissement de  $20\times$  jusqu'à  $10,000\times$  pour certains microscopes. A des faibles grossissements, l'arrangement dans l'espace de l'échantillon des granulats, de la matrice cimentaire et de tout défaut peut être étudié. A des grossissements élevés, il est possible de voir la morphologie des hydrates à des échelles de moins de 100 nm. Le niveau de contraste est reproductible entre plusieurs images d'un même échantillon ce qui permet la quantification des différentes phases de la microstructure par analyse d'images.

Les spécificités citées du mode *BSE*, et plus particulièrement la possibilité de différencier facilement les phases, ne peut être obtenue que lorsque les échantillons sont plans. Dans le

cas contraire, le contraste topographique est prépondérant (Paqueton & Ruste, 2006). Pour cela, des sections polies des échantillons sont nécessaires.

### 3.1.2. Préparation des sections polies de mortiers

Pour réaliser une section polie d'un échantillon de mortier destiné à l'imagerie MEB en mode BSE, trois étapes sont nécessaires :

- 1) Le prétraitement des échantillons,
- 2) L'enrobage sous vide des échantillons,
- 3) Le pré-polissage et le polissage des échantillons.

#### *3.1.2.1. Le prétraitement des échantillons*

Le prétraitement des échantillons consiste à sécher le matériau de façon à retirer l'eau résiduelle. L'objectif est par la suite de saturer les pores capillaires par un matériau, une résine, qui permettra de distinguer clairement, par microscopie électronique, les pores des autres phases constituantes la microstructure. En effet, les résines ont en moyenne un numéro atomique faible et donc leur niveau de gris est proche de 0 (couleur noire) sous une émission d'électrons rétrodiffusés.

Le prétraitement des échantillons est une étape nécessaire et importante dans la préparation des sections polies. En effet, la qualité de séchage peut avoir un impact sur la microstructure du matériau à caractériser. Toutefois, pour les matériaux cimentaires, il n'existe pas d'état « sec » de référence mais il existe des états « sec » conventionnels que l'on se fixe pour des besoins spécifiques des expériences et qu'on les obtient au moyen des modes de séchage dont on dispose. La limite conventionnelle est généralement celle qui distingue d'une part l'eau évaporable qui comprend l'eau capillaire et l'eau adsorbée la moins liée et d'autre part l'eau non évaporable qui, elle, comprend l'eau inter feuillet, l'eau chimiquement liée et l'eau adsorbée la plus liée (Baroghel-Bouny, 1994).

Les modes de séchages les plus couramment utilisés pour des échantillons destinés à la caractérisation texturale sont l'étuvage et la lyophilisation.

Certains préconisent une procédure de remplacement de la phase liquide du matériau par un solvant (méthanol, pentane ou propanol), puis évaporation de ce solvant ce qui prend beaucoup plus de temps. D'autres comme (Gallé, 2001) ont mis en évidence que la lyophilisation était le conditionnement le moins dommageable pour les matériaux cimentaires.

De même, Barioulet et al. (1991), Kjellsen et al. (2003), Wong & Buenfeld (2006a et 2006b), Diamond & Kjellsen (2008), auteurs qui ont fait appel à l'imagerie MEB pour la caractérisation des matériaux cimentaires, privilégient la lyophilisation comme mode de conditionnement parce qu'il est le moins dommageable possible. Cependant, certains comme Mouret et al. (2001) et Elsherief et al. (2003) ont opté pour l'étuvage pendant respectivement 5 jours et 7 jours en se limitant à une température de 50°C.

Dans le présent travail, le choix s'est porté sur la lyophilisation. Notons que les échantillons ont 6 mm d'épaisseur et qu'ils ont été découpés par tronçonnage des éprouvettes de

mortiers. Les échantillons ont été alors trempé dans l'azote liquide et introduit dans un lyophilisateur de type LYOVAC GT2 pendant 7 jours (pression =  $10^{-1}$  Pa).

### *3.1.2.2. L'enrobage sous vide des échantillons*

Il est essentiel, comme on l'a déjà mentionné précédemment (§ 3.1.1.1), de saturer les pores avec de la résine époxy permettant de distinguer ces derniers par rapport aux autres phases constituants la microstructure. La saturation sous vide des pores avec de la résine contribue aussi à conserver la morphologie du réseau poreux en la renforçant et en lui permettant de résister aux effets mécaniques du polissage. Les artefacts de préparation tels que les fissures ou les arrachements dans les matériaux sont ainsi minimisés.

Une fois les échantillons séchés, ils sont introduits dans une moule d'enrobage de 30 mm de diamètre et imprégnés sous vide par une résine Epofix.

La profondeur de pénétration de la résine dans l'échantillon dépend fortement de la viscosité de cette dernière mais aussi des conditions expérimentales. Bien évidemment, cette profondeur ne doit pas être dépassée lors du pré polissage/polissage. Elle est évaluée de 3 mm par certains auteurs (Wong & Buenfeld, 2006b) pour un mortier de  $e/c = 0,4$ . Les auteurs montrent aussi que cette profondeur augmente avec le rapport  $e/c$ .

### *3.1.2.3. Le pré-polissage et le polissage des échantillons*

L'objectif est de réaliser des sections planes avant observation au microscope électronique. Le pré-polissage et le polissage ont été réalisés au moyen d'une polisseuse de type Tegramin (Struers) et des différents draps de polissage. La polisseuse offre une vitesse de rotation et une force d'appui variable pour différents type de matériaux.

Le pré-polissage a été réalisé au moyen des disques abrasifs de carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine (220, 600, 1200) afin d'exposer une surface plane du matériau. Quant au polissage, il a été procédé avec des disques diamant ( $9 \mu\text{m}$  ;  $3 \mu\text{m}$  ;  $0,3 \mu\text{m}$ ) jusqu'à  $0,04 \mu\text{m}$ .

Toutes les étapes de pré polissage et de polissage sont effectuées à 70 rpm (rotation par minute) et 90N de force et un temps de polissage court (environ 5 min) pour réduire les reliefs. L'éthanol et certains lubrifiants non aqueux sont utilisés pour la lubrification au cours de la préparation.

### 3.1.3. Imagerie MEB

L'échantillon préparé est ensuite métallisé au carbone avant d'être observé au microscope électronique à balayage (MEB). L'observation a été effectuée au moyen d'un MEB Leo sous un vide poussé ( $3,68 \cdot 10^{-4}$  Pa), sous une tension d'accélération de 20 keV et une distance focale de 15 mm. Le contraste et la taille sont fixes pour toutes les images dédiées à l'analyse d'images.

## 3.2. Protocole d'analyse d'images MEB

L'objectif principal est de développer un protocole d'analyse d'images MEB permettant de déterminer le profil de porosité au voisinage de granulat. Pour cela, une étude bibliographique a été effectuée sur les méthodes de traitement d'images existantes appliquées au cas des matériaux cimentaires. L'idée consiste par la suite à combiner les différentes approches identifiées afin de fournir un algorithme de calcul du profil de la porosité à l'interface granulat/pâte.

### 3.2.1. Outil de traitement d'images

L'outil software sélectionné pour le traitement des images MEB et pour quantifier la porosité au voisinage des granulats est « ImageJ ».

C'est un logiciel du domaine public (*freeware*) écrit en Java par le National Institute of Health (NIH). Il est multiplateforme (Mac, Windows, Linux) supportant Java et comporte une multitude de fonctions pour le traitement d'images. On montrera dans ce document que l'utilisation de cet outil est pertinente pour la quantification de la porosité au voisinage des granulats.

### 3.2.2. Algorithme de calcul de la porosité à l'interface granulat/pâte

Dans la littérature, on distingue différentes approches d'analyse d'images appliquées au cas des matériaux cimentaires.

Les principales méthodes sont issues des travaux du groupe du laboratoire des matériaux de construction à l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), du Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) à Toulouse et du groupe de Durabilité des bétons à l'Impérial Collège à London.

Bien que ces approches présentent des différences, le concept est souvent le même. Il s'agit de :

- Segmenter la phase d'intérêt (par exemple pores, résidu anhydre ou portlandite),
- Segmenter les granulats,
- Quantifier la phase d'intérêt.

Ces étapes constituent la colonne vertébrale du processus de l'analyse quantitative d'une image MEB acquise pour un mortier ou un béton. On s'intéresse dans le cadre de ce travail à la quantification de la porosité. On présente donc l'approche entreprise pour répondre à ce besoin.

#### 3.2.2.1. *La segmentation des pores*

La segmentation d'image consiste à rassembler des pixels entre eux suivant des critères prédéfinis. À partir d'une image en niveau de gris (0 – 255), la segmentation d'image par



seuillage<sup>2</sup> peut être utilisée pour créer une image monochrome (ou binaire) comportant uniquement deux valeurs, noir (niveau de gris = 0) ou blanc (niveau de gris = 255). Le seuillage d'image remplace un à un les pixels d'une image à l'aide d'une valeur seuil fixée (par exemple 90). Ainsi, si un pixel a une valeur supérieure au seuil (par exemple 150), il prendra la valeur 255 (blanc), et si sa valeur est inférieure (par exemple 50), il prendra la valeur 0 (noir).

Dans le cas de la segmentation des pores dans un matériau cimentaire, la notion de la valeur seuil des pores est importante pour une quantification de la porosité avec une meilleure précision. Dans la littérature, de nombreuses méthodes de détermination de cette valeur seuil existent. Elle peut être déterminée manuellement en maximisant les contrastes des niveaux de gris jusqu'à trouver le seuil qui correspond à la segmentation des pores ; une méthode assez subjective puisque la valeur seuil peut changer d'un opérateur à un autre. Scrivener (2004) a proposé une autre méthode plus objective que la méthode manuelle. Elle a montré que le seuil correspond au point d'intersection des tangentes aux courbes pics des pores et des C-S-H dans l'histogramme des niveaux des gris (Figure II-8A). Ce niveau seuil de segmentation des pores se situe souvent aux environs de 50 pour une pâte de ciment ordinaire.

Selon Wong et al. (2006c), la valeur seuil correspond au point d'inflexion de la courbe présentant la surface segmentée en fonction de la valeur du niveau de gris imposé (Figure II-8B). La valeur seuil qu'ils ont obtenue avec cette méthode est environ 90 dans l'échelle des niveaux de gris.

Les auteurs (Wong et al., 2006c) ont comparé les résultats obtenus par leur méthodes avec des valeurs de porosité obtenus par d'autres méthodes d'analyses d'images identifiées dans la littérature. Ils revendiquent la difficulté, voire l'impossibilité, de déterminer parmi ces méthodes celles qui donne la valeur la plus précise de porosité, à moins que les valeurs de porosité trouvées sont comparées à celles obtenues par d'autres techniques comme la porosimétrie mercure. Encore une fois, il est nécessaire de prendre en compte les limitations de la méthode d'analyse d'images. Cependant, pour la comparaison des porosités des systèmes similaires, ce qui est le cas dans le cadre de cette étude (des mortiers CEM I), la méthode d'analyse d'images MEB demeure intéressante à condition d'utiliser toujours le même protocole.

---

<sup>2</sup> Le seuillage est une des méthodes de segmentation fondée sur la classification des pixels selon leur intensité

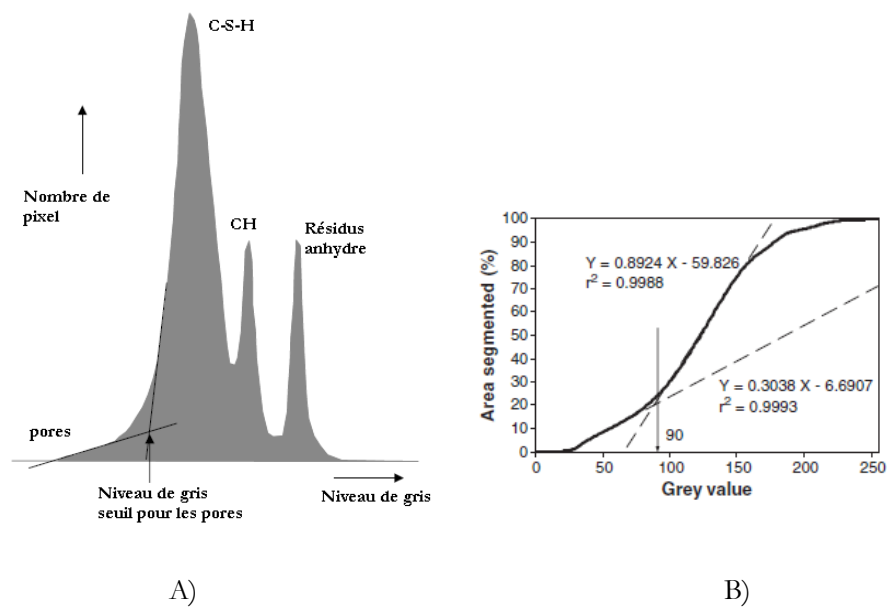


Figure II-8 Méthode de détermination de la valeur seuil pour les pores.

- A) Intersection des tangentes aux courbes pics des pores et des C-S-H. (Scrivener, 2004).  
 B) Point d'inflexion de la courbe de la surface segmentée en fonction du seuil imposé. (Wong et al., 2006)

Dans le présent travail, la valeur seuil pour la segmentation des pores est obtenue à partir de l'histogramme des niveaux de gris (Scrivener, 2004). En effet, les deux méthodes sont testées : Intersection des tangentes aux courbes pics des pores et des C-S-H (Scrivener et al. 2004) et le point d'inflexion de la courbe de la surface segmentée en fonction du seuil fixé (Wong et al., 2006). La comparaison montre qu'une segmentation avec un niveau seuil fixé à 50 est plus proche de la morphologie des pores telle qu'elle est présentée sur l'image MEB (Figure II-9). La méthode de point d'inflexion (Wong et al., 2006) tend à surestimer la quantité des pores dans le matériau. Ce choix a été validé par la détermination du niveau de gris seuil à partir de l'histogramme du niveau de gris et l'identification des phases constituant l'image (Figure II-9E).

Dès lors que le niveau de gris seuil est déterminé (50 dans notre cas), la segmentation des pores peuvent être automatisée.

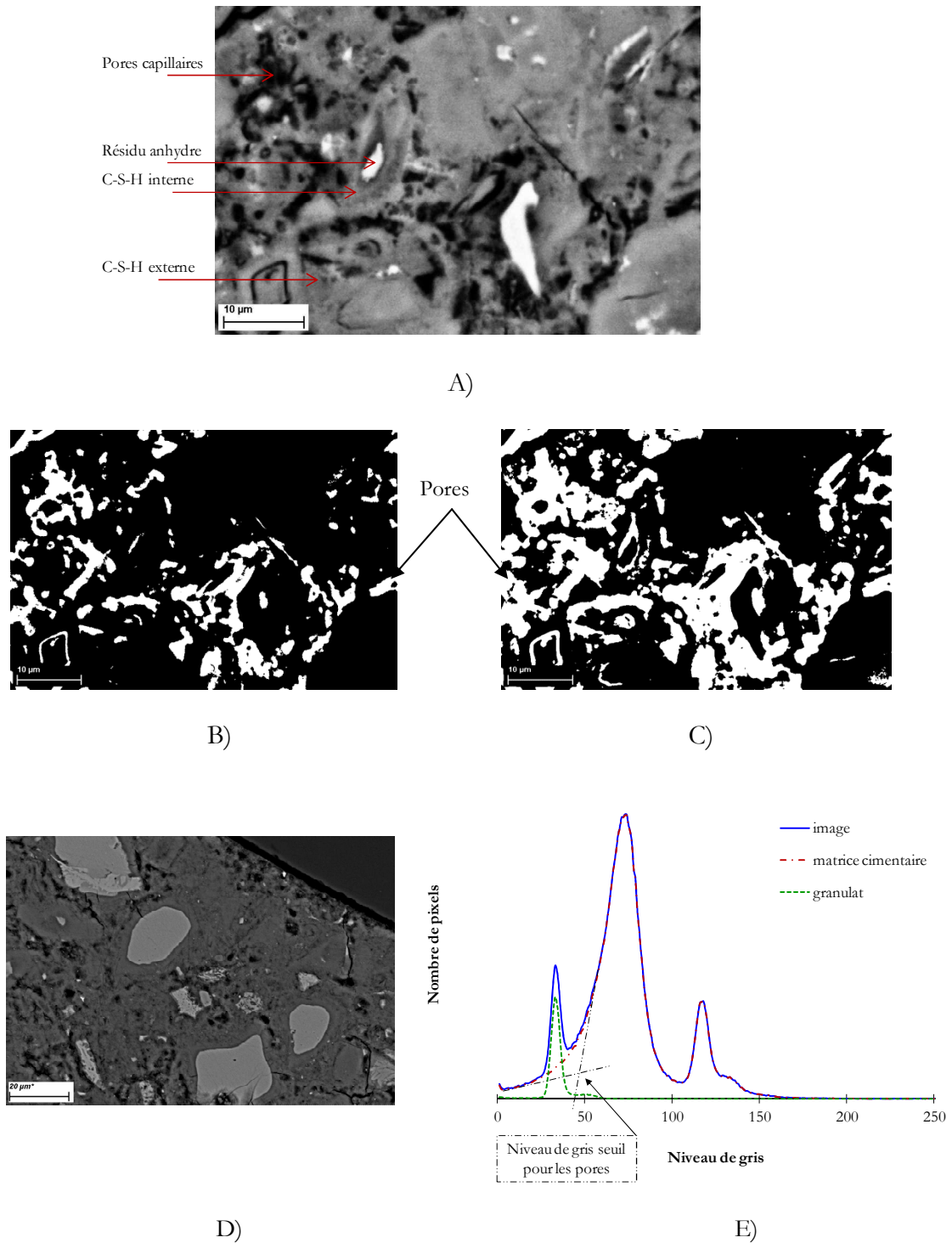


Figure II-9 A) Image MEB en détection BSE de la matrice cimentaire du mortier S2\_50% (âge 1 ans ; e/c =0,4 ; 50% de sable). Les pores sont facilement identifiables. B) Les pores de l'image A) sont segmentés avec la méthode de l'intersection des tangentes (Scrivener, 2004), C) Les pores de l'image A) sont segmentés avec la méthode de point d'inflexion (Wong et al, 2004), D) Image MEB en électrons rétrodiffusés et E) son histogramme de niveau de gris. Mise en évidence des phases constituant l'image et détermination du niveau de gris seuil pour les pores.

### 3.2.2.2. Difficultés pour la segmentation des granulats

La deuxième étape dans le traitement d'images est la segmentation des granulats. L'opération est similaire à celle réalisée sur les pores. Cependant, elle est un peu plus délicate pour les granulats. A la différence des pores dont le niveau de gris est assez différent du reste des constituants, le niveau de gris des granulats est assez proche de celui des hydrates dans la matrice cimentaire. Plus particulièrement, le contour des granulats est souvent affecté par les opérations de seuillage et de filtrage morphologique (comme l'érosion, la dilatation, ...).

Dans le cas d'étude de la porosité à l'interface granulat/pâte, les contours des granulats doivent être conservés. L'automatisation de la segmentation des granulats a été tentée mais le résultat n'a pas été satisfaisant.

On a opté pour la segmentation manuelle des granulats afin de délimiter le contour des granulats avec une meilleure précision. Etant donné le nombre d'images à traiter pour obtenir un profil de porosité au voisinage de granulat, la méthode semble relativement laborieuse. Pour cela, toutes les images acquises ont un seul granulat souvent situé dans un coin de l'image avec un grossissement ( $\times 1000$ ) (Figure II-10). Cela est particulièrement pratique pour la quantification (cf. paragraphe suivant II-3.2.2.3).

Il est par ailleurs important de noter que l'interface granulat / pâte doit être distinguée du fossé d'environ 2 à 3 microns observés entre la matrice cimentaire et le grain de sable sur la figure II-10 (A). Cet écart est probablement dû au retrait de la pâte par séchage sous vide lors du prétraitement des échantillons. L'ITZ représente la distribution des pores situé au voisinage de cet écart. L'observation des images MEB acquises confirme que cette interface n'est pas une zone distincte et déconnectée de la matrice mais une zone de changement graduelle de la microstructure, comme cela a été rapporté dans d'autres études notamment celles de Scrivener (1996 & 2004). Seule l'analyse d'images peut révéler la distribution des phases à cette région.

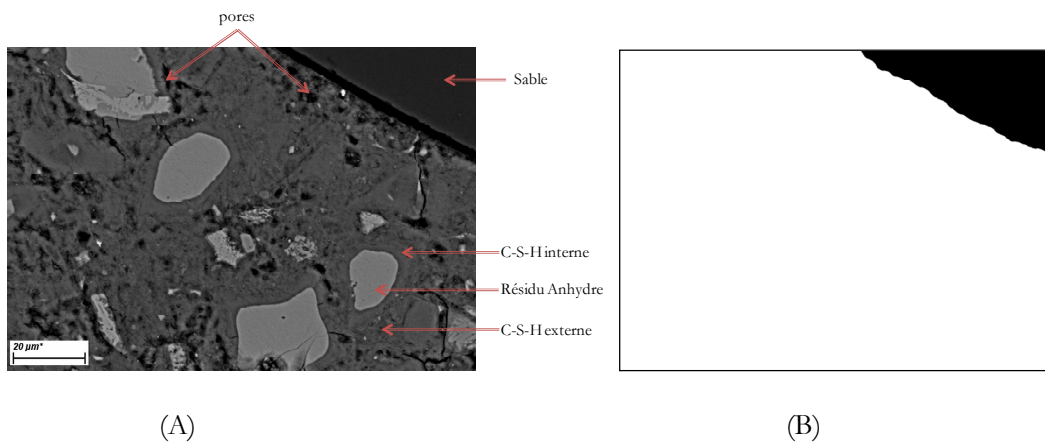


Figure II-10 (A) Image MEB typique dédiée à la quantification des pores au voisinage du granulat Mortier S2\_50% (âge 1 ans ; e/c = 0,4 ; 50% de sable), (B) Le granulat est segmenté

3.2.2.3. Méthode de quantification : La carte de distance euclidienne

La méthode utilisée pour déterminer le profil de porosité au voisinage d'un granulat est basée sur la carte de distance euclidienne. Cette carte de distance est une représentation d'une image numérique. Elle associe à chaque pixel de l'image la distance par rapport au *point obstacle* le plus proche. Ces points obstacles peuvent être les points du contour de formes dans une image binaire, ce qui représente dans notre cas les points de contour du granulat dans une image MEB. Cette notion mathématique est assez intéressante dans l'étude d'interface d'un matériau composite donné. Elle a été appliquée aux cas des matériaux cimentaire par Wong & Buenfeld (2006). Si on suppose que le masque du granulat, qui est une image binaire, est une matrice B : carrée, binaire et de dimension N. Le transformée de distance euclidienne de la matrice B est la matrice D suivante :

$B = \{b_{i,j}\}$  une image binaire (matrice carré de dimension N)  
 $D = EDM(B)$   
*EDM est la transformée de distance euclidienne*  
 $D = \{d_{i,j}\}$   
 $d_{i,j} = \min_{p \geq 1, q \leq N} \left\langle \sqrt{(i-p)^2 + (j-q)^2} \mid b_{pq} = 0 \right\rangle \forall i, j$

Si :  $B = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$  alors :  $EDM \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \end{bmatrix}$

Pratiquement, il s'agit d'appliquer la transformée de distance euclidienne sur le masque de granulat (Figure II-11). Ceci va générer des bandes d'épaisseur égales (= 3 pixels) ayant chacune un niveau de gris allant de 1 à 255. Avec les supports utilisés dans la présente étude un pixel représente 0,13 µm ce qui donne aux bandes une épaisseur de 0,39 µm.

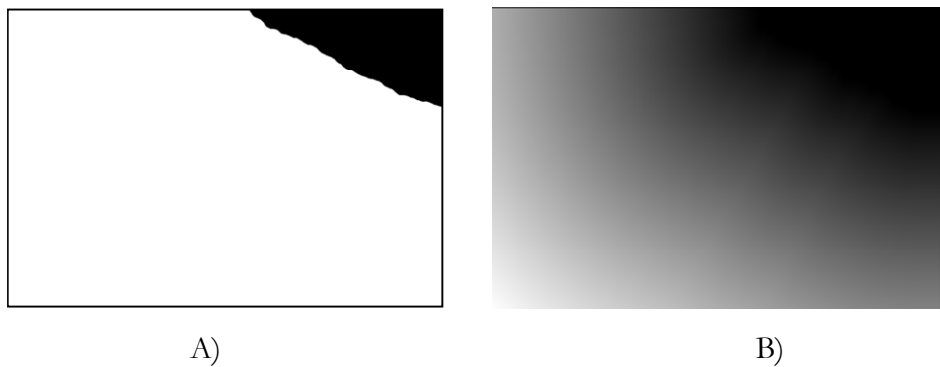


Figure II-11 A) Masque de granulat, B) Transformée de distance euclidienne du masque granulat

L'opération sur le masque des granulats n'est qu'une étape intermédiaire. La quantification des pores s'effectue sur l'image résultante de la multiplication de la carte de distance (Figure II-11B) et le masque des pores correspondant. Il reste enfin de quantifier les pixels représentant les pores dans chaque bande pour construire le profil de porosité.

La Figure II-12 récapitule toutes les étapes de traitement d'images qui permettent de déterminer un profil de porosité au voisinage d'un granulat donné en suivant le protocole présenté.

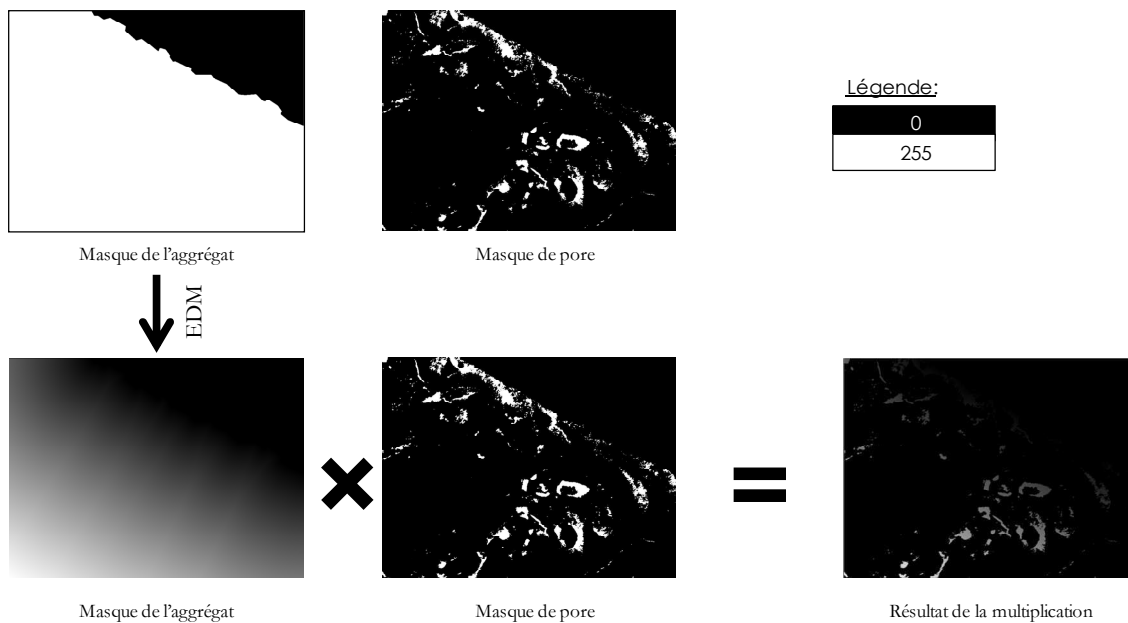


Figure II-12 Récapitulatif des étapes principales pour la détermination d'un profil de porosité à l'interface d'un granulat

## **4- DIMENSIONNEMENT DES ESSAIS DE DIFFUSION A L'EAU TRITIÉE**

### **4.1. Méthode de mesure des coefficients de diffusion**

Les méthodes de mesure des coefficients de diffusion sont nombreuses. Les plus connues sont l'essai de diffusion simple, l'essai sous champ électrique pour des mesures en régime permanent, l'essai d'immersion et l'essai de pénétration sous champ électrique pour des mesures en régime transitoire.

Le choix de la méthode de mesure dépend de la nature de l'élément diffusant mais aussi des exigences en termes de temps. Pour cette étude le choix de l'élément diffusant s'est porté sur l'eau tritiée (HTO). Il s'agit d'un isotope radioactif de l'eau qui n'interagit pratiquement pas avec la matrice cimentaire (Richet, 1992). A part qu'il constitue un radionucléide d'intérêt dans le contexte de la gestion des déchets radioactifs, l'eau tritiée permet de

déterminer les paramètres effectifs des matériaux cimentaire, ce qui contribue à la compréhension des propriétés de transfert de ces matériaux.

Etant donné le choix de l'eau tritiée comme élément diffusant, la méthode de mesure retenue est l'essai de diffusion simple « Through diffusion test ». Il présente l'avantage de fournir une mesure directe du coefficient de diffusion effectif dans les conditions naturelles de diffusion et en respectant les exigences en termes de sécurité associé à la manipulation des radionucléides. Le dispositif expérimental permettant de réaliser l'essai est une cellule de diffusion fabriquée en PVC ivoire (Figure II-13).

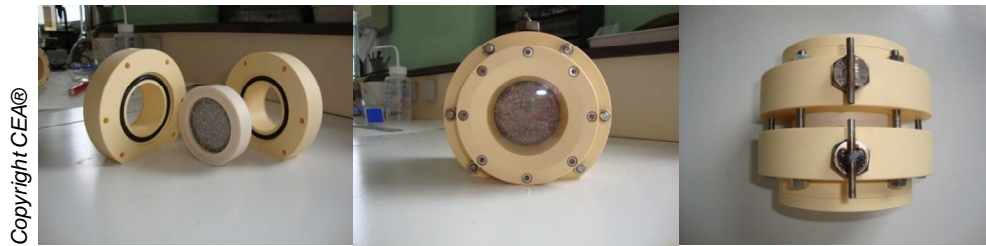


Figure II-13 Photos de cellule de diffusion dimensionnée pour les essais de diffusion simple

Ce dispositif expérimental permet de positionner l'échantillon de façon à séparer les deux compartiments amont et aval d'une manière étanche. Cette étanchéité est assurée par des joints toriques, d'une colle Epoxy (Araldite®) permettant de coller l'échantillon à deux flasques en PVC (Figure II-14). Le compartiment amont contient une solution interstitielle de ciment reconstituée qu'on désigne par « eau cimentaire » dopée d'eau tritiée. Le compartiment aval contient une eau cimentaire non dopée. Chaque compartiment est équipé d'une ouverture permettant des prélèvements et obturée au moyen d'un bouchon au joint torique qui assure l'étanchéité.

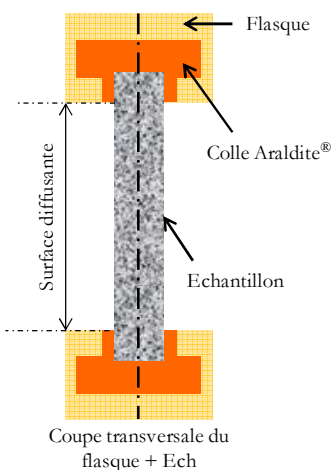


Figure II-14 Schéma de l'échantillon et des flasques de diffusion

L'activité transférée du compartiment amont vers le compartiment aval est suivie dans le temps par des prélèvements successifs, jusqu'à atteindre le régime permanent. Ce flux d'activité relâchée permet de déduire le coefficient de diffusion effectif du matériau.

#### 4.2. Dimensionnement des échantillons

Les dimensions des échantillons destinés aux essais de diffusion sont établies en vue de produire un phénomène de transport unidimensionnel (1D), en ayant tout de même un échantillon représentatif du matériau et qui permet un temps d'essai raisonnable. La durée d'essai est proportionnelle au carré de l'épaisseur.

Par conséquent, l'épaisseur des disques de mortiers doit être alors supérieur à trois fois la dimension maximale des granulats (1.6 mm pour le sable normalisé SN). L'épaisseur minimum retenue sera donc de 6 mm.

Le diamètre minimum de la surface diffusante doit être supérieur ou égal à 10 fois l'épaisseur du disque pour un transport unidimensionnel (Figure II-15). On rappelle que les éprouvettes de mortiers fabriquées ont un diamètre de 75 mm et une hauteur de 11 cm (cf. § II-1.3). Deux disques sont coupés du milieu de l'éprouvette par tronçonnage.

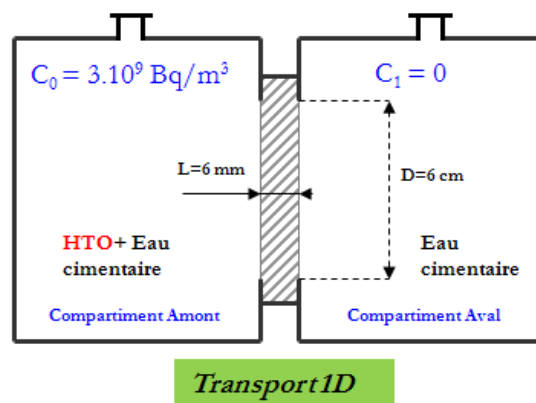


Figure II-15 Schémas de principe d'une cellule de diffusion. Données sur les dimensions des disques de mortiers et la concentration amont en eau tritiée.

#### 4.3. Procédure et conditions d'essai

Les essais de diffusion sont conduits selon une procédure inspirée de la norme NF M60-326 (2006) relative à la détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée pour des matériaux de confinement de déchets radioactifs, notamment les matériaux à base de liants hydrauliques.

La procédure suivie se distingue un peu de la norme sus mentionnée (Tableau II-4). Ces points de différence sont le résultat du retour d'expérience du Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides (L3MR du CEA/Saclay) et des constatations issues des expérimentations conduites dans le cadre de ce travail.



Tableau II-4 Synthèse des points de distinction entre la procédure établie dans le cadre de la thèse et celle proposée par la norme NF M60-326.

Points de différence	NF M60-326 (2006)	Procédure établie (2012)	Observations
Composition de l'eau cimentaire	NaOH = 0.1 mol/L, KOH = 0.1 à 0.15 mol/L,	NaOH = 0.1 mol/L, KOH = 0.1 mol/L, CaO = 2 mmol/L,	Ajout de Calcium afin d'éviter la lixiviation pour les essais de diffusion de longue durée 1 an
Concentration amont en eau tritiée	$C_0 = 37.10^9 \text{ Bq} / \text{m}^3$	$C_0 = 3.10^9 \text{ Bq} / \text{m}^3$	L'appareil de scintillation est capable de détecter des activités plus faibles que celle proposée dans la norme
Cadence du renouvellement de la solution aval	Renouvellement si l'activité en aval dépasse le 1% de celle de l'amont	Renouvellement si l'activité en aval dépasse le 3% de celle de l'amont	Moins de vidange pour un même résultat

La même norme (NF M60-326) a servi comme référence de base pour un document technique de l'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs) récemment publié (Avril 2013) et concerne les conditions d'acceptation des colis de déchets radioactifs au centre de l'Aube. Dans ce dernier document, quelques améliorations sont apportées.

Les essais de diffusion sont répétés globalement deux fois sauf en cas de problème d'étanchéité des cellules où les essais sont répétés 3 voire 4 fois. Mais généralement, la reproductibilité des essais est assez bonne comme on le montrera plus tard.

Tous les essais ont été conduits à une température de  $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le diagramme ci-dessous (Figure II -16) résume les étapes principales depuis la fabrication des mortiers jusqu'à la conduite des essais de diffusion.

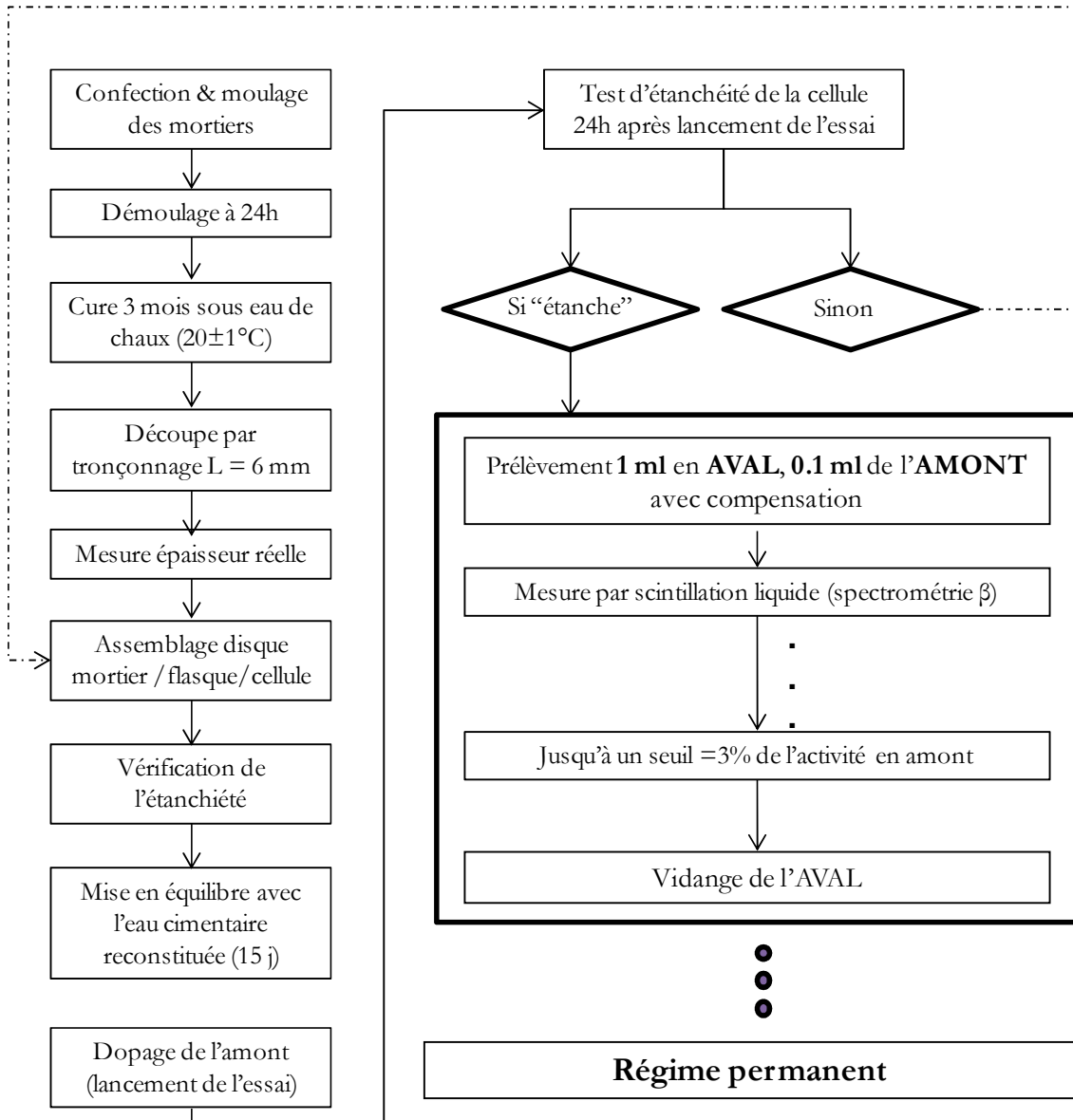


Figure II-16 Algorithme de mesure du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée par essai de diffusion simple

#### 4.4. Exploitation des résultats

La résolution de la seconde loi de Fick avec les conditions initiales et les conditions aux limites décrites dans la Figure II-15 permet d'obtenir l'expression analytique de la quantité diffusée dans le compartiment aval :

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{R\theta L^2}\right) \quad (\text{II-11})$$

$C_0$  est la concentration initiale en eau tritiée ( $\text{Bq/m}^3$ ),  $L$  est l'épaisseur de la lame mince,  $\theta$  est la porosité totale du matériau, et  $R$  est le facteur de retard induit par la porosité du matériau d'une part et par l'interaction de l'espèce diffusante (HTO) avec le milieu d'autre part (cf. § I-3.1.1.2).

Le flux sortant (pour  $x=L$ ) peut être alors calculé par la première loi de Fick (Equation I-4) :

$$J(t) = \frac{D_e \cdot C_0}{L} \left(-1 - 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \cos(n\pi) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{R\theta L^2}\right)\right) \quad (\text{II-12})$$

Aux temps longs, on obtient un régime permanent donné par :

$\frac{JL}{C_0} \approx D_e$ , on peut alors déduire le coefficient de diffusion directement de la courbe (Figure II-17).

La mesure de la quantité cumulée  $Q(t)$  d'espèces qui a diffusée dans le compartiment aval par unité de section est obtenue en intégrant le flux  $J(t)$  :

$$\frac{Q(t)L}{C_0} = D_e t - \frac{R\theta L^2}{6} - \frac{2R\theta L^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(n\pi)}{n^2} \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{R\theta L^2}\right) \quad (\text{II-13})$$

La quantité  $\frac{Q(t)L}{C_0}$  présente donc une variation asymptotiquement linéaire en fonction du temps (Figure II-17). Au régime permanent, on obtient :

$$Q(\text{régime permanent}) \approx LC_0 \left(\frac{D_e t}{L} - \frac{R\theta}{6}\right) \quad (\text{II-14})$$

L'ajustement de l'Equation (II-13) sur les points expérimentaux permet de vérifier la valeur de  $D_e$  obtenu par la courbe du flux  $\frac{J(t)L}{C_0}$  et de déduire le facteur de retard  $R$  à partir de l'abscisse à l'origine  $T_i$  :

$$\text{pente} \approx \frac{C_0 D_e}{L} \quad ; \quad T_i = \frac{\alpha L^2}{6D_e} = \frac{R\theta L^2}{6D_e} \quad ;$$

$T_i$  est le temps de retard des essais de diffusion simple. C'est une notion mathématique utilisée en qualité de repère temporel du transfert. Il permet de comparer les temps d'obtention des régimes permanents entre deux éléments diffusants différents ou deux matériaux différents. Il ne représente pas le temps que met une molécule d'eau tritiée à franchir la lame mince.

$\alpha = R\theta$  représente est une notion telle que si l'interaction de l'élément diffusant (HTO dans ce cas) avec la matrice cimentaire est nulle alors  $\alpha$  est égale à  $\theta$  porosité totale du matériau (cf. I.3.1.1).

Le coefficient de diffusion peut être déterminé de façon fiable dès que le temps d'essai  $\geq 4T_i$  (Lambert, 1993). La solution amont n'étant pas une solution infinie, le compartiment amont s'appauvrit au cours du temps. Afin de se ramener au cas d'une concentration constante, on corrige les valeurs des activités expérimentales par le terme multiplicatif suivant :

$$\frac{Q_0}{Q_0 - Q(t)}$$

Avec  $Q_0$  : l'activité initiale en radioéléments dans le compartiment amont,

$Q(t)$  est l'activité cumulée qui a déjà diffusée au temps  $t$  dans le compartiment aval.

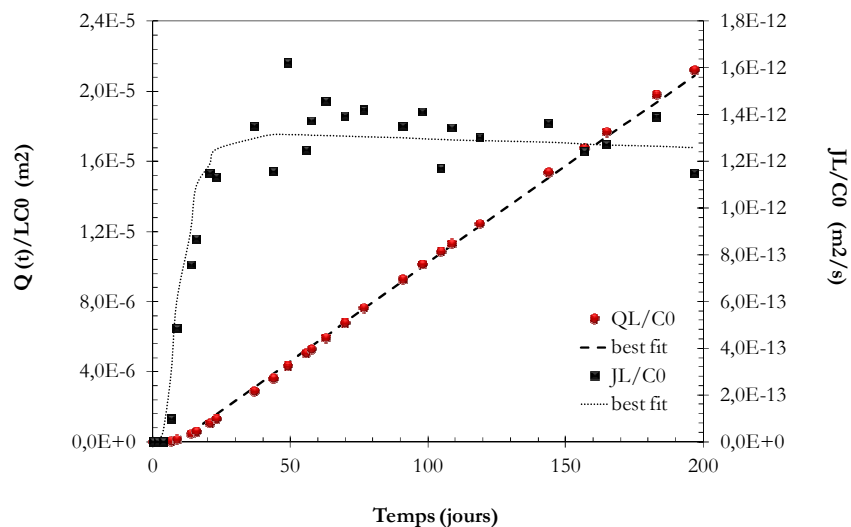


Figure II-17 Exemple d'exploitation des résultats de diffusion HTO. Le flux sortant ( $JL/C_0$ ) et l'activité radioactive relâchée cumulée ( $QL/C_0$ ), par unité de section, de HTO dans le compartiment aval à travers la lame mince du mortier S1\_0, 35 (I),  $C_0$  est la concentration en amont et  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon

Les résultats des essais de diffusion HTO ont été aussi interprétés par l'outil MIED (Modèle d'Interprétation des Expériences de Diffusion). C'est un outil développé par Jean Radwan (CEA) et souvent utilisé au laboratoire L3MR (Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides) du CEA pour interpréter les expériences

de transport. Il s'agit d'une bibliothèque dynamique codée en Fortran90 et Visual Basic pour Excel (Radwan et al., 2006). Il permet de calculer les concentrations (activités radioactives) instantanée amont et aval sur la base des équations analytiques de la diffusion. Les paramètres d'entrée sont les conditions aux limite et initiales imposées (Figure II-15) et la géométrie expérimentale à savoir l'épaisseur, la surface diffusante, la valeur de porosité à l'eau, la masse volumique sèche du matériau et la période radioactive de l'eau tritiée (= 12,3 ans).

Couplé au solveur d'Excel, il permet d'obtenir par régression quadratique le jeu de paramètres d'entrée le plus représentatif des valeurs expérimentales. Le coefficient de diffusion est déduit directement de la courbe expérimentale du flux sortant ( $JL/C_0$ ), l'ajustement de la solution analytique aux points expérimentaux permet de déterminer la valeur du facteur de retard R.

Par comparaison à la résolution analytique, MIED est plus rapide pour l'exploitation des résultats. De plus, il prend en compte l'appauvrissement de l'amont et la décroissance radioactive. Pour cela, les expériences de diffusion menées dans cette étude ont été interprétées par l'outil MIED.

## **5- CONCLUSION II**

Ce chapitre décrit la démarche établie afin de choisir les matériaux et les méthodes qui permettent d'étudier la relation entre la microstructure des mortiers CEM I et leurs propriétés de diffusion.

Dans la première partie, on a identifié les paramètres clés de la composition initiale qui ont un impact direct sur la porosité du matériau à savoir le rapport eau/ciment, la teneur en granulats et la granulométrie. En particulier, le choix des trois granularités retenues a été basé sur le calcul des fractions volumiques d'ITZs par les lois statistiques de Lu et Torquato (1992). A l'issue de cette étude paramétrique, des formulations à base de CEM I ont été choisis.

Dans une deuxième partie, on a identifié des méthodes expérimentales de caractérisation de la microstructure à savoir la porosimétrie à l'eau, la porosimétrie mercure et l'imagerie MEB associé à l'analyse d'images. Ces méthodes sont complémentaires et permettent une description multi échelle de la microstructure.

Pour la mesure des coefficients de diffusion, le choix s'est porté sur l'essai de diffusion simple. Cette méthode de mesure présente l'avantage de fournir une mesure directe du coefficient de diffusion dans les conditions naturelles de diffusion. L'eau tritiée est choisie comme traceur des mortiers vu sa faible interaction avec la matrice cimentaire, ce qui permet de mesurer des coefficients effectifs des matériaux.



---

## **Chapitre III : ANALYSE DE LA STRUCTURE POREUSE : INFLUENCE DE LA COMPOSITION INITIALE**

---

L'objectif de ce chapitre est d'examiner les propriétés porales des matériaux cimentaires fabriqués, en particulier l'évolution de ces caractéristiques en fonction de la composition initiale à savoir le rapport eau/ciment, la teneur en sable et la granulométrie du sable utilisé.

Il s'agit, dans un premier temps, de déterminer les propriétés physiques initiales permettant d'avoir des informations globales sur la quantité des pores dans les matériaux.

La distribution des pores dans l'espace du matériau, leurs dimensions et le taux de leur interconnexion est aussi examinée. En particulier, une étude locale sur la distribution de la porosité au voisinage des granulats a été menée.

Enfin, l'air occlus contenu dans les mortiers a été quantifié à l'équilibre afin d'identifier les défauts rhéologiques qui ont pu survenir lors de la mise en place des matériaux.

Diverses techniques expérimentales complémentaires ont été utilisées dans le but de réaliser cette caractérisation multi-échelle des propriétés porales. Les informations obtenues à l'issue de cette caractérisation ont été analysées, comparées et corrélées afin d'approcher aux mieux les caractéristiques « réelles » des matériaux.



---

**CHAPITRE III : ANALYSE DE LA STRUCTURE POREUSE : INFLUENCE DE LA COMPOSITION INITIALE ..... 99**


---

<b>1- PROPRIETES PHYSIQUES INITIALES .....</b>	<b>101</b>
1.1. POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU & MASSE VOLUMIQUE APPARENTE .....	101
1.1.1. Impact du rapport eau / ciment.....	102
1.1.2. Impact de la teneur en sable et de la granulométrie .....	102
1.1.3. Impact de la granulométrie .....	104
1.2. POROSITE VOLUMIQUE AU MERCURE.....	104
1.3. DEGRE D'HYDRATATION .....	107
<b>2- DISTRIBUTIONS POREUSE &amp; PERCOLATION DU RESEAU POREUX .....</b>	<b>109</b>
2.1. IDENTIFICATION DES MODES POREUX .....	114
2.1.1. Mode poreux à $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ .....	114
2.1.2. Mode poreux à $d_p \sim 0,02 \mu\text{m}$ .....	114
2.1.3. Mode poreux à $d_p \sim 0,003 \mu\text{m}$ .....	114
2.2. DIAMETRES SEUIL DE PERCOLATION.....	114
2.3. IMPACT DU RAPPORT EAU/CIMENT .....	115
2.4. IMPACT DE LA TENEUR EN SABLE ET DE LA GRANULOMETRIE .....	116
<b>3- ANALYSE DE LA MICROPOROSITE A L'ITZ .....</b>	<b>118</b>
3.1. DETERMINATION DU PROFIL DE POROSITE PAR TRAITEMENT D'IMAGES MEB.....	118
3.2. VERIFICATION PAR TOMOGRAPHIE X.....	120
3.3. EFFET DE LA TENEUR EN GRAINS DE SABLE : CAS DU S2_60% & S3_SF.....	121
<b>4- QUANTIFICATION DE L'AIR OCCLUS .....</b>	<b>124</b>
4.1. QUANTIFICATION PAR ANALYSE D'IMAGES MEB.....	124
4.2. POROSIMETRIE A L'EAU AVEC SATURATION SOUS VIDE .....	125
<b>5- CONCLUSION III .....</b>	<b>127</b>

## 1- PROPRIETES PHYSIQUES INITIALES

### 1.1. Porosité accessible à l'eau & masse volumique apparente

La porosité accessible à l'eau des échantillons de pâte et de mortiers saturés est déterminée selon la méthode expérimentale décrite au chapitre II (§ II-2.1). Elle a été mesurée avec un protocole de séchage sous trois températures 60°C, 80°C et 105°C.

La figure II-1 montre les résultats obtenus sur les formulations de la série 1 et la série 2.

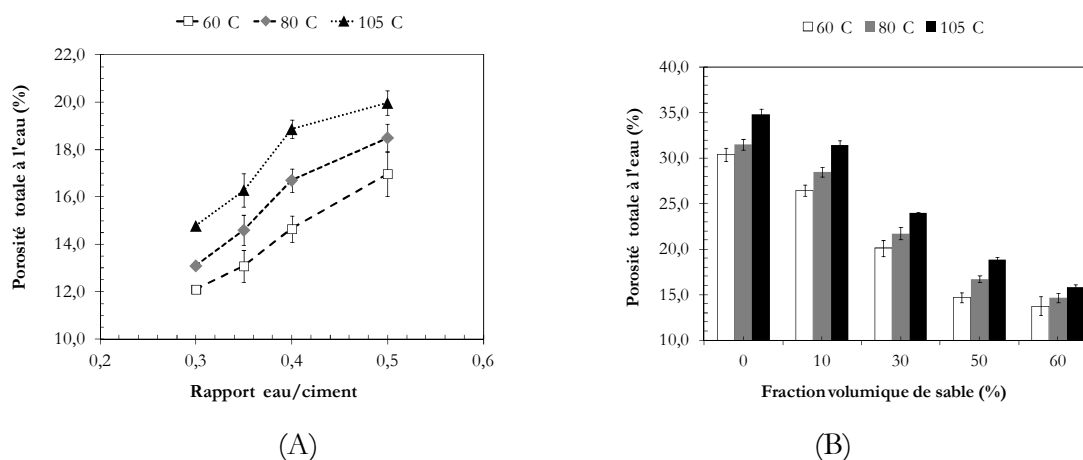


Figure III-1 Comparaison des valeurs moyennes de porosités (%) à l'eau obtenue par séchage à 60°C, 80°C, 105°C des formulations de la série 1 (A) et de la série 2 (B). Mortiers CEM I (âge 3 mois; sable normalisé (0,08/2 mm)).

Plus la température appliquée est élevée, plus la porosité à l'eau obtenue est importante. En effet, de nombreuses études ont démontré que l'application d'une température trop élevée est susceptible de dégrader certaines phases du matériau. Ainsi, l'ettringite se décompose dès 70°C (§ II-2.1). L'eau liée des C-S-H est également remobilisée en température. L'application d'un séchage à forte température conduit, par conséquent, à surestimer la quantité d'eau libre.

Des travaux menés au laboratoire (Gallé, 2001) ont démontré que les porosités à l'eau estimées par séchage à 60°C, par séchage sous vide ou par lyophilisation sont assez proches (Figure III-2). Les porosités mesurées pour 60°C sont donc utilisées pour estimer la quantité de pores accessibles à l'eau dans les mortiers.

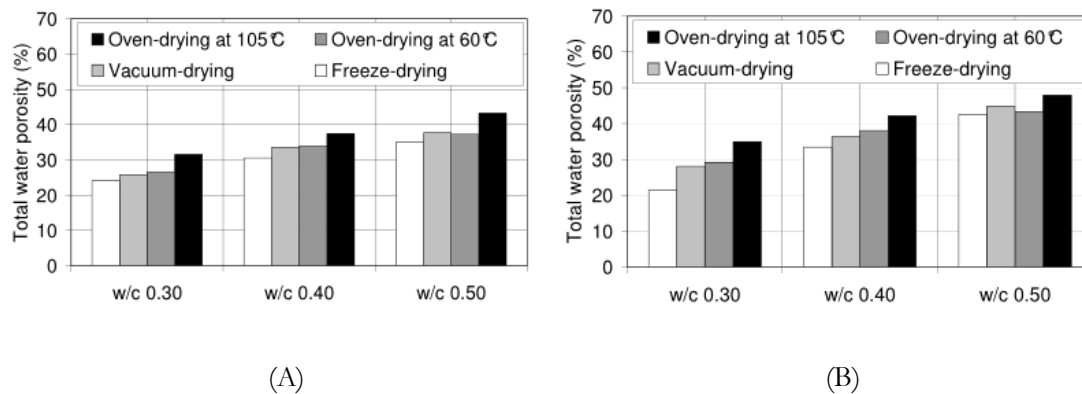


Figure III-2 Effet du séchage sur la détermination de la porosité à l'eau pour des pâtes pures à base de CEM I (A) et CEM V (B)

Le tableau III-1 récapitule les résultats de porosité à l'eau obtenus pour les formulations utilisées dans les essais de diffusion à l'eau tritiée.

Tableau III-1 Mesures moyennes de porosités (%) à l'eau obtenues par séchage à 60°C.

Série 1	Porosité %, T=60°C	Série 2	Porosité %, T=60°C	Série 3	Porosité %, T=60°C
S1_0,3	12,1 ± 0,1	S2_0%	30,4 ± 0,7	S3_SN	14,7 ± 0,5
S1_0,35	13,1 ± 0,6	S2_10%	26,4 ± 0,6	S3_SF	15,2 ± 0,3
S1_0,4	14,7 ± 0,5	S2_30%	20,1 ± 0,8	S3_SG	13,4 ± 0,8
S1_0,5	17,0 ± 0,9	S2_50%	14,7 ± 0,5		
		S2_60%	13,8 ± 0,7		

### 1.1.1. Impact du rapport eau / ciment

En comparant les mortiers entre eux, on peut d'ores et déjà vérifier que la porosité accessible à l'eau diminue quand le rapport e/c diminue (série 1). Un changement de pente peut être constaté pour un rapport e/c proche de 0,4. Ce changement est plus marqué dans le cas du séchage à 105°C et rappelle le modèle de Powers (1947) qui suggère un rapport e/c (environ 0,38 pour une pâte conservé sous eau) critique en deçà duquel il n'y a pas assez d'eau pour hydrater totalement le ciment.

### 1.1.2. Impact de la teneur en sable et de la granulométrie

Avec l'accroissement de la teneur en sable dans les mortiers (série 2), la porosité à l'eau diminue tout en suivant une loi de dilution parfaite (Figure III-3). Cette loi traduit la diminution linéaire de la porosité des mortiers avec la teneur en granulats non poreux (§ I-1.1.2.1).

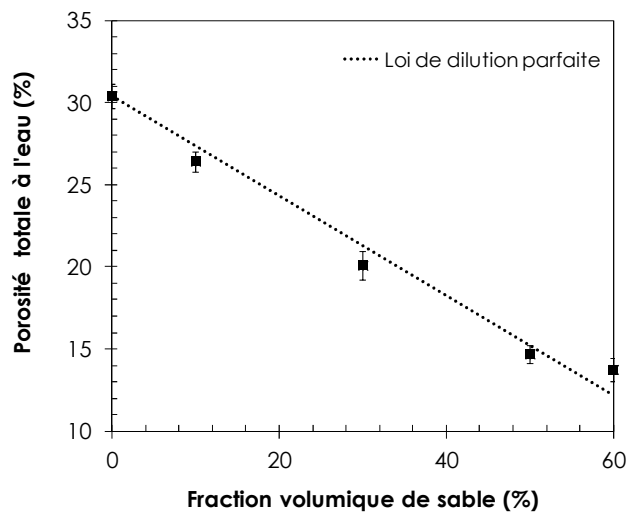


Figure III-3 Impact de la teneur en sable sur la mesure de la porosité à l'eau.

$$\text{Loi de dilution parfaite : } \theta = \theta_{pcd}(1 - V_{agg})$$

Mortiers CEM I (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$  ; sable normalisé (0.08/2 mm))

Un léger dépassement par rapport à la courbe de dilution peut être observé dans le cas du mortier à 60% de sable. Ceci a pu être confirmé par les mesures de masses volumiques apparentes par porosimétrie à l'eau et par porosimétrie au mercure. La courbe d'évolution en fonction de la teneur en sable présente un maximum à 50% avant de diminuer à 60% (Figure III-4).

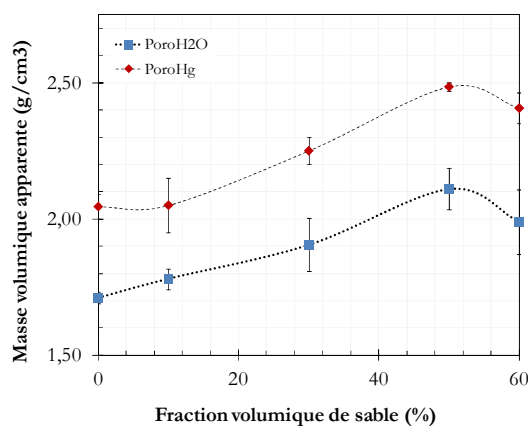


Figure III-4 Valeurs moyennes de masses volumiques apparentes mesurées par porosimétrie à l'eau (PoroH2O) et par intrusion mercure (PoroHg) pour la série 2 des matériaux fabriqués

La Figure III-4 met en évidence un optimum d'arrangement granulaire correspondant au mortier S2\_50% ( $e/c = 0,4$  ; 50% de sable normalisé). L'interprétation des résultats de porosité à l'eau ou ceux des masses volumiques apparente mènent toujours aux mêmes conclusions. Donc le léger dépassement de porosité à 60% de sable et la diminution de sa masse volumique apparente est synonyme d'une augmentation de la teneur en vides à l'intérieur du matériau. Des vides qui peuvent être des porosités ou des bulles d'airs. Etant

donné le même rapport  $e/c$  initial, la quantité globale de pores pondérée à la fraction de pâte devrait être la même. S'il s'agit d'un surplus de porosité, elle est forcément une porosité connectée. Le mécanisme de séchage est assimilé à un mécanisme de diffusion, l'évaporation de l'eau contenu dans les pores passe nécessairement par un chemin percolant.

Par ailleurs, l'expérience de la fabrication des mortiers de la présente étude montre que malgré la vibration, la compacité du mortier à 60% semble inférieure à celles des autres formulations de la série 2.

### 1.1.3. Impact de la granulométrie

Les valeurs mesurées de porosité à l'eau pour les mortiers de la série 3 sont données au Tableau III-1.

On peut constater une légère augmentation de la porosité à l'eau avec l'utilisation des grains de sable fins : un phénomène rapporté dans d'autres études notamment celle de (Caré, 2003). Le cas de S3\_SF semble similaire à celui du S2\_60%, à la différence que le mortier S3\_SF est fabriqué par des grains de sable fins. Il est rapporté dans de nombreuses études dont celle (De Larrard, 1999) de que la quantité d'air occlus augmente normalement avec la présence des fines dans les mortiers. Les résultats de masse volumique apparente confirment ceux de la porosité accessible à l'eau (Figure III-5).

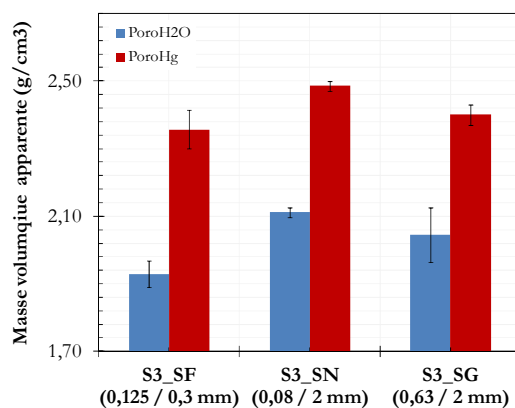


Figure III-5 Valeurs moyennes de masses volumiques apparentes mesurées par porosimétrie à l'eau (PoroH2O) et par intrusion mercure (PoroHg) pour la série 2 et la série 3 des mortiers

## 1.2. Porosité volumique au mercure

La porosité accessible à l'eau est un paramètre clé dans toute caractérisation microstructurale ou toute étude de durabilité. Toutefois, elle un paramètre global, donc pas suffisant dans la plupart des cas et pas toujours discriminant. Il est donc souvent utile de compléter la description par d'autres techniques de caractérisation. En particulier, la

porosité au mercure permet d'avoir des informations sur la porosité efficace qui est celle par laquelle la matière peut transiter entre l'amont et l'aval de l'échantillon.

La porosité volumique obtenue par intrusion au mercure est donnée pour chacune des formulations au Tableau III-2. Les résultats obtenus sont la moyenne de ceux obtenus sur au moins deux échantillons.

Tableau III-2 Mesures moyennes de porosités (%) volumique obtenues par intrusion de mercure

Série 1	Porosité au mercure %	Série 2	Porosité au mercure %	Série 2	Porosité au mercure %
<b>S1_0,3</b>	8,7 ± 0,9	<b>S2_0%</b>	13,9 ± 0,8	<b>S3_SN</b>	10,6 ± 0,1
<b>S1_0,35</b>	9,7 ± 0,4	<b>S2_10%</b>	13,8 ± 0,7	<b>S3_SF</b>	18,2 ± 0,3
<b>S1_0,4</b>	10,6 ± 0,1	<b>S2_30%</b>	11,2 ± 0,1	<b>S3_SG</b>	7,1 ± 0,4
<b>S1_0,5</b>	13,7 ± 0,2	<b>S2_50%</b>	10,6 ± 0,1		
		<b>S2_60%</b>	12,2 ± 0,9		

Par comparaison avec les porosités obtenues par imbibition d'eau (Tableau III-1), il apparaît globalement que les porosités au mercure sont inférieures. La différence est liée à l'inaccessibilité du mercure aux porosités fines. Exceptionnellement, la formulation à base de sable fin (S3\_SF) possède une porosité au mercure supérieure à sa porosité à l'eau. Bien que ce fait semble surprenant, il n'est néanmoins inédit. Des études antérieures, notamment celles de Vu (2009), ont démontré que la porosité au mercure peut être égale ou supérieure à la porosité à l'eau dans le cas des mortiers à forte teneur en grains de sable (Figure III-6).

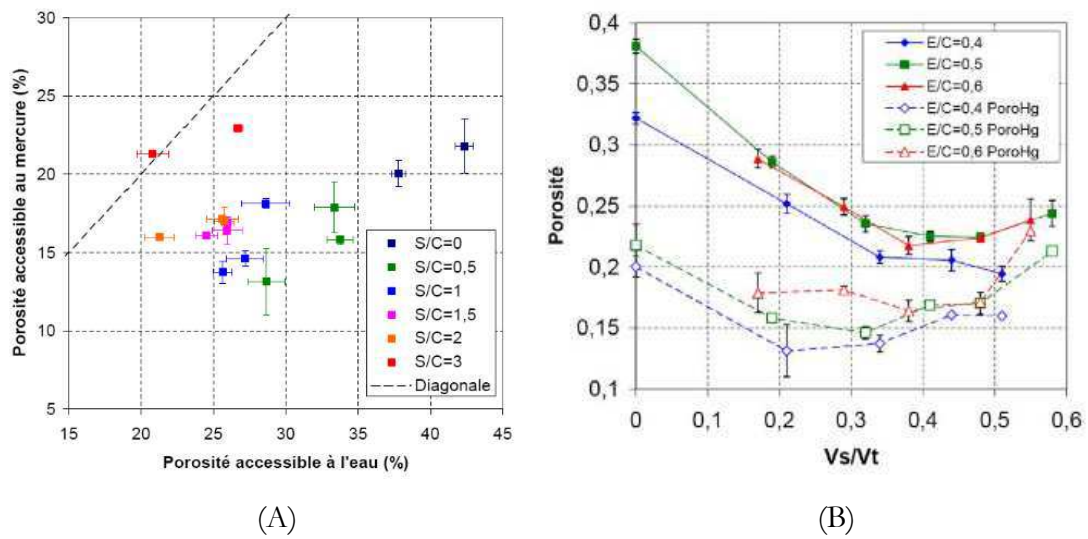


Figure III-6 Comparaison des porosités obtenues par intrusion mercure et par imbibition d'eau pour des mortiers CEM I. S/C représente le rapport sable / Ciment (Vu, 2009)

Il est à noter que le sable utilisé dans le cadre des travaux de Vu est un sable de Fontainebleau de classe granulaire (0,05 / 0,3 mm) encore plus fin que le sable utilisé (0,125 / 0,315 mm) pour fabriquer le S3\_SF.

Par ailleurs, les études de De Larrard (1999) sur la relation entre l'empilement granulaire et les formulations de bétons ont démontré que les mortiers contenant un sable à forte surface spécifique (de granulométrie fine) sont plus propices à retenir de l'air. En particulier, une quantité de mercure peut être piégée dans le volume de ces bulles d'air ce qui peut surestimer la porosité volumique.

Pour les deux séries 1 et 2 des formulations, le classement obtenu par porosimétrie mercure est cohérent avec celui de la porosimétrie à l'eau (Tableau III-1), hormis une augmentation de la porosité au mercure pour le cas de S2\_60%. Mais les valeurs de porosité au mercure obtenues (série 1 et 2) demeurent inférieures à celle de la porosité à l'eau.

Afin d'illustrer l'influence de la teneur en sable et d'expliquer l'augmentation du volume de mercure intrus dans le mortier à 60% de sable, les porosités au mercure ont été pondérées par la fraction de pâte de mortier.

En effet, puisque les grains de sable (93,6% silice) utilisés sont caractérisés par une porosité presque nulle, la porosité de la pâte de mortier  $\theta_{pcd}$  peut être estimée à partir de la porosité du mortier  $\theta$  et de la fraction volumique de sable  $v_{agg}$  suivant la relation III-1.

$$\theta_{pcd} = \frac{\theta}{1 - v_{agg}} \tag{III-1}$$

Les résultats de porosité au mercure de la pâte de mortier sont présentés à la Figure III-7 et comparés avec les résultats de porosité obtenus pour les mortiers (Résultat brut).

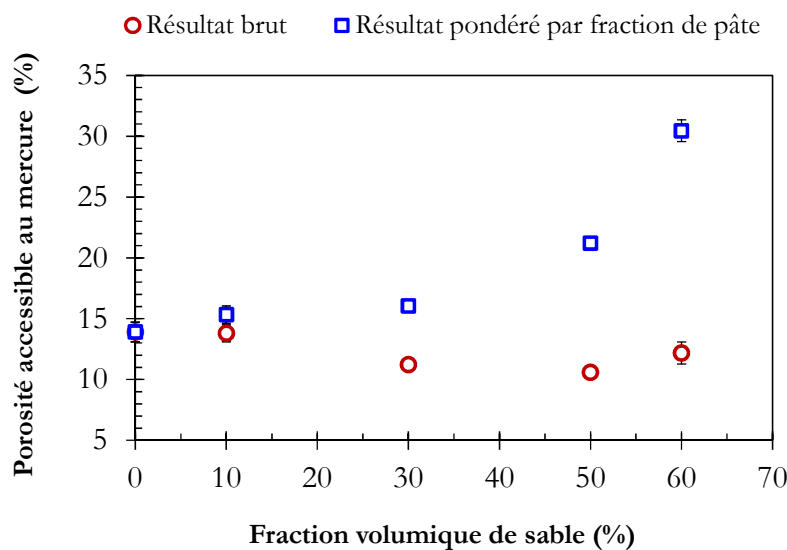


Figure III-7 Evolution de la porosité accessible au mercure avec la teneur en sable et comparaison avec les porosités au mercure pondérée par la fraction de pâte

On peut constater que la porosité au mercure au sein de la pâte de mortier augmente avec la quantité de sable ajoutée. Cela montre qu'à même volume poreux (même  $e/c$ ), l'ajout du sable modifie le réarrangement des pores dans le matériau de façon à favoriser leur interconnexion. Le taux de cette interconnexion augmente avec la teneur en sable. Mais cela ne peut pas être vrai quand la distribution des pores dans le matériau est homogène. Cette réflexion nous conduit vers l'effet de paroi susceptible de concentrer plus de pores aux voisinages des granulats.

L'accroissement du volume de mercure intrus à partir de 10% de fraction volumique de sable dans les valeurs de porosité des pâtes de mortier n'est observé dans les résultats bruts qu'au point à 60% de sable. Cela peut être expliqué par la concurrence entre l'effet de dilution des granulats non poreux et cet effet de percolation des pores d'interface.

### 1.3. Degré d'hydratation

La technique de la perte au feu à 550°C selon la procédure proposée par le groupe de travail AFREM (1997) a été utilisée pour déterminer les degrés d'hydratation des matériaux cimentaires fabriqués. Elle consiste à déterminer ce degré à partir de la quantité d'eau chimiquement liée aux hydrates. Dans la pratique, la perte au feu est réalisée sur un broyat de matrice cimentaire du mortier, les granulats ont été écartés.

L'objectif a été de vérifier si les variations de porosité sont liées à des taux d'hydratation différents. En effet, avec un même rapport  $e/c$ , une diminution du degré d'hydratation induit naturellement à une augmentation de la porosité.

Les résultats obtenus pour les formulations de la série 1, 2 et 3 sont reportés dans la Tableau III-3.



Tableau III-3 Valeurs des degrés d'hydratation des formulations de la série 1, 2 et 3 obtenus par perte au feu à 550°C. Essai répété une seule fois à plus de trois mois de cure.

Série 1	$\gamma$	Série 2	$\gamma$	Série 3	$\gamma$
S1_0,3	72,7%	S2_0%	82,4%	S3_SN	-
S1_0,35	71,7%	S2_10%	84,4%	S3_SF	74,1%
S1_0,4	-	S2_30%	80,8%	S3_SG	79,3%
S1_0,5	73,8%	S2_50%	-		
		S2_60%	76,4%		

On peut constater qu'en général les valeurs de degré d'hydratation sont assez proches sauf pour le cas du mortier S2\_60% et S3\_SF où les valeurs sont inférieures à celle de leurs semblables ayant le même rapport e/c (= 0,4).

Les résultats obtenus pour les mortiers de la série 2 et 3 sont ensuite comparés (Figure III-8) aux valeurs des degrés d'hydratation  $\alpha$  déterminées avec l'équation III-1. Il s'agit d'une équation proposée par Béjaoui et al. (2006) obtenue en ajustant un certain nombre de résultats expérimentaux donnés dans la littérature (Baroghel-Bouny, 1994; Lam et al., 2000; Carino et al., 2001 ; Igarashi et al., 2004; Pane et al., 2005). Il s'agit du degré d'hydratation maximal obtenu sur des matériaux conservés pour plus d'un an.

$$\gamma_{\max} = 0,239 + 0,745 \times \tanh [3,62 \times (\frac{e}{c} - 0,095)] \tag{III-1}$$

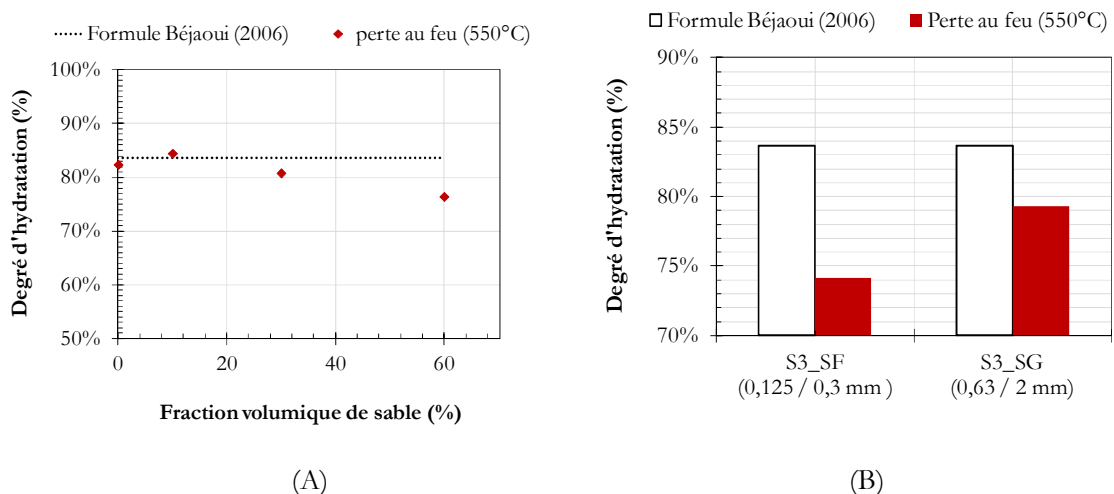


Figure III-8 Comparaison des valeurs de degrés d'hydratation obtenus par la formule de Béjaoui et al. (2006) et par la technique de perte au feu (550°C)

La comparaison confirme que les formulations à forte teneur en grains de sable : S2\_60% et S3\_SF ont des degrés d'hydratation plus faibles que les autres mortiers ayant le même rapport  $e/c$  ( $= 0,4$ ).

On peut penser aussi à un effet d'absorption de l'eau par les granulats qui devra augmenter avec la teneur en sable. Mais les résultats de calculs des rapports  $e/c$  effectif ( $e_{\text{eff}}/c$ ) ont montré que l'écart avec ( $e_{\text{init}}/c$ ) ne dépasse pas 0,01 dans le cas de S2\_60% (§ II-1.2.3) ; ce qui écarte l'hypothèse d'un effet d'absorption de l'eau par les granulats. Le taux d'absorption du sable utilisé ( $=0,4$  %) représente une faible valeur devant le taux d'absorption des sables ou graviers calcaire par exemple.

Une autre hypothèse qui peut expliquer le faible degré d'hydratation aux mortiers S2\_60% et S3\_SF est l'enrichissement en eau des interfaces granulat/pâte (IT'Z), par effet de paroi, ce qui induit une diminution de la quantité d'eau dans la matrice cimentaire et par conséquent une diminution du taux d'hydratation. La comparaison des profils de porosités entre les formulations à différentes teneur en sable est nécessaire afin de confirmer cette hypothèse.

Un résultat analogue a été obtenu par Caré (2003) par la comparaison des degrés d'hydratation, obtenus par perte au feu, des deux mortiers ayant la même granulométrie et des teneurs en sable de 25% et 50%. L'auteur a trouvé que le degré d'hydratation à 50% de sable est inférieur à celui du mortier à 25% de sable. Il a attribué la différence des taux d'hydratation à la difficulté de fabriquer un mélange homogène à forte teneur en sable. Comme il sera présenté plus tard (§ III-3.3) l'analyse des images MEB des deux échantillons S2\_60% et S3\_SF a montré que ceci est vrai pour le cas de ces deux mortiers (§ III-3.3).

En général, les résultats de tests de la perte au feu sont en cohérence et confirment les résultats de porosimétrie.

## **2- DISTRIBUTIONS POREUSE & PERCOLATION DU RESEAU POREUX**

La porosité témoigne de la compacité de la microstructure et donc de ses performances mécaniques tandis que le spectre poreux traduit la taille de pores d'un réseau connecté où sont susceptibles de s'effectuer les transferts de masse.

La porosimétrie mercure est une technique classique d'investigation de la texture des matériaux poreux. Malgré les limitations qu'elle peut présenter (II-2.2), elle reste incontestablement efficace quand il s'agit de comparer des systèmes similaires et pour obtenir des informations sur la percolation.

La courbe d'intrusion de mercure obtenue représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction du diamètre des pores ( $d_p$ ) accessibles. Par différentiation logarithmique, on construit également la distribution des volumes poreux en fonction du diamètre des pores ( $\Delta V = \Delta \log d_p$ ).

Le protocole expérimental suivi est présenté au chapitre II. Tous les spectres présentés sont la moyenne d'au moins deux mesures obtenues sur deux échantillons de la même formulation.

Afin de mieux illustrer l'influence de la composition initiale, les résultats de porosimétrie mercure obtenus pour les mortiers sont pondérés par la fraction de pâte cimentaire contenue dans le mortier. En considérant que les grains de sable sont non poreux, le volume cumulé de mercure intrus ainsi que la distribution des volumes poreux de la pâte de mortier sont obtenus en multipliant les valeurs brutes par le terme :

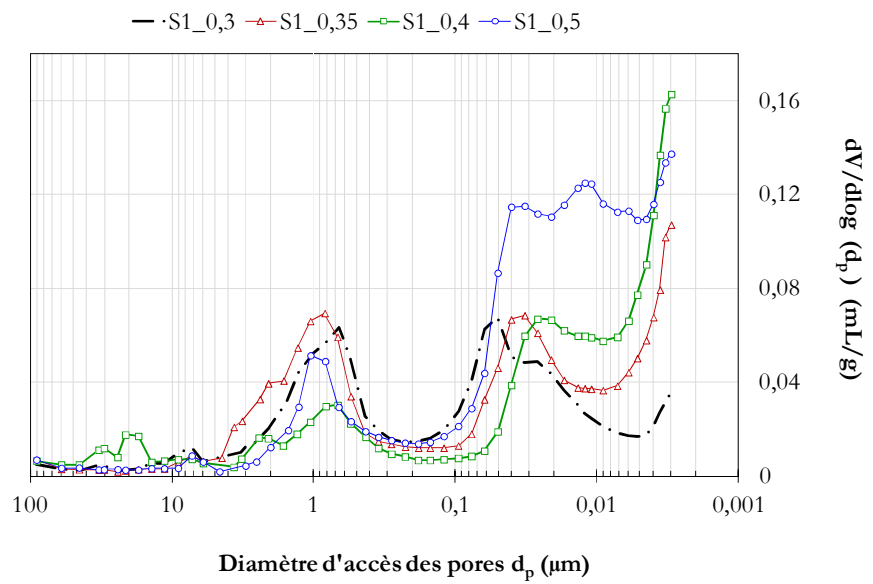
$$\frac{1}{1 - V_{agg} \frac{\rho_{sable}}{\rho}} \quad (III-1)$$

$V_{agg}$  est la fraction volumique de sable dans le mortier,  $\rho_{sable}$  est la masse volumique absolue du sable ( $= 2.62 \text{ g/cm}^3$ ), et  $\rho$  est la masse volumique apparente du mortier obtenue par porosimétrie à l'eau.

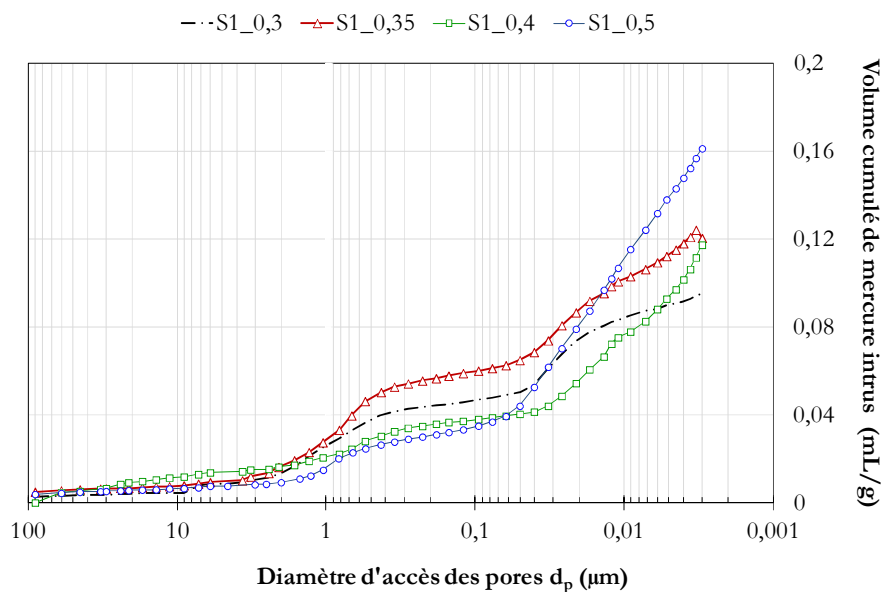
Les distributions poreuses des mortiers des séries S1, S2 et S3 obtenues par intrusion de mercure sont données respectivement à la Figure III-10, Figure III-11, Figure III-12.

A partir de ces courbes, la comparaison entre les résultats des matériaux d'une même série est basée sur deux notions :

- Les modes poreux déduits des courbes de la distribution des tailles de pores ( $\Delta V = \Delta \log d_p$ )
- Les rayons seuil de percolation déduits des courbes du volume cumulé de mercure en fonction des diamètres de pores  $d_p$ .



(A)

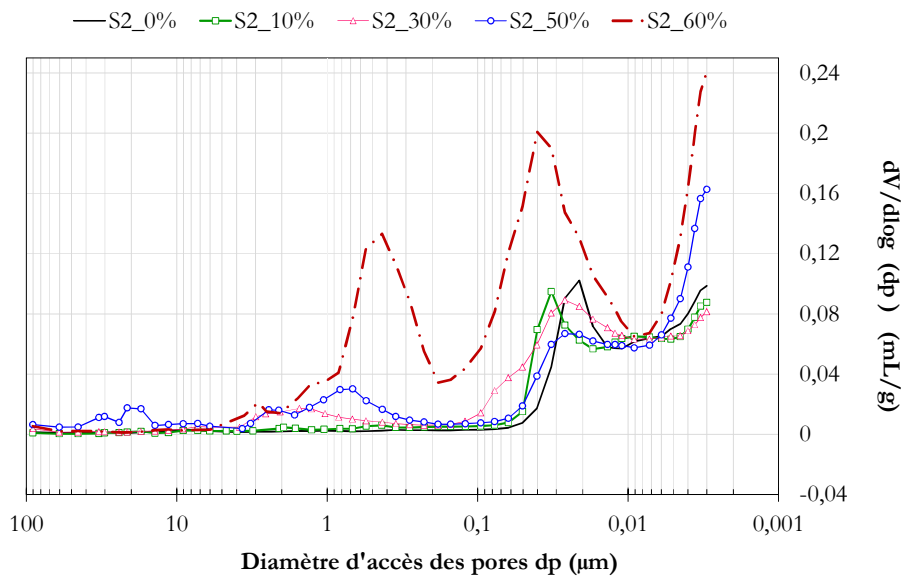


(B)

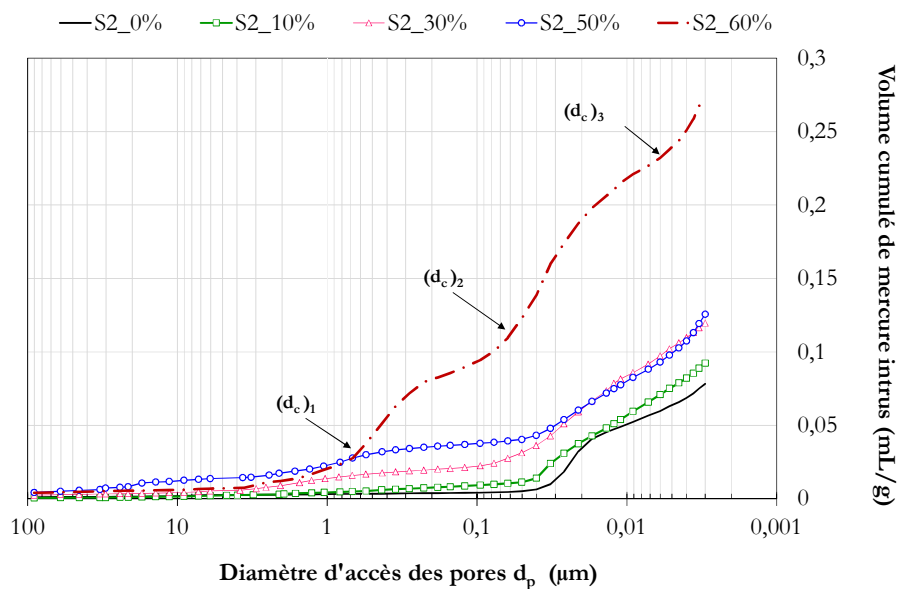
Figure III-9 Distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure de la fraction pâte des mortiers de la série 1 (3 mois,  $e/c$  variable ; 50% de sable normalisé (0,08 / 2 mm)).

(A) : Distribution des volumes poreux en fonction des diamètres de pores

(B) : Courbe du volume cumulé de mercure intrus en fonction de diamètre d'accès de pores



(A)



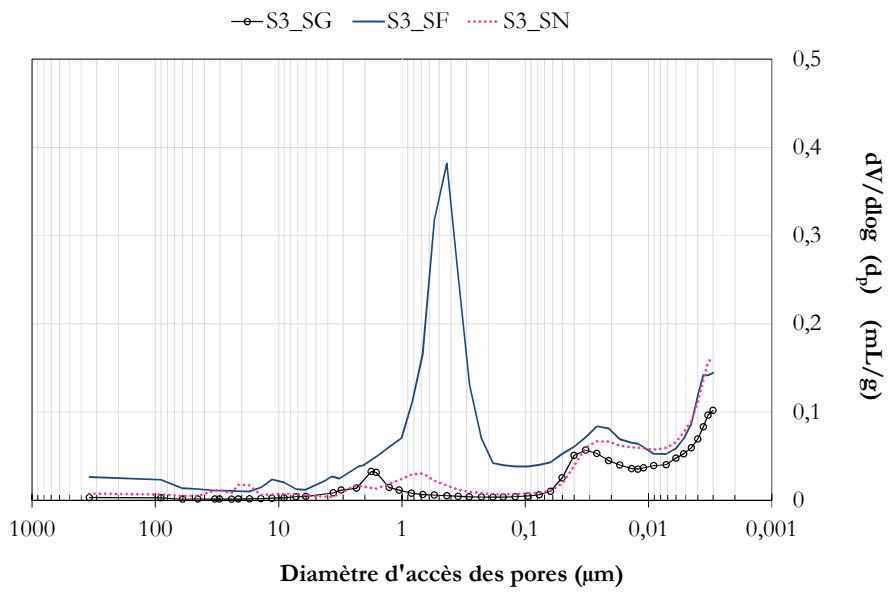
(B)

Figure III-10 Distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure de la fraction pâte des mortiers de la série 2 (3 mois,  $e/c = 0,4$  ; teneur en sable variable ; sable normalisé (0,08/2 mm)).

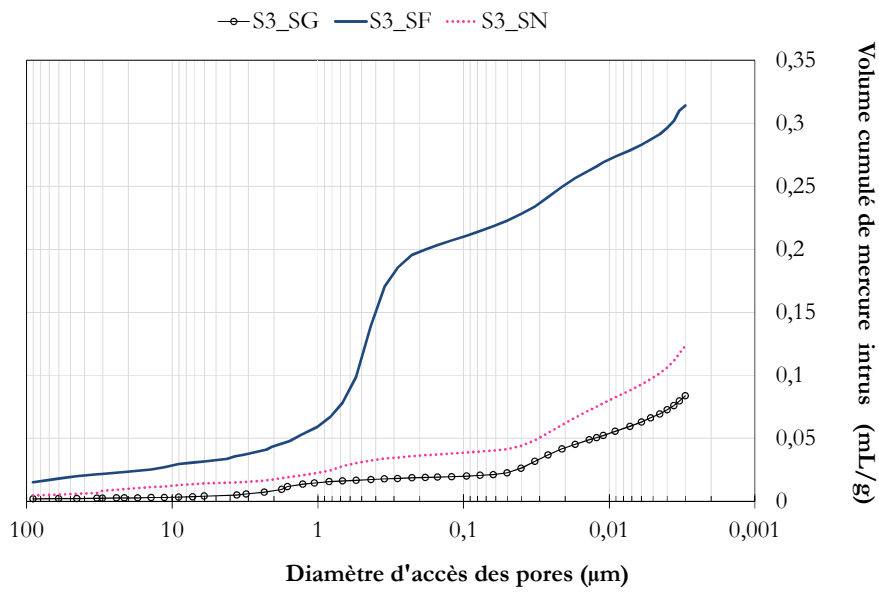
Mise en évidence de la percolation du réseau poreux dans le cas de S2\_60%.

(A) : Distribution des volumes poreux en fonction des diamètres de pores

(B) : Courbe du volume cumulé de mercure intrus en fonction de diamètre d'accès de pores



(A)



(B)

Figure III-11 Distributions poreuses obtenues par intrusion de mercure de la fraction pâte des mortiers de la série 3 (3 mois,  $e/c = 0,4$  ; 50% de sable ; Trois granulométries différentes).

(A) : Distribution des volumes poreux en fonction des diamètres de pores

(B) : Courbe du volume cumulé de mercure intrus en fonction de diamètre d'accès de pores

## 2.1. Identification des modes poreux

A partir des courbes de distribution en tailles de pores ( $\Delta V = \Delta \log d_p$ ) on peut distinguer trois principaux modes poreux indépendamment de la composition initiale.

### 2.1.1. Mode poreux à $d_p \sim 1 \mu\text{m}$

Le pic à  $d_p \sim 1 \mu\text{m}$  est présent dans toutes les courbes obtenues pour des mortiers sauf pour le cas des pâtes de ciment. On estime qu'il correspond à une macroporosité créée par la présence des granulats souvent assimilée aux pores de l'ITZ (Winslow et al., 1994 ; Bourdette et al., 1995).

Dans le cas des mortiers à forte teneur en sable, ce mode peut contenir par effet de « bouteille d'encre » un volume partiel d'autres macroporosités (fissures, bulles d'air et défauts de mise en œuvre) accessibles via des pores capillaires de diamètre d'environ  $1 \mu\text{m}$ .

### 2.1.2. Mode poreux à $d_p \sim 0,02 \mu\text{m}$

Le poreux à  $d_p \sim 0,02 \mu\text{m}$  est présent dans toutes les courbes de distribution de taille de pores sans exception. Il s'agit d'une caractéristique intrinsèque des matériaux. Il est souvent attribué aux pores capillaires (Baroghel- Bouny, 1994 ; Gallé, 2001).

Notons que le pic à  $d_p \sim 0,02 \mu\text{m}$  est systématiquement décalé vers des diamètres plus important avec l'ajout du sable (Figure III-11) sans pour autant dépasser le diamètre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Cette modification met en évidence le rôle des granulats sur l'augmentation des volumes de macropores au détriment des porosités fines au sein des matériaux.

### 2.1.3. Mode poreux à $d_p \sim 0,003 \mu\text{m}$

La technique de porosimétrie mercure ne permet pas d'accéder au volume poreux tel que  $d_p < 0,003 \mu\text{m}$ . Une partie de la porosité ( $d_p < 0,002 \mu\text{m}$ ) ne peuvent donc pas être mesurés. Seul le pic détecté à  $0,003 \mu\text{m}$  est relatif aux pores de gel de C-S-H (Gallé, 2001). Il s'agit là aussi d'une caractéristique intrinsèque des matériaux.

## 2.2. Diamètres seuil de percolation

On désigne par le terme « diamètre seuil » le diamètre à partir duquel une quantité non négligeable de mercure entre dans le réseau poreux traduisant ainsi la percolation d'une ou de plusieurs familles de pores. Sa valeur correspond aux changements de pentes observés sur la courbe de volume cumulé de mercure intrus (Figure III-12).

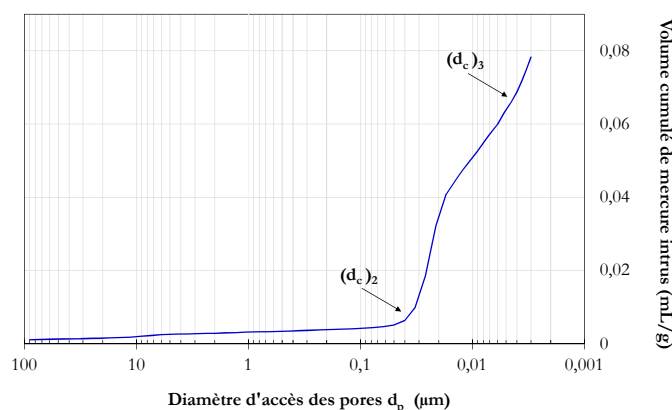


Figure III-12 Détermination des diamètres seuils de percolation du mercure sur la courbe de volume de mercure intrus de la pâte de ciment pure S2\_0%. Identification de deux diamètres seuil, (d<sub>c</sub>)<sub>2</sub> qui correspond à la percolation des porosités capillaires et (d<sub>c</sub>)<sub>3</sub> qui correspond à la percolation des porosités fines

A partir des résultats obtenus sur les formulations de la série 1, 2 et 3, on peut distinguer globalement trois principaux diamètres seuils d<sub>c</sub> sur les courbes.

- $0,5 \mu\text{m} \leq (d_c)_1 \leq 1 \mu\text{m}$

Ce diamètre seuil est compris entre 0,5 μm et 1 μm selon la formulation et se présente exclusivement dans le cas des mortiers. Il correspond probablement à la percolation d'une fraction de macropores ( $\geq 0,1 \mu\text{m}$ ) formés par la présence des granulats : pores d'ITZ mais d'autres macroporosités comme les bulles d'air, les défauts de mise en œuvre ou les fissures.

- $0,02 \mu\text{m} \leq (d_c)_2 \leq 0,05 \mu\text{m}$

Il traduit essentiellement la percolation d'une fraction des pores capillaires et une partie des macropores qui sont connectés via ces pores capillaires.

- $(d_c)_3 \sim 0,003 \mu\text{m}$

Il fournit une indication sur la percolation de la fraction connectée des pores de gel de C-S-H.

### 2.3. Impact du rapport eau/ciment

La comparaison des spectres poreux obtenus pour les mortiers de la série 1 montre que les trois modes décrit précédemment (§ III-2.1) se présentent pour toutes les formulations indépendamment du rapport e/c (Figure III-10A).

Sur le mode d<sub>p</sub> ~ 1 μm, le volume poreux semble plus important pour des faibles rapports e/c (S1\_0,35 > S1\_0,3 > S1\_0,4 > S1\_0,5). On peut penser à des effets liés à l'ouvrabilité des matériaux. En effet, à faible rapport e/c les mortiers sont susceptibles d'avoir plus de bulles d'air. Dans ce cas, il est probable que les bulles d'air sont accessibles via des pores



plus petits d'environ  $1 \mu\text{m}$  ce qui peut augmenter le volume de mercure intrus (cas du S1\_0,3 et S1\_0,35).

Au niveau du pic à  $d_p \sim 0,02 \mu\text{m}$ , la porosité capillaire augmente progressivement avec le rapport  $e/c$  (S1\_0,3  $\sim$  S1\_0,35  $\sim$  S1\_0,4), puis brutalement à  $e/c = 0,5$  ; il s'agit de la percolation totale des pores capillaires qui se produit pour des rapports  $e/c > 0,4$  (Dridi, 2013). Une percolation qui se produit à partir d'un diamètre seuil de  $0,05 \mu\text{m}$  (Figure III-10B).

Au dernier mode  $d_p \sim 0,003 \mu\text{m}$ , le classement obtenu (S1\_0,4  $\sim$  S1\_0,5  $>$  S1\_0,3  $>$  S1\_0,35) est lié aux taux d'hydratation (produits d'hydratation) qui augmente avec le rapport  $e/c$  (Béjaoui et al., 2006).

## 2.4. Impact de la teneur en sable et de la granulométrie

Les distributions des tailles de pores, obtenus expérimentalement pour les mortiers de la série 2 sont données dans la Figure III-11.

On remarque pour la pâte de ciment pure (S2\_0%) une porosité bimodale avec un pic à  $d_p \sim 0,02 \mu\text{m}$  (pores capillaires) et un pic à  $d_p \sim 0,003 \mu\text{m}$  (pores de gel). Pour ce matériau, il n'y a pratiquement pas de porosité connectée pour des tailles de pores supérieures.

Par comparaison entre les différentes distributions, on peut constater que le spectre de porosité est plus étalé pour les mortiers que pour la pâte pure de ciment. Ceci est dû au caractère beaucoup moins homogène de la matrice pâte de mortier par rapport à la pc, essentiellement à cause de la présence des granulats (Winslow & Liu, 1990).

De plus, les distributions poreuses des mortiers présentent une famille de macropores, même à faible teneur en sable, de dimension comprise entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$ . Ce résultat est mis en évidence par de nombreux auteurs dans la littérature (Winslow & Liu, 1990 ; Baroghel-Bouny, 1994 ; Winslow et al., 1994, Bourdette, 1995 ; Delagrave et al., 1998 ; Vu, 2009). Le volume poreux qui correspond à cette famille de pores augmente avec l'ajout du sable. On peut penser notamment à l'effet d'interface granulat / pâte susceptible de concentrer plus de gros pores dans l'ITZ.

Par ailleurs, les résultats ont mis en évidence une discontinuité dans l'évolution des courbes de volume cumulé de mercure (Figure III-11B) entre 50% et 60% de fraction volumique de sable. Cette discontinuité est due probablement à la percolation des macropores à partir d'un diamètre seuil  $(d_c)_3$  égale à  $0,6 \mu\text{m}$ .

Dans d'autres études, cette discontinuité dans l'évolution de la courbe de volume cumulé de mercure est obtenue entre 44,8% et 48,6% de fraction volumique de sable pour Winslow et al. (1994) et entre 34% et 44% pour Vu (2009) pour des mortiers fabriqués à base de ciment portland à rapport  $e/c = 0,4$ . Dans les deux cas, les auteurs suggèrent que l'ajout de sable fait apparaître une famille de grands pores attribuée aux pores d'ITZs (Interfacial Transition Zones) et qu'à partir d'un seuil donné de sable, ces pores d'ITZs deviennent percolants.

Quant à la différence de valeur de seuil entre les différentes études, on estime qu'elle revient essentiellement à la différence des granulométries de sable utilisé. Plus la granulométrie est fine plus la valeur seuil de sable est faible.

Une nouvelle série de mortiers similaires à ceux de la série 2 (3 mois ;  $e/c = 0,4$  ; teneur en sable variable) ont été confectionnés. La seule différence est que le sable normalisé SN de classe granulaire (0,08 / 2 mm) a été remplacé par le sable fin de classe granulaire (0,125 / 0,3 mm). Des essais de porosimétrie mercure ont été réalisés sur cette nouvelle série de mortier. Les courbes obtenues du volume cumulé de mercure introduit en fonction du diamètre des pores ( $d_p$ ) sont données à la Figure III-13.

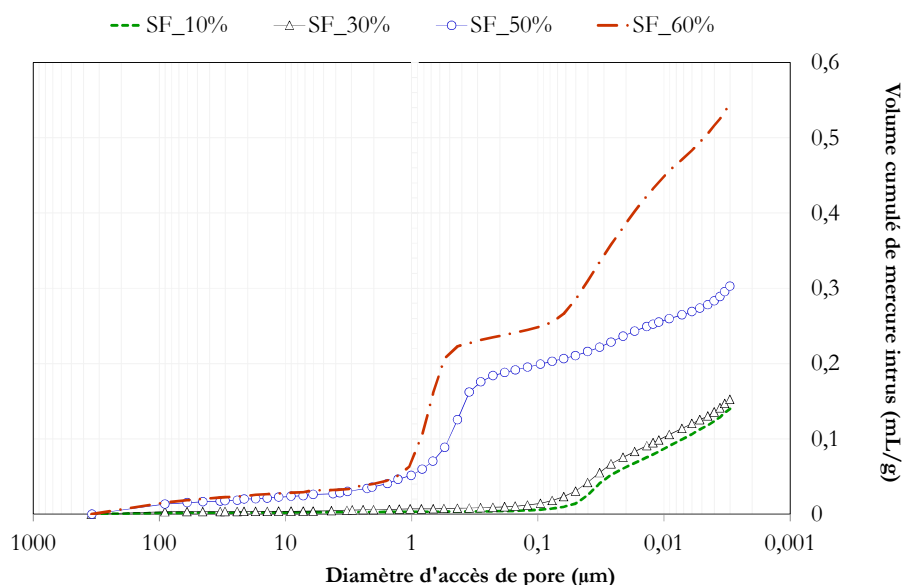


Figure III-13 Courbe du volume cumulé de mercure intrus en fonction de diamètre d'accès de pores  $d_p$  de la fraction pâte des mortiers (3 mois,  $e/c = 0,4$  ; teneur en sable variable; sable fin (0,125 / 0,3 mm)). Mise en évidence de l'impact de la granulométrie sur la valeur seuil de sable (valeur seuil de percolation).

On peut constater que la discontinuité dans l'évolution du volume cumulé de mercure intrus s'est déplacée, comme prévu, vers une valeur seuil plus faible compris entre 30% et 50%.

Ces résultats mettent l'accent sur l'impact important de la granulométrie dans la distribution et l'interconnexion des porosités dans l'espace du matériau ce qui explique d'ailleurs la différence entre les courbes de volume cumulé de mercure des mortiers de la série 3 (Figure III-12). L'hypothèse d'un éventuel impact des bulles d'air sur la courbe de volume cumulé intrus n'est pas écartée en particulier pour le mortier S3\_SF. Rappelons que les tailles de pores mesurées par porosimétrie au mercure correspondent à des ouvertures. Ceci implique que le volume réel des petits pores est surestimé, à l'inverse, celui des gros est sous-estimé.

Par ailleurs, il est rapporté dans certaines études (Baroghel-Bouny, 1994) que les bulles d'air, les microfissures, les défauts de compactage, de serrage et de mise en œuvre sont

déteçté normalement autour de 10 – 20  $\mu\text{m}$ . Il n'y pas de pic explicite à ces dimensions dans la courbe de distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores du mortier à sable fin S3\_SF. D'autres techniques de caractérisations sont nécessaires pour quantifier ces bulles d'air notamment l'imagerie MEB associée à l'analyse d'image.

### **3- ANALYSE DE LA MICROPOROSITE A L'ITZ**

#### **3.1. Détermination du profil de porosité par traitement d'images MEB**

Des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur une partie de nos matériaux. Ces études visent à compléter la caractérisation à l'échelle macroscopique de la microstructure (première et deuxième partie de ce chapitre) par une caractérisation à l'échelle locale du matériau. En particulier, l'objectif principal de cette partie est de déterminer le profil de porosité au voisinage du granulat.

Les observations ont porté essentiellement sur le mortier S2\_50% ( $e/c = 0,4$  ; 50% de fraction vol. sable normalisé), dont la composition initiale est couramment utilisée, mais aussi sur d'autres mortiers selon des besoins spécifiques de l'étude.

Une campagne d'acquisition d'images MEB en détection BSE (électrons rétrodiffusés) des zones proche des granulats a été réalisée. Ensuite, une campagne de quantification de la porosité à ces interfaces a été menée selon le protocole d'analyse d'images MEB présenté au chapitre II (cf. II-3).

La porosité est mesurée sur des intervalles (bandes) d'épaisseur constantes égale à 3 pixels (= 0,39  $\mu\text{m}$ ) depuis la surface du granulat (Figure III-14). Avec les supports utilisés, 1 pixel représente 0,13  $\mu\text{m}$ .

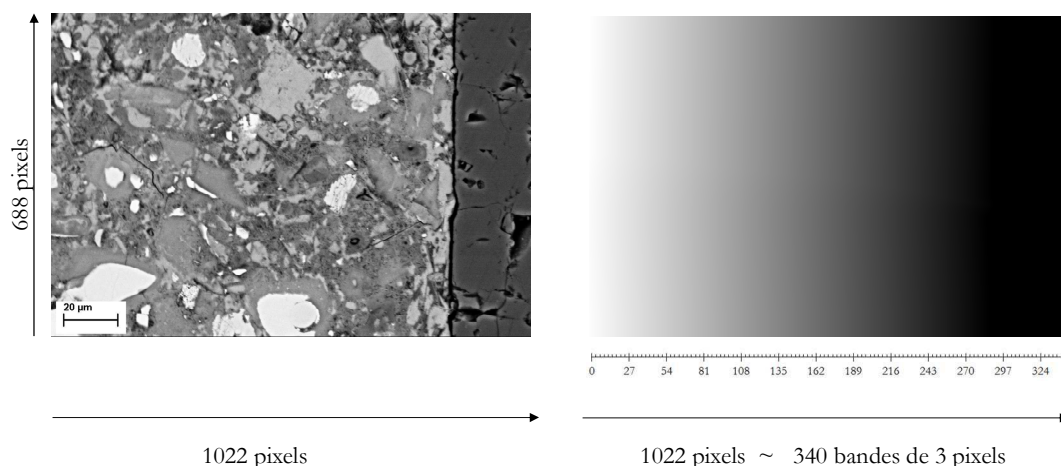


Figure III-14 Découpage de la surface de la matrice cimentaire en bandes d'épaisseurs égales s'éloignant progressivement de la surface du granulat. (A) Image MEB du mortier S3\_SG ( $e/c = 0,4$  ; 50% de fraction vol. sable grossier). (B) Transformée de distance euclidienne du masque granulat de l'image (A).

L'épaisseur des bandes produites est particulièrement importante dans la détermination de la distribution des pores au voisinage de l'interface. Plus elle est de petite dimension, plus les informations sur le profil recherché seront nombreuses et précises.

Dans la littérature, la résolution, l'épaisseur et donc la précision des bandes d'interface ont tendance à varier selon les auteurs. Etant les premiers à utiliser cette technique pour la quantification des phases à l'interface granulat/pâte, Scrivener & Gartner (1988) ont produit des bandes de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Quant à Diamond (2001) et Diamond et Huang (2001), ils ont travaillé avec des bandes de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces études concluent qu'il n'y a aucune différence significative entre la quantité de pores détectés entre 0 à 5  $\mu\text{m}$  et entre 5 à 10  $\mu\text{m}$  à partir de la surface du granulat. On pourrait prétendre, cependant, qu'un micro profil peut exister à l'intérieur de ces zones de dimensions relativement importantes (5  $\mu\text{m}$ ).

Plus tard, Head & Buenfeld (2006) ont jugé que des bandes d'épaisseur 2,4  $\mu\text{m}$  (2 pixel) sont adéquates pour obtenir un profil de porosité, sans que des informations locales et importantes soient masqués par le fait de moyenniser la quantité des pores par bande. Dans la même équipe de travail, Wong et Buenfeld (2006) ont optimisé cette épaisseur avec la méthode de quantification EDM (Euclidean Distance Map) pour en proposer des bandes de 0,26  $\mu\text{m}$  (1 pixel).

Bien que la méthode utilisée (EDM) dans la présente étude soit la même que celle de Wong & Buenfeld (2006), l'épaisseur de la bande qu'on produit est légèrement supérieur (0,39  $\mu\text{m}$ ). Cette différence est liée aux options disponibles dans le logiciel de traitement d'images qui n'est pas le même que celui de Wong & Buenfeld (2006). Cependant, l'épaisseur des intervalles produits (0,39  $\mu\text{m}$ ) semble tout de même intéressante et en adéquation avec l'objectif de cette étude.

La Figure III-15 présente le profil obtenu pour le mortier S2\_50%. Il s'agit de la moyenne mobile de 10 profils obtenus pour 10 images MEB acquises au voisinage des grains de sable siliceux.

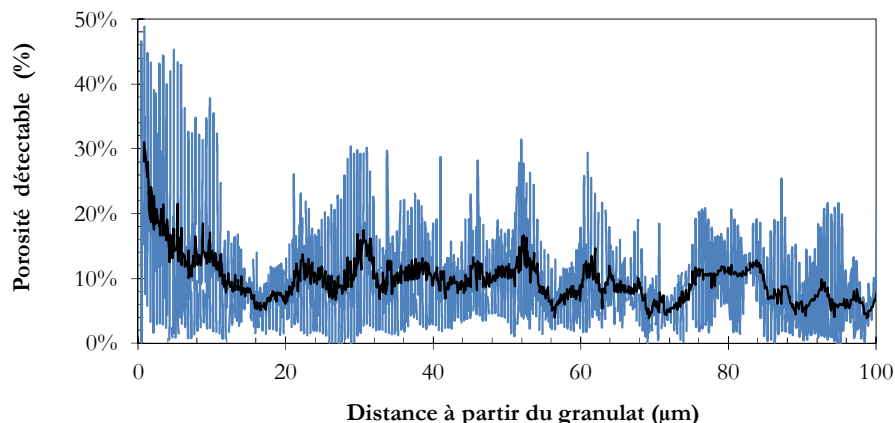


Figure III-15 Profil de porosité détectable mesurée à l'interface granulat/pâte par traitement d'images MEB du mortier S2\_50% (âge 1 an ;  $e/c = 0,4$  ; 50% de fraction vol. de sable normalisé) (Moyenne mobile sur 10 images)

Le profil montre clairement une réduction de la porosité avec la distance, elle évolue de 32% à la surface du granulat à 8% à 20  $\mu\text{m}$  loin de ce dernier. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature. En particulier, le rapport de la porosité à l'interface et celle de la matrice cœur est assez proche de celui trouvé par Scrivener, Crumbie & Laugesen en 2004 : un facteur d'environ 3.

### 3.2. Vérification par tomographie X

Des analyses par tomographie X, une technique d'imagerie 3D, ont été aussi réalisées afin de vérifier le résultat obtenu par imagerie MEB. La Figure III-16 présente une coupe selon l'axe horizontal d'échantillon cylindrique (de hauteur 1,5 cm et de diamètre 1 cm) observé avec une résolution de 8,5  $\mu\text{m}$ . L'acquisition des coupes a été réalisée en collaboration avec l'institut BAM (Institut Fédéral de la recherche sur les matériaux) à Berlin.

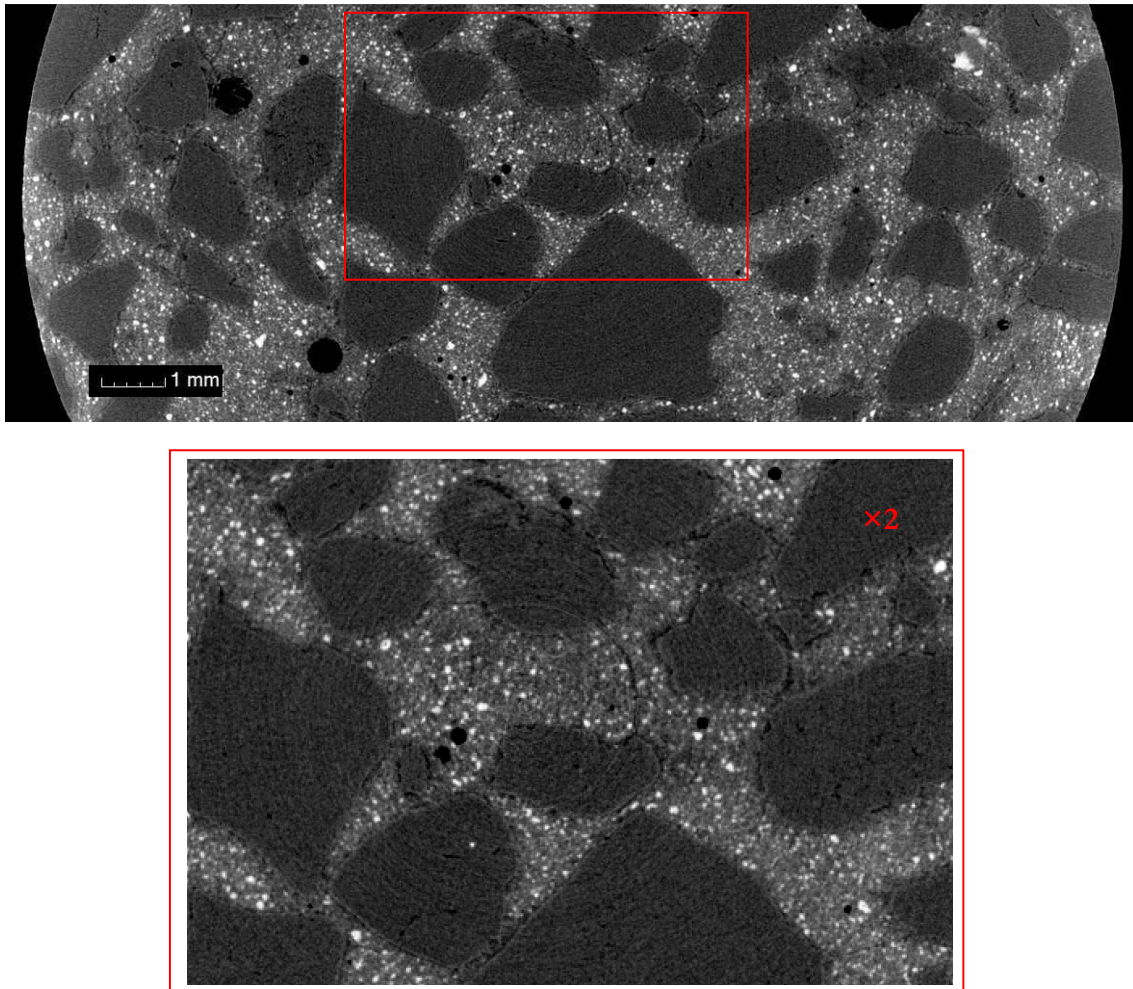


Figure III-16 Image obtenue par tomographie X du mortier S3\_SG (1 an ; e/c = 0,4 ; 50% de fraction vol. sable grossier).

On peut observer une auréole de faible niveau de gris (couleur sombre) qui entoure chaque granulat et qui peut être assimilée à de l'ITZ. De plus, la détermination du profil des

niveaux de gris au voisinage d'un grain de sable confirme l'existence d'un gradient de porosité au voisinage du granulat (Figure III-17).

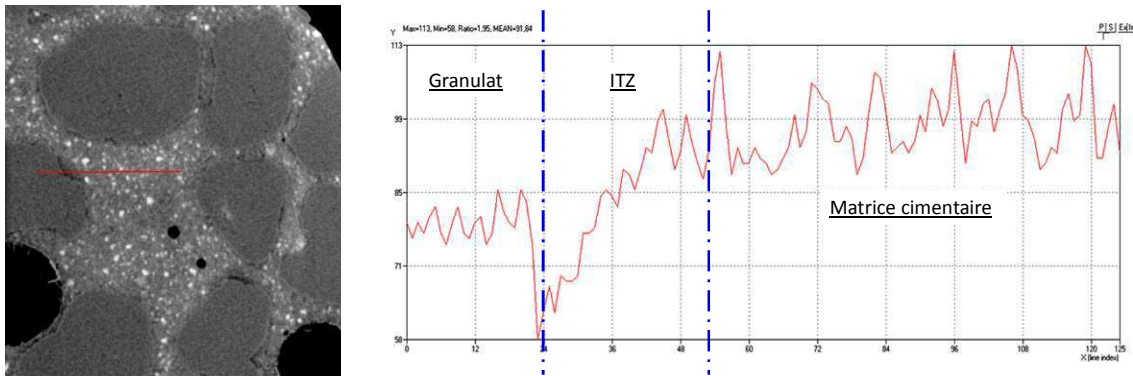


Figure III-17 Profil des niveaux de gris au voisinage d'un grain de sable.

(A) Image obtenue par tomographie X,

(B) Profil des niveaux de gris de la ligne rouge tracé sur l'image (A).

Au cœur des granulats, le niveau de gris est homogène puis il chute annonçant une forte porosité à la surface du granulat. La valeur du niveau des gris augmente ensuite progressivement pour atteindre la valeur moyenne qui caractérise le cœur de la matrice cimentaire.

### 3.3. Effet de la teneur en grains de sable : Cas du S2 60% & S3 SF

Afin d'examiner l'effet de la fraction volumique de sable sur le gradient de porosité au voisinage d'un granulat, la même méthode d'analyse des images MEB a été utilisée pour le mortier S2\_60% ( $e/c = 0,4$  ; 60% de fraction vol. de sable normalisé).

Des résultats similaires à celle de mortier S2\_50% ont été obtenus (Figure III-18).

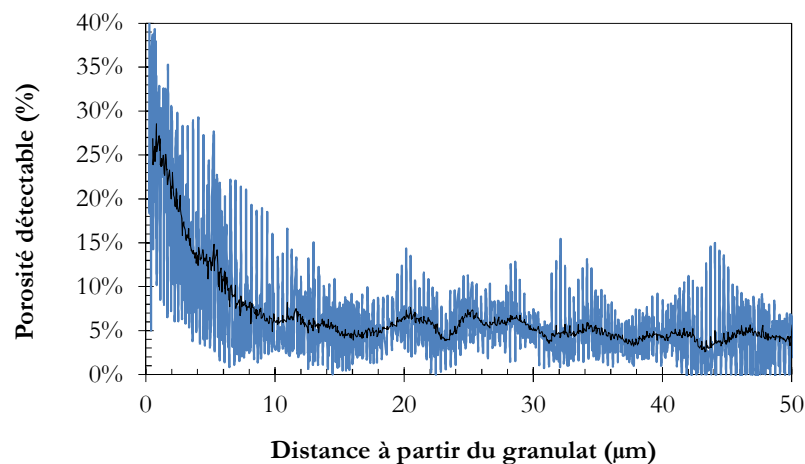


Figure III-18 Profil de porosité détectable mesurée à l'interface granulat/pâte par traitement d'images MEB du mortier S2\_60% (âge 1 an ;  $e/c = 0,4$  ; 60% de fraction vol. de sable normalisé) (Moyenne mobile sur 10 images)



Ce résultat montre qu'à même rapport  $e/c$ , le gradient de porosité à l'interface granulat / pâte subsiste. On constate par ailleurs que la matrice cimentaire est moins poreuse dans le cas de S2\_60% : environ 5% : deux fois moins que celle du mortier S2\_50%. Etant donné le même rapport  $e/c$  et la même porosité à la surface du granulat (environ 30% pour les deux formulations), il paraît surprenant de ne pas avoir la même porosité la matrice cimentaire observable au MEB.

Des images MEB ont été capturées à faible grossissement  $\times 100$  pour le mortier S2\_60%. L'observation montre que ce mortier contient des zones de concentration des pores et d'autres zones denses et moins poreuses. Ces zones ou taches poreuses sont observées en particulier aux endroits où les grains de sable sont assez proches les uns des autres

La Figure III-19 est un exemple de ce qu'on peut observer dans le mortier S2\_60%. Ce phénomène peut être probablement dû au resserrement des grains de sable qui conduit à la formation des zones fermées relativement inaccessibles aux grains de ciment anhydres. Par conséquent, le vide créé est comblé d'eau (Figure III-20).

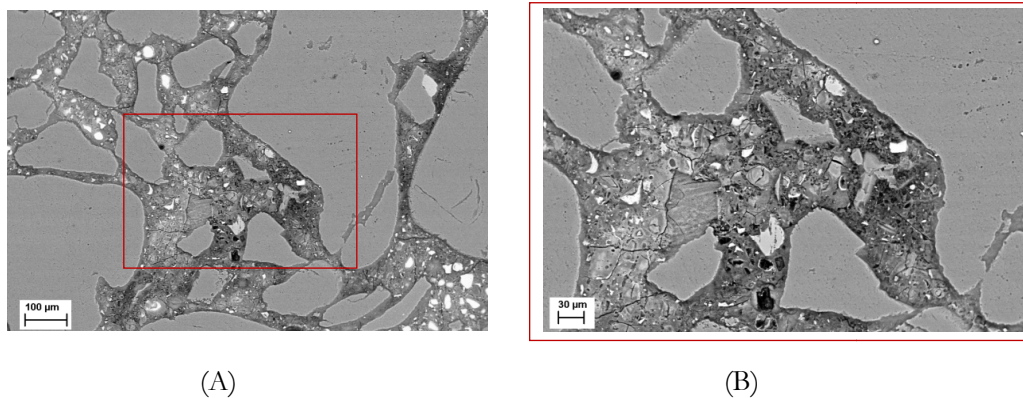


Figure III-19 Illustration des zones de concentration de pores dus au resserrement des grains. Mise en évidence des zones (tâches) fortement poreuses.

(A) Image MEB du mortier S2\_60% (âge 1 an ;  $e/c = 0,4$  ; 60% de fraction vol. de sable normalisé)  
(B) Zoom de la zone encadrée

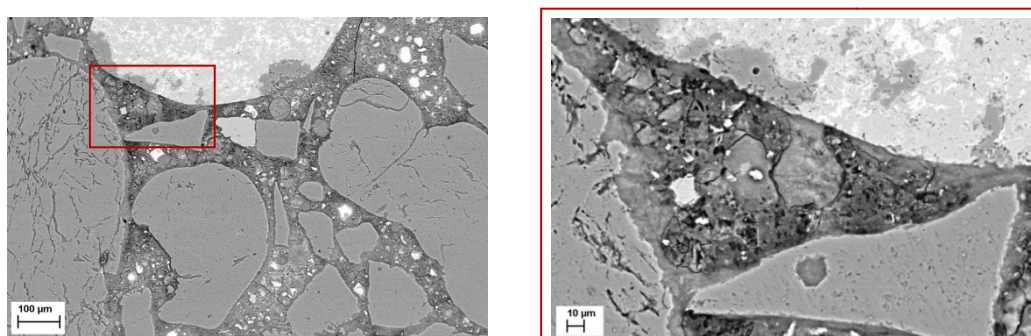


Figure III-20 Illustration de l'effet de resserrement des grains sur l'apparition des zones de concentration de pores

Le même phénomène a été identifié dans certaines études (Diamond, 2005 ; Diamond & Thaulow, 2006 ; Diamond, 2006a et 2006b). Les auteurs ont montré que les bétons et mortiers à forte teneur en sable peuvent contenir des zones assez poreuses et d'autres qui sont denses avec quelques pores détectables (Figure III-21). Les auteurs ont montré également que ce phénomène n'est pas dû aux étapes de préparation des sections polies notamment l'imprégnation sous vide de la résine, ni au temps de malaxage du mortier (Diamond, 2005) ni à l'effet de l'ajout de super plastifiant (Diamond, 2006a).

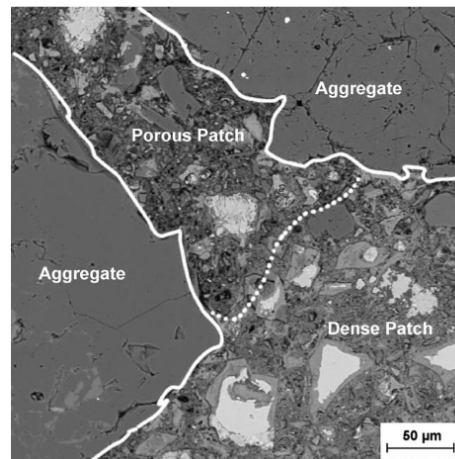


Figure III-21 Illustration des tâches (patches) poreuses et denses dans les mortiers (Diamond, 2005)

Par ailleurs, les auteurs ne précisent pas de teneur en granulat seuil à partir de laquelle ces zones commencent à être détectées par microscopie électronique. Concernant cette étude, les tâches ultra poreuses ont été observées dans le cas du mortier S2\_60% mais aussi pour le mortier à sable fin S3\_SF (Figure III-22).

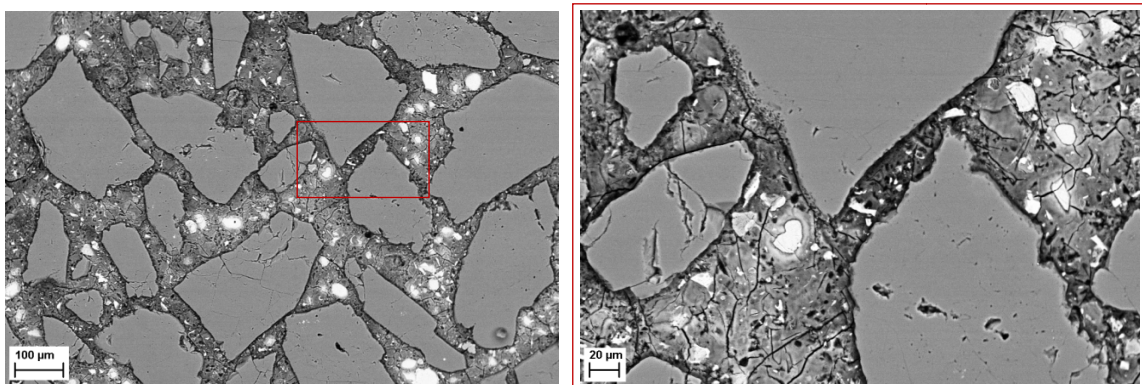


Figure III-22 Illustration des tâches poreuses dans le mortier S3\_SF (1 an ; e/c = 0,4 ; 50% fraction vol. de sable fin (0,125 / 0,3 mm))

Loin de ces tâches poreuses, la matrice cimentaire est dense et moins poreuse par manque d'eau. Ceci peut expliquer à la fois la plus faible porosité de la matrice cimentaire (Figure III-18) et les faibles valeurs du degré d'hydratation obtenus pour le mortier S2\_60% et S3\_SF (§ III-1.3).



Il est important de noter que le phénomène des taches poreuses peut facilement être confondu avec le concept de l'ITZ. La différence est que ces tâches poreuses s'étendent sur des surfaces importantes de centaines de  $\mu\text{m}^2$ . Les deux phénomènes peuvent être présents dans un même matériau.

## 4- QUANTIFICATION DE L'AIR OCCLUS

Certains dépassements dans les mesures des valeurs de porosité globales (à l'eau ou au mercure) ont été attribués à la présence de l'air, c'est le cas des mortiers S2\_60% et S3\_SF.

La capacité du sable à piéger l'air est plus important que les grains de ciment et les gravillons selon l'étude de (De Larrard, 1999) (Figure III\_23), ce qui rend prévisible d'avoir une quantité d'air élevée dans le cas des matériaux à forte teneur en grains de sable.

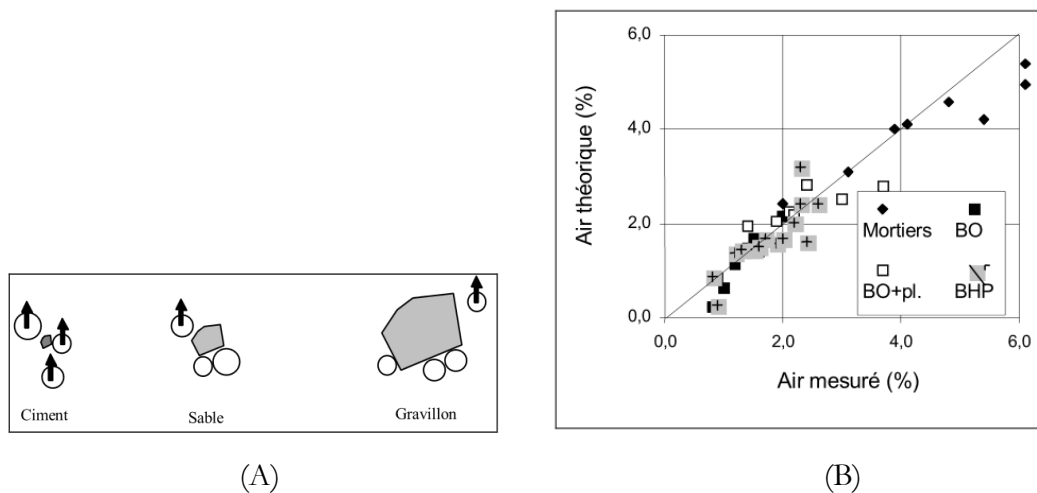


Figure III-23 Les mortier contiennent plus d'air occlus que les bétons (De Larrard, 1999)  
 (A) Schématisation du piégeage de l'air avec les grains de ciment, sable et gravillon  
 (B) Comparaison entre les valeurs mesurées et théoriques de la quantité d'air dans des bétons et mortiers.

### 4.1. Quantification par analyse d'images MEB

L'observation au MEB à faible grossissement du mortier S3\_SF montre qu'il comporte une quantité non négligeable de bulles d'air. Leur forme est circulaire et leur diamètre moyen est d'environ  $300 \mu\text{m}$ .

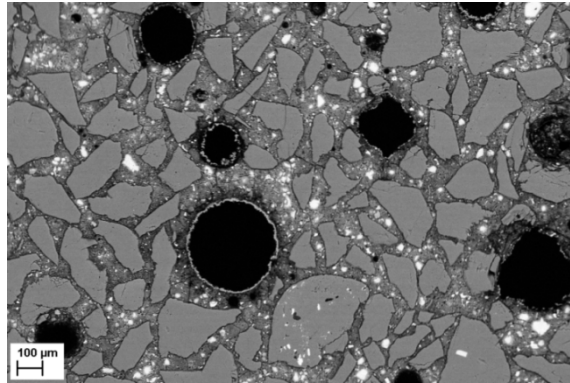


Figure III-24 Image MEB en détection BSE montrant des bulles d'air dans mortier S3\_SF (1 an ;  $e/c = 0,4$  ; 50% de fraction vol. de sable fin (0,125 / 0,3 mm))

Leur quantité a été estimée à une moyenne de 6,5% par l'analyse d'une dizaine d'images MEB. Ceci est relativement élevé par rapport à un mortier classique contenant généralement 0,5 - 1,5% d'air ( ).

Certaines études ont montré que les bulles d'air jouent un rôle négligeable dans le transport de masse surtout quand elles sont isolées (Baroghel - Bouny, 1994 ; Garboczi & Bentz, 1996).

D'autres études, comme par exemple celle de (Wong et al., 2011), ont montré que les bulles d'air peuvent augmenter ou diminuer les propriétés de transport en fonction du degré de saturation de ces bulles et du mécanisme de transport considéré (diffusion, perméabilité, sorption, ...), et ce, même lorsqu'elles sont isolées. En effet, l'auteur considère que les bulles d'air peuvent être connectées naturellement via des pores capillaires. En se basant sur un modèle analytique simple, il a donc montré qu'une augmentation de 1% de la teneur en bulles d'air peut augmenter les coefficients de transport d'environ 10% ou la diminuer de 4%, selon que ces bulles d'air agissent comme conducteurs (quand elles sont saturées) ou isolants (quand elles sont non saturées).

#### 4.2. Porosimétrie à l'eau avec saturation sous vide

Comme les lames de mortiers destinées aux essais de diffusion, les échantillons utilisés pour déterminer la porosité accessible à l'eau (§ III-1) n'ont pas été saturés sous vide. Rappelons que les éprouvettes ont été conservées sous eau de chaux pendant 3 mois.

Afin de vérifier d'abord l'état de saturation des bulles d'air contenues dans les mortiers et estimer leur quantité, des essais de saturation sous vide des échantillons ont été réalisés sur les formulations de la série 2 et 3.

Ensuite, une comparaison a été réalisée entre les porosités à l'eau obtenues sur des mortiers saturés sous eau de chaux pendant 3 mois (Tableau III-1) et celles obtenues sur des mortiers saturés sous vide après la même période de cure. La température de séchage est la même et égale à 60°C pour tous les essais. La Figure III-25 illustre cette comparaison.

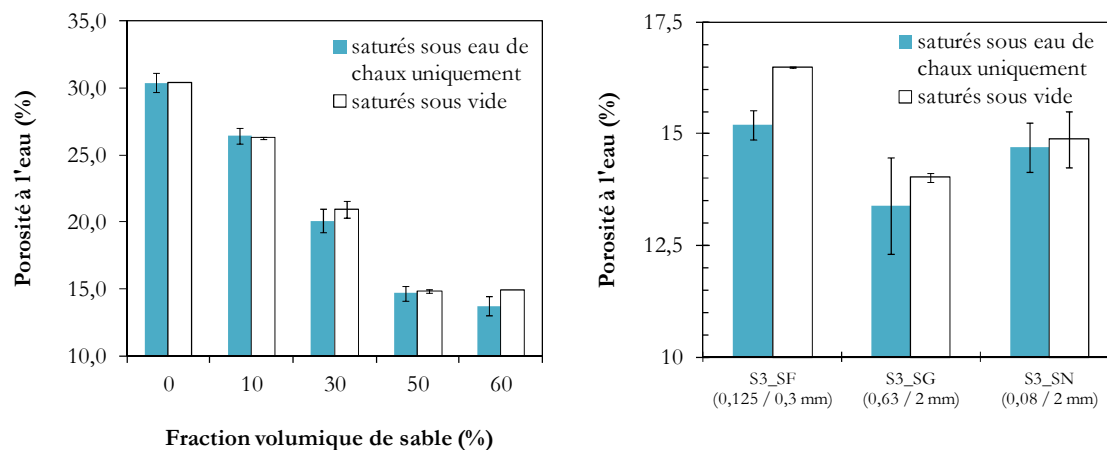


Figure III-25 Comparaison entre les valeurs de porosité à l'eau obtenue par saturation sous eau de chaux uniquement et celle obtenue par saturation sous vide.

On remarque que les valeurs de porosités à l'eau obtenues par saturation sous vide sont supérieures ou égales à celles obtenues par saturation sous eau de chaux uniquement pour toutes les formulations testées. Cette différence montre déjà que les bulles d'air sont soit partiellement saturées ou non saturées du tout après la période de 3 mois de cure. En général, la différence est faible et les valeurs sont assez comparables sauf pour les formulations S2\_60% et S3\_SF où le dépassement relatif est de 8,51%.

Sachant que les bulles d'air se remplissent d'eau très lentement en conditions de saturation normales par rapport aux pores capillaires, la différence obtenue pour ces deux formulations (= 1,5%) peut être alors attribuée au volume de bulle d'air non saturée auparavant (Figure III-25).

La comparaison avec la teneur en bulles d'air obtenue par la méthode d'analyse d'images (= 6,5%) montrent que cette dernière surestime la quantité des bulles d'air présente dans les formulations. On peut penser aux limitations liées à la représentativité des matériaux par imagerie MEB. En effet, la valeur est obtenue en moyennant sur 10 images MEB uniquement.

Bien que les valeurs soient faibles (= 1,5%), on pense que l'augmentation brutale du volume de mercure intrus dans les échantillons de S2\_60%, S3\_SF, SF\_50% et SF\_60% peut être en effet due à l'intrusion du mercure dans le volume des bulles d'air. En effet, dans les conditions de porosimétrie mercure, les échantillons sont saturés (de mercure) sous vide avant d'appliquer la pression jusqu'à 413 MPa.

Les essais de porosimétrie avec saturation sous vide ont montré aussi que les bulles d'air contenus dans les échantillons utilisés dans la porosimétrie à l'eau (§ III-1) et ceux destinés aux essais de diffusion sont non saturés ou du moins partiellement saturés. Des calculs demeurent nécessaires pour quantifier l'impact de ces bulles sur les propriétés de diffusion.

## 5- CONCLUSION III

Dans ce chapitre, la microstructure poreuse des matériaux cimentaires fabriqués a été analysée. En particulier, l'évolution de la quantité des pores et leur distribution dans l'espace du matériau en fonction de la composition initiale a été examinée.

Cette campagne de caractérisation a permis d'établir une base de données utile pour l'interprétation des essais de diffusion, au sein de ces matériaux.

Les mesures de porosité à l'eau ont permis, d'une part, de vérifier les relations « composition initiale/porosité » largement étudiées dans la littérature. D'autre part, les mesures déterminées pour chacune des formulations constituent une estimation de la quantité des pores préalablement remplis d'eau et quantifiables selon la méthode de séchage utilisée (séchage à 60°C). Ceci est particulièrement intéressant en sachant que l'élément diffusant utilisé pour caractériser les propriétés de diffusion des matériaux est l'eau tritiée ou HTO : molécule d'eau légèrement plus lourde que l'eau légère H<sub>2</sub>O.

Les essais de porosimétrie au mercure conduits sur chacune des formulations (série 1, série 2, série 3) ont permis de compléter les résultats obtenus par porosimétrie à l'eau. En particulier, on a vérifié que la présence des granulats dans les mortiers modifie leurs distributions poreuses par l'apparition d'une famille de macrospores.

Par ailleurs, la détermination des volumes cumulés de mercure intrus dans les matériaux a permis de révéler de manière explicite une forte percolation du réseau poreux dans le cas des mortiers S2\_60% (âge 1 an ; e/c = 0,4 ; 60% de fraction vol. de sable normalisé (0,08 / 2 mm)) et S3\_SF (3 mois ; e/c = 0,4 ; 50% de fraction vol. de sable fin (0,125 / 0,3)). Cette percolation a été souvent référée à l'interconnexion des ITZs à partir d'une teneur seuil de sable (entre 50% et 60% de sable normalisé pour le cas de la série 2) ce qui entraîne la formation d'un chemin préférentiel pour les espèces diffusantes. La quantification des bulles d'air contenues dans ces matériaux a montré que cette augmentation significative dans le volume intrus peut être due à l'intrusion de mercure dans le volume de bulles d'air.

Au même temps, l'existence d'un gradient de porosité au voisinage de granulat a été confirmée par l'analyse d'images en 2D et en 3D. De plus, à forte teneur en grains de sable notamment dans le cas de S2\_60% et S3\_SF, un deuxième effet a pu être observé : des taches poreuses de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  dont la formation semble provenir du resserrement des grains de sable. Conjointement, les valeurs de degré d'hydratation de ces deux matériaux sont plus faibles que leurs semblables. Sachant que la perte au feu a été réalisée sur des échantillons préalablement séchés à 60°C pour extraire l'eau libre, un taux d'hydratation plus faible pour S2\_60% et S3\_SF est synonyme de la présence d'une quantité de ciment anhydre non hydraté.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont mis en évidence l'importance de l'empilement granulaire (grains de ciment, grains de sable, molécules d'eau) sur l'arrangement des pores et des vides (bulles d'air, vide inter grains de sable, microfissures, défaut de mise en œuvre, ...) dans l'espace du matériau et par conséquent sur leur interconnexion.

Cependant, il est important de rappeler que les techniques utilisées présentent désormais des limitations (§ II-2.1 et II-2.2). Se baser uniquement sur l'analyse de la microstructure poreuse ne permet pas de prédire complètement le comportement migratoire des espèces diffusantes.

En réalité, les techniques de caractérisation utilisées ne permettent d'accéder qu'à une partie de la porosité : la porosité macroscopique. Bien que la porosité à l'eau donne vraisemblablement accès à des pores de plus petit diamètre (en comparaison avec la porosimétrie mercure), sa limite d'accès est inconnue. Des études antérieures sur la diffusion montre l'importance de la microporosité dans

le phénomène de transfert (cas de CEM I et CEM V, cf. I-3.2.1.1).

Bien que la formation d'une interface poreuse au voisinage d'un granulat siliceux soit confirmée, son effet à l'échelle macroscopique demeure ambigu. La concurrence entre son effet diffusif, les effets de dilution des grains de sable et la tortuosité doit être clarifiée pour une meilleure estimation de la diffusivité en phase liquide des mortiers.

Afin de répondre à cet objectif, il faudra corrélérer les résultats déjà acquis sur la microstructure poreuse avec les propriétés de transport des matériaux fabriqués.

Le transport diffusif est le mode de transport principal dans les milieux faiblement perméables et présente un intérêt majeur dans les études sur la migration dans une barrière ouvragée ou dans la roche hôte d'un site de stockage. Dans la littérature, de nombreuses études de diffusion des matériaux cimentaires ont été réalisées avec des chlorures. Mais vu son interaction avec la matrice, les coefficients de diffusion apparents déterminés dépendent de la concentration. Par comparaison avec les chlorures, l'eau tritiée (HTO) présente l'avantage de déterminer les paramètres de transport effectifs des matériaux cimentaire et de pouvoir corrélérer avec confiance les résultats de diffusion avec les propriétés porales des mortiers.

Dans ce cadre, le chapitre suivant a pour objectif d'étudier la diffusion de l'eau tritiée dans les matériaux cimentaire et d'établir des relations transport/microstructure afin de statuer sur le rôle des phases mésoscopiques sur les propriétés macroscopiques de transport.

---

# Chapitre IV : INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION

---

Après l'investigation des liens entre les paramètres de la composition initiale et les propriétés de la microstructure des matériaux (pâte/mortiers), l'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés de diffusion.

Il s'agit, dans un premier temps, de présenter les résultats obtenus à partir des essais de diffusion de l'eau tritiée (HTO). Ces résultats sont ensuite analysés en vue d'établir un modèle empirique liant la composition initiale aux paramètres caractéristiques de diffusion. En particulier, les effets induits par l'ajout du sable sont examinés. La corrélation des données de diffusion avec les résultats de porosité a été également discutée.

Il s'agit dans un second temps de vérifier l'interaction de l'eau tritiée avec la matrice cimentaire et de valider le modèle de rétention adopté pour la résolution de la seconde loi de Fick.

Enfin, et dans le même cadre d'étude d'interaction et de l'influence de l'espèce diffusante sur les propriétés de transport, la loi analytique de facteur de forme a été validée à partir de la comparaison des essais de diffusion HTO avec des essais de diffusion au lithium sur les mêmes matériaux. Cela permettra de valider le choix de l'eau tritiée comme un traceur « témoin » des matériaux cimentaires.

<b><u>CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION.....</u></b>	<b>129</b>
<b>1- RESULTATS DES ESSAIS DE DIFFUSION HTO .....</b>	<b>131</b>
<b>2- IMPACT DE LA COMPOSITION INITIALE SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION.....</b>	<b>132</b>
2.1. IMPACT DU RAPPORT EAU / CIMENT .....	132
2.2. IMPACT DE LA TENEUR EN SABLE .....	137
2.2.1. Cas des teneurs en sable $\leq 50\%$ .....	139
2.2.1.1. Effet de la dilution .....	139
2.2.1.2. Effet de la tortuosité.....	140
2.2.1.3. Effet d'ITZ .....	140
2.2.2. Cas des teneurs en sable $> 50\%$ .....	141
2.2.2.1. Les raisons possibles d'une diffusivité importante à 60% .....	141
2.2.2.2. Complément d'essais : encadrement de la teneur en sable à 60% .....	143
2.3. IMPACT DE LA GRANULOMETRIE .....	145
2.4. CONSTRUCTION DU MODELE EMPIRIQUE .....	146
<b>3- RELATION ENTRE LA DIFFUSION ET LA MICROSTRUCTURE POREUSE .....</b>	<b>149</b>
3.1. RELATION DIFFUSION _ POROSITE.....	149
3.2. RELATION ENTRE COEFFICIENT DE DIFFUSION ET DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES .....	151
3.3. QUESTIONNEMENT SUR LA NOTION DE POROSITE ACCESSIBLE A L'EAU TRITIEE.....	154
<b>4- VALIDATION DU MODELE DE RETENTION DE L'EAU TRITIEE DANS LA MATRICE CIMENTAIRE .....</b>	<b>157</b>
<b>5- VALIDATION DE LA LOI ANALYTIQUE DU FACTEUR DE FORME .....</b>	<b>158</b>
<b>6- CONCLUSION IV .....</b>	<b>161</b>

## **1- RESULTATS DES ESSAIS DE DIFFUSION HTO**

Vingt essais de diffusion à l'eau tritiée ont été conduits sur les 10 formulations de la série 1, 2 et 3 (Tableau II-2).

Le principe de la mesure, les conditions d'essai, les dimensions des échantillons et la méthode d'exploitation des résultats ont été présentés au chapitre II (§ II-4).

L'analyse des résultats obtenus est basée sur deux principaux paramètres caractéristiques du transfert à savoir le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée  $D_e$  dans le milieu, et le paramètre  $\alpha$  souvent assimilé à une porosité modifiée par les effets de sorption de l'eau tritiée. Ce dernier est fonction du facteur de retard R induit par l'interaction du HTO avec la matrice cimentaire, par la porosité du matériau  $\theta$  et sa densité sèche  $\rho_s$ . Il peut être déterminé directement à partir de la courbe de flux sortant par la mesure du time-lag  $T_i$  (§ II-4).

Le tableau VI-1 présente les valeurs obtenues des paramètres caractéristiques de diffusion issues de l'exploitation des courbes de diffusion de l'eau tritiée.

Tableau IV-1 Valeurs moyennes des paramètres de diffusion :  $D_e$ , R et  $T_i$  obtenues par l'exploitation des courbes de diffusion à l'eau tritiée, ainsi que la durée totale de chacun des essais.

Désignation	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	R (adimensionnel)	$T_i$ (jours)	Durée totale de l'essai (jours)
<b>S1_0,3</b>	7,21E-13 ± 3,03E-14	1,53 ± 0,01	17,78 ± 0,56	197
<b>S1_0,35</b>	1,50E-12 ± 1,68E-13	2,01 ± 0,55	12,13 ± 2,02	184
<b>S1_0,4</b>	1,45E-12 ± 6,00E-14	1,44 ± 0,08	9,53 ± 0,86	120
<b>S1_0,5</b>	2,68E-12 ± 1,00E-13	1,79 ± 0,01	8,45 ± 0,1	87
<b>S2_0%</b>	2,56E-12 ± 1,40E-14	1,55 ± 0,05	12,71 ± 0,31	89
<b>S2_10%</b>	2,40E-12 ± 2,70E-13	2,11 ± 0,23	15,87 ± 3,02	118
<b>S2_30%</b>	1,96E-12 ± 4,00E-14	1,76 ± 0,10	12,82 ± 0,22	134
<b>S2_50%</b>	1,45E-12 ± 6,00E-14	1,44 ± 0,08	9,53 ± 0,86	120
<b>S2_60%</b>	3,39E-12 ± 2,99E-13	1,75 ± 0,09	4,66 ± 0,13	70
<b>S3_SN</b>	1,45E-12 ± 6,00E-14	1,44 ± 0,08	9,53 ± 0,86	120
<b>S3_SF</b>	3,70E-12 ± 8,05E-13	1,49 ± 0,08	4,54 ± 1,22	92
<b>S3_SG</b>	9,90E-13 ± 2,21E-13	1,63 ± 0,18	15,89 ± 1,82	93



Chaque valeur des paramètres :  $D_e$ ,  $R$  et  $T_i$  présentée au Tableau IV-1 est la moyenne des résultats obtenus pour deux échantillons de la même formulation. A chaque valeur est associé l'écart type ( $\pm$ ) par rapport à la moyenne.

La variabilité entre les résultats des essais réalisés sur la même formulation est largement inférieure à celle obtenue entre les différentes formulations de sorte que la moyenne est pertinente et permet une comparaison significative des propriétés de diffusion entre les matériaux testés.

Concernant les incertitudes relatives aux essais de diffusion HTO, elles ont été évaluées à 16% pour des essais répétés deux fois (Tognazzi, 1998) ; 12,5% pour des essais répétés trois fois (Richet, 1992). Ces incertitudes tiennent compte des différentes erreurs expérimentales (volume, pipetage, comptage ...) et de l'écart type sur la valeur de la moyenne. L'incertitude associée aux essais de diffusion HTO réalisée n'a pas été calculée. Cependant, l'écart type moyen sur les coefficients de diffusion déterminés est de  $1,77 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## **2- IMPACT DE LA COMPOSITION INITIALE SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION**

L'objectif de cette partie est d'étudier la variation de la diffusivité avec la microstructure des mortiers CEM I à travers les paramètres de la composition initiale fixés auparavant à savoir le rapport e/c, la teneur en sable et de la granulométrie du sable utilisé.

L'étude de la diffusion de la série 1 permettra de corrélérer le rapport e/c avec les paramètres de diffusion puisque les formulations de la série possèdent la même fraction volumique de sable et la même granulométrie. De la même manière, l'étude de la série 2 permettra d'identifier l'effet de la teneur en sable. Finalement, l'étude de la série 3 s'intéressera à l'effet de la granulométrie.

### **2.1. Impact du rapport eau / ciment**

L'évolution du flux cumulé de l'activité relâchée cumulée en fonction du temps pour les formulations de la série 1 sont présentés à la Figure VI-1.

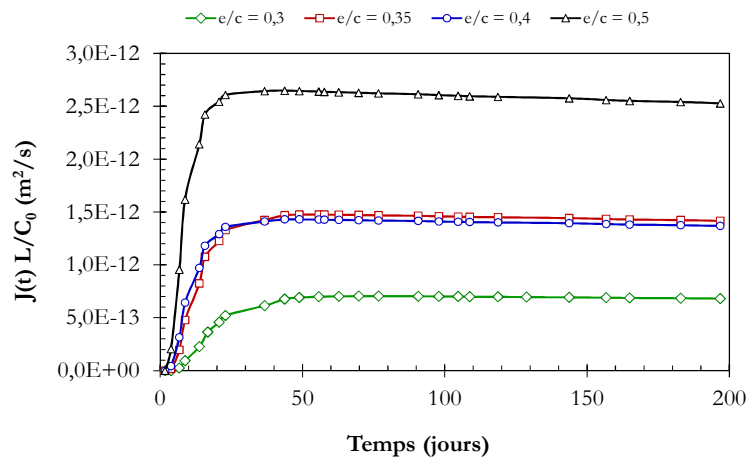


Figure IV-1 Courbes d'évolution du flux sortant cumulé  $J(t)L/C_0$  en fonction du temps pour les formulations de la série 1 (âge 3 mois;  $e/c$  variable ; sable normalisé (0.08/2 mm))

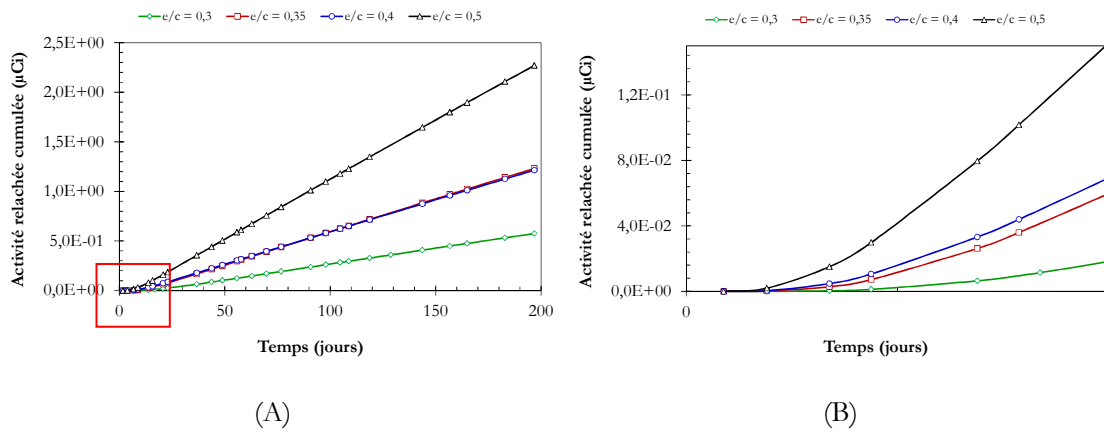
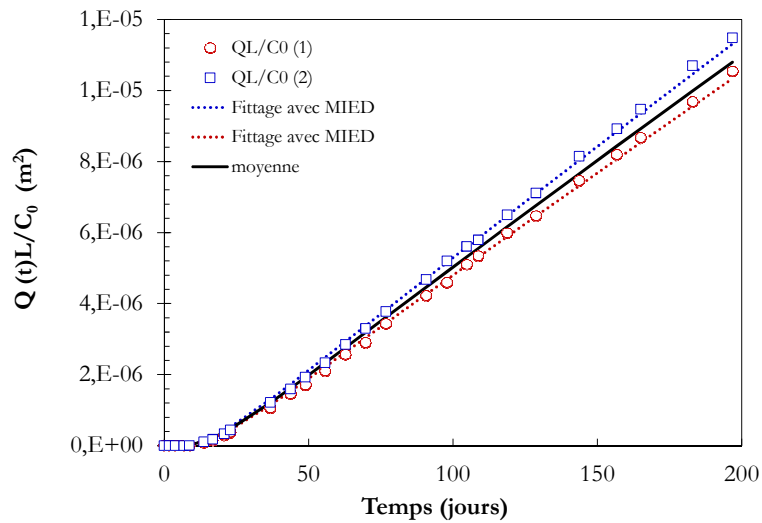
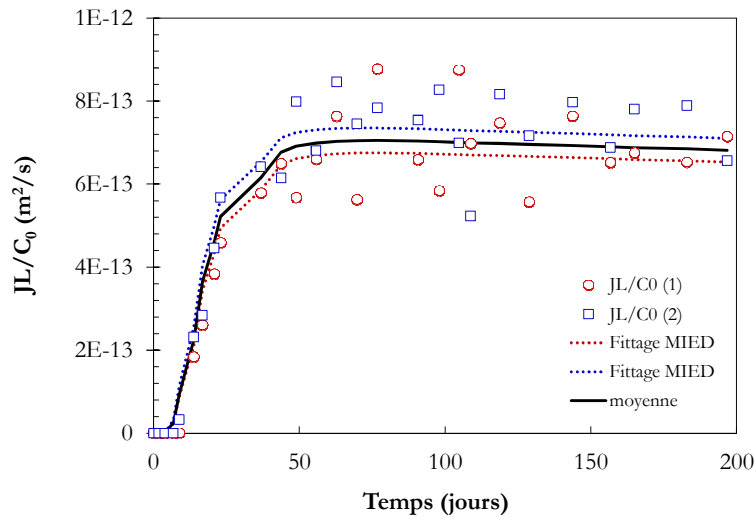


Figure IV-2 (A) Evolution de l'activité cumulée (en  $\mu Ci$ ) relâchée en aval en fonction du temps pour les formulations de la série 1 (âge 3 mois;  $e/c$  variable ; 50% frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm)) (B) Zoom avant sur le régime transitoire (zone encadré en rouge dans (A)) de la diffusion du HTO dans les formulations de la série 1.

Chaque point présenté dans les Figures IV-1 et IV-2 est la moyenne des deux résultats obtenus par ajustement du modèle de transport MIED sur les points expérimentaux issus des deux essais de diffusion (Figure IV-3).



(A)



(B)

Figure IV-3 Détermination de la moyenne des courbes d'évolution de l'activité relâchée cumulée (A) et du flux sortant cumulé ( $J(t)L/C_0$ ) (B) en fonction du temps pour le mortier S1\_0,3 (âge 3 mois;  $e/c = 0,3$  ; 50% frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

En revenant sur les Figures IV-1 et IV-2, on peut constater que plus le rapport  $e/c$  est important, plus le coefficient de diffusion et l'activité relâchée en un temps donné le sont aussi.

En effet, l'étude de la variation de la diffusivité avec le rapport  $e/c$  revient à étudier l'impact de la quantité de pore formés sur les propriétés diffusives des matériaux cimentaires (§ III-1.1). Plus la quantité de pore est importante plus le pouvoir diffusif du matériau est important. L'augmentation de la quantité d'eau de gâchage se traduit aussi par la diminution des contraintes de striction et de tortuosité dans l'espace du matériau.

Les résultats des essais de diffusion sur les mortiers de la série 1 ( $e/c$  variable, 50% de fraction vol. sable normalisé) montrent que la valeur du coefficient de diffusion effectif

augmente d'environ un facteur 4 lorsque  $e/c$  croît de 0,3 à 0,5 (Figure IV-4). Ceci montre clairement l'importance de ce paramètre dans le mécanisme de diffusion.

Le léger dépassement de la diffusivité à  $e/c = 0,35$  par rapport à celle du rapport  $e/c = 0,4$  semble provenir de la variabilité du matériau comme le témoigne l'écart type à la valeur moyenne du coefficient de diffusion. La hiérarchisation semble pourtant être respectée en régime transitoire (Figure IV-2A).

Dans le modèle de Powers & Brownyard (1947), on parle du rapport  $e/c$  critique ( $= 0,38$  pour des matériaux conservés sous eau) en dessous duquel la porosité capillaire n'est pas connectée. Les résultats obtenus ne révèlent pas assez clairement cet aspect : il n'existe pas à ce niveau une augmentation brutale de diffusivité synonyme d'une percolation. L'effet d'une éventuelle percolation est observé plutôt entre  $e/c = 0,4$  et  $e/c = 0,5$ .

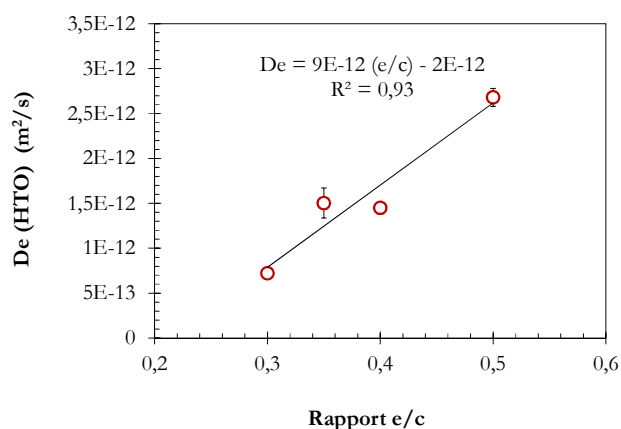


Figure IV-4 Corrélation entre le rapport  $e/c$  et le coefficient de diffusion des mortiers CEM I (âge 3 mois;  $e/c$  variable ; sable normalisé (0.08/2 mm))

En comparaison avec la variation de la porosité à l'eau avec le rapport  $e/c$ , il apparaît que le coefficient de diffusion augmente plus rapidement (facteur 4) (Figure IV-4) que la porosité à l'eau : facteur d'environ 1,5 seulement lorsque  $e/c$  croît de 0,3 à 0,5 (Tableau III-1). Ceci montre que la porosité change significativement de nature au fur et à mesure que le rapport  $e/c$  augmente. Il est probable qu'une gamme de pores, non détectable par porosimétrie, l'est en réalité avec l'augmentation du rapport  $e/c$ . On peut penser notamment à la percolation des porosités capillaires entre  $e/c = 0,4$  et  $e/c = 0,5$  avec l'augmentation de la quantité de l'eau de gâchage, comme le montrent les courbes du volume cumulé de mercure intrus en fonction du diamètre d'accès de pores (Figure III-11).

Bien que la relation semble linéaire entre le coefficient de diffusion et le rapport  $e/c$ , l'étude des formulations de la série 2 et 3 a montré qu'il n'est pas toujours possible d'établir une relation générique entre le coefficient de diffusion et la porosité : pour une même porosité les coefficients de diffusion varient d'un facteur 3 (Tableau V-1). Ce point fera l'objet du paragraphe (IV-3.1).

### Comparaison avec des résultats de la littérature

Des essais de diffusion à l'eau tritiée ont été réalisés au CEA sur des pâtes pures de ciments à différents rapport e/c. On peut citer par exemple les résultats des travaux de (Richet, 1997). Les pâtes ont été fabriquées avec un CPA 55 PM ES CP (HTS) Lafarge dont la composition chimique est assez proche du ciment utilisé pour fabriquer les mortiers de cette étude.

Afin de se ramener aux propriétés de diffusion des mortiers CEM I, la loi de dilution parfaite a été tout simplement appliquée sur les valeurs des coefficients de diffusion des pâtes de ciment.

Les résultats sont reportés dans la Figure IV-5. La teneur en sable utilisée pour le calcul correspond à celle de la série 1 des mortiers (c.à.d. 50%).

Un autre résultat d'essai de diffusion HTO a été aussi reportés également sur la Figure IV-5, c'est celui d'un mortier CEM I 42,5 Origny (Tognazzi, 1998) ayant 50% de sable et un rapport e/c = 0,4.

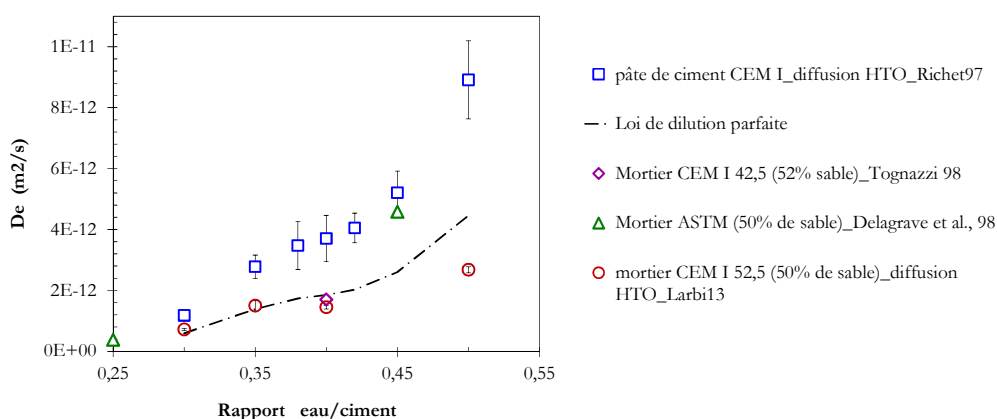


Figure IV-5 Extrapolation des valeurs de coefficients de diffusion à l'échelle de pâte de ciment CEM I vers l'échelle des mortiers et comparaison avec les résultats expérimentaux de diffusion HTO.

On remarque d'abord que l'évolution de la diffusivité des pâtes et des mortiers en fonction du rapport e/c est similaire.

La comparaison entre les résultats de l'extrapolation des coefficients de diffusion des pâtes de ciment (Richet, 1997) et les valeurs expérimentales obtenus sur les mortiers CEM I montre une parfaite corrélation à faible rapport e/c (0,3 et 0,35). Pour le rapport e/c = 0,5, la valeur obtenue par extrapolation est supérieure au résultat expérimental obtenu pour le même rapport e/c.

Dans le cadre de cette étude, des essais de diffusion HTO ont été réalisés sur une pâte de ciment S2\_0% dont le rapport e/c est égal à 0,4. La valeur moyenne de coefficient de diffusion obtenue est de  $2,56 \cdot 10^{-12}$ . La valeur du coefficient de diffusion effectif obtenu par Richet (1997) pour le même rapport e/c = 0,4 est de  $3,7 \cdot 10^{-12}$  (supérieur de 40%). Cela

est probablement dû à la granulométrie du ciment. Bien que les deux ciments possèdent la même composition chimique, il semble que le ciment utilisé par Richet est moins fin que celui utilisé dans cette étude.

La comparaison avec des valeurs de  $D_e$  (HTO) obtenues sur des mortiers à base de ciment portland (Delagrave et al., 1998) montre qu'avec une composition initiale similaire, les valeurs de  $D_e$  peuvent être assez différentes en particulier pour des rapports e/c élevés (e/c > 0,4). Le sable utilisé dans les travaux de (Delagrave et al., 1998) est aussi de type siliceux normalisé et la technique utilisée pour mesurer la diffusion est la cellule de diffusion comme dans le cas de cette étude. Il n'est pas évident d'expliquer les origines de la différence à moins qu'elle soit dû aux procédures de fabrication des matériaux et aux conditions d'essais.

D'autres valeurs de la littérature sont assez proches des résultats expérimentaux comme celle obtenue par (Tognazzi, 1998) sur un mortier à 52% de sable.

La comparaison entre les résultats disponibles concernant la diffusion HTO au sein des mortiers montre que les rares valeurs de  $D_e$  ne permettent pas de valider les modèles analytiques développés pour les calculs de transport. Les différences observées parfois inexplicables rendent nécessaire de mener une étude complète sur des mortiers ayant même composition chimique de ciment et de granulats et qui subissent la même procédure de fabrication et les mêmes conditions d'essai. Ceci représente un des intérêts de cette étude menée sur trois séries de mortiers CEM I se distinguant chacune par une variable spécifique : rapport e/c, teneur en sable et granulométrie.

## 2.2. Impact de la teneur en sable

Les résultats des coefficients de diffusion et de l'activité relâchée cumulée en fonction du temps pour les formulations de la série 2 sont présentés respectivement à la Figure VI-6 et VI-7.

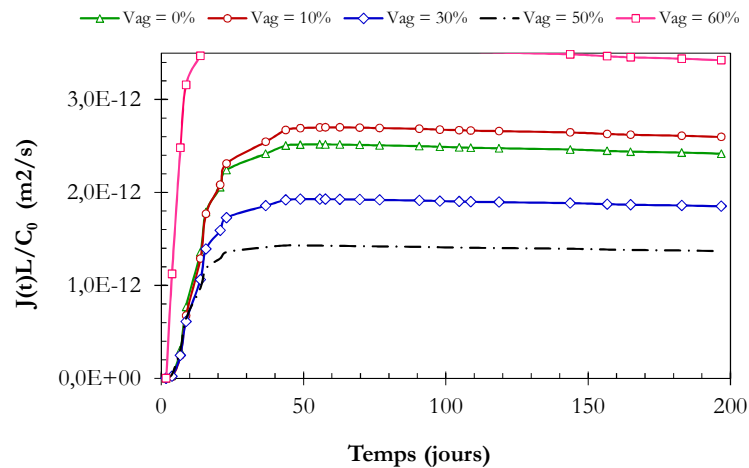


Figure IV-6 Evolution du flux sortant cumulé ( $J(t)L/C_0$ ) en fonction du temps pour les formulations de la série 2 (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$ ; teneur en sable variable; sable normalisé (0.08/2 mm))

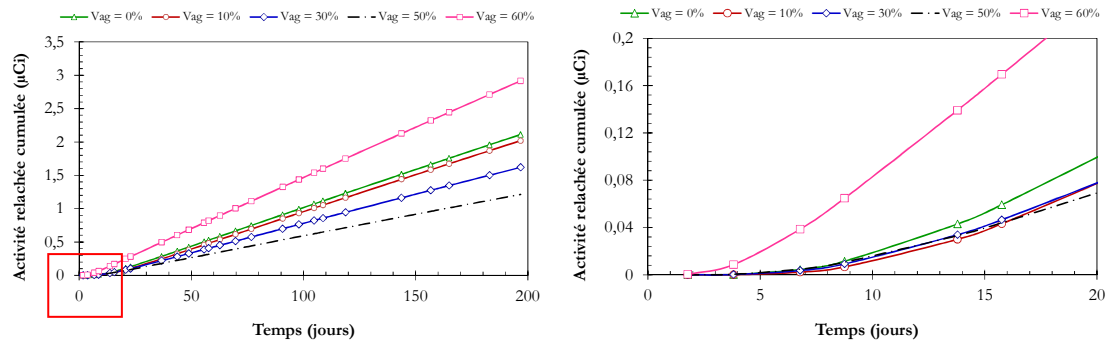


Figure IV-7 Evolution de l'activité cumulée (en  $\mu Ci$ ) relâchée en aval en fonction du temps pour les formulations de la série 2 (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$ ; teneur en sable variable; sable normalisé (0.08/2 mm)) (B) Zoom avant sur le régime transitoire (zone encadrée en rouge dans (A)) de la diffusion du HTO dans les formulations de la série 2.

Une observation de ces courbes met en évidence une diminution du relâchement d'eau tritiée avec la teneur en sable jusqu'à 50% de fraction volumique de sable. On peut aussi constater que le comportement migratoire de l'eau tritiée en régime transitoire est assez comparable aux faibles teneurs en sable (0%, 10%, 30%) jusqu'à 50%.

A 60% de sable, la courbe de l'activité relâchée cumulée se distingue par un relâchement rapide d'eau tritiée dans les vingt premiers jours de l'essai et un coefficient de diffusion  $D_e$ , en régime stationnaire, deux fois plus important que celui du mortier à 50% de sable.

Afin de pouvoir expliquer les résultats obtenus, il faut se focaliser sur l'effet de l'ajout des granulats puisque le rapport  $e/c$  et la granulométrie sont les mêmes pour cette série de formulations.

Trois principaux phénomènes peuvent expliquer l'influence des granulats dans le processus de diffusion (§ II-1.1.2) : la dilution, la tortuosité et l'effet des ITZs (Interfacial Transition

Zones). La dilution et la tortuosité ont un effet plutôt géométrique, alors que l'ITZ a un effet microstructural local.

A la base des premiers constats concernant l'évolution du coefficient de diffusion avec la teneur en sable, on discutera des effets induits par les granulats (dilution, tortuosité et ITZ) selon que la teneur en sable est inférieure ou supérieure à 50%.

### 2.2.1. Cas des teneurs en sable $\leq 50\%$

#### 2.2.1.1. Effet de la dilution

Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs des mortiers de la série 2 ont été corrélées avec la teneur en sable contenue dans les matériaux. La courbe obtenue a été comparée avec la courbe de la loi de dilution parfaite définie par la relation :  $D_e = D_e^{pcd} (1 - V_{agg})$ .  $D_e^{pcd}$  est le coefficient de diffusion de la pâte de ciment durcie (S2\_0%), dont la valeur est de  $2,56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  (Tableau IV-1).

La comparaison montre que les valeurs de  $D_e$  sont assez proches de la courbe de dilution parfaite pour des teneurs en sable de moins de 50% (Figure IV-8). A 60%, le coefficient de diffusion est largement supérieur à celui d'un mortier parfaitement dilué par la même teneur en sable.

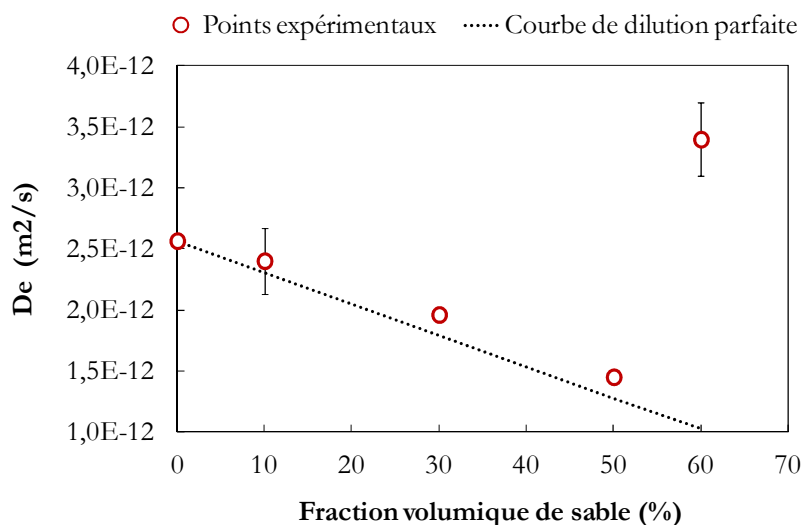


Figure IV-8 Comparaison entre les coefficients de diffusion obtenus par les essais de diffusion HTO et la courbe de dilution parfaite. Mise en évidence de la dominance de la dilution jusqu'à 50% de teneurs en sable

En réalité, les valeurs de  $D_e$  (HTO) dépassent légèrement la courbe de dilution avec l'augmentation de la teneur en sable : cas du S2\_10%, S2\_30% et S2\_50% avec un dépassement de 4%, 9% et 13% respectivement. Ces résultats semblent révéler un effet diffusif de l'ajout de sable dans les mortiers qui peut se présenter sous la forme d'un réarrangement des pores dans l'espace du matériau de manière à augmenter la fraction des pores connectés. Bien que cet effet semble négligeable en dessous de 50% de sable, il



mérite néanmoins d'être mentionné pour une prédiction rigoureuse de la diffusivité des matériaux.

#### 2.2.1.2. Effet de la tortuosité

Dans la littérature, une multitude de modèles analytiques de prédiction du coefficient de diffusion en fonction de l'effet de la teneur en granulats ont été proposés. Mais rares sont les modèles qui permettent de découpler l'effet de tortuosité à d'autres effets comme la dilution, la constrictivité ou l'effet d'ITZ.

L'effet de tortuosité est soit couplé à la constrictivité  $\delta$ , comme dans la notion de facteur de forme  $F = \frac{\delta\theta}{T}$ ,  $T$  est la tortuosité et  $\theta$  est la porosité; ou couplé à la dilution comme dans la loi B-H (§ II- 1.1.2).

Pour (Caré, 2003), la tortuosité ne dépend pas de la granulométrie, elle est fonction uniquement de la teneur en granulat (Equation IV-3).

$$T = \frac{2}{2 + V_{agg}} \quad (IV-3)$$

L'effet de tortuosité s'ajoute alors à l'effet de dilution pour diminuer d'avantage les coefficients de diffusion des mortiers avec l'ajout de sable. En tenant compte de cet effet, les valeurs de  $D_e$  sont inférieures à ceux obtenus par la loi de dilution parfaite (Figure IV-8), ce qui n'arrange pas un rapprochement avec les résultats expérimentaux obtenus. Mais, lors de la construction du modèle analytique (§ IV-2.4) à partir des résultats expérimentaux, on montrera que la tortuosité à tout de même un rôle à jouer et doit être prise en compte.

#### 2.2.1.3. Effet d'ITZ

Il est à rappeler que les travaux de caractérisation de la porosité au voisinage des granulats ont montré qu'il existe une interface d'une porosité d'environ 3 fois plus grande que celle de la matrice cœur pour un mortier classique (§ III-3.1).

Les fractions volumiques d'ITZs pour les formulations de la série 2 sont données au Tableau IV-2. Le calcul a été réalisé par la méthode présentée au chapitre II (§ 1.1.2.2) avec l'hypothèse que l'ITZ est une auréole d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$  qui entoure chaque granulat. Le calcul s'est basé sur les données granulométriques du sable utilisé (sable normalisé pour le cas de la série 2) et la fraction volumique de sable contenue dans le mortier. Le modèle prend en compte l'interconnexion des ITZs.

Tableau IV-2 Valeurs calculées des fractions volumiques d'ITZs ( $V_{ITZ}$ ) contenues dans les mortiers de la série 2 pour une granulométrie de sable normalisé (0,08 / 2 mm).

$V_{agg}$	0%	10%	30%	50%	60%
$V_{ITZ}$	0%	3,16%	9,17%	14,11%	15,74%

Pour une granulométrie donnée, la fraction volumique d'ITZ croît avec la teneur en sable. Elle augmente rapidement entre 10% et 30% de teneur en sable, puis l'évolution semble lente au-delà. Ceci peut être dû à l'effet du rapprochement important des granulats c.à.d. à l'interconnexion des d'ITZs. Dans les calculs analytiques, le volume des parties interconnectées est comptabilisé une seule fois.

### 2.2.2. Cas des teneurs en sable > 50%

#### *2.2.2.1. Les raisons possibles d'une diffusivité importante à 60%*

Dans l'étude de l'impact de la teneur en sable sur les propriétés de transport le coefficient de diffusion augmente significativement à 60% de fraction volumique de sable. Le  $D_e$  mesuré est plus que deux fois supérieur à celui du mortier contenant 50% de teneur en sable et 30% supérieur à celui de la pâte pure de ciment !

Lors des expérimentations réalisées sur les lames de S2\_60%, aucun défaut d'étanchéité n'a été enregistré. L'examen des lames n'a pas révélé la présence des fissures potentielles. De plus, les résultats issus des deux cellules de S2\_60% sont assez proches comme le témoigne l'écart type à la moyenne des valeurs des coefficients de diffusion obtenus sur ce mortier (Tableau IV-1).

L'augmentation brutale est due par conséquent à une forte percolation des pores contenus dans l'espace du matériau.

Dans la littérature, il est courant d'attribuer cette percolation aux pores d'ITZ en la découplant complètement de son voisinage à savoir les pores capillaires et les pores de gel de la matrice cœur de la pâte de ciment. En réalité, l'ITZ peut être constitué de macro pores formés par effet de paroi mais aussi de quantité de pores capillaires et de pores de gel, comme ce qu'on trouve dans la pâte de ciment. Mais à la différence d'une pâte de ciment pure, la réorganisation spatiale des pores est moins homogène à l'interface à cause de l'effet physique exercé par le granulat sur les grains de ciment anhydre (effet de paroi). Lors de la mise en œuvre, un excès d'eau vient combler le vide formé au voisinage des granulats. Par conséquent, l'eau est répartie de manière non uniforme entre les zones d'interface (en excès) et la matrice cimentaire (en déficit) ; ce qui engendre une matrice cœur moins poreuse et plus dense que l'ITZ. Ceci rend légitime de parler d'une interconnexion des pores d'interface ou de formation d'un chemin préférentiel qui passe au voisinage des granulats à forte teneur de sable.

Un autre phénomène révélé par imagerie MEB dans le cas du S2\_60% est la forte hétérogénéité à l'intérieur même de la matrice (§ III-3.3). Cette hétérogénéité se traduit par la présence de zones assez poreuses et d'autres denses avec une quantité significative d'anhydre et seulement quelques pores détectables. Il semble d'après les images MEB (§ III-3.3) que ce phénomène est lié aux resserrements des granulats à forte teneur en sable.

Comme cela a été présenté dans le chapitre précédent, ces zones poreuses (surface de centaine de  $\mu\text{m}^2$ ) peuvent aussi former des chemins de diffusion et peut expliquer la forte diffusion observée à 60% de sable normalisé.

Certaines études (Diamond, 2003) ont montré et justifié que si une percolation se produit dans des mortiers à forte teneur en sable, cette percolation est forcément induite par l'interconnexion des taches poreuses (ou patches poreuses comme il les appelle) et non pas par le chevauchement des IT'Zs .

Pour aboutir à cette conclusion, Diamond est retourné vers les travaux « connus » de Winslow et al. (1994) où les auteurs montrent sur la base d'essais de porosimétrie mercure qu'une percolation se produit entre 44,8% et 48,6% de fraction volumique de sable. Cette percolation est attribuée par la suite, sur la base de modélisation numérique (Bentz et al., 1995) d'un mortier à trois phases (granulat/matrice/granulat), à la percolation d'IT'Zs.

L'étude de Diamond (2003) consiste en la fabrication de mortiers similaires à ceux de Winslow et al. (1994), en respectant la nature du ciment et du sable utilisés, les teneurs en granulats, la procédure et la durée de malaxage (28 j) et les conditions de cure. Il a remarqué que des taches poreuses existent, sont moins visibles et isolées dans les mortiers à faible quantité de sable. Des tâches poreuses sont de plus en plus présentes et connectées à forte teneur en sable notamment à 48,6% et 55,4%. Ces remarques ont été valables pour les mortiers d'origine (âgé de 8 ans au moment de l'étude) et aussi pour les mortiers nouvellement fabriqués. Il ajoute qu'à forte teneur en sable (~ 55%) la mise en œuvre des mortiers frais est difficile même avec le compactage (problème d'ouvrabilité). Ce qui crée des vides de formes différentes des bulles d'air conventionnelles habituellement rondes (Figure IV-9).

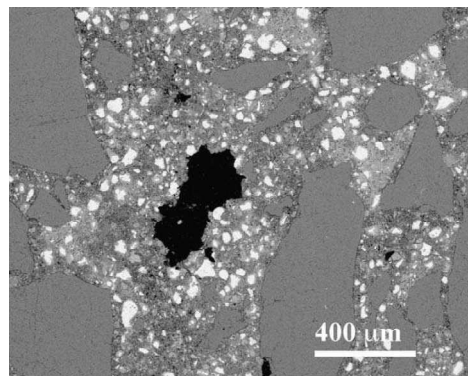


Figure IV-9 Image MEB à faible grossissement du mortier à 55,4%. Présence de nombreuses taches poreuses et illustration de la forme de vide créé supposé dû aux difficultés de mise en œuvre (Diamond, 2003)

Dans la présente étude, aucun vide de forme étrange n'a été détecté même à forte teneur en sable. Néanmoins, des difficultés de mise en œuvre ont été rencontrées pour les mortiers à forte teneur en sable (cas du S2\_60%, S3\_SF). D'ailleurs, la confection de ces mortiers a été répétée plusieurs fois avant de retenir les formulations définitives. L'ajout de l'adjuvant et la vibration en trois couches semble résoudre partiellement le problème. Cela n'empêche pas que la quantité des bulles d'air et des tâches poreuses augmente avec la teneur en sable.

Au même temps, ce phénomène de taches poreuses coexiste avec les IT'Zs dans le cas du mortier S2\_60% ce qui complique l'étude de l'origine de la forte diffusivité observée.

L'hypothèse de leur addition pour former un réseau poreux fortement percolant n'est pas exclue.

La présence du phénomène des taches poreuses dans le cas de S2\_60% et S3\_SF renvoie au fait que les formulations utilisées pour fabriquer ces matériaux sont extrêmes à cause de la forte teneur en grains de sable. Il ne faut pas oublier que ces matériaux contiennent aussi les taux les plus élevés de bulles d'air (§ III-4). Dans ce cas de figure, la question est de considérer ou non ces matériaux comme des matériaux cimentaires. Quelque soit l'origine de la percolation, la comparaison avec les autres formulations ( $\leq 50\%$ ) ne semble pas assez cohérente du fait que les aspects microstructuraux qu'ils présentent sont uniques (qui ne se trouvent pas systématiquement dans les autres formulations).

#### 2.2.2.2. Complément d'essais : encadrement de la teneur en sable à 60%

Le but est d'approfondir la compréhension des phénomènes observés à 60% de teneur en sable et de conclure sur la fiabilité des résultats trouvés.

Pour cela deux autres formulations ont été confectionnées avec 55% et 65% de sable. Une attention particulière est portée à ce que les conditions de fabrication et de conservation soient similaires à celles des formulations de la série 2 (§ II-1.3).

Le Tableau IV-3 présente les compositions initiales des deux mortiers fabriqués pour compléter l'analyse de l'impact de la teneur en sable sur les propriétés de diffusion.

Tableau IV-3 Formulations des mortiers CEM I fabriqués pour complément d'essai de transport. SN pour sable normalisé.

Série	Désignation	Rapport e/c initial	Fraction volumique de sable (%)	Granulométrie	Glénium®27 (% Ciment)
Série2	S2_55%	0,4	55 %	SN	-
	S2_65%	0,4	65 %	SN	1,5 %

L'exigence technique des essais de diffusion à l'eau tritiée et le besoin en temps pour le suivi a rendu difficile la réalisation des essais HTO sur les nouvelles formulations fabriquées.

En revanche, des essais de diffusion ionique de lithium  $\text{Li}^+$  ont été conduits sur les nouveaux mortiers (S2\_55% et S2\_65%) mais aussi sur toutes les formulations de la série 2, et ce afin que la comparaison diffusion HTO/ $\text{Li}^+$  et l'encadrement du point à 60% soient pertinents.

Ce lot d'essais de diffusion ionique présente trois principaux intérêts. D'abord, il permet de :

- Vérifier si le pouvoir diffusif observé à 60% se confirme ou pas,
- Encadrer le point à 60% afin de conclure sur les effets qui contrôlent les propriétés de diffusion aux fortes teneurs en sable,

- Comparer les résultats de diffusion HTO avec les résultats de diffusion lithium et conclure sur les interactions eau tritiée/matrice cimentaire et lithium / eau cimentaire,

Ces essais de diffusion ionique ont été réalisés dans le cadre d'un stage de master recherche (BAJJA, 2013). Les détails du protocole expérimental sont rapportés en annexe B.

Les valeurs de coefficients de diffusion effectifs obtenues par diffusion lithium ont été comparées avec celles obtenus par diffusion de l'eau tritiée (Figure IV-10).

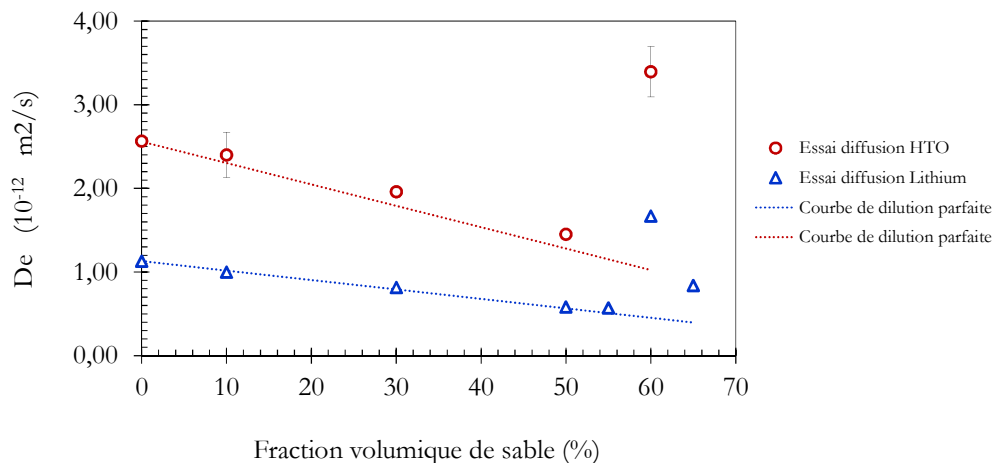


Figure IV-10 Comparaison entre les coefficients de diffusion obtenus par diffusion de l'eau tritiée (HTO) et ceux obtenus par diffusion de lithium ( $\text{Li}^+$ )

Il apparaît que jusqu'à 50% de fraction volumique de sable, l'effet de la dilution est dominant pour les deux essais de diffusion HTO et lithium. On peut aussi remarquer que les résultats issus de la diffusion lithium suivent mieux la courbe de dilution que les résultats de diffusion HTO. Ceci revient probablement à une mobilité moins importante des ions lithium par rapport à l'eau tritiée.

A 55% de teneur en sable, le coefficient de diffusion effectif du lithium suit toujours la courbe de dilution parfaite.

Le comportement commence à devenir différent à partir du 55%. La formulation à 60% de teneur en sable se distingue par une forte diffusivité par rapport aux autres formulations. Comme dans le cas des essais HTO, son coefficient de diffusion effectif de lithium dépasse d'un facteur d'environ 1,5 celui de la pâte de ciment.

A 65%, la diffusivité diminue à nouveau sans pour autant rejoindre la courbe de dilution ce qui exclut le fait que le résultat obtenu à 60% est un artefact expérimental et montre une percolation du réseau poreux au-delà de 55% de teneur en sable.

Comme pour le cas de S2\_60% et S3\_SF, des difficultés de mise en œuvre ont été enregistrées malgré l'ajout de l'adjuvant. Des imageries MEB n'ont pas été réalisées sur le mortier à 65% pour vérifier la présence des taches poreuses. Si on suppose que les

phénomènes observés dans S2\_60% sont présents dans S2\_65%, les hypothèses suggérées dans le cas de S2\_60% restent valables.

### 2.3. Impact de la granulométrie

Les résultats obtenus des essais de diffusion sur les formulations de la série 3 (3 mois,  $e/c = 0,4$  ; 50% de sable ; Trois granulométries différentes) montrent que le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée augmente avec la teneur en fines (Tableau IV-1). Cette augmentation est environ d'un facteur 1,5 entre S3\_SG et S3\_SN et d'un facteur 2,5 entre S3\_SN et S3\_SF.

Il est intéressant de rappeler que ces granulométries ont été sélectionnées dans le but de pouvoir découpler l'effet d'ITZ des autres effets induits par la présence de granulats, et ce à travers des fractions volumique d'ITZ ( $V_{ITZ}$ ) très différentes d'une granulométrie à l'autre (§ II-1.1.2).

A ce niveau, on peut constater que le coefficient de diffusion augmente avec la fraction d'ITZ (Figure IV-11). L'augmentation de la diffusivité dans le mortier à sable fin reste toutefois remarquable (facteur d'environ 4 par rapport au mortier S3\_SG).

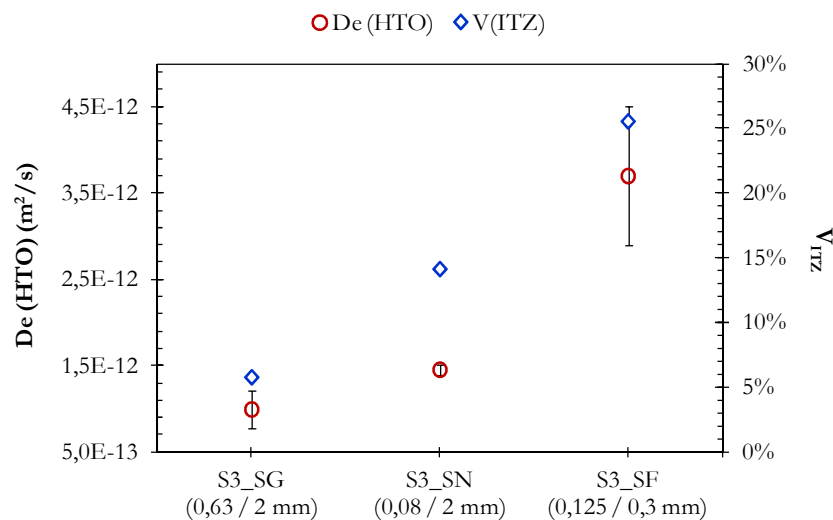


Figure IV-11 Comparaison entre la variation des coefficients de diffusion effectifs et celle de la fraction volumique d'ITZ ( $V_{ITZ}$ ) avec la granulométrie pour les formulations de la série 3 (3 mois,  $e/c = 0,4$  ; 50% de sable ; Trois granulométries différentes).

Comme le cas du mortier à 60% de sable, la caractérisation par imagerie MEB montre que le mortier S3\_SF possède de nombreuses taches poreuses susceptibles de former un chemin percolant (§ III-3.3). Il est probable que sa diffusivité n'est pas due seulement à la percolation d'ITZ.

## 2.4. Construction du modèle empirique

Dans la littérature, de nombreux modèles empiriques ont été proposés. Il s'agit de prédire le coefficient de diffusion  $D_e$  d'un mortier à partir de celui de la pâte qui le constitue, de sa teneur en sable, de sa teneur en ITZ et/ou des caractéristiques microstructurales comme la porosité (accessible à l'eau, au mercure, distribution poreuse).

Deux types de modèles peuvent être distingués : des modèles à deux phases (pâte de ciment/granulat) et des modèles à trois phases (pâte de ciment/ granulats/ ITZ).

Le tableau IV-5 présente une liste des principaux modèles proposés et dont les données d'entrée sont disponibles.

Tableau IV-4 Principaux modèles empiriques de prédiction de la diffusivité à partir de la composition initiale des mortiers

Référence	Paramètres d'entrée	Modèle
<b>Modèle à deux phases (pâte de ciment/granulat)</b>		
Loi de dilution parfaite (Approche parallèle)	$D_e^{pcd}, V_{agg}$	$D_e = D_e^{pcd} (1 - V_{agg})$
Loi de Bruggeman-Hanai (Shane et al., 2000)	$D_e^{pcd}, V_{agg}$	$D_e = D_e^{pcd} (1 - V_{agg})^{3/2}$
Loi de Maxwell/Wagner (Caré & Hervé, 2004)	$D_e^{pcd}, V_{agg}$	$D_e = D_e^{pcd} \frac{2(1 - V_{agg})}{2 + V_{agg}}$
<b>Modèle à trois phases (pâte de ciment/granulats/ITZ)</b>		
Yang & Su (2002)	$D_e^{pcd}, V_{agg}, V_{ITZ}, r = \frac{D_e^{ITZ}}{D_e^{pcd}}$	$D_e = D_e^{pcd} (1 - V_{agg})^{3/2} + D_e^{pcd} (r - 1) (V_{ITZ} V_{agg})$
Caré (2003)	$D_e^{pcd}, V_{agg}, V_{ITZ}, \alpha = \frac{D_e^{ITZ}}{D_e^{pcd}}$	$D_e^{Cl} = D_e^{pcd} \left[ 0,11 \times V_{ITZ} + (1 - V_{agg}) \right] \frac{2}{2 + V_{agg}}$

Il s'agit dans un premier temps de valider ces modèles avec les coefficients de diffusion obtenus. La comparaison et l'analyse des points de divergence permettra de construire le modèle empirique le plus adapté aux résultats expérimentaux et aux conditions d'essai (technique utilisée, élément diffusant, ...).

Sur la Figure IV-12, les coefficients de diffusion HTO mesurés ont été comparés avec les prédictions des modèles empiriques existants (Tableau IV-5). Les fractions volumiques d'ITZ utilisées sont calculées analytiquement (Tableau IV-3). Dans les travaux de Yang & Su, le paramètre  $r$  est obtenu avec le modèle analytique proposé (Tableau IV-5) et des

calculs analytiques des fractions volumiques d'ITZ. Il est égal à 2,83 pour un ITZ de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Yang & Su, 2002).

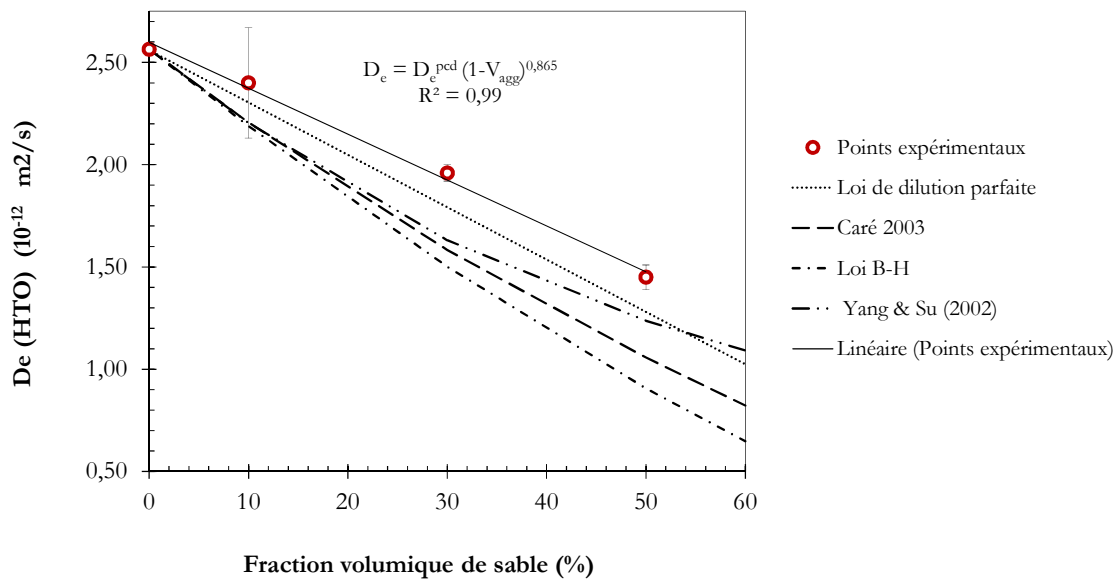


Figure IV-12 Comparaison entre les coefficients de diffusion expérimentaux ceux obtenus par des relations analytiques dans la littérature

On peut remarquer que pour les lois analytiques représentées, le coefficient de diffusion diminue avec la teneur en sable jusqu'à 60%. La diffusivité tend à augmenter légèrement vers 50% et 60% de teneur en sable uniquement avec le modèle de (Yang & Su, 2002). En revanche, leurs coefficients de diffusion demeurent en dessous de la courbe de dilution parfaite. Il est à noter que pour le modèle de Yang & Su (2002), l'interconnexion des ITZs n'est pas prise en compte.

Globalement, cette comparaison montre que la loi de dilution parfaite approche le plus les points expérimentaux. D'ailleurs, la régression linéaire des coefficients de diffusion expérimentaux donne lieu à une équation (IV-3) proche de la dilution parfaite :

$$D_e^{HTO} = D_e^{pcd} (1 - V_{agg})^{0,865} \quad (\text{IV-3})$$

L'effet de tortuosité semble être surdimensionné dans les modèles de Yang & Su (2002) et Caré (2003). Les courbes sont assez proches de la courbe B-H couplant dilution et tortuosité.

Par ailleurs, rappelons que ces modèles ont été proposés et validés sur la base d'essais de diffusion chlorures, et par conséquent des coefficients de diffusion sont moins importants vu l'interaction avec la matrice cimentaire.

Globalement, on peut affirmer qu'en dessous de 50% de fraction volumique de sable, l'analyse des résultats de diffusion HTO montre qu'une simple loi de dilution permet de prédire de manière satisfaisante le  $D_e$  d'un mortier à partir de celui de la pâte le constituant.



Néanmoins, le modèle peut être amélioré pour intégrer l'effet d'ITZ et compenser le léger dépassement par rapport à la courbe de dilution parfaite (dépassement de 13% pour 50% de sable) (§ IV-2.3.1.1).

Pour cela, les résultats d'essais HTO sur la série 3 ont été considérés car cette série permet de faire varier la fraction d'ITZ en gardant la même teneur en sable et le même rapport e/c.

Vu l'interrogation qui subsiste autour du mortier S3\_SF sur l'origine de sa forte diffusivité (ITZs, taches poreuses, bulles d'air), seulement les résultats obtenus pour les mortiers S3\_SG et S3\_SN ont été considérés. La corrélation des coefficients de diffusion obtenus pour ces formulations avec les fractions volumiques d'ITZ est donnée à la Figure IV-13.

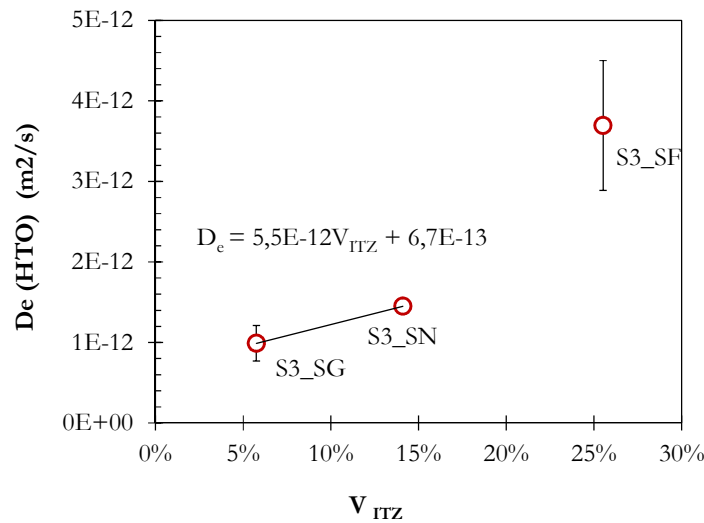


Figure IV-13 Corrélation entre les coefficients de diffusion effectifs des formulations de la série 3 et la fraction volumique d'ITZ correspondantes à chaque mortier.

La relation de  $D_e$  avec la fraction volumique d'ITZ est bien évidemment linéaire entre les deux points considérés. La pente correspond à environ  $2 \times D_e^{pcd}$  (IV-4).

$$D_e^{HTO} = 2,2 D_e^{pcd} V_{ITZ} \tag{IV-4}$$

L'ensemble des corrélations entre les valeurs obtenues de  $D_e$  et les teneurs en sable  $V_{agg}$  et en ITZ  $V_{ITZ}$  correspondantes permet de construire un modèle empirique (Equation IV-5). Ce modèle prend en compte l'effet de la dilution des granulats non poreux, de la tortuosité conséquente et de l'effet d'ITZ.

$$D_e^{HTO} = D_e^{pcd} \left[ \underbrace{(1 - V_{agg})}_{\text{Dilution des granulats}} + \underbrace{1,8V_{ITZ}}_{\text{Effet de l'ITZ}} \right] \underbrace{\frac{2}{2 + V_{agg}}}_{\text{Effet de la tortuosité}} \tag{IV-5}$$

La relation obtenue est assez proche de celle proposée par (Caré, 2003) (Tableau IV-5) sauf que l'effet d'ITZ est beaucoup plus important (facteur 15 par rapport au modèle de Caré). Cette relation permet de prédire le coefficient de diffusion d'un mortier CEM I jusqu'à

55% en teneur en sable et dont la fraction d'ITZ est inférieure à 15%. Elle présente la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux.

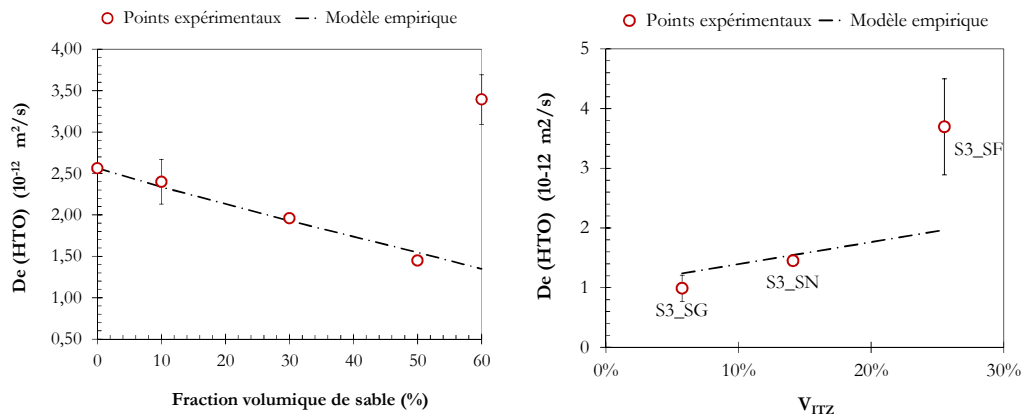


Figure IV-14 Validation du modèle empirique pour les formulations des séries 2 et 3. Le modèle ne permet pas de valider les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion pour les mortiers S2\_60% et S3\_SF.

### **3- RELATION ENTRE LA DIFFUSION ET LA MICROSTRUCTURE POREUSE**

#### **3.1. Relation diffusion porosité**

Dans les modèles de transport développés jusqu'alors, les coefficients de diffusion sont déterminés ponctuellement en fonction du volume poreux total, sans tenir compte de la distribution spatiale de cette porosité (diamètre, interconnexion, striction, fissuration ...).

Cependant, une relation unique entre le coefficient de diffusion et la porosité macroscopique (au mercure ou à l'eau) ne semble pas suffisante pour décrire les transferts dans les matériaux cimentaires. En effet, la corrélation entre les coefficients de diffusion HTO déterminés dans cette étude et les valeurs de porosité à l'eau correspondantes ne permet pas d'obtenir une relation directe entre les deux grandeurs (Figure IV-15).

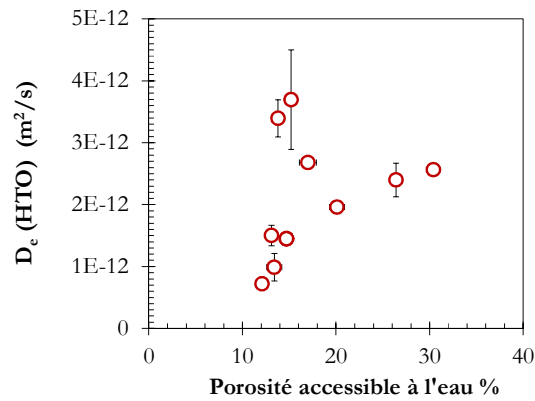


Figure IV-15 Valeurs de coefficients de diffusion en fonction de porosité à l'eau obtenue pour les formulations de la série 1, 2 et 3.

Ceci est d'autant plus marquant quand on compare les valeurs de  $D_c$  des formulations de la série 2 et 3 qui possèdent le même volume poreux mais des coefficients de diffusion qui varient d'environ un facteur 3 (§ IV-2). Cet écart est lié au réarrangement des pores dans l'espace du matériau suite à l'ajout de sable. Par conséquent, la prise en compte des effets de la tortuosité, de la dilution, de l'effet d'ITZ et la percolation du réseau poreux est indispensable à la compréhension du lien entre la microstructure et ses propriétés de diffusion.

Bien que la «porosité» semble ne pas être une notion claire, la recherche de la porosité la plus pertinente a été toujours indispensable pour modéliser le phénomène de transport, notamment la diffusion.

Les porosités obtenues par les techniques utilisées de porosimétrie (eau et mercure) pour la série 1 ont été comparées et corrélées avec les coefficients de diffusion HTO (Figure IV-16).

Les porosités estimées par le modèle de Powers & Brownyard et le modèle de Jennings (Jennings, 2000) pour les rapports  $e/c$  correspondants sont aussi représentées dans la Figure IV-16.

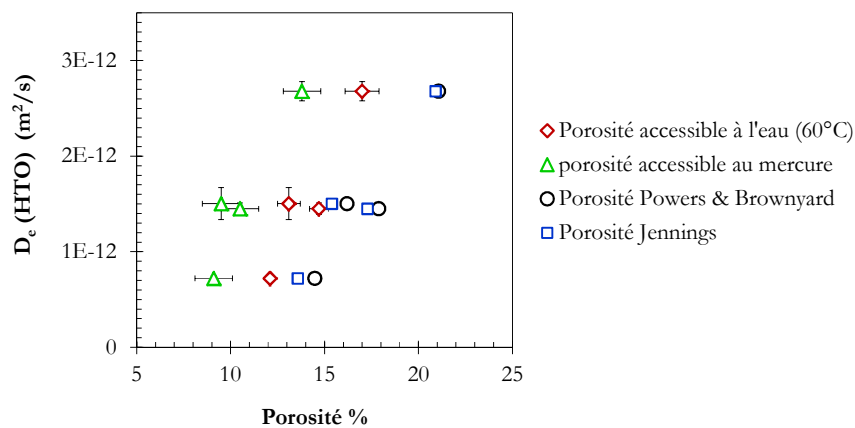


Figure IV-16 Comparaison des différentes porosités (mercure, eau, Powers & Brownyard, eau tritiée) par corrélation avec les coefficients de diffusion HTO

Dans tous les cas, l'ordre des porosités est le même:

**mercure < Eau < Powers & Brownnyard ~ Jennings**

La porosité au mercure sous-estime la porosité totale parce qu'elle ne tient pas compte des porosités fine (<3 nm) par lesquelles s'effectue vraisemblablement une part non négligeable du transfert et du retard de migration (Richet, 1997).

La porosité à l'eau semble toutefois plus pertinente, mais, selon la méthode de séchage (lyophilisation ou séchage à 60 ° C ou 105 ° C), le matériau peut être dégradé.

Du fait qu'elle tient compte de la porosité de gel (pores d'hydrates), la porosité estimée par Powers & Brownnyard est supérieure à la porosité à l'eau d'un facteur d'environ 1,2. Pour les mêmes rapports e/c, les porosités estimées par le modèle de Jennings (Jennings, 2000) sont assez proches de celles estimées par le modèle de Powers & Brownnyard. Il est à rappeler que ces deux modèles sont basés sur des résultats expérimentaux réalisés sur de nombreuses pâtes de ciment. Pour obtenir les valeurs de porosités à l'échelle des mortiers à 50% de sable, la loi de dilution a été appliquée.

Les porosités déterminées par des expériences classiques de laboratoires demeurent inférieures à celles estimées par les modèles. Il semble que les techniques utilisées pour la mesure de la porosité demeurent assez limitées pour prédire les propriétés de transport des matériaux cimentaires. Elles nécessitent des améliorations pour une estimation précise de la porosité.

### 3.2. Relation entre coefficient de diffusion et distribution des tailles de pores

Les essais de porosimétrie mercure présentent l'avantage de fournir des données sur la percolation du réseau poreux à travers l'interprétation des courbes de volumes cumulés de mercure intrus.

Par l'analyse des résultats issus des essais de porosimétrie mercure et de diffusion pure, il semble que les conclusions tirées sont parfaitement corrélées. En particulier, les résultats de porosimétrie mercure montrent une discontinuité dans l'évolution des courbes de volume cumulé de mercure intrus entre 50% et 60% de fraction volumique de sable (§ III-2.3) tout comme les résultats de diffusion du HTO et du lithium qui montrent une augmentation significative du coefficient de diffusion entre ces mêmes teneurs en sable (Figure IV-10). La courbe de volume cumulé de mercure intrus du mortier à 65% se trouve entre celle du mortier à 50% et celui à 60% (Figure IV-17), tout comme la valeur correspondante de  $D_e^{Li+}$  qui se trouve aussi comprise entre les valeurs des coefficients de diffusion à 50% et 60%.

De même pour l'étude de l'impact de granulométrie (série 3), une percolation significative du volume de mercure (cas du S3\_SF) s'est traduite par un coefficient de diffusion effectif important.

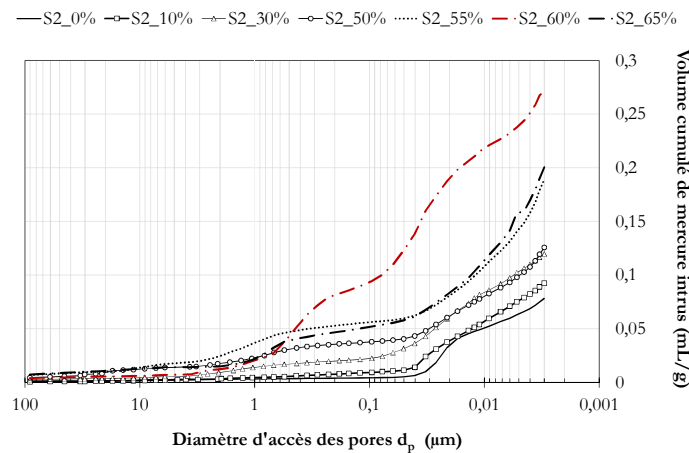


Figure IV-17 Courbes de volume cumulé de mercure intrus en fonction des diamètres d'accès de pores pour les formulations de la série 2 (3 mois ;  $e/c = 0,4$  ; teneur en sable variable ; sable normalisé (0,08 / 2 mm)) en ajoutant les deux formulations à 55% et 65% de sable. Les résultats sont ramenés à la fraction de la pâte cimentaire

Etant donné la limite d'accès aux pores inférieure à 3nm par cette technique, la bonne corrélation entre les conclusions des deux essais peut faire penser que la diffusion au sein des matériaux cimentaires est probablement contrôlée par les macropores (les pores capillaires). Cette conclusion a été confirmée par l'étude d'impact du rapport  $e/c$  sur les propriétés de diffusion (§ IV-2.2).

Par ailleurs, de part cette bonne corrélation, on pourrait s'attendre à des relations quantitatives directes entre les paramètres caractéristiques de diffusion, notamment le coefficient de diffusion, et les caractéristiques de la structure des pores.

Quelques tentatives de corrélation entre les distributions poreuses et les propriétés de transport ont pu être identifiées dans la littérature. On peut citer par exemple les travaux de Halamickova et al. (1995) qui a montré que le coefficient de diffusion varie linéairement avec le rayon critique (Figure IV-18).

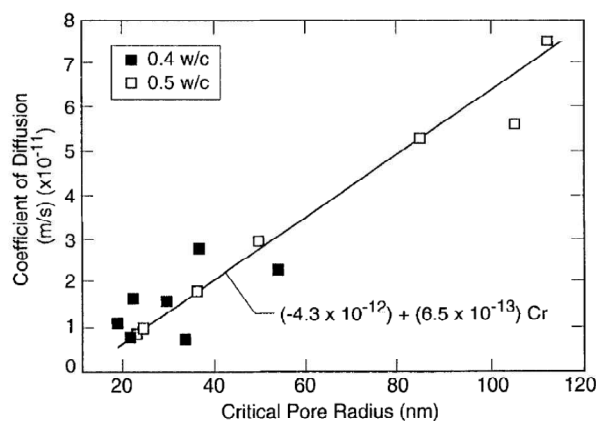


Figure IV-18 Variation linéaire du coefficient de diffusion des chlorures en fonction du rayon critique des pores pour des pâtes de ciment portland et mortiers (Halamickova et al., 1995)

D'après l'auteur (Halamickova et al., 1995), le rayon critique des pores d'un matériau poreux donné est le rayon à partir duquel il se forme un chemin continu (dit amas infini) d'écoulement à travers toutes les régions de l'échantillon. Dans les travaux de Halamickova, le rayon critique  $r_c$  de percolation du mercure est considéré égal au point d'inflexion de la courbe du volume cumulé de mercure intrus (Figure IV-19).

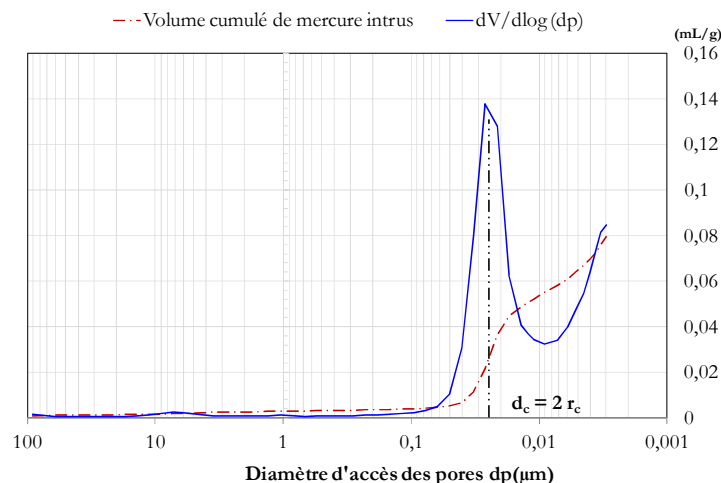


Figure IV-19 Méthode de détermination du rayon critique  $r_c$  sur la pâte de ciment pure S2\_0% selon les travaux de Halamickova : Point d'inflexion de la courbe du volume cumulé de mercure intrus

Cette notion du diamètre critique a été appliquée sur la série 2 des formulations. La corrélation avec le coefficient de diffusion effectif montre qu'il n'est pas possible de relier ces deux grandeurs de façon claire avec nos résultats (Figure IV-20).

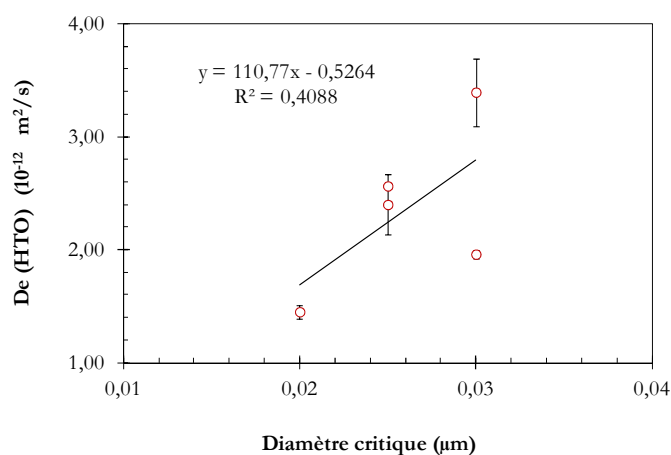


Figure IV-20 Relation entre le coefficient de diffusion effectif et le diamètre critique

Cette opération de vérification nous mène à conclure sur l'aspect qualitatif des résultats déterminés par la technique de porosimétrie mercure.

Bien que l'analyse comparative entre les différentes courbes de volumes cumulé de mercure intrus a permis de prédire le classement en termes de pouvoir diffusif des

mortiers, la recherche d'une corrélation quantitative et prédictive reste toutefois très approximative et dépendante des essais réalisés.

### 3.3. Questionnement sur la notion de porosité accessible à l'eau tritiée

Dans le cas d'une interaction faible avec le matériau poreux comme le cas de l'interaction HTO/matrice, le paramètre  $\alpha$  déduit de la solution analytique de diffusion (§ I-3.1.1.2) est souvent considérée comme la porosité modifiée par les effets de sorption de l'espèce diffusante (IV-6). La notion est utilisée dans certaines unités de recherche et on la retrouve dans certaines publications. Elle est dénommée la porosité accessible à l'eau tritiée. Les valeurs de  $\alpha$  peuvent être déterminées directement des courbes de flux cumulé de l'activité de l'eau tritiée par mesure du time-lag  $T_i$ .

$$\alpha = R \times \theta = \left[ 1 + \frac{(1-\theta)}{\theta} \rho_s K_d \right] \times \theta \quad (\text{IV-6})$$

Le tableau IV-6 présente les valeurs moyennes de  $\alpha$  pour les formulations de la série 1, 2 et 3.

Tableau IV-5 Valeurs moyennes de  $\alpha$  (%) obtenues par les courbes de diffusion

Série 1	$\alpha$ (%)	Série 2	$\alpha$ (%)	Série 3	$\alpha$ (%)
S1_0,3	18,51 ± 0,01	S2_0%	47,12 ± 0,05	S3_SN	21,09 ± 0,08
S1_0,35	26,33 ± 0,55	S2_10%	55,57 ± 0,23	S3_SF	22,65 ± 0,08
S1_0,4	21,09 ± 0,08	S2_30%	35,27 ± 0,10	S3_SG	21,84 ± 0,18
S1_0,5	30,43 ± 0,01	S2_50%	21,09 ± 0,08		
		S2_60%	24,15 ± 0,09		

On peut constater que le classement des valeurs de  $\alpha$  par rapport à la composition initiale (e/c, teneur en sable, granulométrie) est similaire à celui obtenu pour la porosité à l'eau  $\theta$  (§ III-1.2).

Néanmoins la comparaison entre les valeurs de  $\alpha$  et celles de  $\theta$  montrent que les porosités accessibles à l'eau tritiée sont systématiquement plus importantes que celles accessibles à l'eau (Tableau III-1), et ce contrairement à ce qui a été reporté par exemple dans les travaux de Nugue (2002) qui affirme que les valeurs de  $\alpha$  sont inférieurs aux valeurs de porosité à l'eau et même aux valeurs de porosité au mercure ! Par la définition même de ce paramètre (§ I-3.1.1.2), il ne peut pas être inférieur à la valeur de porosité considérée dans la résolution de la deuxième équation de Fick.

Par ailleurs, la variation de  $\alpha$  par rapport au rapport  $e/c$  et à la teneur en sable est linéaire et similaire à celle de la porosité à l'eau par rapport aux mêmes paramètres (Figure IV-21). La corrélation des coefficients de diffusion effectifs avec ce paramètre  $\alpha$  suit alors la même tendance que celle avec la porosité accessible à l'eau  $\theta$  (§ IV-3.1).

Cependant, la non concordance des valeurs  $\alpha$  avec l'évolution de la diffusion HTO (aucun effet de percolation à 60% de sable par exemple) met un doute sur la notion même de la « porosité accessible à l'eau tritiée ». Ceci montre probablement que le paramètre  $\alpha$  n'est qu'une notion purement mathématique utilisé pour alléger les notations dans la résolution de l'équation de diffusion avec interaction. Son interprétation physique comme porosité modifiée par effet de sorption n'est en tout cas pas confirmée dans cette étude.



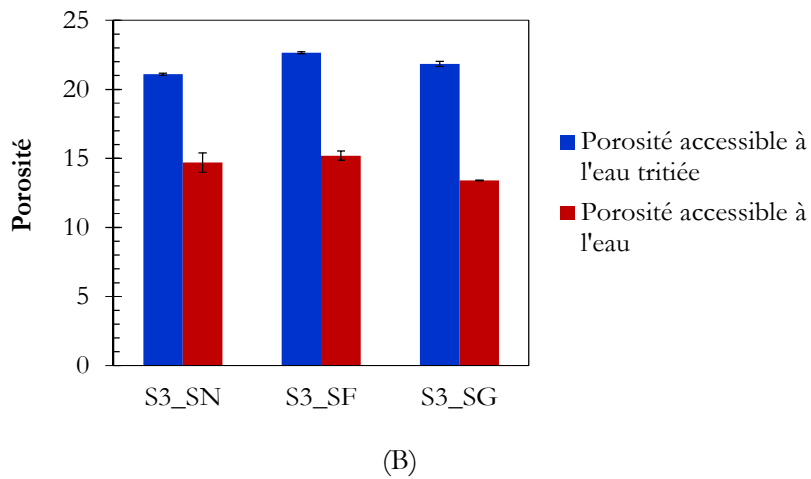
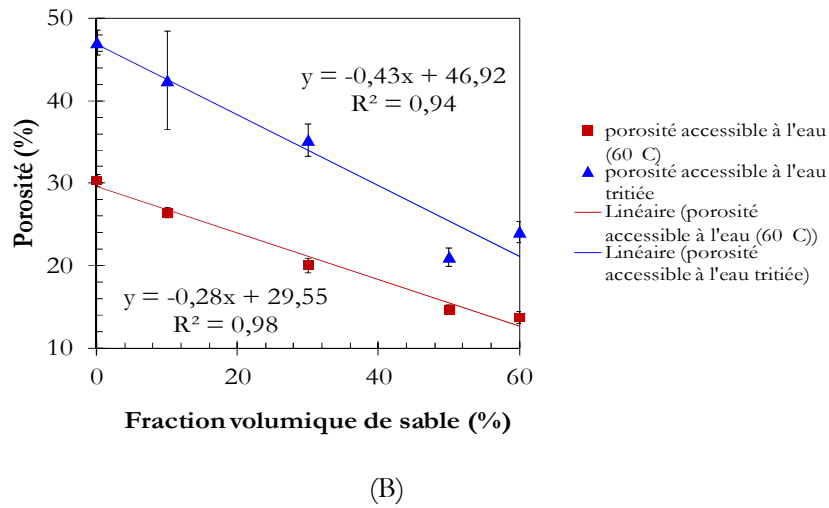
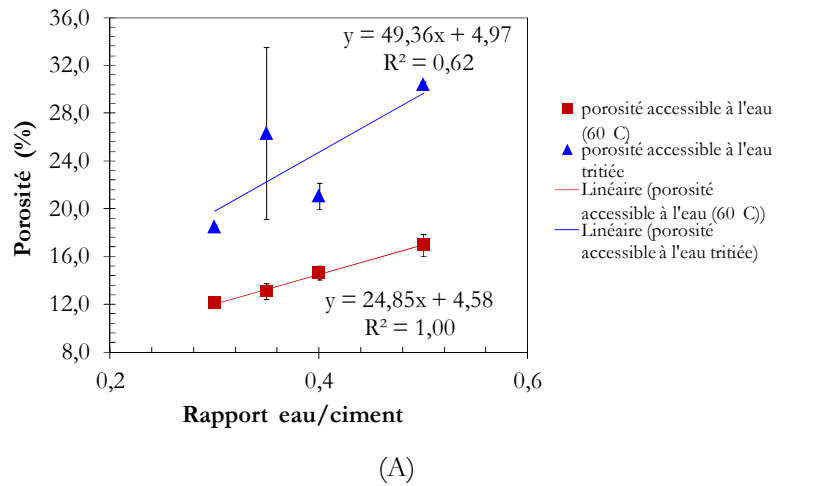


Figure IV-21 Comparaison entre les valeurs de porosité accessible à l'eau triticée obtenues par les courbes de diffusion et les porosité accessible à l'eau obtenues par porosimétrie à l'eau pour les formulations des séries 1 en (A), 2 en (B) et 3 en (C).

## 4- VALIDATION DU MODELE DE RETENTION DE L'EAU TRITIEE DANS LA MATRICE CIMENTAIRE

Les capacités de rétention d'un matériau vis-à-vis d'un élément, se traduisent par la comparaison de deux quantités :

- La concentration de l'élément en phase sorbée (en mole par unité de masse du matériau, en général pris dans son état sec),
- La concentration de l'élément dans la phase liquide en équilibre avec le matériau

Ainsi, le rapport de ces deux concentrations est défini par :

$$R_d = \frac{\text{concentration sorbée (mole par kg de matériau)}}{\text{concentration dissoute (mole par mètre cube de solution)}}$$

(En m<sup>3</sup> / Kg ou plus commodément en ml / g)

Dans des cas spécifiques de « linéarité » des équilibres, c.à.d. indépendance vis-à-vis de la concentration en espèce diffusante, d'instantanéité des équilibres, le rapport  $R_d$  se note  $K_d$ . Dans ces cas, le modèle d'un  $K_d$  constant présente l'avantage de sa simplicité et est également très utilisé dans des cas de faible interaction avec le matériau ( $K_d$  faible).

Il s'agit d'un paramètre qui matérialise de manière macroscopique un échange entre espèces sorbées et dissoutes, mais il ne préjuge en rien les mécanismes microscopiques pas toujours clairement identifiés (échange d'ions, complexation de surface, ...).

Les principales méthodes d'estimation de ce paramètre sont :

- La mesure directe par des essais en batch : le matériau finement broyé est plongé dans un volume de lixiviat de composition déterminé. Ce lixiviat est analysé jusqu'à obtention d'une composition constante. Du fait de broyage, le matériau est déstructuré et n'est, par conséquent, plus représentatif d'un matériau massif ni des interactions que l'on peut rencontrer lors d'un essai de diffusion.
- La mesure indirecte à partir des essais de diffusion (mesure de time-lag) ou des essais de lixiviation. La détermination de la constante d'interaction  $K_d$  par cette méthode est conditionnée par une bonne connaissance de la porosité par laquelle migre l'activité. Une surestimation de la porosité réelle conduit à une sous-estimation du  $K_d$  par cette méthode, ce qui est généralement observé.

Dans le cadre de cette étude, les valeurs de  $K_d$  sont déterminés désormais à partir des essais de diffusion par la mesure du time-lag  $T_i$  et avec l'hypothèse d'une linéarité des équilibres :

$$K_d = \frac{\theta(R-1)}{(1-\theta)\rho_s}; \text{ avec } R = \frac{6T_i D_e}{\theta L^2} \quad (\text{IV-7})$$

Dans l'estimation des valeurs de  $K_d$ , la porosité considérée est la porosité accessible à l'eau. Comme cela a été démontré (IV-3.4), les volumes poreux déterminés par porosimétrie

mercure présentent des limitations dont principalement le fait qu'elle ne prend pas en compte la totalité des porosités notamment la porosité fine.

De toute manière, il ne semble pas évident de savoir si les ions ou molécules hydratés qui migrent à travers le matériau aient accès à la globalité de cette porosité ou non. Le chemin le plus court est préféré. De plus d'autres effets comme l'encombrement stérique limiteront l'accès à certains volumes.

La valeur moyenne de  $K_d$  déterminée est égale à  $0,10 \pm 0,002$  ml/g pour une pâte de ciment CEM I à  $e/c$  égale à 0,4. Elle est déterminée en moyennant toutes les valeurs de  $K_d$  après les avoir ramenée à la fraction de pâte.

Cette valeur traduit une interaction faible, mais non nulle, de l'eau tritiée avec la matrice de ciment. Des interactions sont limitées souvent à des phénomènes d'échanges isotopiques. En effet, les molécules de HTO ne sont que des molécules d'eau qui, à la différence de celles du solvant, sont différenciées par un isotope d'hydrogène. L'équilibre chimique n'est donc pas perturbé par ces molécules « marquées ». Les interactions sont instantanées, linéaires et réversibles (Richet, 1992).

L'application de la loi de Fick pour la description de transport de matière est validée, mais nécessite toutefois un complément de réflexions. En effet, si les mécanismes sont validés, ils représentent en général des situations à l'équilibre. Il est nécessaire par exemple de vérifier la modélisation de la rétention par un  $K_d$  constant tout le long de l'essai de diffusion.

## **5- VALIDATION DE LA LOI ANALYTIQUE DU FACTEUR DE FORME**

Etant donné sa faible interaction avec la matrice cimentaire, le tritium est donc considéré comme un traceur idéal pour la caractérisation de la diffusivité effective des matériaux cimentaires.

A partir des données acquises à partir des essais HTO, il devra être possible de déterminer la diffusivité effective de toute autre espèce ionique qui réagit faiblement avec les hydrates, à partir d'une loi analytique de facteur de forme.

$$F_{HTO} = \frac{D_0^{HTO}}{D_e^{HTO}} \quad (IV-8)$$

Avec  $D_e^{HTO}$  est le coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée dans un milieu poreux et  $D_0^{HTO}$  est le coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans une solution infiniment diluée à 25°C.

De part sa définition, le facteur de forme  $F$  traduit en fait les effets géométriques du matériau poreux à savoir la porosité, la connectivité, la tortuosité de la structure poreuse et la constrictivité  $\delta$  qui rend compte des effets de la variation de section des pores.

Tableau IV-6 Valeurs de facteurs de forme déterminés à partir des coefficients de diffusion de l'eau tritiée,  $D_0^{HTO}$  est pris égale à  $2,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (Vanysek, 2000).

Matériau	S2_0%	S2_10%	S2_30%	S2_50%	S2_60%
Facteur de forme	886,7	945,8	1158,1	1565,5	666,6

Dans le cadre du stage de Bajja (2013), des essais de diffusion ionique de lithium ont été réalisés sur la série 2 des formulations en ajoutant les deux nouvelles formulations à 55% et 65% de sable. Ces essais ont permis d'obtenir les coefficients de diffusion effectifs de  $\text{Li}^+$  des matériaux cimentaires testés. Ils ont permis par ailleurs de vérifier l'interaction relativement faible du lithium avec la matrice cimentaire,  $K_d$  est égale à 0,548 ml/g pour une pâte de ciment CEM I à e/c égale à 0,4.

D'autres part, à partir d'un coefficient de diffusion du lithium dans une solution infinie, des coefficients de diffusion effectifs du lithium, dits coefficients « théorique », ont pu être estimés à partir de la loi analytique du facteur du forme selon la relation suivante :

$$(D_e^{Li^+})_{théorique} = \frac{D_0^{Li^+}}{F_{HTO}} \quad (\text{IV-9})$$

$D_0^{Li^+}$  est pris égale à  $1,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (Vanysek, 2000).

La comparaison entre les valeurs de  $(D_e^{Li^+})_{théorique}$  et  $(D_e^{Li^+})_{expérimental}$  montrent que les valeurs concordent (Figure IV-22).

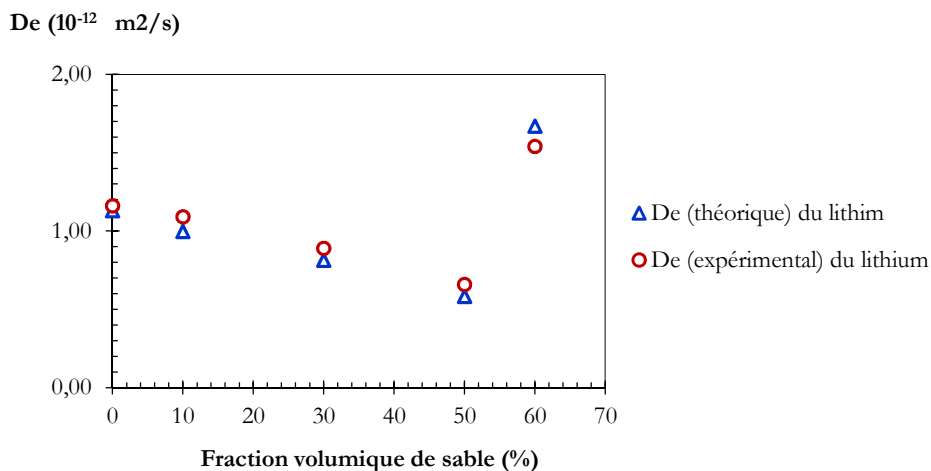


Figure IV-22 Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion effectifs du lithium obtenues par les essais de diffusion simple et ceux obtenues à partir du facteur de forme de l'eau tritiée (Bajja, 2013).

Les résultats obtenus expérimentalement sont en parfait accord avec les estimations théoriques des coefficients de diffusion théoriques : c.à.d. que la diffusivité diminue avec la teneur en sable pour les mortiers ayant moins de 55% de sable, puis augmente considérablement vers les 60% de sable. D'un autre côté, les valeurs de  $D_e$  obtenus

expérimentalement restent dans le même ordre de grandeur que les valeurs théoriques (avec une différence maximale de 9% au niveau des coefficients de diffusion en 60% de sable). Une telle erreur reste parfaitement acceptable.

Les résultats trouvés permettent d'une part de valider la loi analytique de facteur de formation pour le cas du lithium, ce qui constitue un résultat assez intéressant et transportable à d'autres éléments diffusant ayant des faibles interactions avec la matrice ciment. D'autre part, elle confirme que les résultats issus des essais de diffusion HTO peuvent être considérés comme des résultats « témoin » ou « référence ».

## 6- CONCLUSION IV

La présente étude est réalisée afin d'examiner l'influence de la microstructure des mortiers, en particulier l'impact des granulats sur les propriétés de diffusion. L'objectif principal était de déterminer l'effet des phases mésoscopiques du matériau à savoir la matrice de ciment, les granulats, l'ITZ sur le transport de masse afin d'améliorer l'estimation de la diffusivité des matériaux cimentaires. Pour cela, de nombreux essais de diffusion à l'eau tritiée ont été réalisés. Un des intérêts de ces essais est le systématisme de la démarche (10 formulations, essais doublés), fournissant une importante base de données expérimentales.

Les principales conclusions sont résumées ci-dessous:

- Il a été montré que l'augmentation de rapport e/c à volume constant de sable favorise la diffusion par la formation de grands pores capillaires, comme d'ailleurs pour le cas des pâtes de ciment.
- L'impact de la teneur en sable sur les propriétés de transport varie selon que la teneur en sable est inférieure ou supérieure à 55%
  - Si la teneur en sable est inférieure à 55%, l'effet de dilution des granulats non poreux reste dominant devant les effets d'ITZ,
  - Si la teneur en sable est supérieure à 55%, des défauts d'origine rhéologiques surgissent (taches poreuses) et le matériau perd en homogénéité. Il s'agit des formulations de mortier extrêmes presque non utilisées dans le domaine du génie civil. En revanche, un béton classique peut atteindre une teneur de 70% de granulats (graviers + sable) mais la granulométrie est généralement beaucoup plus grossière que celle d'un sable normalisé.
- L'utilisation des granulométries fines conduit à des matériaux plus diffusives. La forte teneur en granulats fins augmente la quantité d'air, mais aussi provoque de nombreuses zones poreuses (zones d'hétérogénéité) qui peuvent facilement être confondues avec l'ITZ aux fortes teneurs en grains de sable.
- Par combinaison des relations empiriques obtenues par corrélation des valeurs expérimentales de  $D_e$  avec la teneur en sable  $V_{agg}$  et la teneur en ITZ, un modèle empirique a été proposé. Domaine d'application :  $V_{agg} \leq 55\%$ .

$$D_e^{HTO} = D_e^{pcd} \left[ \underbrace{(1 - V_{agg})}_{\text{Dilution des granulats}} + \underbrace{1,8V_{ITZ}}_{\text{Effet de l'ITZ}} \right] \underbrace{\frac{2}{2 + V_{agg}}}_{\text{Effet de la tortuosité}}$$

- Il existe une bonne corrélation entre les conclusions tirées des résultats de porosimétrie mercure et ceux de la diffusion simple en ce qui concerne la prédiction du classement du pouvoir diffusif entre des formulations similaires.
- Il ne semble toutefois pas évident d'établir des relations quantitatives directes entre les paramètres de diffusion et les paramètres caractéristiques de la porosité (volume poreux, distribution spatiale de la porosité).

- La notion de « porosité accessible à l'eau tritiée » n'est qu'une notion mathématique. Son interprétation physique comme porosité modifiée par les effets de sorption n'est pas confirmée dans cette étude.
- La valeur de  $K_d$  ( $0,10 \pm 0,002$  ml/g) de l'eau tritiée obtenue à partir des essais de diffusion confirme l'interaction faible de ce radioélément avec la matrice cimentaire.
- Par comparaison entre les résultats d'essais de diffusion lithium et les résultats des essais de diffusion HTO, la loi analytique du facteur de forme a pu être validée.

Il reste toutefois à valider le concept classique de l'ITZ et comprendre les origines de l'augmentation importante de la diffusivité pour les mortiers S2\_60% et S3\_SF (Chapitre V).

---

# Chapitre V : SIMULATION 3D DE L'EFFET DES ITZs SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION DES MORTIERS

---

L'étude de la microstructure des mortiers (Chapitre III) a montré qu'il existe dans le cas des matériaux à forte teneur en grains de sable des hétérogénéités (ITZ, taches poreuses, bulles d'air) susceptibles de favoriser la diffusivité au sein de ces matériaux. La coexistence de ces phénomènes au sein d'un même matériau rend délicate la compréhension de l'origine de la forte diffusivité observée lors des essais de diffusion HTO (Chapitre IV).

L'objectif de ce chapitre est donc d'approfondir la compréhension des rôles des phases mésoscopiques du mortier dans le mécanisme de diffusion. Il s'agit, en particulier, de découpler l'effet de la percolation d'ITZs de celui des autres hétérogénéités (des taches poreuses et des bulles d'air) pour statuer sur sa contribution dans l'augmentation de la diffusion. Ce travail permet aussi de vérifier le concept classique de l'interface granulat/pâte à savoir « une auréole homogène d'épaisseur constante qui entoure chaque granulat quel que soit sa taille et sa position ».

Pour cela, un modèle 3D triphasique a été développé et adapté aux cas des mortiers de la série 2 et 3 et des calculs de diffusivités ont été conduits. En particulier, les teneurs en ITZs et leur taux d'interconnexion pour les mortiers ont été déterminés. Ensuite, une étude d'impact de l'ITZ sur la diffusion a été effectuée par la comparaison avec les résultats expérimentaux mais aussi par l'analyse de sensibilité de certains facteurs d'entrée du modèle comme l'épaisseur des ITZs, leur taux d'interconnexion et leur coefficient de diffusion.

Dans le même cadre, un modèle analytique récent du calcul de diffusion a été appliqué et validé par les résultats expérimentaux de diffusion HTO. Le modèle suppose aussi que le mortier est triphasique (matrice/ ITZ/granulat). La comparaison des résultats issus de ce modèle ainsi que ceux obtenus avec le modèle numérique 3D a été effectuée afin d'étudier la nécessité de la prise en compte de la percolation d'ITZs dans les modèles de calcul de transport.

Enfin, les limites de modèle 3D ont été discutées et des idées d'amélioration ont été proposées.



<b>CHAPITRE V : SIMULATION 3D DE L'EFFET DES ITZS SUR LES PROPRIETES DE DIFFUSION DES MORTIERS .....</b>		<b>163</b>
<b>1.DEVELOPPEMENT D'UNE CHAINE DE CALCUL SALOME-CAST3M .....</b>		<b>167</b>
1.1.	PRINCIPE DE LA CHAINE DE CALCUL.....	167
1.2.	PRESENTATION DES SUPPORTS UTILISES.....	167
1.3.	LA CHAINE DE CALCUL SALOME 3D - CAST3M.....	168
1.3.1.	Choix du modèle.....	168
1.3.2.	Calcul du nombre d'inclusion .....	170
1.3.3.	Construction de la géométrie 3D .....	171
1.3.4.	Discrétisation de la géométrie.....	172
1.3.5.	Calcul de la diffusivité équivalente .....	174
1.3.5.1.	Principe.....	174
1.3.5.2.	Les conditions aux limites .....	175
1.3.5.3.	Paramètres physique du problème .....	175
1.3.6.	Récapitulatif.....	177
<b>2- APPLICATION AU CAS DES MORTIERS .....</b>		<b>177</b>
2.1.1.	Données relatives aux microstructures 3D générées .....	177
2.1.2.	Représentativité et isotropie du VER.....	178
2.1.2.1.	Représentativité du VER.....	178
2.1.2.2.	Vérification de l'isotropie de VER.....	179
2.1.3.	Vérification de la fraction volumique d'ITZs par la méthode analytique et numérique .....	180
<b>3- QUEL ROLE POUR L'ITZ DANS LE MECANISME DE DIFFUSION.....</b>		<b>181</b>
3.1.	DETERMINATION DU RAPPORT $D_{e,ITZ} / D_{e,MATRICE}$ .....	181
3.2.	DETERMINATION DE LA FRACTION CONNECTEE D'ITZS.....	184
3.3.	ETUDE D'IMPACT DE LA GRANULOMETRIE SUR LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EFFECTIFS .....	185
3.4.	ETUDE D'IMPACT DE L'EPAISSEUR D'ITZ .....	187
<b>4- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS PREDICTIFS DU MODELE ANALYTIQUE DES SPHERES MULTICOUCHES.....</b>		<b>189</b>
4.1.	PRESENTATION DU MODELE DES SPHERES MULTICOUCHES : PRINCIPE .....	189
4.2.	APPLICATION AU CAS DES MORTIERS SERIE 2 .....	192

**5- LIMITES DU MODELE NUMERIQUE 3D..... 193**  
**6- CONCLUSION V..... 195**



# **1- DEVELOPPEMENT D'UNE CHAINE DE CALCUL SALOME-CAST3M**

## **1.1. Principe de la chaine de calcul**

L'objectif est de calculer la diffusivité équivalente des mortiers CEM I à partir des données sur leur microstructure. La chaîne de calcul comporte cinq étapes principales :

- La génération des inclusions 3D et leur distribution spatiales dans le VER,
- Discrétisation de la géométrie,
- Définition des conditions initiales et aux limites, introduction des données matériau,
- Résolution par éléments finis du problème,
- Visualisation, analyse, calcul des grandeurs homogénéisées.

## **1.2. Présentation des supports utilisés**

La chaîne de calcul utilise principalement deux outils : la plateforme SALOME et le code de calcul CAST3M. La plateforme SALOME intervient tout d'abord au début de la chaîne de calcul, afin de construire la géométrie et les maillages nécessaires aux futurs calculs CAST3M. Le code CAST3M intervient dans un second temps. Il assemble et résout le problème de diffusion dans un VER. En fin de chaîne, SALOME intervient à nouveau, par le biais de son outil VISU. La plateforme permet d'effectuer des opérations de post-traitement sur les champs solutions, etc.

On a choisi de générer les maillages par le biais de la plateforme SALOME, développée par le consortium OPEN CASCADE en collaboration avec le CEA et EDF. Il s'agit d'un logiciel libre, distribué sous licence publique générale limitée GNU qui fournit une plateforme générique pour les travaux en amont et en aval des simulations numériques.

En amont, SALOME peut être utilisé en tant que logiciel de CAO afin de construire des géométries complexes, ou encore modifier des géométries importées d'autres logiciels. Ces géométries peuvent ensuite être discrétisées en utilisant des maillages libres (NETGEN) ou commerciaux (GHS3D, GHS3D parallel, BLSURF, Hexotic).

En aval des simulations numériques, SALOME permet de réaliser de nombreuses opérations sur les maillages (fusion, découpage, ...), et sur les champs solutions (visualisations, coupes, ...).

La plateforme SALOME a été développée dans l'optique d'être pilotée via des commandes Python. La version graphique de l'interface utilisateur (GUI Graphic User Interface) ne permet d'ailleurs pas d'accéder à toutes les fonctionnalités, et il faut donc utiliser l'interface texte Python pour profiter pleinement de certains outils.

En amont des simulations numériques, le fonctionnement de SALOME est régi par des principes généraux qui sont l'ensemble des opérations qui permettent de passer d'une

information sur le milieu (géométrie, distribution) à un maillage exploitable par le code CAST3M.

Ce travail s'appuie sur deux modules, les modules GEOM et MESH, qui gèrent respectivement la géométrie du milieu et les maillages. Chacun va permettre de créer une représentation du domaine, respectivement une géométrie et un maillage, qui seront intrinsèquement liés.

La première étape de tout travail est de créer la représentation géométrique du milieu. SALOME permet de créer facilement toutes sortes d'objets (GUI), soit avec l'interface graphique soit via des commandes Python. Cette dernière solution est à privilégier autant que possible. L'objectif de cette étape est d'obtenir au fil des manipulations un unique objet représentant le domaine, dans lequel chaque zone caractéristique (frontières, faces de bords, différentes zones de diffusivités) est représentée par un groupe géométrique. Du point de vue CAO, chaque groupe peut contenir un ou plusieurs objets, mais il ne représente qu'une seule réalité physique. Une fois cet objet créé, on peut le discrétiser via le module MESH qui construit un objet maillage lié à l'objet géométrique. Il suffit ensuite de choisir et lancer les algorithmes maillieurs (NETGEN, etc.) pour obtenir un maillage. À partir des groupes géométriques, on peut alors former des groupes d'éléments : groupes de volumes pour les solides, groupes de faces pour les bords. Ceux-ci sont indispensables à tout travail de simulation sur le maillage, puisqu'ils servent notamment à marquer les éléments du maillage concerné par les conditions aux limites. Il est important de noter que l'objet géométrique est indispensable au bon fonctionnement de l'objet maillage. Si on s'avisait de supprimer la géométrie associée, toute opération au-delà de l'affichage et du stockage du maillage courant deviendrait impossible. Notamment, on ne pourrait ni recalculer le maillage, ni former des groupes ni supprimer des éléments du maillage autrement qu'à la main.

L'étape de création géométrique est de loin la plus importante des deux. En effet, même si créer le maillage fait intervenir des algorithmes complexes, gourmands en mémoire et en temps, leur mise en œuvre est aisée au sein de la plate-forme SALOME. La création géométrique, elle, demande un temps et une réflexion beaucoup plus importante, notamment pour la création des groupes géométriques si utiles pour la division du maillage en groupes (ou familles).

### 1.3. La chaîne de calcul SALOME 3D - CAST3M

#### 1.3.1. Choix du modèle

On s'intéresse dans cette étude aux mortiers des séries 2 et 3 (§ II-1.2.2). L'objectif est d'étudier l'impact de la percolation d'ITZs sur les propriétés de transport. Pour cela, le matériau est supposé tri-phasique comprenant la phase « Matrice », la phase « granulats » et la phase « ITZ » modélisée selon le concept classique : couche d'épaisseur constante entourant chaque granulat (Figure V-1).

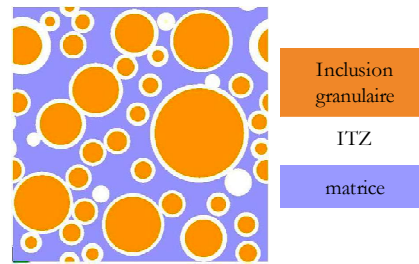


Figure V-1 Modèle de mortier tri-phasique

Les matériaux cimentaires sont modélisés alors par un ensemble d'inclusions bicouche de formes sphériques enchâssées dans un milieu homogène. Cela représente en réalité des grains de sable entourés chacun par la couche d'ITZ et distribué d'une manière aléatoire dans le bulk (matrice cimentaire hors ITZ). Cette modélisation a été tant discutée à cause de son aspect idéal dans la représentation des ITZs : une couche dont l'épaisseur est constante indépendamment de la taille des grains, de la gravité, etc. Dans le cadre de cette étude, on a montré qu'une interface poreuse existe au voisinage des grains de sable, qu'à forte teneur en sable d'autres hétérogénéités apparaissent tels que des taches poreuses due probablement au resserrement des grains (§ III-3) et des bulles d'air. L'inhomogénéité de l'épaisseur de l'ITZ autour des granulats n'est pas étudiée dans le cadre de ce travail vu les difficultés à examiner un par un le pourtour des granulats de même taille sur une section polie de mortier. De plus, toute subtilité ajoutée au concept classique de l'ITZ pour approcher la réalité risque de rendre la modélisation de la microstructure assez difficile. Dans ces cas d'autres moyens plus avancés dans la simulation de l'empilement granulaire et de la distribution spatiale des pores en fonction du temps seront peut être nécessaires.

Même si la réalité semble beaucoup plus complexe, la représentation de l'ITZ comme étant une épaisseur constante autour de chaque granulat reste une manière simple et accessible de modéliser cette phase. De plus, c'est une manière d'isoler l'effet de ces interfaces de celui d'autres hétérogénéités. Elle demeure tout de même la phase la plus simple à modéliser. Cela permettra alors de savoir si la percolation des ITZs est responsable de la diffusivité importante dans le mortier S2\_60%.

D'après les profils de porosité obtenus pour S2\_50% et S2\_60% (§ III-3), l'épaisseur de l'ITZ est compris entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Dans le modèle 3D, elle est fixé à 20  $\mu\text{m}$  : cas le plus défavorable. Les inclusions sont de forme sphérique et leur nombre est déterminé selon la granulométrie utilisée dans la fabrication des matériaux.

Des études ont été réalisées (De Larrard et al., 2013) afin d'examiner l'effet de la forme des inclusions granulaires sur le séchage et la carbonatation. Plusieurs formes ont été testées : sphérique, cubique ainsi que des formes plus complexes (Voronoi) plus représentatif des granulats réels. Le séchage a été simulé par un problème simple de diffusion. Les résultats montrent que l'effet de la forme des granulats est négligeable sur les propriétés macroscopiques de diffusion. Dans ces études, la couche d'ITZ n'est pas modélisée explicitement. Cependant, son effet diffusif a été pris en compte dans les propriétés

diffusives de la matrice cimentaire ; ce qui constitue une importante simplification du problème.

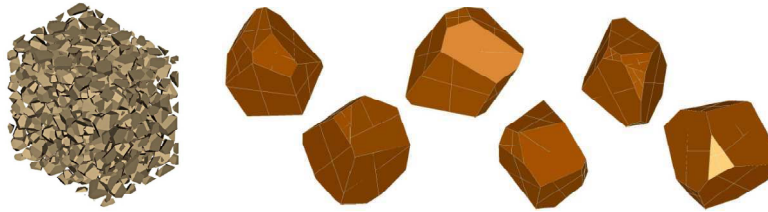


Figure V-2 Microstructure générée par des particules Voronoi représentatifs des granulats réels (De Larrard, 2013)

Un des intérêts de la présente étude est de simuler l'interconnexion géométrique des ITZs afin d'étudier l'impact de leur percolation géométrique sur le mécanisme de transport. Le choix de la forme des granulats s'est porté sur la forme sphérique : forme simple permettant la modélisation explicite de la couche d'ITZ. Ils n'existent pas à présent d'algorithmes (dans le module COMBS : sera présenté plus tard) permettant de produire des formes aléatoires bicouche. De plus, la construction manuelle de la couche d'ITZ autour de chaque forme Voronoi est loin d'être évidente.

### 1.3.2. Calcul du nombre d'inclusion

A partir de la granulométrie du sable utilisé, le nombre et la taille des granulats peuvent être déterminés. Le tableau V-1 présente la teneur volumique en sable qui se trouve entre deux tamis successifs (fiche produit Annexe A).

Tableau V-1 Valeurs de teneur en sable entre deux ouvertures de tamis déterminés à partir des données sur le sable normalisé (granulométrie et densité).

Intervalle de diamètre d'ouverture de tamis	Teneur volumique en sable
entre 1,6 mm et 2 mm	7%
entre 1 mm et 1,6 mm	26%
entre 0,5 mm et 1 mm	34%
entre 0,16 mm et 0,5 mm	20%
entre 0,08 mm et 0,16 mm	12%

Les diamètres des sphères utilisés pour modéliser les grains de sable représentent la moyenne des diamètres de chaque intervalle. Ils sont donc 120  $\mu\text{m}$ , 330  $\mu\text{m}$ , 750  $\mu\text{m}$ , 1300  $\mu\text{m}$  et 1800  $\mu\text{m}$ . Le nombre de sphères pour chaque diamètre est déterminé en fonction des teneurs volumiques en sable des intervalles de diamètre d'ouverture de tamis (Tableau V-1) et la quantité totale de sable dans le domaine représentatif VER.

### 1.3.3. Construction de la géométrie 3D

Pour construire un échantillon d'un matériau cimentaire, il est donc nécessaire de placer ces inclusions dans le milieu. Un algorithme spécifique, le module COMBS a été développé en Python par Erwan Adam (CEA) et Christophe Bourcier (CEA) afin de s'acquitter de cette tâche. Le module fait appel aux fonctionnalités du module GEOM de SALOME.

A partir d'une liste détaillée, précisant la taille, la forme et le nombre des inclusions voulues, le module COMBS va placer aléatoirement ces inclusions au sein du domaine (un cube).

En sortie du module, on obtient un fichier (extension \*. pos) décrivant chaque inclusion et sa position. À chaque inclusion est également associé le nom de la phase à laquelle elle appartient. Pour les inclusions multicouches chaque couche est associée à une phase différente.

Il est possible de préciser plusieurs options, en fonction du milieu que l'on souhaite générer. On peut ainsi demander au module de construire un milieu périodique; les inclusions débordant d'un côté du domaine réapparaissant de l'autre ; ou au contraire interdire aux inclusions d'approcher les frontières du domaine ce qui donne lieu à un domaine non périodique (Figure V-3). Dans le cas de cette étude, le choix s'est porté sur des conditions périodiques ce qui permet de représenter au mieux le matériau cimentaire, de gagner en taux de remplissage des inclusions granulaires, et d'exposer les ITZs aux conditions des bords.

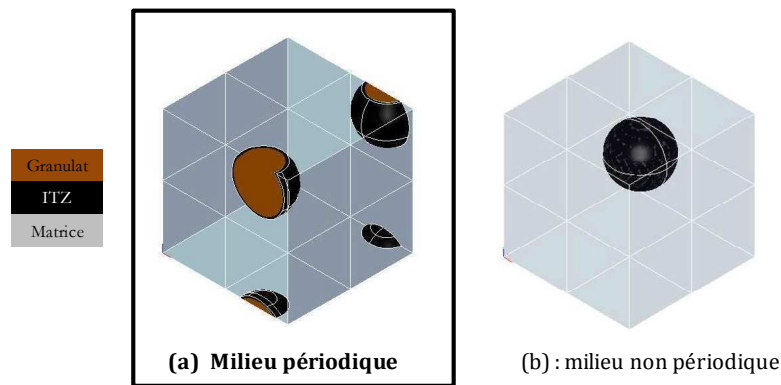


Figure V-3 Une inclusion bicouche dans un milieu périodique (a) et dans un milieu non périodique (b)

Il est de plus possible de paramétrer la distance minimale séparant deux inclusions. Dans le cas de cette étude, la distance minimale entre deux inclusions bicouches données est de 20  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à l'épaisseur d'ITZ.

Enfin, il arrive que le module n'arrive pas à placer toutes les inclusions voulues, soit parce que le domaine est plein, soit parce que la place libre est «difficile» à trouver, cela est en particulier dans le cas de fort taux de remplissage ( $> 75\%$ ).



Une fois les inclusions placées et leurs positions déterminées, l'étape suivante consiste à transformer cette description de la géométrie dans un format utilisable par SALOME. Cette transformation est réalisée par le programme Python « pos2hdf ». On obtient alors un fichier (extension \*. hdf) contenant une étude SALOME décrivant à la fois la géométrie au format GEOM et la description des groupes (i.e. des phases) dans la structure maillage au format MESH.

#### 1.3.4. Discrétisation de la géométrie

La discrétisation de la géométrie créée fait appel aux maillages interfacés à SALOME. Dans le cas de cette étude, les maillages utilisés sont : BLSURF® et GHS3D®. Ces algorithmes de maillages puissants permettent de mailler les géométries complexes comme les sphères et les coques plus rapidement.

Une fois le maillage obtenu, on marque les différents groupes d'éléments à partir des groupes géométriques correspondant : groupes de volumes pour les solides, groupe de faces pour les bords.

Les maillages obtenus pour cette étude comportent entre  $5 \times 10^5$  et  $20 \times 10^5$  volumes tétraédriques. Cet écart est dû aux spécificités locales de la géométrie. Par exemple, l'intersection des couches ITZ ou leurs points de tangence augmentent énormément le nombre de tétraèdres. La Figure V-4 présente le maillage d'un VER comportant près de  $20 \times 10^5$  éléments et celui de ses trois groupes volumique (Inclusions granulaires, ITZ et Matrice).

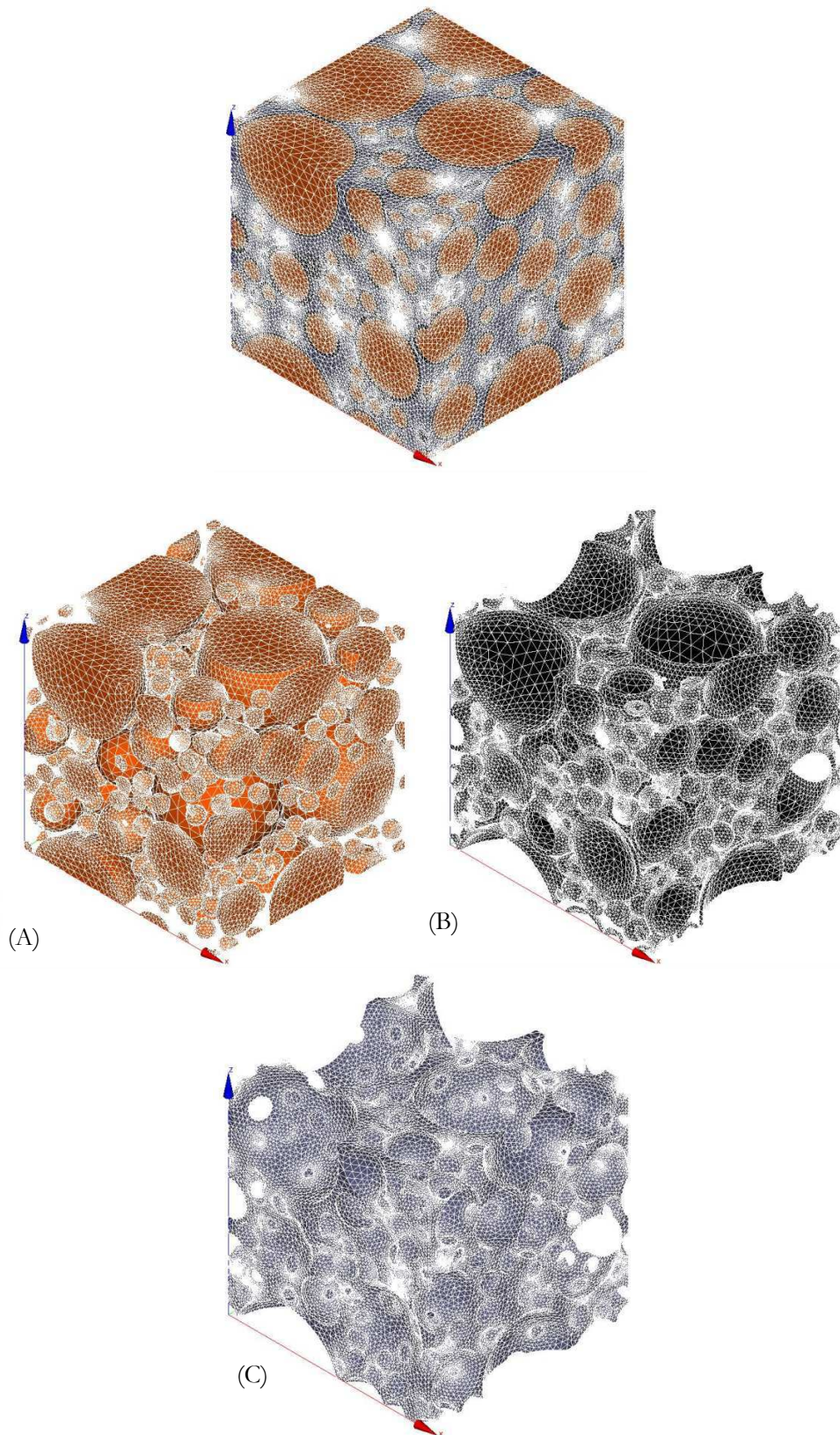


Figure V-4 Maillage d'un VER ( $1500^3$ ) avec près de 58% de taux de remplissage en granulats avec celui de ses groupes volumiques : (A) Granulats, (B) ITZ et (C) Matrice

**Remarque :** La couche d'ITZ est discrétisée, par défaut, dans la majorité des cas par un seul élément. Les maillages utilisés optimisent par défaut le nombre de mailles en général. Mais la discrétisation de l'épaisseur de la couche par un seul élément peut induire le doute sur la prise en compte des propriétés physiques (diffusives) de cette couche dans le calcul de la diffusivité équivalente. En effet, les nœuds de l'élément coïncident d'une part avec ceux du granulat et d'autre part avec ceux de la matrice (Figure V-5).

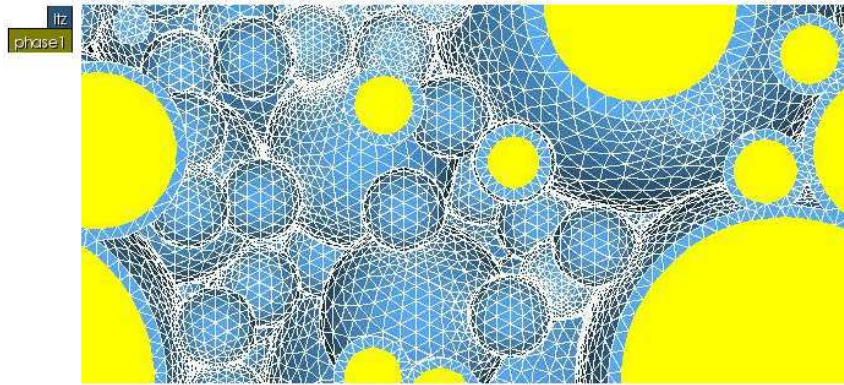


Figure V-5 Maillage volumique de la couche d'ITZ

Pour justifier cette hypothèse, un essai a été réalisé en divisant la couche d'ITZ en quatre sous couches d'épaisseur égale. Chaque sous couche est discrétisée par un seul élément. L'ensemble de la couche est discrétisée par 4 éléments tétraédriques. Le résultat en termes de coefficient de diffusion a été comparé avec celui obtenu sur une géométrie dont les ITZs ont été discrétisés par un seul élément. Les résultats sont similaires. On choisit ainsi une taille minimale de maille égale à l'épaisseur de l'ITZ pour toute la géométrie.

Enfin SALOME peut exporter les maillages qu'il crée sous des formats compatibles avec des codes de calcul, en format MED dans notre cas. Il s'agit d'un format compatible avec CAST3M qui permet de stocker dans un unique fichier un maillage et les champs discrétisés associés. Le fichier d'export obtenu contient alors toutes les informations nécessaires à une simulation CAST3M : la discrétisation (éléments et connectivités), et les groupes d'éléments (exportés en tant que famille) et les bords du VER.

### 1.3.5. Calcul de la diffusivité équivalente

#### 1.3.5.1. Principe

Le problème simulé reproduit les mesures expérimentales de diffusivité équivalente. Il s'agit d'appliquer différentes conditions de diffusion sur les frontières du VER, résoudre le problème thermique, et récupérer le coefficient de diffusion homogénéisé du VER selon une direction  $x$ , à partir des flux entrant et sortant :

$$D_{eq} = \frac{\text{Flux} \times \text{Longueur}_{\text{diffusion}} \times \text{Surface}}{\text{GradientTempérature}}$$

Le processus de diffusion de température consiste à appliquer un gradient de température entre deux faces du volume et de mesurer la diffusivité totale représenté par un coefficient de diffusion effectif suivant une direction  $x$ . Ce type de diffusion est choisi par analogie (gradient de température au lieu de gradient de concentration) parce qu'il est parfaitement

adapté pour simuler la diffusion d'une espèce neutre qui réagit faiblement avec la matrice cimentaire, ce qui est le cas de l'eau tritiée.

Le calcul de diffusion thermique est de nature isotrope et stationnaire. On résout le problème  $\Delta T = 0$ , les granulats ont un coefficient de diffusion presque nul, la matrice et l'ITZ ont des coefficients de diffusion différents de zéro.

### 1.3.5.2. Les conditions aux limites

La résolution du problème nécessite d'imposer des conditions aux limites du VER. Celles-ci peuvent être de deux types : des concentrations imposées ou des flux imposés. Elles correspondent respectivement à des conditions aux limites de type Dirichlet et Neumann.

Les conditions aux limites imposées sont des conditions aux limites mixtes (Figure V-6): deux faces à concentrations imposées et les quatre restantes avec des flux imposés, ont été choisies pour réaliser les calculs.

- Conditions de Dirichlet homogène (concentration imposée) sur les faces correspondant à  $x=0$  et  $x=L$ ,  $L$  étant la longueur caractéristique des microstructures qui sont des cubes.
- Conditions de Neumann homogène (flux normal sortant nul) sur les faces correspondant à  $y=0$ ,  $y=L$ ,  $z=0$  et  $z=L$ ,  $L$  étant la longueur caractéristique des microstructures qui sont des cubes.

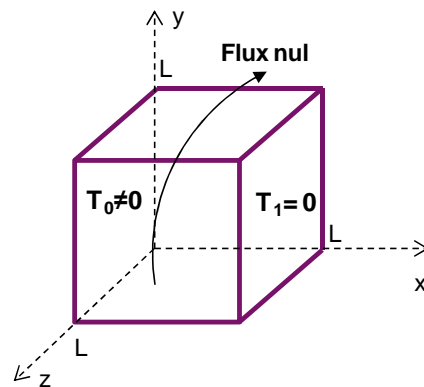


Figure V-6 Représentation schématique des conditions aux limites appliquées aux calculs stationnaires du coefficient de diffusion

L'isotropie du VER est vérifiée en permutant les faces où sont appliquées les conditions aux limites sur la microstructure.

### 1.3.5.3. Paramètres physique du problème

Dans le cadre de cette étude, la chaîne de calcul doit être in fine appliqué à un VER représentant des mortiers CEM I de rapport  $e/c$  égale à 0,4 et de différentes teneur en sable. Le mortier est supposé tri-phasique (Matrice, ITZ, granulat). A l'entrée du logiciel CAST3M, des coefficients de diffusion ont été attribués à ces différentes phases. A la

matrice cimentaire, est attribué le coefficient de diffusion obtenu par diffusion HTO de la pâte pure ( $D_{e, \text{matrice}} = 2,56 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) à  $c/c = 0,4$ , à la couche d'ITZ un coefficient de diffusion variable ( $D_{e, \text{ITZ}} = r \times D_{e, \text{matrice}}$ ), aux granulats un coefficient de diffusion presque nul ( $D_{e, \text{granulats}} = 1 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Etant donné l'aspect non diffusif des granulats, on a pensé à détruire leur groupe de maille dans CAST3M et le remplacer leur effet par une condition aux limites d'un flux nul sur la peau intérieure de la coque (Figure V-7). Ceci permet d'une part d'éviter une éventuelle diffusion à travers les granulats en régime stationnaire et d'autre part, de gagner en nombres de mailles, et par conséquent, en temps de calcul surtout en forte teneur en granulats.

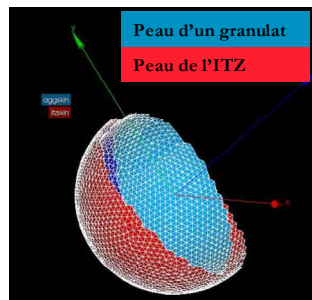


Figure V-7 A la suppression du groupe maillage des granulats, un flux nul est imposé sur la peau intérieure des inclusions granulaires

Une comparaison entre les valeurs de coefficients de diffusion obtenus sans et avec le groupe maillage des granulats montre que les valeurs sont similaires. L'attribution d'une valeur de  $D_{e, \text{granulats}}$  faible ( $= 1 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ou la suppression du groupe de maillage granulats donne les même valeurs de  $D_{e, \text{eq}}$  (Figure V-8). Mais la suppression du groupe permet de gagner énormément sur les temps de calculs.

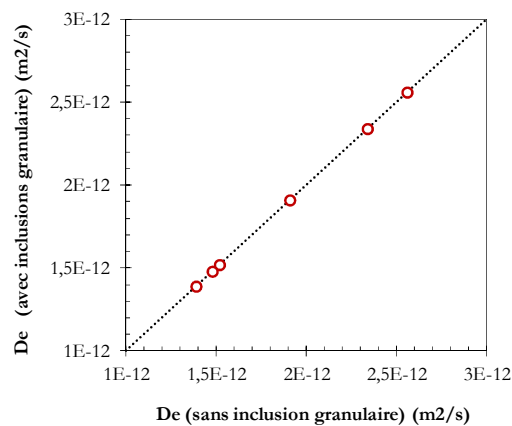


Figure V-8 Comparaison entre les valeurs de coefficients de diffusion obtenus en conservant ou non le groupe maillage des inclusions granulaires

Pour la suite et pour toutes les géométries générées, le groupe maillage des granulats est détruit sous CAST3M avant de poursuivre le calcul de la diffusivité équivalente du VER.



### 1.3.6. Récapitulatif

Le schéma de la Figure V-9 présente un récapitulatif des étapes menées pour calculer la diffusivité équivalente d'un VER selon une direction donnée d'une microstructure tri-phasique et 3D d'un mortier.

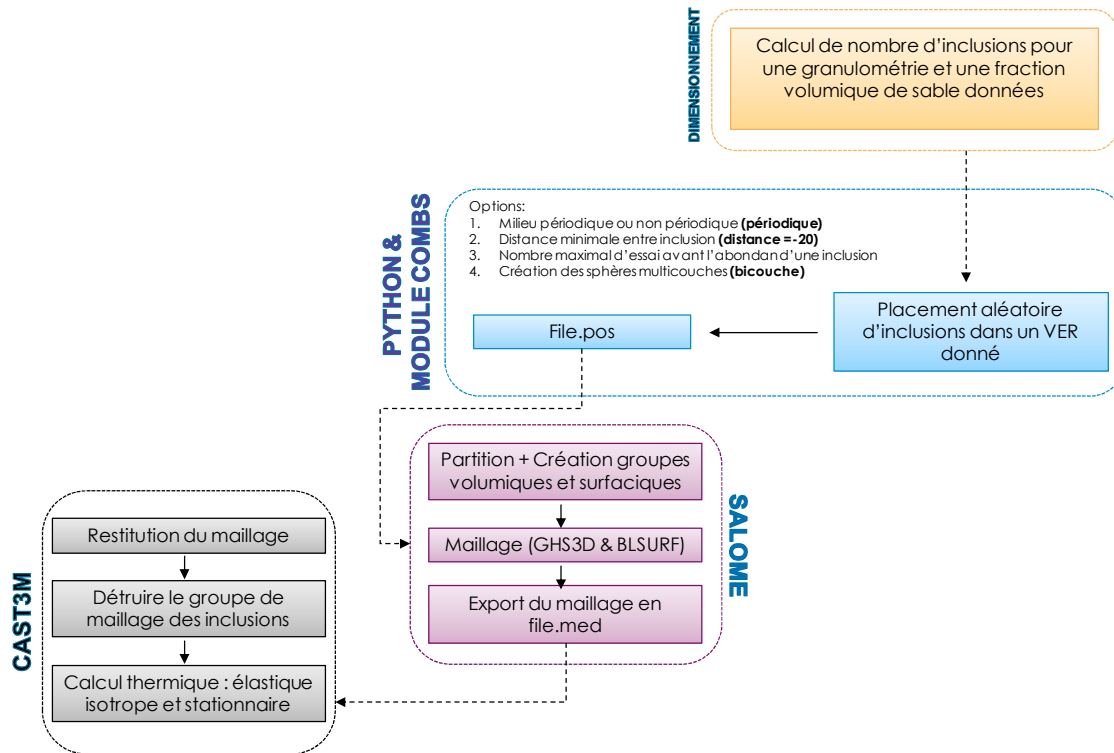


Figure V-9 Etapes de calcul de la diffusivité équivalente d'une microstructure tri-phasique et 3D d'un mortier

## 2- APPLICATION AU CAS DES MORTIERS

### 2.1.1. Données relatives aux microstructures 3D générées

Le Tableau V-2 présente les données relatives aux géométries créées dans le cadre de cette étude. Les teneurs en sable approchent les teneurs en sable utilisées dans les essais de diffusion HTO, et les tailles des grains sont déterminées à partir de la granulométrie du sable normalisé (0,08 / 2 mm) selon la méthode présentée au § V-1.3.2. L'outil COMBS est limité et ne permet pas d'obtenir, avec la granulométrie du sable utilisée, des modèles avec des taux de remplissage plus important que 77,8% (volumes des inclusions granulaires avec le volume d'ITZs). Mais le taux d'inclusion atteint (57,26 %) reste assez proche du 60% en sable utilisée pour fabriquer le mortier.

Tableau V-2 Données relatives aux géométries des mortiers construites ainsi que le nombre de mailles générées.

<b>Modèle sphère bicouche</b>				
Volume de VER ( $\mu\text{m}^3$ )	1500×1500×1500			
Epaisseur de l'ITZ ( $\mu\text{m}$ )	20			
Taux d'occupation des granulats	9,98%	29,94%	49,35%	57,26%
Taux d'occupation des ITZs	3,67%	11%	18,12%	20,56%
Taux de remplissage total du cube	13,65%	40,94%	67,47%	77,82%
Nombres de tétraèdres	470849	1522413	1937466	1988992
Temps CPU (Cast3m)	48 s	2 min 8 s	12 min 36 s	15 min
Diamètre d'inclusion ( $\mu\text{m}$ ) :	Nombre d'inclusions			
120	45	135	225	255
330	4	12	19	25
750	1	3	5	6
Sommes des inclusions	50	150	249	286

## 2.1.2. Représentativité et isotropie du VER

### *2.1.2.1. Représentativité du VER*

La notion de la diffusivité équivalente est liée à la définition d'un *Volume élémentaire Représentatif* (VER). Il s'agit d'un échantillon type du matériau, dont on suppose qu'il renferme toutes les structures, toutes les informations nécessaires pour prédire correctement le comportement macroscopique du matériau. A l'échelle macroscopique, un volume quelconque du matériau pourra donc être remplacé par un assemblage de ses VER sans affecter les résultats des simulations.

La diffusivité équivalente  $D_{eq}$  doit être cohérente avec la définition du VER du milieu et avec le comportement attendu à l'échelle supérieure. On considère généralement dans la littérature que le mortier se comporte comme un matériau homogène isotrope (Bourdette et al., 1995). Les valeurs de  $D_{eq}$  calculés à partir du VER doivent donc l'être.

Le choix des dimensions du VER ( $1500 \times 1500 \times 1500$ ) a été effectuée suite à la comparaison des diffusivités équivalentes sur des VER de dimensions différentes allant de ( $1000 \times 1000 \times 1000$ ) jusqu'à ( $3000 \times 3000 \times 3000$ ).

Le Tableau V-3 présente certaines données relatives aux VER générés et les valeurs des diffusivités équivalentes obtenues. Les géométries possèdent toutes la même teneur en granulats (environ 30%) et la même teneur en ITZ (environ 11%).

Tableau V-3 Comparaison des calculs issus des VER de dimensions différentes à même taux de granulats

Dimension du VER	Nombre d'inclusions en diamètre :			Taux d'occupation des granulats	Taux d'occupation des ITZs	Nombre de mailles (tétraèdres)	$D_{eq}$ (m <sup>2</sup> /s)
	120 $\mu$ m	330 $\mu$ m	750 $\mu$ m				
<b>1000×1000×1000</b>	40	2	1	29,5%	10,2%	327343	1,90E-12
<b>1500×1500×1500</b>	135	12	3	29,9%	11%	1522413	1,91E-12
<b>2000×2000×2000</b>	320	28	7	29,5%	10,9%	2558620	1,91E-12
<b>3000×3000×3000</b>	1077	100	23	29,4%	10,9%	7803560	1,95E-12

A des dimensions du VER inférieures à 1000, le calcul des nombres d'inclusion montre qu'il devient difficile de respecter la granulométrie du sable (Sable normalisé). A des dimensions supérieures à 3000, le maillage devient difficile à générer et le temps de calcul est trop important. Pour les calculs réalisés (Tableau V-3), la comparaison montre que les valeurs de la diffusivité équivalentes sont assez proches pour les dimensions testées.

Le choix s'est porté sur une côte de VER égale à 1500 pour la simulation de la diffusion à différentes teneurs en sable. La représentativité de ce VER est validée par la comparaison avec les calculs issus des VER de tailles supérieures (Tableau V-3). Ce choix répond aussi à un compromis de nombre d'inclusions, de nombre de mailles générées et du temps de calculs.

#### 2.1.2.2. Vérification de l'isotropie de VER

On note  $\Gamma_{x=0}$  et  $\Gamma_{x=L}$  les faces du VER pour lesquelles on a  $\{x = 0\}$  et  $\{x = L\}$  respectivement. On définit de même les faces  $\Gamma_{y=0}$ ,  $\Gamma_{y=L}$ ,  $\Gamma_{z=0}$  et  $\Gamma_{z=L}$ .

Donc, afin de valider l'isotropie du VER choisi (1500<sup>3</sup>), la condition de Dirichlet a été appliquée sur les trois directions x, y et z, la condition de Neumann est appliquée sur les quatre autres faces restantes. Après selon chaque direction, la condition de Dirichlet est appliquée dans les deux sens (sur  $\Gamma_{x,y,z=0}$  et  $\Gamma_{x,y,z=L}$ ). Les propriétés physiques d'entrée considérées pour ces calculs sont :

$$D_{e, \text{matrice}} = D_{e, \text{pâte}} = 2,56 \text{E-}12 \text{ m}^2/\text{s},$$

$$D_{e, \text{ITZ}} = 2,34 \times D_{e, \text{matrice}}, \text{ ce choix sera détaillé dans le paragraphe suivant } \S 1.5.$$



Le tableau V-4 permet la comparaison entre les valeurs de diffusivité équivalente obtenues dans les trois directions (x, y et z) et dans les deux sens de chaque direction.

Tableau V-4 Diffusivités équivalentes calculées selon les trois directions des trois axes de l'espace.

$D_{eq}$ (m <sup>2</sup> /s)								
Teneur en sable	9,98%		29,94%		49,35%		57,26%	
Dans la direction x	$\Gamma_{x=0}$	$\Gamma_{x=L}$	$\Gamma_{x=0}$	$\Gamma_{x=L}$	$\Gamma_{x=0}$	$\Gamma_{x=L}$	$\Gamma_{x=0}$	$\Gamma_{x=L}$
	2,34E-12	2,34E-12	1,91E-12	1,91E-12	1,52E-12	1,52E-12	1,39E-12	1,39E-12
Dans la direction y	$\Gamma_{y=0}$	$\Gamma_{y=L}$	$\Gamma_{y=0}$	$\Gamma_{y=L}$	$\Gamma_{y=0}$	$\Gamma_{y=L}$	$\Gamma_{y=0}$	$\Gamma_{y=L}$
	2,33E-12	2,33E-12	1,88E-12	1,88E-12	1,52E-12	1,52E-12	1,39E-12	1,39E-12
Dans la direction z	$\Gamma_{z=0}$	$\Gamma_{z=L}$	$\Gamma_{z=0}$	$\Gamma_{z=L}$	$\Gamma_{z=0}$	$\Gamma_{z=L}$	$\Gamma_{z=0}$	$\Gamma_{z=L}$
	2,34E-12	2,34E-12	1,93E-12	1,93E-12	1,49E-12	1,49E-12	1,35E-12	1,35E-12

Selon les directions x, y et z, l'écart entre les diffusivités équivalentes est assez faible (moins de 3%). De plus, les diffusivités étant identiques selon chaque direction (dans les deux sens x et -x), l'échantillon considéré ici est donc un volume élémentaire représentatif (§ V-2.1.2.1) et isotrope du mortier.

### 2.1.3. Vérification de la fraction volumique d'ITZs par la méthode analytique et numérique

Dans la construction des géométries 3D, la principale intention a été de reproduire la composition des mortiers réels fabriqués pour les essais de diffusion en termes de teneur en sable et de teneur en ITZ.

Les lois analytiques utilisées (Lu et Torquato, 1992) pour le calcul des fractions volumiques (§ II-1.1.2.2) tiennent compte du chevauchement des ITZs de même le modèle numérique 3D.

La comparaison entre les valeurs obtenues par les deux méthodes : analytique et numérique montrent que les résultats sont assez similaires à faible taux d'inclusions granulaires ; la différence croît à forte teneur en grains de sable (50% et 60%) (Figure V-10). Cette différence est liée aux limites de l'outil COMBS, qui pour un VER donné, n'arrive pas à placer toutes les inclusions demandées en particulier les plus grandes (gourmandes en espace volumique). Ainsi, pour atteindre des teneurs importantes en granulats, il faudra compenser le volume des sphères de grand diamètre dans des familles à petit diamètre. Ceci engendre bien sûr une augmentation de la fraction volumique d'ITZ qui est contrôlée essentiellement par les fines.

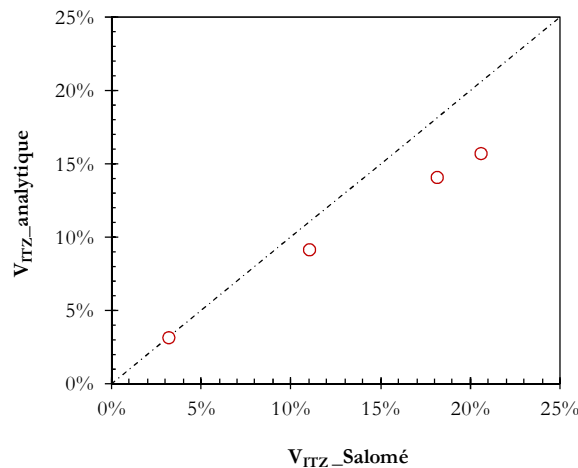


Figure V-10 Comparaison entre les teneurs d'ITZ calculées par les lois statistiques de (Lu et Torquato, 1992) et celle déterminées géométriquement par Salomé

Cependant, la différence n'est pas importante et les valeurs de  $V_{ITZ}$  demeurent tout à fait acceptables et permettent, comme on le verra plus tard, de répondre à l'objectif de cette partie de l'étude.

### **3- QUEL ROLE POUR L'ITZ DANS LE MECANISME DE DIFFUSION**

#### **3.1. Détermination du rapport $D_{e,ITZ} / D_{e,matrice}$**

Le coefficient de diffusion de l'ITZ ne peut pas être mesuré directement. Dans les travaux de modélisation multi-échelle des mortiers et des bétons, le rapport  $r$  ( $r = \frac{D_{e,ITZ}}{D_{e,matrice}}$ ) du

coefficient de diffusion de l'ITZ et celui du bulk a été déterminé par ajustement des modèles analytiques ou numériques avec des résultats expérimentaux de diffusion. Le Tableau V-2 récapitule les valeurs obtenues de ce rapport dans la littérature. Dans tous les modèles présentés dans le tableau,  $D_{e,matrice}$  est pris égal au coefficient de diffusion de la pâte pure au même rapport  $e/c$ .

Tableau V-5 Les valeurs de la littérature du rapport du coefficient de diffusion de l'ITZ et celui de la matrice

Référence	$r = \frac{D_{e,ITZ}}{D_{e,matrice}}$	Observations
(Bourdette et al., 1995)	$6 \leq r \leq 12$	La porosité de l'ITZ est 1,5 fois la porosité capillaire
(Shane et al., 2000)	$r \approx 7$ pour un degré d'hydratation entre 0,5 et 0,8	r dépend du degré d'hydratation pour une teneur en sable donnée
(Yang & Su, 2002)	$r = 2,83$ pour une épaisseur d'ITZ égale à $20 \mu\text{m}$ $r = 1,76$ pour une épaisseur d'ITZ égale à $40 \mu\text{m}$ $r = 1,55$ pour une épaisseur d'ITZ égale à $50 \mu\text{m}$	—
(Caré & Hervé, 2004)	$13 \leq r \leq 19$	r dépend de la granulométrie du sable considéré
(Oh & Jang, 2004)	$4 \leq r \leq 8$	—
(Zheng et al., 2009)	$3,5 \leq r \leq 4$ pour une épaisseur d'ITZ égale à $20 \mu\text{m}$	r dépend de la teneur en granulat
(Aballe, 2011)	$r = 3$ pour une épaisseur d'ITZ égale à $30 \mu\text{m}$	—

On peut ainsi remarquer que les valeurs proposés dans la littérature ne sont pas précises et sont assez dispersées. Ceci revient principalement à la difficulté de déterminer cette grandeur, à la différence entre les modèles proposés et aux différents résultats expérimentaux sur lesquels ces modèles ont été ajustés.

Dans le cas de cette étude, on a essayé de faire varier le rapport r pour observer l'effet du contraste Matrice / ITZ sur le comportement diffusif global du matériau, mais également pour déterminer le rapport r qui permet de restituer les résultats expérimentaux de diffusion par la modélisation numérique.

La Figure V-11 illustre les coefficients de diffusion effectifs obtenus pour différentes valeurs du rapport r pour une épaisseur d'ITZ de  $20 \mu\text{m}$ .

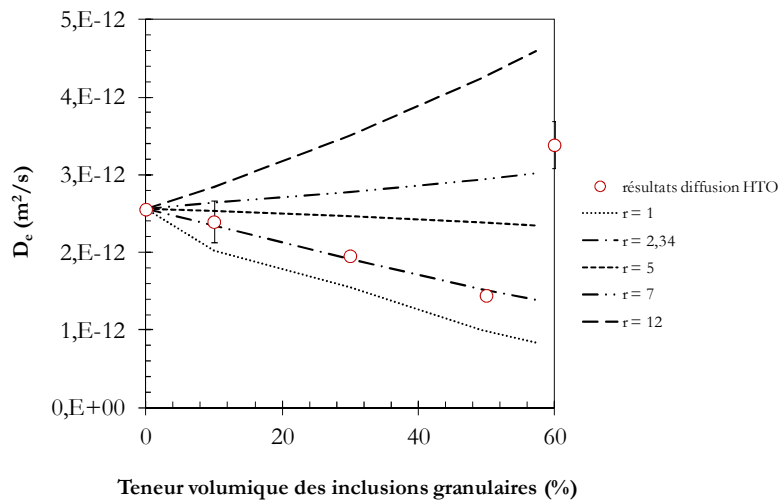


Figure V-11 Evolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la teneur en sable

On peut remarquer que pour des coefficients de diffusion d'ITZ 5 à 12 fois plus importants que le coefficient de diffusion de la matrice cimentaire, la courbe de diffusion tend à s'inverser et ne respecte absolument pas la loi de dilution parfaite, qui est normalement bien vérifiée pour les mortiers à moins de 55% de sable. Cette tendance illogique d'augmentation de la diffusivité avec la quantité de sable, exclut donc la possibilité que le rapport  $r$  soit  $> 5$ . Elle montre également que le coefficient de diffusion de la couche d'ITZ peut être décisif sur le comportement global du mortier et qu'il peut inverser carrément la tendance attendue. Pourtant, dans la littérature (Bourdette et al., 1995), on parle d'un coefficient de diffusion d'ITZ se situant entre 6 à 12 fois le coefficient de diffusion de la matrice, chose qui n'est pas vérifiée dans le cas de nos mortiers.

Le rapport  $r = 2,34$  permet de fournir des résultats proches des résultats de diffusion expérimentaux pour des teneurs en sable  $\leq 50\%$ . Cette valeur est assez proche de celle obtenue par Yang & Su (2002) (Tableau V-2).

Dans la Figure V-11, les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion HTO ont été aussi comparées avec les résultats obtenus sur une microstructure bi-phasique (granulat + matrice) obtenue avec un rapport  $r = 1$  (l'ITZ est assimilé à la matrice cimentaire). Cette simulation reproduit la dilution de la pâte par des granulats non diffusifs. L'écart obtenu entre les deux courbes  $r = 1$  et  $r = 2,34$  (Figure V-11) amène à conclure que la présence d'ITZ participe à l'augmentation des coefficients de diffusion mais ceci reste faible étant donnée la valeur du rapport d'ajustement ( $r = 2,34$ ) qui est elle-même faible.

Par ailleurs, jusqu'à une teneur en sable avoisinant les 60%, les valeurs de coefficient de diffusion obtenus par le modèle numérique 3D tendent à diminuer avec l'ajout du sable. La diffusivité importante obtenue à 60% par les expériences de diffusion HTO ne peut être restitué par la modélisation 3D.

Il se peut que le rapport  $r$  soit différent dans le cas de 60% de celui obtenu pour des teneurs en sable  $\leq 50\%$  ( $r = 2,34$ ). On peut par exemple se baser sur le profil de porosité obtenu par analyse d'image du mortier S2\_60% (§ III-3.3) qui montre que le rapport entre

la porosité à l'interface et celle de la matrice cimentaire ( $= 5$ ) est supérieur au rapport obtenu dans le cas de S2\_50% ( $= 3$ ). La valeur de  $r$  doit être proche de 7 pour restituer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à 60% de sable. Mais, il ne faut pas oublier que  $D_{e, \text{matrice}} = D_{e, \text{pâte}(e/c=0,4)} = 2,56^E-12 \text{ m}^2/\text{s}$ . Par conséquent, si on suppose que l'ITZ est dû à un excès d'eau au voisinage des granulats alors la valeur de  $D_{e, \text{matrice}}$  devrait diminuer avec la teneur en sable. Dans ce cas le rapport  $r$  devrait être supérieur à 7 pour restituer la valeur expérimentale de diffusion à 60% de sable. En même temps, il semble d'après les images MEB, que l'eau n'est pas répartie de manière homogène dans l'espace de ce matériau (présence des taches poreuses). Ceci montre qu'il est peu probable que la forte diffusivité observé à 60% soit due uniquement ou majoritairement à la percolation d'ITZ.

### 3.2. Détermination de la fraction connectée d'ITZs

Concernant la percolation d'ITZ, des calculs ont été réalisés afin de déterminer la fraction connectée d'ITZs dans chaque géométrie créée par rapport à la fraction totale d'ITZ dans le VER. Dans la pratique, il s'agit d'attribuer à la matrice et aux granulats des coefficients de diffusion presque nuls de  $1^E-22 \text{ m}^2/\text{s}$ , et d'accorder à l'ITZ une valeur de  $D_{e, \text{ITZ}} = 6^E-12 \text{ m}^2/\text{s} = 2,34 \times D_{e, \text{matrice}}$ .

La Figure V-12 présente les valeurs de la fraction connectée en fonction de la fraction volumique totale d'ITZ dans le matériau.

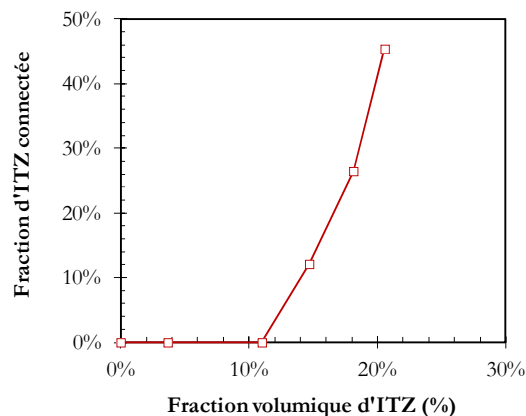


Figure V-12 Fraction connectée d'ITZ déterminée numériquement en fonction de la fraction volumique totale d'ITZs

Ces résultats montrent que le seuil de percolation d'ITZ se situe entre 10% et 15% de fraction volumique d'ITZ. Par comparaison avec les résultats de la littérature sur la percolation des phases diffusives (porosité capillaire, C-S-H et CH) comme ceux de (Garboczi & Bentz, 2001 ; Béjaoui & Bary, 2007 ; Dridi, 2013), les résultats obtenus sont assez proches. En effet, les auteurs ont montré que le seuil de percolation d'une phase diffusives se situe entre 15% et 20% de fraction volumique de la phase. Dans le modèle proposé par (Dridi, 2013), la percolation complète (fraction connectée = 100%) est supposée atteinte à partir d'un seuil de 15%.

Dans le cas de cette étude, à 20% de fraction totale d'ITZ seulement 50% de la phase est connectée. Ceci montre que la percolation d'ITZ ne contrôle pas à ce niveau la diffusion au sein des mortiers, elle y participe mais de manière minoritaire.

Les limites de l'outil COMBS ne permettent pas malheureusement de déterminer le seuil de percolation complète (100 % des ITZ connectée) puisque on ne peut pas dépasser 57,26% pour la granulométrie du sable utilisé.

### 3.3. Etude d'impact de la granulométrie sur les coefficients de diffusion effectifs

L'étude de l'impact de la granulométrie sur les propriétés de diffusion revient à l'étude de l'effet de la teneur en ITZ et leur taux de percolation sur ces propriétés. D'autres effets des granulats comme la dilution et la tortuosité sont invariables dans le cas de ces calculs. En effet, l'étude est réalisée d'une part à  $V_{agg}$  constant, et d'autres part sous un régime stationnaire ce qui rend les paramètres de dilution et de tortuosité invariables pour un calcul donné. La tortuosité est un paramètre qui agit principalement sur le parcours moyen de la diffusion et par conséquent sur sa durée.

Par ailleurs, les essais de diffusion HTO ont montré que le coefficient de diffusion augmente avec la teneur en fines pour  $V_{agg}$  constant (§ III-2.4). Il s'agit dans ce paragraphe de vérifier par la méthode numérique 3D, l'effet de granulométrie sur les propriétés de diffusion. Pour cela, des géométries 3D ont été générées (Bajja, 2013) pour simuler les mortiers à différentes teneurs en sable fin SF, et ce selon le même protocole précédent (§ V-1).

Les rayons utilisés dans le cas du sable fin sont logiquement plus petit que ceux obtenus pour le sable normalisé. Ils varient entre 204  $\mu\text{m}$  pour le rayon le plus grand, et 71  $\mu\text{m}$  pour le plus fin (204  $\mu\text{m}$ ; 14  $\mu\text{m}$ ; 112  $\mu\text{m}$ ; 90  $\mu\text{m}$ ; 71  $\mu\text{m}$ ). Là aussi, les outils de calculs restent limités et ne permettent pas d'obtenir des modèles géométriques avec des taux de remplissage supérieurs à 71%.

Tableau V-6 Données relatives aux géométries des mortiers construites à base du modèle du sable fin.

<b>Modèle sphère bicouche</b>					
Volume de VER ( $\mu\text{m}^3$ )	1500×1500×1500				
Epaisseur de l'ITZ ( $\mu\text{m}$ )	20				
Taux d'occupation des granulats	9,95%	19,4%	24,12%	29,92%	45,5%
Taux d'occupation des ITZs	6,93%	13,44%	16,76%	20,66%	25,5%

La comparaison entre les fractions volumiques d'ITZ entre un modèle à sable normalisé (Tableau V-2) et un modèle à sable fin (Tableau V-5) montre que la teneur en ITZ augmente avec la teneur en fines. Etant donné le concept adopté de l'ITZ, il semble tout à fait prévu qu'à une fraction constante de sable, la teneur en ITZ augmente avec le nombre de grains.

Les coefficients de diffusion des modèles 3D à sable fin ont été déterminés et comparés avec ceux des modèles 3D à sable normalisé calculés auparavant (Figure V-13).

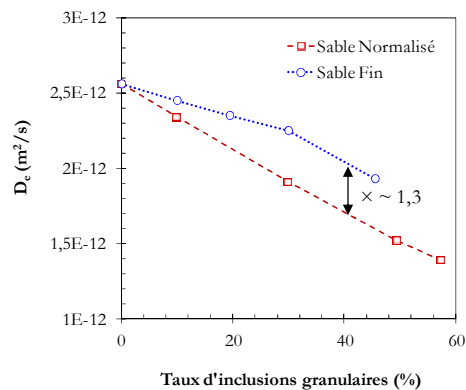


Figure V-13 Comparaison entre les valeurs de coefficients de diffusion des modèles 3D à sable fin et à sable normalisé

La comparaison montre qu'à une teneur donnée en sable, le coefficient de diffusion est plus important quand la granulométrie est fine. Le coefficient de diffusion augmente alors avec la teneur en ITZ même à faible fraction de sable. L'aspect plus diffusif de l'ITZ et sa quantité contribue à augmenter la diffusivité globale du matériau.

Ce résultat est confirmé aussi par les calculs des taux d'interconnexion d'ITZ. En effet, les zones d'interface dans les mortiers à sable fin commencent à percoler à partir d'une teneur en sable d'environ 10% contre une teneur en sable de 30% pour les mortiers à sable normalisé (Figure V-14).

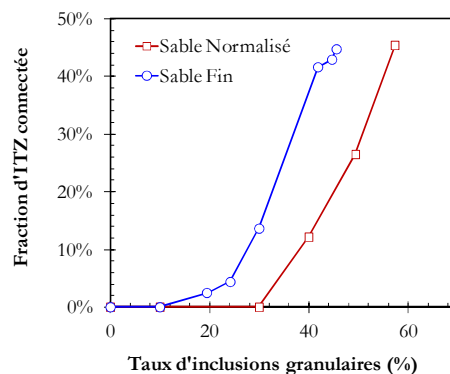


Figure V-14 Mise en évidence de l'effet de la granulométrie sur les propriétés de diffusion et la fraction d'ITZ connectée

Pour savoir si l'écart de diffusivité entre les modèles de SF et SN est dû à la percolation des ITZs, des calculs ont été réalisés en supposant que seul les ITZs diffusent dans le volume du VER. Il s'agit donc d'attribuer un coefficient de diffusion presque nul à la matrice ( $= 1^E-22 \text{ m}^2/\text{s}$ ) et un coefficient de diffusion égale à  $2,34 \times D_{e, \text{matrice}}$  (§ V-3.1). Les écarts obtenus avec ces calculs (Figure V-15) ont été combinés avec ceux observés entre les coefficients de diffusion globaux (Figure V-14).

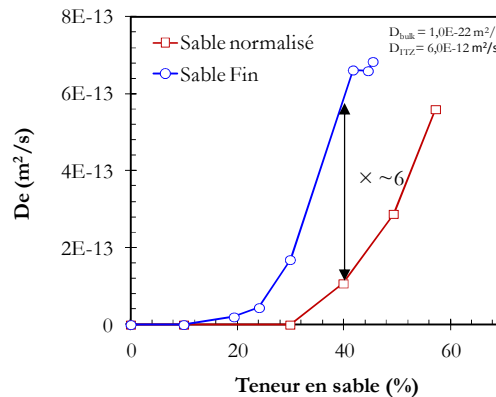


Figure V-15 Valeurs des coefficients de diffusion du VER quand seulement les ITZs qui diffusent

Pour le mortier à 40% de teneur en sable par exemple, le coefficient de diffusion est environ 6 fois plus important avec le sable fin (Figure V-15) tandis que le coefficient de diffusion global est seulement 30% plus important quand le mortier est formulé avec du sable fin (Figure V-13). Il semble que les écarts entre les valeurs des coefficients de diffusion globaux sont atténués par la diffusivité de la matrice.

Tous les éléments précités se réunissent pour confirmer que l'effet de la présence d'ITZ est effectivement plus important pour les mortiers formulés avec du sable fin. La teneur en ITZ et leur taux de percolation contribuent à augmenter le pouvoir diffusif des matériaux. Ce résultat confirme donc ceux de la diffusion HTO en particulier la comparaison des résultats de S3\_SN et S3\_SG. Le mortier S3\_SF est exclu de l'interprétation vu les hétérogénéités qu'il contient. Une conclusion similaire sur l'effet de la granulométrie sur la diffusivité se trouve aussi dans les travaux de (Caré, 2003).

### 3.4. Etude d'impact de l'épaisseur d'ITZ

La comparaison entre les valeurs numériques 3D et expérimentaux des coefficients de diffusion effectifs a montré que jusqu'à environ 60% d'inclusion granulaires, les valeurs de coefficient de diffusion obtenus par le modèle numérique 3D tendent à diminuer avec l'ajout du sable. L'effet de percolation à 60% obtenu par les expériences de diffusion HTO n'est donc pas reproduit.

Il est à rappeler que cette comparaison a été réalisée en supposant que l'épaisseur de l'ITZ est de 20  $\mu\text{m}$ . Une épaisseur plus importante de l'ITZ peut conduire à une percolation considérable à forte teneur en sable. Pour cela l'idée a été de faire varier cette épaisseur (20



$\mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$  et  $50\ \mu\text{m}$ ) sur les mêmes géométries 3D générée avec du sable normalisé (V-1). La valeur du facteur  $r$  retenu est conservé ( $r = 2,34$ ).

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure V-16 et comparés avec les résultats expérimentaux de diffusion HTO.

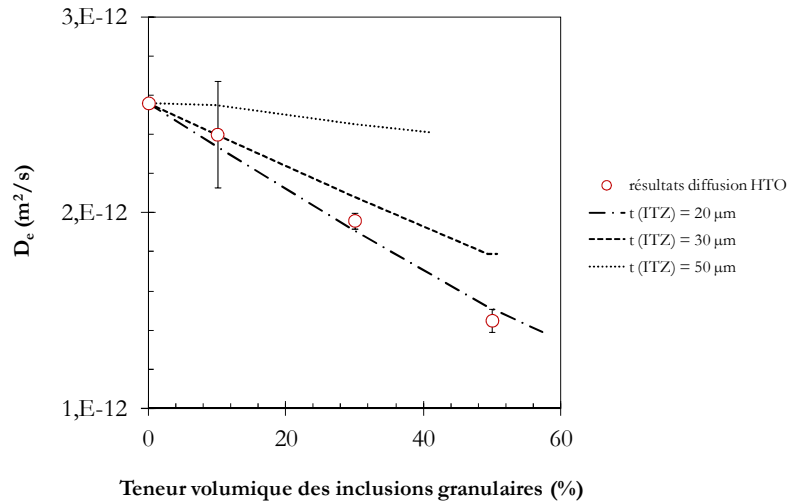


Figure V-16 Etude par le modèle numérique 3D de l'effet de l'épaisseur de l'ITZ sur le coefficient de diffusion effectif.  $r = 2,34$

Encore une fois, les limitations de l'outil COMBS en termes de remplissage volumique du VER n'a permis dans le cas de  $t_{ITZ} = 30\ \mu\text{m}$  et  $t_{ITZ} = 50\ \mu\text{m}$  d'atteindre qu'une valeur d'inclusion granulaires de 51% et 41% respectivement.

On peut remarquer que pour un même rapport  $D_{e, ITZ}/D_{e, matrice}$ , les diffusivités équivalentes augmentent avec l'épaisseur de l'ITZ même à faible teneur en inclusions granulaires ( $\sim 10\%$ ).

Les coefficients de diffusion diminuent clairement avec la teneur en inclusions sauf pour  $t_{ITZ} = 50\ \mu\text{m}$  où les valeurs obtenues diminuent faiblement et demeurent assez proches de la valeur du coefficient de diffusion de la pâte ( $2,56 \times 10^{-12}\ \text{m}^2/\text{s}$ ). On peut s'attendre à ce que l'effet de dilution, obtenu par diffusion HTO jusqu'à environ 55%, ne soit pas respecté au-delà d'une épaisseur d'ITZ égale à  $50\ \mu\text{m}$  avec un facteur  $r = 2,34$ .

Aucune augmentation brutale du coefficient de diffusion, synonyme d'une forte percolation, n'a été obtenue dans les trois cas testés. On peut penser que cela peut se produire au-delà des teneurs en inclusions maximales atteinte (57%, 51% et 41% pour  $20\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$  et  $50\ \mu\text{m}$  d'épaisseur d'ITZ respectivement). Mais avec l'augmentation de l'épaisseur de l'ITZ, la teneur en sable seuil devra logiquement diminuer. Si on suppose qu'elle est entre 50% et 60% de teneur en sable en concordance avec les résultats expérimentaux, et que l'épaisseur d'ITZ est de  $20\ \mu\text{m}$  dans ce cas, elle devra être inférieure à 50% pour des épaisseurs supérieures à  $20\ \mu\text{m}$ .

D'autres études ont obtenu des résultats similaires. Considérons par exemple celles de (Zheng et al., 2009) ; à partir d'un modèle numérique tri-phasique, il montre que

L'augmentation de l'épaisseur d'ITZ augmente légèrement la diffusivité du béton sans pour autant produire un phénomène important de percolation à forte teneur en sable (Figure V-17A).

Le modèle analytique proposé par Dridi (2013) montre que le coefficient de diffusion effectif du HTO diminue aussi avec la teneur en granulats pour différentes épaisseur d'ITZ jusqu'à 50  $\mu\text{m}$  pour un rapport  $e/c$  égale à 0,4 (Figure V-17A).

Il est à noter que pour les deux modèles (Zheng et al., 2009) et (Dridi, 2013), la couche d'ITZ est subdivisé en N couches où la diffusivité diminue graduellement depuis la surface du granulat jusqu'à atteindre celle du cœur de la matrice cimentaire.

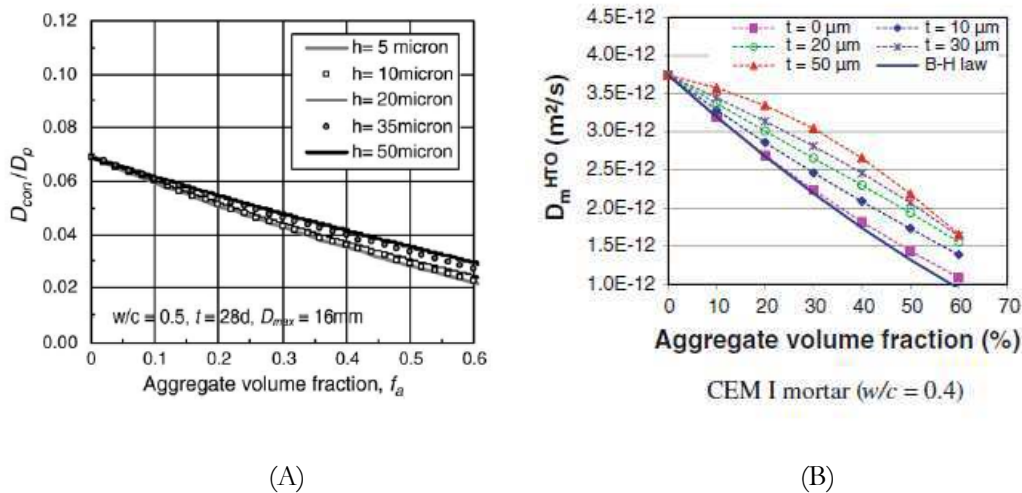


Figure V-17 Effet de l'épaisseur d'ITZ sur les valeurs de coefficients de diffusion  
 (A) Calcul numérique de la diffusion chlorures de béton (Zheng et al., 2009)  
 (B) Calcul analytique de la diffusivité HTO des mortiers CEM I (Dridi, 2013)

Bien que la subdivision de l'ITZ en plusieurs couches plus fines et de coefficients de diffusion décroissant en fonction de l'éloignement de la surface des granulats soit plus proche de la réalité (§ III-3), sa réalisation sur notre modèle numérique s'avère assez difficile. L'interconnexion géométrique des couches d'ITZs créent, dans ce cas, des difficultés à mailler les géométries en plus du chevauchement des phases de différentes propriétés physiques.

## **4- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS PREDICTIFS DU MODELE ANALYTIQUE DES SPHERES MULTICOUCHES**

### **4.1. Présentation du modèle des sphères multicouches : principe**

Ce modèle, proposé par Dridi (2013), s'inspire de ceux développés par Béjaoui & Bary (2006) et par Stora (2007) pour la diffusion et par Constantinides & Ulm (2004) pour les propriétés élastiques des pâtes de ciment, basés sur une description multi-échelle de ces matériaux.

Pour le cas des pâtes pures de ciment, une description à deux échelles a été adoptée. A l'échelle des hydrates (1 à 100  $\mu\text{m}$ ), la pâte de ciment est représentée par un assemblage de sphères multicouches (Figure IV-18). Cet assemblage est constitué par un cœur de ciment anhydre entouré par une couche interne de HD C-S-H et par une couche externe formée par une matrice de LD C-S-H, des particules d'hydrates (CH, AF) et des pores capillaires (Figure IV-18A). La deuxième échelle ( $< 1 \mu\text{m}$ ) correspond à celle de l'hétérogénéité de ces couches.

D'après la composition minéralogique, dans les pâtes de ciment à faible  $e/c$  ( $< 0,3$ ), la proportion de LD C-S-H est faible et ne permet pas de les considérer comme une phase connectée dans la couche externe. Dans ce cas, ils sont considérés comme des inclusions distribuées avec les autres hydrates et les pores capillaires dans une matrice de HD C-S-H, Figure IV-16B. De manière générale, la phase percolante est placée à la couche extérieure.

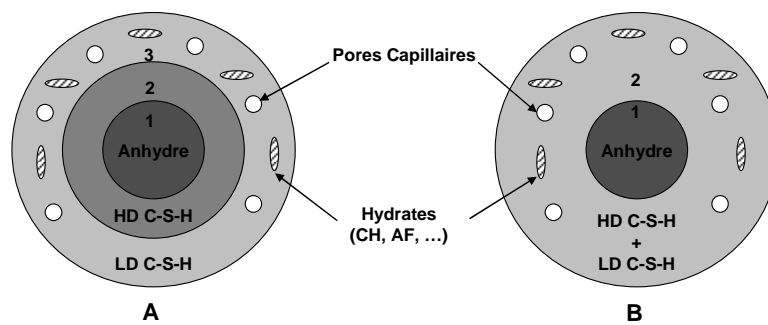


Figure V-18 Description des pâtes CEM I comme un composite des sphères multicouche: A) assemblage à 3 couches quand la phase LD percole ( $e/c$  élevé), B) assemblage bicouche quand la phase LD ne percole pas (faible  $e/c$ ) (Dridi, 2013)

Le modèle est applicable aussi au cas des mortiers et des bétons (Dridi, 2013). A cette échelle, la microstructure est assimilée à un composite à trois couches sphériques (Figure V-19).

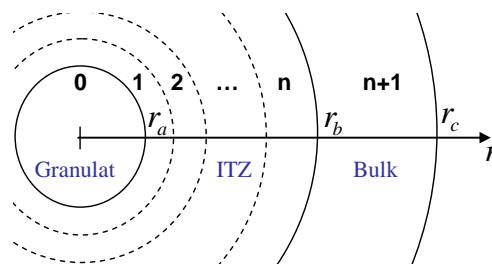


Figure V-19 Représentation de la microstructure d'un béton comme un assemblage à 3 phases (Dridi, 2013)

Dans cette approche, le cœur sphérique représente le granulat de rayon  $r_a$  entouré par une première couche d'ITZ d'épaisseur ( $t= r_b-r_a$ ) et par une deuxième couche de pâte saine d'épaisseur  $r_c- r_b$ . La couche d'ITZ est par ailleurs subdivisée en  $n$  sous-couches d'épaisseur fixe, où chaque sous-couche est supposée homogène et isotrope en distribution

minéralogique et en diffusivité. Le modèle suppose que l'épaisseur d'ITZ est constante et ne dépend pas de la taille des granulats ni de la teneur totale en granulat.

Les valeurs de  $r_a$ ,  $r_b$  et  $r_c$  sont estimées à partir des fractions volumiques des granulats, de l'ITZ et du bulk. La teneur en granulat étant une donnée, les fractions volumique d'ITZ et du bulk sont calculés par les formules analytiques développées par Lu et Torquato (1992) et dont la méthode est présentée au chapitre II (§ II-1.1.2.2).

Les étapes de calcul consistent par la suite à déterminer la distribution des phases dans le bulk et dans l'ITZ : porosité capillaires, anhydres et hydrates (HD C-S-H et LD C-S-H) et leurs diffusivités intrinsèques. Enfin, la diffusivité équivalente est calculé par homogénéisation de l'assemblage multicouche. L'homogénéisation est basée sur le modèle multicouche (n+1 phase model) (Caré et Hervé, 2004) basé lui-même sur le schéma auto-cohérent généralisé (GSC).

En général, le modèle se base sur des concepts récents et constitue une représentation assez complète de la microstructure de la pâte de ciment. Il prend en compte les deux types de C-S-H à savoir les HD C-S-H et les LD C-S-H et leur différence en termes de porosité. Contrairement au modèle 3D, l'ITZ n'est pas considérée comme une couche homogène mais plutôt divisée en n couches homogènes dont l'ensemble représente le gradient de phase jusqu'à la matrice cœur (porosité capillaire, anhydres, hydrates, ...).

Dans ce modèle, le seuil de percolation est fixé à 15 % et la percolation complète est supposée atteinte à partir de ce seuil. Cette valeur a été déterminée par une fonction de percolation basée sur la modélisation de la microstructure par le code d'hydratation CEMHYD3D (Garboczi & Bentz, 2001) et confirmée par des calculs numériques 3D (Béjaoui et al., 2006).

Pour récapituler, l'algorithme de calcul de la diffusivité équivalente peut être résumé dans les étapes suivantes (Figure V-20) :

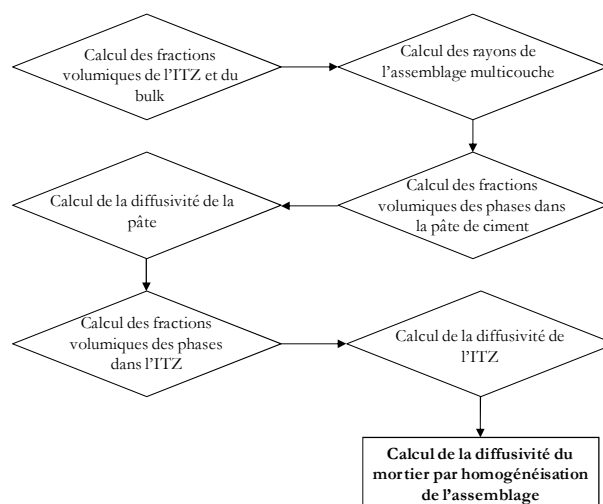


Figure V-20 Algorithme de calcul de la diffusivité des bétons et des mortiers par le modèle de sphère multi - couche

Le but de cette partie est de :

- Valider ce modèle analytique multicouche avec les résultats de diffusion HTO au sein des mortiers,
- Comparer ses résultats prédictifs avec ceux du modèle 3D, cela permettra de discuter le choix d'une couche homogène d'ITZ et d'examiner la réponse du modèle analytique en ce qui concerne la diffusivité du mortier S2\_60%.

## 4.2. Application au cas des mortiers série 2

Les paramètres d'entrée du modèle sont la distribution granulaire du sable utilisé, l'épaisseur de l'ITZ, la teneur en sable, les données minéralogiques de la pâte de ciment. Les données minéralogiques représentent les fractions volumiques des phases élémentaires qui sont la porosité capillaire, LD C-S-H, HD C-S-H, autres hydrates (AF et autres) et les anhydres à un rapport e/c donné ; et sont estimées à partir d'un modèle empirique d'hydratation : modèle de Jennings (Jennings, 2000) dans le cas de cette étude.

La distinction du solide des hydrates en deux types de C-S-H ayant des densités différentes constitue l'élément clé et la différence majeure du modèle de Jennings (2000) par rapports à d'autres modèles de la littérature (§ I-1.3.1).

Un exemple de calcul des fractions volumiques avec le modèle de Jennings (2000) est donné dans le Tableau V-6 pour des pâtes de ciment CEM I avec un e/c de 0,3 à 0,5.

Tableau V-7 Estimation des fractions volumiques (%) des phases élémentaires des pâtes de ciment CEM I par le modèle d'hydratation de Jennings.

e/c	Porosité capillaire	LD C-S-H	HD C-S-H	Hydrates (AF et autres)	Anhydres
0,3	7,08	11,95	37,39	14,68	13,74
0,35	9,70	16,77	33,90	14,69	9,36
0,4	12,72	22,6	28,32	14,49	6,36
0,5	19,21	34,84	14,60	13,96	2,99

Les diffusivités intrinsèques de la porosité capillaire, du LD et du HD C-S-H restent les seules inconnues du modèle.

La diffusivité intrinsèque dans les pores capillaires est décrite par celle du tritium dans une solution aqueuse ( $2,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$  à 25 °C (Vanysek, 2000)). Ceci est une 1<sup>ère</sup> approximation puisque cette valeur n'est valable que dans une solution infiniment diluée.

Les diffusivités intrinsèques du HTO dans le LD et HD C-S-H sont ajustées à partir d'une analyse inverse des données expérimentales de diffusion HTO. La loi de dilution est vérifiée en dessous de 50% de teneur en sable (§ IV-2 .3.1). Celle du HD C-S-H est fixée donc, à partir des données expérimentales sur des pâtes CEM I pour les faibles e/c (0,3), à

$1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Celle du LD C-S-H est fixée, à partir des données expérimentales sur des pâtes pour les  $e/c$  intermédiaires (0,35 à 0,4), à  $3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Avec ces données, le modèle permet de calculer la diffusivité effective du HTO pour les mortiers CEM I étudiés.

La Figure V-21 présente les résultats d'application du modèle sur la série 2 des mortiers ( $e/c = 0,4$  ; teneur en sable variable ; sable normalisé (0,08 / 2 mm)). Une comparaison avec les résultats du modèle numérique 3D et les résultats expérimentaux est aussi représentée.

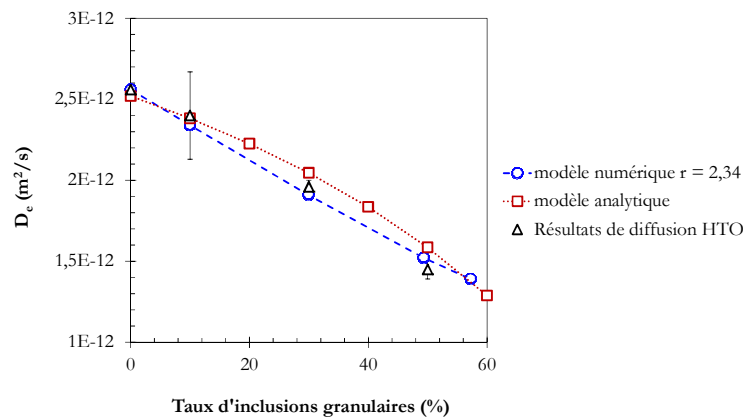


Figure V-21 Comparaison entre les valeurs de coefficients de diffusion obtenus par le modèle analytique (Dridi, 2013), le modèle numérique 3D et par essais de diffusion HTO

Comme le montre la Figure V-21, le modèle permet de restituer les données expérimentales concernant la diffusivité du tritium dans les mortiers CEM I de moins de 50% de teneur en sable avec une marge d'erreur inférieure à 10 %, sauf pour le mortier à 60% dont la diffusivité n'est pas reproduite comme cela est prévu d'après l'étude de sensibilité réalisée par (Dridi, 2013).

L'écart entre les valeurs du modèle analytique et numérique 3D ne dépasse pas les 8%. Bien que les méthodes de calcul des diffusivités équivalentes soient assez différentes, les résultats sont assez proches.

Il est à rappeler que le modèle analytique prend en compte la percolation des phases (porosité capillaire, HD et LD C-S-H, ...) dans la matrice en général et dans la couche d'ITZ en particulier et le modèle 3D simule la percolation géométrique des ITZs. Ni l'un ni l'autre n'a pu reproduire le mécanisme de percolation du mortier à 60% de sable normalisé. Ceci nous mène à conclure que la diffusivité importante observée dans le mortier S2\_60% ne peut pas être due à la percolation d'ITZs.

## **5- LIMITES DU MODELE NUMERIQUE 3D**

Malgré les résultats satisfaisants obtenus pour des teneurs  $\leq 50\%$  en inclusions granulaires, les méthodes numériques utilisées demeurent assez limitées. D'un côté, le module COMBS

ne permet pas d'avoir un taux de remplissage plus important que 77,8% pour les mortiers à sable normalisé (soit 57,26% de teneur en sable) et par conséquent ne permet pas de décrire le comportement diffusif des mortiers ayant des teneurs  $\geq 60\%$ . D'un autre côté, aucun phénomène de percolation n'a été observé jusqu'en 57,25% de teneur en sable. Il est à rappeler que le modèle 3D a été développé afin de mettre l'accent sur les éventuels effets de la percolation géométrique des ITZs. Cependant, l'aspect parfait et statique du modèle peut éloigner des faits réels susceptible de se produire. En effet, la matrice cimentaire est modélisée de façon homogène, uniforme et donc trop parfaite, ce qui n'est surtout pas le cas de quelques mortiers, en particulier le mortier à 60% de sable (S2\_60%), où ont été observées des hétérogénéités attribuées au nombre important des grains de sable au sein du matériau (§ III-3.3). Cela ne peut pas faire oublier que les résultats du modèle ont été assez satisfaisants en dessous de 50% de teneur en sable.

Beaucoup d'améliorations sont à apporter au modèle 3D pour pouvoir présenter plus fidèlement la microstructure des matériaux cimentaires en particulier les mortiers et les bétons.

On peut commencer d'abord par l'amélioration du module COMBS pour qu'il puisse atteindre des taux de remplissage plus important. Ensuite, il faudrait peut-être dépasser le modèle trop parfait utilisé pour représenter la pâte de ciment et penser par exemple à modéliser la distribution spatiale des pores dans la pâte de ciment. Une autre amélioration consiste à utiliser un modèle multicouche pour représenter l'ITZ comme cela a été réalisé dans le modèle analytique de sphères multicouches (Dridi, 2013). Des tentatives ont été réalisées. Mais les supports utilisés ne permettent pas jusqu'à présent le chevauchement des phases de différentes propriétés physiques. Des développements numériques plus avancés sont nécessaires pour surpasser cette limite.

## **6- CONCLUSION V**

La simulation 3D de la diffusion au sein des mortiers a eu pour objectif de construire un modèle simple de la microstructure pouvant prédire les propriétés de diffusion d'un mortier sur la base des propriétés des phases qu'elles constituent. En particulier, ce modèle permet de mettre en avant le concept classique de l'ITZ à savoir « une auréole homogène et d'épaisseur constante qui entoure chaque granulat quel que soit sa taille ». Dans des cas relativement extrêmes comme le cas du mortier à 60% de sable normalisé, ce modèle permet de découpler de manière assez simple l'effet des auréoles d'autres effets comme les taches poreuses observées par microscopie électronique et attribué au grand nombre de grains de sable dans la formulation initiale.

Le modèle proposé est un modèle de mortier triphasique : Matrice, granulat et ITZ. Bien qu'il soit simple et trop parfait, il a permis de restituer les données expérimentales concernant la diffusivité du HTO dans les mortiers CEM I de moins de 50% de teneur en sable.

Les limites des outils utilisés n'a pas permis de dépasser 60% de fraction volumique d'inclusions granulaires, la valeur maximale atteinte est de 57,26% ce qui représente toutefois une valeur assez proche de 60%. Si aucun effet d'une importante percolation n'a été obtenu à 57,26%, on écarte toute possibilité d'une augmentation brutale de la diffusivité à 60%.

La diminution des coefficients de diffusion avec l'ajout de sable est confirmée aussi par le modèle analytique de sphères multicouches. La diffusivité assez importante observée lors des essais de diffusion HTO dans le mortier à 60% de sable ne peut pas être liée à la percolation d'ITZ, du moins avec la conception classique de l'ITZ telle qu'elle est utilisée dans ce travail.

L'application du modèle numérique 3D et analytique d'homogénéisation a montré qu'en dessous de 50%, les mortiers fabriqués obéissent à des lois physiques communes : la dilution avec un effet d'augmentation faible et régulier de l'ITZ. A 60% de sable normalisé, on peut parler de formulation extrême où le matériau perd de son homogénéité et se transforme en un matériau différent avec une microstructure plus complexe.





# CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de mettre en évidence l'influence de la microstructure des mortiers, notamment la présence des granulats, sur la diffusion de l'eau tritiée au sein de ces matériaux.

Cet objectif a été en grande partie atteint grâce à un travail expérimental faisant appel à de nombreuses caractérisations complémentaires, et également grâce à des simulations numériques 3D de la diffusion.

Les essais expérimentaux se sont organisés autour de deux principaux objectifs :

- Mesure de la diffusivité à l'eau tritiée (HTO) réalisées sur trois séries de matériaux cimentaires (pâte et mortiers) de différentes compositions initiales,
- Description des propriétés microstructurales faisant appel à des techniques de caractérisation globales (porosimétrie à l'eau, porosimétrie au mercure, perte au feu) et locales (Microscopie Electronique à Balayage, Tomographie X). Dans ce cadre, un protocole d'analyse d'images MEB permettant de déterminer le profil de porosité au voisinage de granulat a été mis en place.

Les simulations de la diffusion sur des microstructures 3D ont été effectuées avec une chaîne de calcul SALOME 3D/ CAST3M. Le but était d'utiliser la modélisation numérique comme un moyen, au même titre que les nombreuses techniques de caractérisation employées, afin d'identifier le rôle des phases dans le mécanisme de transport à l'échelle mésoscopique. Par ailleurs, ce travail a permis de simuler la percolation géométrique et d'évaluer l'importance de sa prise en compte dans les calculs de transport.

La synthèse bibliographique réalisée en préalable de cette étude a soulevé certains manques de connaissances dans le domaine du couplage transport - microstructure, notamment concernant l'impact des granulats sur les propriétés de diffusion.

De la conclusion de cette synthèse ressortait une série de questions auxquelles ce travail s'est attaché à répondre et dont les principales conclusions sont récapitulées ci-après.

## **Lien entre les paramètres de la composition initiale et les propriétés de diffusion**

### ▪ Impact du rapport $e/c$

Il est vérifié que l'augmentation du rapport  $e/c$ , à volume de sable constant, favorise la diffusion par la formation de grands pores capillaires, comme dans le cas des pâtes de ciment. Une variation du rapport  $e/c$  de 0,3 à 0,5 augmente la diffusivité du mortier d'un facteur 4. Le rapport  $e/c$  demeure un des paramètres le plus influent de la diffusivité des matériaux cimentaires.

▪ **Impact de la teneur en sable et sa granulométrie**

L'impact de la teneur en sable sur les propriétés de transport varie selon que la teneur en sable est inférieure ou supérieure à 55% :

- Si la teneur en sable est inférieure à 55%, l'effet de dilution des granulats non poreux et de la tortuosité restent dominants devant les effets d'ITZ. Par conséquent, les données acquises à l'échelle de pâtes restent valables et permettent de remonter aux propriétés de diffusion à l'échelle des mortiers. Dans ce cadre, une relation analytique a été proposée pour déterminer le coefficient de diffusion d'un mortier à partir de celui de la pâte pure de ciment ayant le même rapport e/c :

$$D_e^{HTO} = D_e^{pcd} \left[ \underbrace{(1 - V_{agg})}_{\text{Dilution des granulats}} + \underbrace{1,8V_{ITZ}}_{\text{Effet de l'ITZ}} \right] \frac{2}{\underbrace{2 + V_{agg}}_{\text{Effet de la tortuosité}}}$$

Le domaine d'application de la relation proposée s'inscrit dans le domaine des teneurs en sable utilisées conventionnellement dans des structures de génie civil et des infrastructures du stockage radioactifs.

- Si la teneur en sable est supérieure à 55%, des défauts d'origine rhéologiques surgissent : taches poreuses, bulles d'air, défaut de compactage, le matériau perd en homogénéité. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir des matériaux assez diffusifs (S2\_60%). En effet, ces hétérogénéités induites par la forte teneur en granulats sont connectées au réseau via des pores capillaires ce qui explique la diffusivité importante. L'interprétation des résultats issus de tels matériaux peut être confuse parce qu'il s'agit de traiter un matériau différent du matériau cimentaire communément connu. Le même problème se manifeste en utilisant une granulométrie fine (cas du S3\_SF). En récapitulatif, il s'agit là d'une contrainte liée au nombre de grains contenus dans une formulation donnée, c'est ce qu'on traduit dans cette étude par la fraction volumique d'ITZ (grandeur analytique), ou par la surface spécifique du sable plus rigoureusement (grandeur expérimentale).  
Pour le cas du sable normalisé, la fraction d'ITZ au-delà de laquelle les formulations deviennent extrêmes est 15% selon le modèle adopté (Lu et Torquato, 1992). En réalité, un béton classique peut atteindre une teneur de 70% de granulats (gravier + sable) mais la granulométrie est généralement beaucoup plus grossière que celle d'un sable normalisé, ce qui permet d'obtenir un matériau ouvrable, bien compacté et homogène.

## Modifications microstructurales induites par les grains de sable

### - L'interface granulat / pâte (ITZ)

La présence d'une interface poreuse au voisinage des grains de sable siliceux est vérifiée. En moyenne, il s'agit d'une couche d'épaisseur variant entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Par la comparaison entre des analyses MEB réalisées sur les mortiers à 50 % et 60 %, il semble que l'épaisseur varie en fonction de la teneur en sable dans le matériau. L'existence d'un gradient de porosité au voisinage de granulat a été confirmée par tomographie 3D. Et avant cela, la porosimétrie mercure a montré un changement dans la distribution des pores avec l'ajout du sable par la formation des macropores.

En ce qui concerne son impact sur les propriétés macroscopiques de diffusion, L'ITZ peut contenir en moyenne une porosité plus élevée et une propriété locale de transport supérieur à la matrice cimentaire, mais son effet net sur la propriété globale de transport est faible, même lorsque les ITZs se chevauchent. Les effets de la porosité de la matrice, de la dilution et de la tortuosité l'emportent de loin sur les effets de l'ITZ. Par conséquent, les propriétés de transport sont régies par la fraction volumique et la géométrie de la microstructure des pores à l'intérieur de la matrice cimentaire. On ne peut pas isoler l'ITZ de cette structure poreuse.

### - Les taches poreuses

Pour le cas du mortier à 60% de fraction de sable, l'imagerie MEB a permis d'identifier des zones de concentration de pores capillaires. La formation de ces zones poreuses est très probablement liée au resserrement des grains de sable en grande quantité et le manque en liant (grains de ciment anhydres). Ces zones d'hétérogénéité peuvent être connectées au réseau poreux via les pores capillaires ce qui favorise la diffusion de l'eau tritiée. Compte tenu de la grande quantité de grains de sable, puis la faible fraction de pâte entourant chaque granulat, ces zones de concentrations de pores peuvent être facilement confondues avec l'interface granulat/pâte communément acceptée,

### - Bulles d'airs

La forte teneur en granulats fins augmente la quantité de bulles d'air de point de vue rhéologique vu la difficulté de mettre en œuvre le matériau. Une teneur en air occlus estimée à 6,5% pour le mortier S3\_SF, ce qui représente une quantité importante par rapport à celle contenu dans un matériau bien compacté (0,5 – 1,5 %).

## Eau tritiée : Traceur des matériaux cimentaires

L'exploitation des données issues des essais de diffusion HTO a permis de déterminer le paramètre d'interaction  $K_d = 0,10 \pm 0,002$  ml/g. La valeur obtenue confirme l'interaction faible de ce radioélément avec la matrice cimentaire.

Par ailleurs, à partir d'une comparaison avec les résultats d'essais de diffusion lithium, les facteurs de forme déterminés par les essais de diffusion HTO ont permis de retrouver les caractéristiques de transfert du lithium et des chlorures dans les mêmes matériaux. Ceci

confirme la faible interaction de l'eau tritiée avec la matrice et met en avant l'intérêt des résultats HTO obtenus.

### **L'aspect prédictif des techniques de caractérisation de la porosité**

Bien qu'il existe une bonne corrélation entre les conclusions tirées des résultats de porosimétrie mercure et ceux de la diffusion HTO/LiCl en ce qui concerne la prédiction du classement du pouvoir diffusif des formulations, il ne semble pas évident d'établir des relations quantitatives directes entre les paramètres de diffusion, notamment le coefficient de diffusion, et les paramètres caractéristiques de la porosité (volume poreux, distribution spatiale de la porosité). Des propriétés microstructurales et la percolation des pores sont à prendre en compte afin de prédire le pouvoir diffusif des matériaux.

Quant à la porosimétrie à l'eau, les résultats obtenus sont supérieurs à celle de la porosimétrie mercure. Ceci revient à la prise en compte des porosités fines. Cependant, les valeurs de porosités ne permettent pas de prédire les propriétés diffusives des matériaux.

### **Conclusions issues de la modélisation numérique 3D**

Les travaux de modélisation numérique ont permis de clarifier l'effet de la présence de l'ITZ dans un mortier et de caractériser ses propriétés de percolation. En second lieu, ces modèles géométriques ont pu montrer que l'effet de l'ITZ est plus important pour des mortiers formulés avec du sable fin.

# PERSPECTIVES

Si ce travail apporte des points importants quant à la compréhension du lien qui existe entre les propriétés de la microstructure et celles de la diffusion au sein des mortiers, il persiste tout de même des zones d'ombre nécessitant des études complémentaires.

- Cette étude a été réalisée exclusivement sur des matériaux à base de CEM I. Une perspective immédiate de ce travail est de voir si les conclusions seront confirmées en cas d'utilisation d'un autre type de ciment, notamment les ciments composés.
- De même, le sable utilisé pour la fabrication des mortiers est un sable siliceux non réactif (taux de silice 96,3%) avec un taux d'absorption d'eau assez faible. La chimie des granulats et leur porosité peuvent jouer un rôle dans le mécanisme de diffusion. En particulier, l'existence d'une interface granulat/pâte peut être largement discutée avec l'utilisation des granulats de type réactifs (calcaire).
- Dans le cas du sable siliceux, la variation de l'épaisseur de l'ITZ en fonction de la teneur en sable et de la taille du grain nécessitent des études encore plus avancées. Une difficulté reste l'automatisation totale du protocole d'analyse d'images afin de raccourcir le temps et l'effort dédiée à cette fin.
- La prise en compte de la percolation dans les modèles analytique de calcul du transport, demeure simpliste. Il s'agit d'imposer un seuil de percolation fixé à l'avance, selon des calculs analytiques ou numériques à l'état d'équilibre des matériaux. Des lois mathématiques de percolation des phases peuvent être intégrées dans les modèles de transport des matériaux cimentaires.
- Des améliorations peuvent être apportées au module COMBS utilisé pour créer les sphères bicouches et les distribuer aléatoirement dans l'espace du VER. En particulier, la création d'une forme bicouche (ou multicouche) avec des formes de granulats plus réaliste. Pour l'instant, la forme multicouche concerne uniquement les sphères.
- En ce qui concerne la modélisation numérique 3D des matériaux cimentaires, notamment les mortiers, la reconstitution du réseau des pores capillaires, dans un premier temps, à partir de l'imagerie 3D (Tomographie 3D) permettra d'approcher mieux la réalité et s'affranchir des modèles simplistes dont les résultats peuvent parfois semer la confusion.



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (Abell, Willis & Lange, 1999) Abell, A.B., Willis, K.L. & Lange, D.A. (1999). Mercury Intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. *Journal of colloid and Interface Science*, 211, 39-44.
- (Asbridge et al., 2001) Asbridge, A.H., Chadbourn, G.A., Page, C.L. (2001). Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars. *Cem. Concr. Res.*, 31, 1567-1572.
- (Bajja, 2013) Bajja, Z. (2013). Caractérisation du transport diffusif dans les mortiers : Influence des espèces diffusantes. Rapport de master recherche.
- (Baroghel Bouny, 1994) Baroghel Bouny, V. (1994) Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France.
- (Barrioulet et al., 1991) Barrioulet, M., Saada, R., Ringot, E. (1991). A quantitative structural study of fresh cement paste by image analysis. Part 1: Image Processing. *Cem. Concr. Res.*, 21, 835-843.
- (Baroghel-Bouny & Ammouche, 2007) Baroghel-Bouny, V. & Ammouche, A. (2007). Sous groupe "microstructure". In Arliguie & Hornain (Dir.), *GranDubé* (pp. 63-106). France : Dumas-Titoulet Imprimeurs.
- (Bary & Sellier, 2004) Bary, B. & Sellier, A. (2004). Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 1859-1872.
- (Bejaoui et al., 2006) Bejaoui, S., Bary, B., Nitsche, S., Chaudanson, D., Blanc, C. (2006). Experimental and modeling studies of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes. *Concrete behaviour assessment REGC*, 10, 1073-1106.
- (Béjaoui & Bary, 2007) Béjaoui, S., Bary, B. (2007). Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model. *Cement and Concrete Research*, 37, 469-480.
- (Bentz & Garboczi, 1991) Bentz, D.P., Garboczi, E.J., (1991). Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, 21, p. 325-344.
- (Bentz, Garboczi & Stutzman, 1992) Bentz, D.P., Garboczi, E.J., & Stutzman, P.E. (1992). Computer modelling of the Interfacial Zone in concrete. *RILEM Proceeding: Interfaces in Cementitious Composites*, Ed. J.C. Maso, Vol. 18, p. 107-116.



- (Bentz & Stutzman, 1994) Bentz, D. P. and Stutzman, P.E. (1994). SEM Analysis and computer modelling of hydration of Portland cement particles. American Society for Testing and Materials.
- (Bentz et al., 1995) Bentz, D.P., Schlangen, E., Garboczi, E.J. (1995). Computer simulation of interfacial zone microstructure and its effects on the properties of cement based composites. *Material Science of Concrete (IV)*, 155-199.
- (Bentz & Garboczi , 1999) Bentz, D.P. & Garboczi, E.J. (1999). Computer modelling of interfacial transition zone: microstructure and properties. In: Alexander MG, Arliguie G, Ballivy G, Bentur A, Marchand J. editors. Engineering and transport properties of the interfacial transition zone in cementitious complexes, RILEM Report 20. RILEM Publications SARL, p. 349-385.
- (Bourdette, 1994) Bourdette, B. (1994) Prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physique et chimiques d'altération. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliqués de Toulouse. France.
- (Bourdette et al., 1995) Bourdette, B., Ringot, E. and Ollivier, J.P. (1995) Modelling of the transition zone porosity. *Cem. Concr. Res.*, 25, 741-751.
- (Caré, 2003) Caré, S. (2003). Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1021-1028.
- (Caré & Hervé, 2004) Caré, S., Hervé, E. (2004). Application of a n-phase model to the diffusion coefficient of chloride in mortar. *Transport in Porous Media*, Vol. 56, p. 119-135.
- (Carino et al., 2001) Carino, N.J., Meeks, K.W. (2001). Curing of High-Performance Concrete: Phase I study. NISTIR 6505, National Institute of Standards and Technology Report.
- (Climent et al., 2002) Climent, M.A., De Vera, G., Lopez, J.F., Viqueira, E., Andrade, C. (2002). A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete, Part I: The instantaneous plane source diffusion case. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1113-1123.
- (Crank, 1975) Crank, J. (1975). *The Mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 414p.
- (Delagrave et al., 1997) Delagrave, A., Bigas, J.P., Ollivier, J.P., Marchand, J., Pigeon, M. (1997). The influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars. *Advanced Cement Based Materials*, 5, 86-92.
- (Delagrave et al., 1998) Delagrave, A., Marchand, J., Pigeon, M. (1998). Influence of microstructure on tritiated water diffusivity of mortars. *Advanced Cement Based Materials*, 7, 60-65.
- (De Larrard, 1999) De Larrard, F. (1999). *Concrete Mixture-proportionning - A scientific approach*, Modern Concrete Technology Series, No. 9, E & FN SPON, Londres, 1999.

Traduit de l'anglais par André Lecomte. Structures granulaires et formulation des bétons. Collection Etudes et Recherche des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° OA 34.

- (De Larrard et al., 2013) De Larrard, T., Bary, B., Adam, E., Kloss, F. (2013). Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples. *Computational Materials Science*, 72, 1-14.
- (Diamond, 2000) Diamond, S. 2000. Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement And Concrete Research* 30 (10), 1517-1525.
- (Diamond & Huang, 2001) Diamond, S., Huang, J. (2001). The ITZ in concrete – a different view based on image analysis and SEM observations. *Cement & Concrete Composite*, 23, 179-188.
- (Diamond, 2001) Diamond, S. (2001). Consideration in image analysis as applied to investigations of the ITZ in concrete. *Cement and Concrete Composite*, 23, 171-178.
- (Diamond, 2004) Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer. *Cement & Concrete Composite*, 26, 919-933.
- (Diamond, 2005) Diamond, S. (2005). The patch microstructure in concrete: effect of mixing time. *Cement and Concrete Research*. 35, 1014 – 1016.
- (Diamond & Thaulow, 2005) Diamond, S., Thaulow, N. (2005). The patch microstructure in concrete: Evidence that exists and is not a backscattered SEM artefact, *Cement and Concrete Composite*, 28, 606 – 612.
- (Diamond, 2003) Diamond, S. (2003). Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars? A microstructural evaluation. *Cement and Concrete research*, 33, 949-955.
- (Diamond, 2006a) Diamond, S. (2006). The patch microstructure in concrete: effect of superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 36, 776 – 779.
- (Diamond, 2006b) Diamond, S. (2006). A discussion of paper “Patch microstructure in cement-based materials: Fact or artefact?” by H.S. Wong and N.R. Buenfeld. *Cement and Concrete Research*, 36, 998 – 1001.
- (Diamond & Kjellsen, 2008) S. Diamond & Kjellsen, K.O. (2008). Scanning electron microscopic investigations of fresh mortars: well-defined water-filled layers adjacent to sand grain. *Cement & Concrete Research*, 38, 530-537.
- (Dridi, 2011) Dridi, W. (2011). Diffusion des RN dans les matériaux cimentaires : synthèse des données. Note technique CEA. NT DPC/SECR 11-051-A.
- (Dridi, 2013) Dridi, W. (2013) Analysis of effective diffusivity of cement based materials by multi-scale modelling, *Materials and Structures*. 46 (2013), 313 – 326

- (Elsharief et al., 2003) Elsharief, A., Cohen, M.D., Olek, J. (2003). Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone. *Cement and Concrete Research*, 33, 1837–1849.
- (Elsharief et al., 2005) Elsharief, A., Cohen, M.D., Olek, J. (2005). Influence of lightweight aggregate on the microstructure and durability of mortar. *Cement and Concrete Research*, 35, 1368-1376.
- (Farran, 1996) Farran, J. (1996). The transition Zone Discovery and development. *Interfacial Transition Zone in Concrete*, Rilem report 11, Edité par J.C Maso, publié par E & FN SPON en 1996.
- (Francy & François, 2001) Francy, O., François, R. (2001). Modélisation du transfert couplé ion chlore - humidité dans les matériaux cimentaires. *Revue française de génie civil*, vol. 5, n° 2-3, p. 377-396.
- (Gallé, 2001) Gallé, C. (2001). Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry, a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31, 1467-1477.
- (Garboczi & Bentz, 1992) Garboczi, E.J., Bentz, D.P. (1992). Computer simulation of the diffusivity of cement – based materials. *Journal of Materials Science*, 27, 2083-2092.
- (Garboczi & Bentz, 1996) Garboczi, E.J., Bentz, D.P. (1996). Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Cement Concrete Research*, 10, 293 – 300.
- (Garboczi & Bentz, 1998) Garboczi, E.J., Bentz, D.P. (1998). Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete. *Adv. Cem. Bas. Mat.* 8, p. 77-88.
- (Garboczi & Bentz, 2001) Garboczi, E. J., Bentz, D. P., (2001). The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution of the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model. *Cement and Concrete Research*, 31, 1501-1514.
- (Halamickova et al., 1995) Halamickova, P., Detwiler, R.J., Bentz, D.P., Garboczi, E.J. (1995). Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter. *Cement and Concrete Research*, 25, 790 - 802.
- (Houst et al., 1992) Houst, Y.F., Sadouki, F.H., Wittmann, F.H. (1992). Influence of aggregate concentration on the diffusion of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Interface in Cementitious Composites*, RILEM Proceedings 18, 279-288
- (Head & Buenfeld, 2006) Head, M.K., Buenfeld, N.R. (2006). Measurement of aggregate interfacial porosity in complex, multi-phase aggregate concrete: Binary mask production using backscattered electron, and energy dispersive X-ray images. *Cement and Concrete Research*, 36,337-345.

- (Hornain et al., 1995) Hornain, H., Marchand, J., Duhot, V., Moranville-Regourd, M. (1995). Diffusion of chloride ions in limestone filler blended cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 25, 1667-1678.
- (Igarashi et al., 2004) Igarashi, S., Kawamura, M., Watanabe, A. (2004). Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. *Cement and Concrete Composite*, Vol. 26, No. 8, p. 977-985.
- (Jennings, 2000) Jennings, H.M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrates in cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 30, 101-116.
- (Jensen et al., 1999) Jensen, O.M., Hansen, P.F., Coats, A.M., Glasser, F.P. (1999). Chloride ingress in cement paste and mortar. *Cem. Concr. Res.* 29, 1497-1504.
- (Kjellsen et al., 2003) Kjellsen, K.O., Monsøyb, A., Isachsen, K., Detwiler, R.J. (2003). Preparation of flat-polished specimens for SEM-backscattered electron imaging and X-ray microanalysis - importance of epoxy impregnation. *Cement and Concrete Research*, 33, 611 – 616.
- (Lam et al., 2000) Lam, L., Wong, Y.L., Poon C.S. (2000) Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 5, p. 747-756.
- (Lambert, 1993) Lambert, F (1993). Transfert de radionucléides sur des lames minces de matériau poreux. Note technique CEA, SECI – NT – 93/02.
- (Lamotte & Béjaoui, 2004) Lamotte, H. & Bejaoui S. (2004). Transport diffusionnel des matériaux cimentaires : synthèse des données. Note technique CEA, NT DPC/SCCME 04-291-A.
- (Leemann et al., 2006) Leemann, A., Münch, B., Gasser, P., Holzer, L. (2006). Influence of compaction on the interfacial transition zone and the permeability of concrete. *Cem. Concr. Res.* 36, 1425-1433.
- (Lobet, 2003) Lobet, A. (2003). Influence des paramètres de composition des matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert. Thèse de doctorat. L'institut national des sciences appliquées de Toulouse.
- (Lovera, Gallé & Le Bescop, 2001) Lovera, P., Galle, C., Le Bescop, P. (2001). Towards an Intrinsic Relationship between Diffusion Coefficients and Microscopic Features of Cements? *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 663, Materials Research Society.
- (Lu & Torquato, 1992) Lu, B., Torquato, S. (1992). Nearest-surface distribution functions for polydispersed particle systems. *Phys. Rev. A.*, 45 (8), 5530-5540.
- (Luping & Nilsson, 1993) Luping, T. & Nilsson, L.O. (1993) – “Chloride binding capacity and binding isotherm of OPC pastes and mortars”. *Cem. Concr. Res.*, 23, p. 247-253.

- (Luping & Utgenannt, 2007) Luping, T. & Utgenannt, P. (2007). Chloride ingress and reinforcement corrosion in concrete under De-Icing highway Environment. SP Technical Research Institute of Sweden, 76, p 157.
- (Martin-Pérez, 2001) Martin-Pérez, B., Pantazopoulou, S.J., Thomas, M.D.A. (2001). Numerical solution of mass transport equations in concrete structures. *Computers and Structures*, vol. 79, p. 1251-1264.
- (Meijers & Schlangen, 2004) Meijers, S.J.H. & Schlangen, E. (2004). 2D-Analysis of chloride ingress in the tidal zone of marine concrete structures. *Advances in Concrete through Science and Engineering*, International symposium held during the RILEM spring meeting, Evanston, IL, USA.
- (Mindess et al., 2002) Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (2002). *Concrete*, 2nd Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- (Monteiro et al., 1985) Monteiro, P.J.M., Maso, J.C., Ollivier, J.P. (1985). The aggregate-mortar interface. *Cem. Concr. Res.*, 15, 953-958.
- (Mouret et al., 2001) Mouret, M., Ringot, E., Bascoul, A., (2001). Image analysis: a tool for characterization of hydration of cement in concrete – metrological aspects of magnification on measurement. *Cement and Concrete Research*, 23, 201-206.
- (Nielsen & Geiker, 2003) Nielsen, E.P. & Geiker, M.R. (2003). Chloride diffusion in partially saturated cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1113-1123.
- NF M60-326 octobre 2006 : Détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée dans un matériau de confinement
- (Nonat, 2008) Nonat, A. (2008). *L'hydratation des ciments. La durabilité des bétons, ouvrage réalisé sous la direction Ollivier, J.P. & Vichot, A.* Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.
- (Nugue, 2002) Nugue, F. (2002). Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.
- (Oh & Jang, 2004) Oh, B.H. & Jang, S.Y. (2004). Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations. *Cement and Concrete Research*, 34, 463-480.
- (Ollivier & Torrenti, 2008) Ollivier, J.P. & Torrenti, J.M. (2008). La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert. *La durabilité des bétons, ouvrage réalisé sous la direction Ollivier, J.P. & Vichot, A.* Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.
- (Pane et al., 2005) Pane, I., Hansen, W. (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, No. 6, p. 1155-1164.
- (Paqueton & Ruste, 2006) Paqueton, H. & Ruste, J. (2006). La microscopie électronique à balayage. *Technique de l'Ingénieur*, p865v2, p866, p867.

- (Powers & Brownyard, 1947) Powers, T.C., Brownyard, T.L. (1947). Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *J. Am. Concr., Inst.* 18 (5), 549-602.
- (Princigallo et al., 2003) Princigallo, A., Breugel, K., Levita, G. (2003). Influence of the aggregate on the electrical conductivity of Portland cement concretes. *Cem. Concr. Res.*, 33, 1755-1763.
- (Radwan et al., 2006) Radwan, J., Hainos, D., Grenut, B. (2006). Qualification expérimentale de la plate-forme ALLIANCES. 1ère partie : calcul préliminaires. Note technique CEA, NT/DPC/SECR 06-051 indice A.
- (Richet, 1992) Richet, C. (1992). Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques – Influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay. France
- (Richet et al., 1997) Richet, C., Pin, M., Maury, J., Lalle, J.P., Fockedey, C., Adenot, F., Aspart, A. (1997). Amélioration de la fiabilité du modèle « diffuzon ». Note Technique, N.T. SESD/97.37
- (Richet et al., 2004) Richet, C., Gallé, C., Le Bescop, P., Peycelon, H. Béjaoui, S., Tovenat, I., Pointeau, I., L'Hostis, V., Lovera, P. (2004). Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons – application aux colis cimentés. Rapport technique CEA-R-6050.
- (Shane et al., 2000) Shane, J.D., Mason, T.O., Jennings, H.M., Garboczi, E.J., Bentz, D.P. (2000). Effect of the interfacial transition zone on the conductivity of Portland cement mortars. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [5], 1137-1144.
- (Scrivener et al., 1988) Scrivener, K.L., Crumbie, A.K., Pratt, P.L., Mindess, S. (1988). SP Shah (éd.), Collage de composites cimentaires, Recherche sur les Matériaux Société, vol. 114, p. 87.
- (Scrivener & Pratt, 1996) Scrivener, K.L. & Pratt, P.L. (1996). Characterisation of interfacial microstructure. *Interfacial Transition Zone in Concrete*, Rilem report 11, Edité par J.C Maso, publié par E & FN SPON en 1996.
- (Scrivener & Nemati, 1996) Scrivener, K.L., Nemati, K.M. (1996). The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. *Cem. Concr. Res.*, 26, 35-40.
- (Scrivener, Crumbie & Laugesen, 2004) Scrivener, K.L., Crumbie, A.K. & Laugesen, P. (2004). The Interfacial Transition Zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete, *Interface Science*, 12, 411-421.
- (Scrivener, 2004) Scrivener, K.L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cem. Concr. Comp.*, 26, 935 - 945.
- (Taylor, 1990) Taylor, H. F. W. (1990) *Cement Chemistry*, United States Edition, published by Academic Press Inc., San Diego, CA 92101.

- (Tennis & Jennings, 2000) Tennis, P.D. & Jennings, H.M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 30, p. 855-863.
- (Tognazzi, 1998) Tognazzi, C. (1998). Couplage fissuration- Dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation. Thèse de doctorat. Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) : 212p.
- (Vanysek, 2000) Vanysek, P (2000) CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st edition. Revision of tables of Diffusion Coefficients and Ionic Conductivities. CRC Press, Boca Raton.
- (Vu, 2009) Vu, T.H. (2009). Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. France.
- (Winslow & Liu, 1990) Winslow, D. N. & Liu D. (1990). The pore structure of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, n°5, pp. 227-235.
- (Winslow et al., 1994) Winslow, D.N., Cohen, M.D., Bentz, D.B., Snyder, K.A., Garboczi, E.J. (1994). Percolation and pore structure in mortars and concrete. *Cem. Concr. Res.* 24, 25-37.
- (Winslow & Diamond, 1969) Winslow, D.N. & Diamond, S. (1969). A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in portland cement. Technical publication, Purdue University, p 85.
- (Wong & Buenfeld, 2006a) Wong, H.S., Buenfeld, N.R. (2006) Euclidean Distance Mapping for computing microstructural gradients at interfaces in composite materials. *Cem. Concr. Res.*, 36, 1091-1097.
- (Wong & Buenfeld, 2006b) Wong, H.S., Buenfeld, N.R. (2006b). Patch microstructure in cement-based materials: Fact or artefact? *Cement & Concrete Research*, 36, 990-997.
- (Wong et al., 2006) Wong, H.S., Head, M.K., Buenfeld, N.R. (2006) Pore segmentation of cement based materials from backscattered electron images. *Cem. Concr. Res.*, 36, 1083-1090.
- (Wong et al., 2009) Wong, H. S., Zobel, M., Buenfeld, N. R., Zimmerman, R. W. (2009) Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying, *Magazine of Concrete Research*, 61 (8), 571–589.
- (Yang & Su, 2002) Yang, C.C., Su, J.K. (2002). Approximate migration coefficient of interfacial transition zone and the effect of aggregate content on the migration coefficient of mortar. *Cem. Concr. Res.*, 32, 1559 -1565.

(Zheng et al., 2009) Zheng, J.J., Wong, H.S., Buenfeld, N.R. (2009). Assessing the influence of ITZ on the steady-state chloride diffusivity of concrete using a numerical model. *Cem. Concr. Res.* 39, p. 805-813.





---

# ANNEXES

---


**CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF**

Usine du TEIL

NF EN 197-1 NF P 15-317 XP P15-319 NF P 15-318

NF EN 196-10

**Fiche produit technique**
N° de certificat CE :  
0333-CPD-1203
**• Constituants et composition du ciment**

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (g/t)	
Clinker	97	Calcaire (LL)	3	Gypse	2,7	Agent de mouture	AMA 14 1300
■ C3S	65,3	■ C4AF	7,14				
■ C3A	4,35	■ C2S	18,6				

**• Caractéristiques physiques et mécaniques**

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
■ Résistance à la compression 1 jour (MPa)	19,6				
■ Résistance à la compression 2 jours (MPa)	31,9	18		18	
■ Résistance à la compression 28 jours (MPa)	66,0	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	560				
Début de prise (min)	175	40		60	
Stabilité (mm)	0,5		5		5
■ Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,16				
■ Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3590				
■ Q12h (J/g)	183				
■ Q41h (J/g)	288				
■ L*	61,7				

**• Caractéristiques chimiques (%)**

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318, NF P 15-317; XP P 15-319)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
■ SiO <sub>2</sub>	22,40		S--	< 0,10	0,20	■ Insolubles	0,20	0,75
■ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96	8,00	Cl-	< 0,10	0,10	■ CO <sub>2</sub>	1,00	
■ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,33		Perte au feu	1,59	3,00	■ CaO libre	0,50	
■ CaO	66,60		TiO <sub>2</sub>	ND			Valeur usine moyenne	Coef var (%)
■ MgO	0,95	3,00	Cr VI	< 2 PPM	2 PPM	■ Alcalins actifs	0,20	0,1
■ K <sub>2</sub> O	0,15		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20		■ Na <sub>2</sub> O <sub>Eq</sub>	0,20	
■ Na <sub>2</sub> O	0,10		Non dosé	0,39				
■ SO <sub>3</sub>	2,13	2,50	IS	< 23,5	23,50			
<b>Total : 100</b>								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

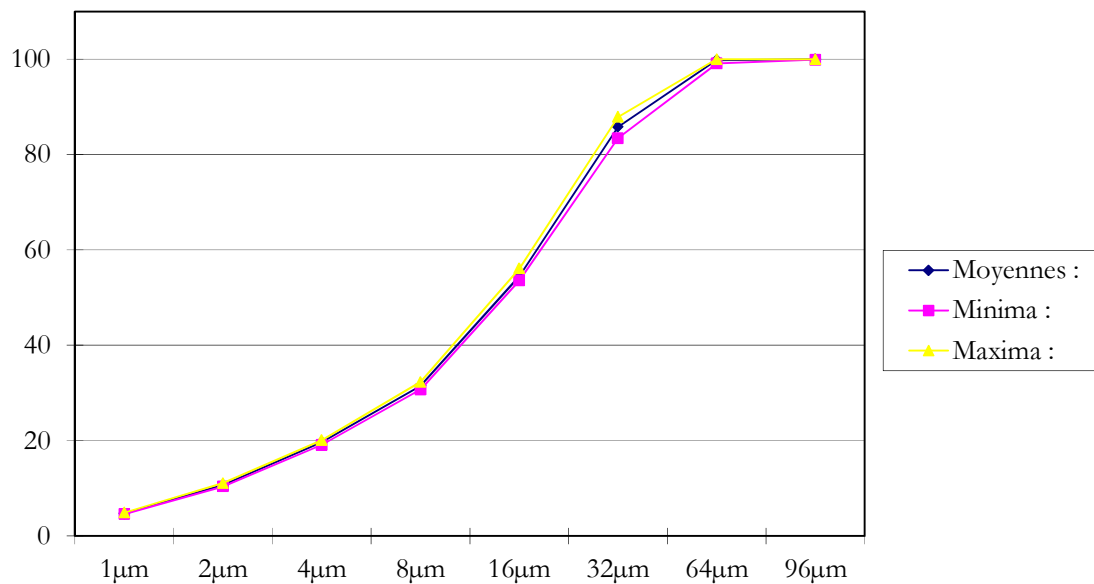
■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente    ND : non dosé    Révision N° : 17    du 15/03/2010

Le Teil : livraison en sac et en vrac

ANNEXE A

Période du 10/11/2012 au 20/11/2012 23:59:5 Passant

Synthèse	1µm	2µm	4µm	8µm	16µm	32µm	64µm	96µm
	%	%	%	%	%	%	%	%
Nbre Val. :	14	14	14	14	14	14	14	14
<b>Moyennes :</b>	<b>4,72</b>	<b>10,7</b>	<b>19,7</b>	<b>31,5</b>	<b>54,5</b>	<b>85,8</b>	<b>99,8</b>	<b>100</b>
Ecart-Type	0,112	0,237	0,325	0,4	0,61	1,06	0,222	0,027
Minima :	4,6	10,4	19,1	30,7	53,6	83,4	99,1	99,9
Maxima :	4,9	11,1	20,1	32,3	56,1	87,9	100	100
Dates								
12/11/2012 07:30:00	4,6	10,4	19,1	30,7	53,7	85	99,7	100
12/11/2012 08:00:00	4,8	10,8	19,7	31,4	54,6	86	99,7	100
13/11/2012 07:30:00	4,6	10,5	19,4	31,3	54,4	85,2	99,8	100
15/11/2012 08:00:00	4,7	10,7	19,5	30,9	53,8	85,7	99,8	100
14/11/2012 07:30:00	4,6	10,4	19,3	31,2	53,6	83,4	99,1	99,9
14/11/2012 08:00:00	4,9	11,1	20,1	31,6	54,6	86,6	99,9	100
15/11/2012 07:30:00	4,6	10,6	19,6	31,6	54,4	84,7	99,8	100
15/11/2012 08:00:00	4,8	11	20,1	31,9	55	86,3	99,9	100
16/11/2012 07:30:00	4,6	10,5	19,4	31,5	54,5	85,3	99,8	100
16/11/2012 08:00:00	4,8	10,9	19,9	31,6	54,6	86,2	99,9	100
19/11/2012 07:30:00	4,7	10,7	19,8	31,8	54,5	85,7	100	100
19/11/2012 08:00:00	4,8	11	20,1	32,3	56,1	87,9	100	100
20/11/2012 07:30:00	4,7	10,7	19,7	31,6	54,5	85,8	99,9	100
20/11/2012 08:00:00	4,9	11	20	31,6	54,7	86,7	99,9	100





# Société Nouvelle du Littoral

## SABLE NORMALISE EN 196-9

Mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi-adiabatique (méthode Langavant)

### 1- CARACTERISTIQUES

Le sable est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondi. Il est séché, criblé et préparé dans un atelier moderne offrant toutes garanties de qualité et de régularité.

Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun  $1\,080 \pm 1$  g.

Les livraisons se font à l'unité carton de 24 sachets pesant 26.4 kg, et conditionnés en palette à partir de 2 cartons jusqu'à 45, protégées par une housse en polyéthylène (transport routier) ou en carton renforcé (transport maritime).

### 2- CONTROLES

La composition granulométrique, déterminée par tamisage, est conforme aux exigences de la norme EN 196-1 (§ 5)

Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés (%)
0.08	$99 \pm 1$
0.16	$87 \pm 5$
0.50	$67 \pm 5$
1.00	$33 \pm 5$
1.60	$7 \pm 5$
2.00	0

Ces analyses sont complétées par des contrôles de masse des sachets, des mesures du taux d'humidité et des analyses chimiques selon les exigences de la norme EN 196-9.

### 3- CONFORMITE

Le contenu du sachet est du sable normalisé CEN conforme à la norme EN 196-1 (hormis sa masse).



Siège Social & Usine : Z A – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)  
Tél : 33 (0) 4 68 40 14 05 Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72 • Internet : [www.s-n-l.fr](http://www.s-n-l.fr) – e-mail : [contact@s-n-l.fr](mailto:contact@s-n-l.fr)

N° 2-12/09 F



## Société Nouvelle du Littoral

### Caractéristiques du sable – autres que granulométrie et masse sachet

Fabrication Sable Normalisé  
CEN, conforme EN 196-1

	Date mesure	Valeur ponctuelle	Valeur min	Valeur max
Masse volumique réelle (Mg/m3) EN 1097-6	avril-10	2,62		
Absorption eau (%) EN 1097-6	avril-10	0,4		
Module de finesse (%) EN 12620	avril-10		2,6	2,7
Ecoulement sable (s) EN 933-6	avril-10	23		
Teneur en eau (%)	juil.-10		0,02	0,07
	sept.-10		0,03	0,09
	août-10		0,04	0,06
Teneur en chlorure (ppm)	juil.-10		< 50	
	sept.-10		< 50	
	août-10		< 50	
Teneur en silice (% SiO <sub>2</sub> )	avril-10	96,3		
Teneur alumine (% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	avril-10	1,8		



Siège Social & Usine : Z.A – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)  
Tél : 33 (0) 4 68 40 14 05 Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72 • Internet : [www.s-n-l.fr](http://www.s-n-l.fr) – e.mail : [contact@s-n-l.fr](mailto:contact@s-n-l.fr)

N° C4- 10/09 - F



# Société Nouvelle du Littoral

Siège Social & Usine : Z.A. – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)  
 Tél. : 33 (0) 4 68 40 14 05 – Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72  
 Internet : [www.s-n-l.fr](http://www.s-n-l.fr) - e.mail : [contact@s-n-l.fr](mailto:contact@s-n-l.fr) • [s.n.l@wanadoo.fr](mailto:s.n.l@wanadoo.fr)

SABLE NORMALISE CEN CERTIFIE CONFORME –  
 EN 196.1 par l'AFNOR et conforme ISO 679

Contrôlé par le Laboratoire d'Essais des Matériaux de la  
 Ville de Paris (L.E.M.V.P.)  
 4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy  
 75014 PARIS

## FICHE D'ANALYSE

### Fraction 0,125/0,3

**Nom du client : CEA - Saclay, (France)**  
**N° Commande : 4000457285/P5B72 du 7/2/2011 (ARC 403112)**  
**Quantité commandée : 1 sachet 1350 g 0,125/0,3**

<b>1- Période de production :</b>	Du : 11/2/2011	A : 11/2/2011			
	<b>Caractéristiques des grains</b>				
	Densité :	2,63 t/m3	Taux silice :	98,5 %	
	Type de sable :	Sable roulé naturel - <b>Pays origine: France</b>			
<b>2- Granulométrie sur échantillon quarté</b>	Nombre de mesures :		1		
	Tamis à mailles carrées (mm)	Refus cumulés sur les tamis (%)			
		Moyenne	Maximum	Minimum	Écart-type
	0,315	2,3			
	0,25	22,0			
	0,2	63,7			
	0,16	86,1			
	0,125	96,7			
<b>3- Masse échantillon testé :</b>	1350 g				

LEUCATE, le 11 Février 2011

Jacques VECOVEN  
 Président

	<p>S.N.L. fondée en 1910 - SAS capital 250 000 € - NIF FR 93 976 750 257 - SIRET 976 750 257 00025 - APE 812 Z                  Certifiée pour la PREPARATION DU SABLE NORMALISE CEN POUR LA DETERMINATION DES RESISTANCES MECANIQUES DES CEMENTS</p>
--	---





# Société Nouvelle du Littoral

Siège Social & Usine : Z.A. – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)  
 Tél. : 33 (0) 4 68 40 14 05 – Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72  
 Internet : [www.s-n-l.fr](http://www.s-n-l.fr) - e.mail : [contact@s-n-l.fr](mailto:contact@s-n-l.fr) • [s.n.l@wanadoo.fr](mailto:s.n.l@wanadoo.fr)

SABLE NORMALISE CEN CERTIFIE CONFORME –  
 EN 196.1 par l'AFNOR et conforme ISO 679

Contrôlé par le Laboratoire d'Essais des Matériaux de la  
 Ville de Paris (L.E.M.V.P.)  
 4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy  
 75014 PARIS

## FICHE D'ANALYSE Fraction 0,63/2

**Nom du client : CEA - Saclay, (France)**  
**N° Commande : 4000457285/P5B72 du 7/2/2011 (ARC 403112)**  
**Quantité commandée : 1 sachet 1350 g 0,63/2**

<b>1- Période de production :</b>	Du : 11/2/2011	A : 11/2/2011			
	<b>Caractéristiques des grains</b>				
	Densité : 2,63 t/m3	Taux silice : 98,5 %			
	Type de sable : Sable roulé naturel	- Pays origine: France			
<b>2- Granulométrie sur échantillon quarté</b>	Nombre de mesures :	1			
	Tamis à mailles carrées (mm)	Refus cumulés sur les tamis (%)			
		Moyenne Maximum Minimum Écart-type			
	2	3,1			
	1,6	15,3			
	1,25	29,8			
	1	54,6			
	0,8	84,2			
	0,63	98,4			
<b>3- Masse échantillon testé :</b>	1350 g				

LEUCATE, le 11 Février 2011

Jacques MECOVEN  
 Président



S.N.L. fondée en 1910 - SAS capital 250 000 € - NIF FR 93 976 750 257 - SIRET 976 750 257 00025 - APE 812 Z  
 Certifiée pour la PREPARATION DU SABLE NORMALISE CEN POUR LA DETERMINATION DES RESISTANCES MECANIQUES DES CIMENTS





The Chemical Company

## GLENIUM® 27



Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité

### Description

Le GLENIUM® 27 est un adjuvant non chloré d'une nouvelle génération chimique à base d'éther polycarboxylique modifié. Cet adjuvant a été développé pour l'utilisation dans l'industrie du béton où haute qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

### La nouvelle chimie du GLENIUM®

Le GLENIUM® se différencie des superplastifiants traditionnels par son action nouvelle et originale qui améliore de façon très significative le pouvoir dispersant sur le ciment.

Cette nouvelle structure chimique agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique, c'est à dire en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment. L'état dispersé est ainsi amélioré.

De plus, cette réaction est la combinaison de deux actions successives. Dès l'incorporation du GLENIUM® dans le mélange cimentaire, une première partie active agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive. L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires.

Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc l'état de dispersion évitant ainsi la floculation et donc le raidissement précoce du mélange.

### Domaines d'application

Le GLENIUM® 27 est particulièrement recommandé pour l'élaboration de béton nécessitant un long maintien d'ouvrabilité et des performances mécaniques initiales élevées.

Le GLENIUM® 27 est donc adapté à l'industrie du béton prêt-à-l'emploi et aux chantiers de Génie Civil.

### Propriétés

L'excellent effet de dispersion du GLENIUM® 27 permet de conserver une maniabilité très plastique ou fluide pendant plus de 1 heure 30 avec un faible rapport eau/ciment et sans effet de retard de prise.

Le GLENIUM® 27 apporte les avantages suivants au niveau de la mise en place, des performances et de la qualité intrinsèque du béton :

#### augmente

- la résistance à la compression à jeune âge et à long terme,
- la résistance à la flexion à jeune âge et à long terme,
- le module d'élasticité,
- l'adhérence sur les aciers,
- la résistance à la carbonatation,
- l'imperméabilité,
- la résistance aux agressions atmosphériques,
- la qualité des parements et de la texture du béton.

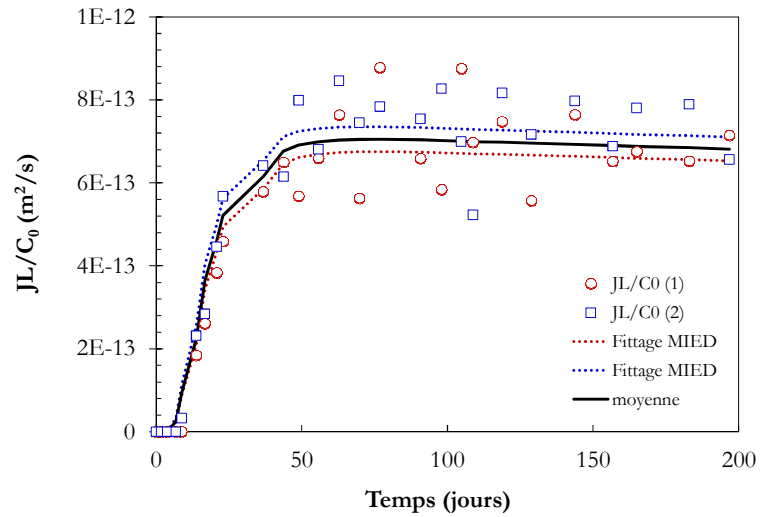
#### diminue

- la vibration, ?
- le retrait,
- le risque de fissuration,
- le fluage.

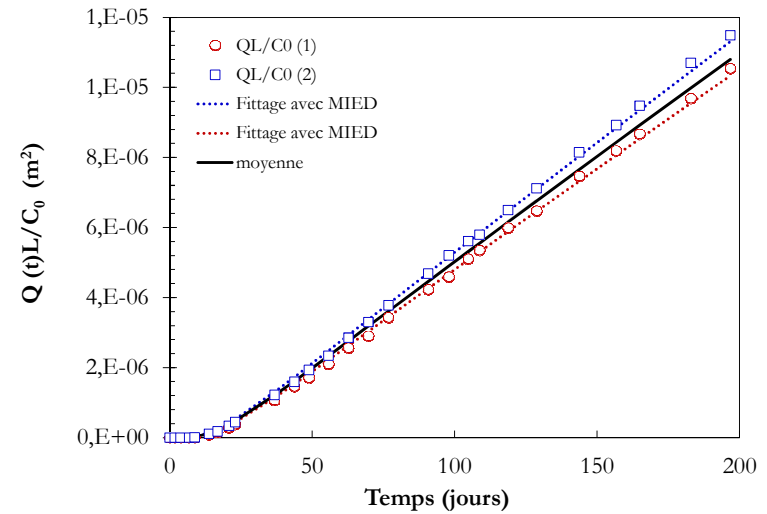
### Caractéristiques

- |                                |                               |
|--------------------------------|-------------------------------|
| • Aspect                       | liquide                       |
| • Couleur                      | brun                          |
| • Masse volumique (MA 002)     | 1,05 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup> |
| • pH (MA003)                   | 7,0 ± 1                       |
| • Teneur en chlorures (MA 004) | < 0,1 %                       |
| • Extrait sec                  | 20 ± 2%                       |
| • Na <sub>2</sub> O eq         | < 2 %                         |
| • Transport                    | non classé                    |
| • Etiquetage                   | pas de symbole exigé          |

ANNEXE B



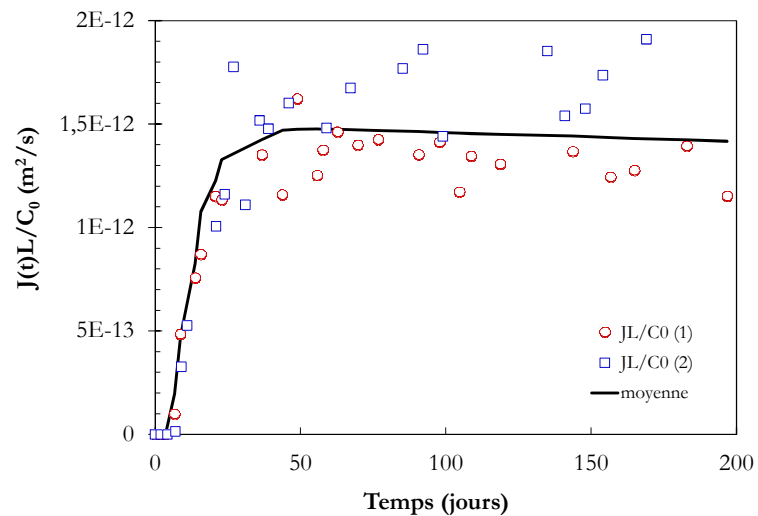
(A)



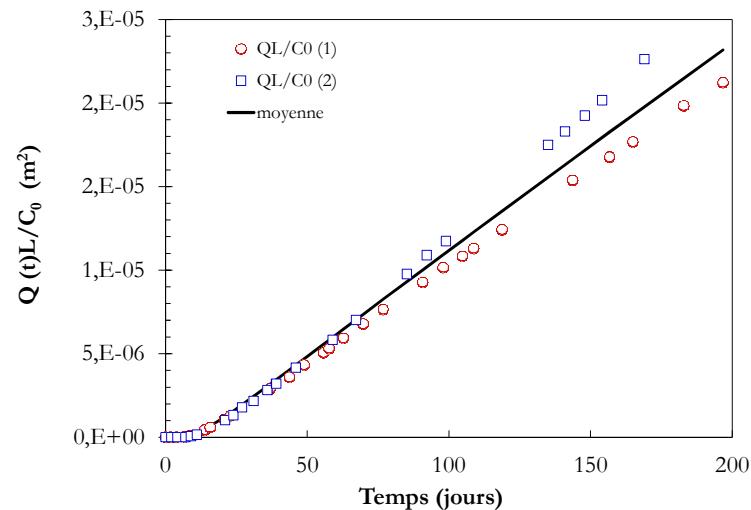
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour le mortier S1\_0,3 (âge 3 mois;  $e/c = 0,3$  ; 50% frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

ANNEXE B



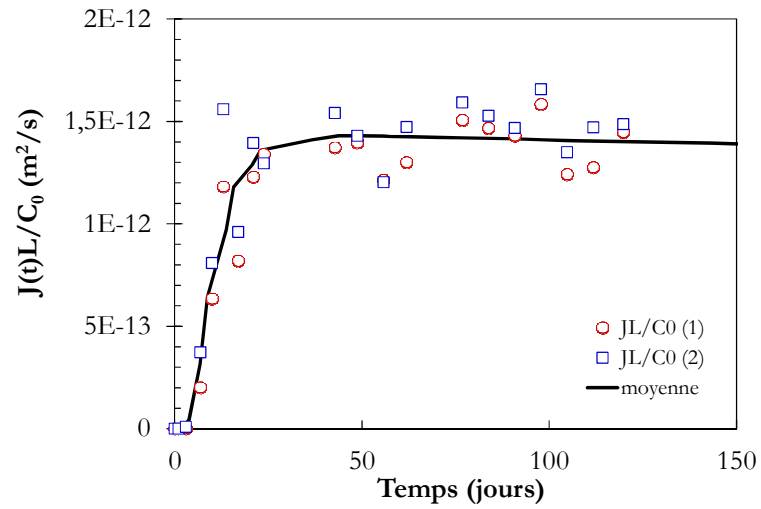
(A)



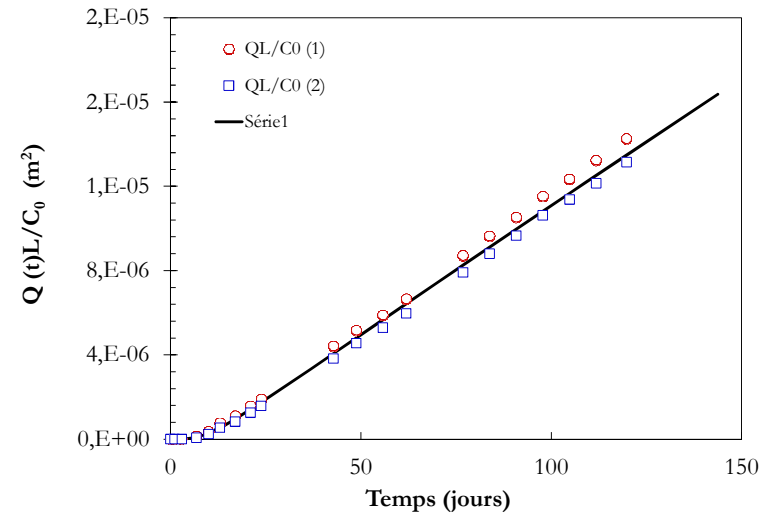
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour le mortier S1\_0,35 (âge 3 mois;  $e/c = 0,35$  ; 50% frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

ANNEXE B



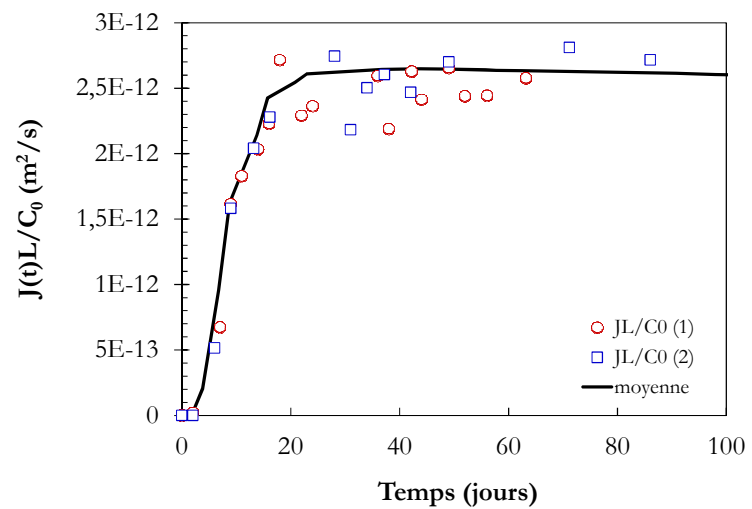
(A)



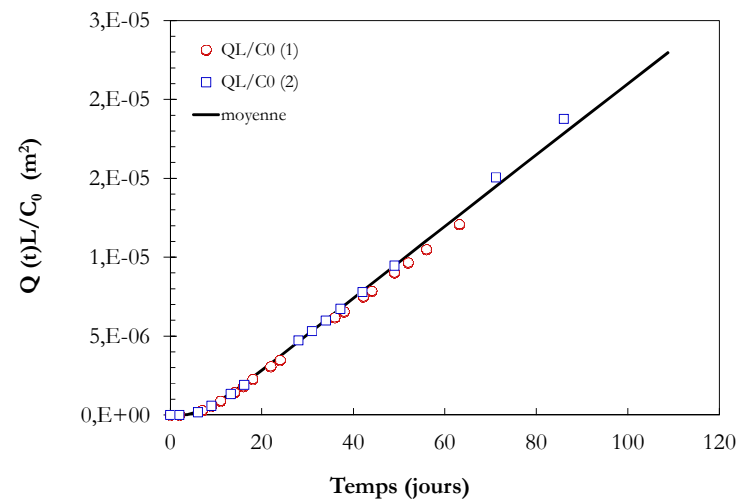
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour le mortier S1\_0,4 (âge 3 mois; e/c = 0,4 ; 50% frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

ANNEXE B



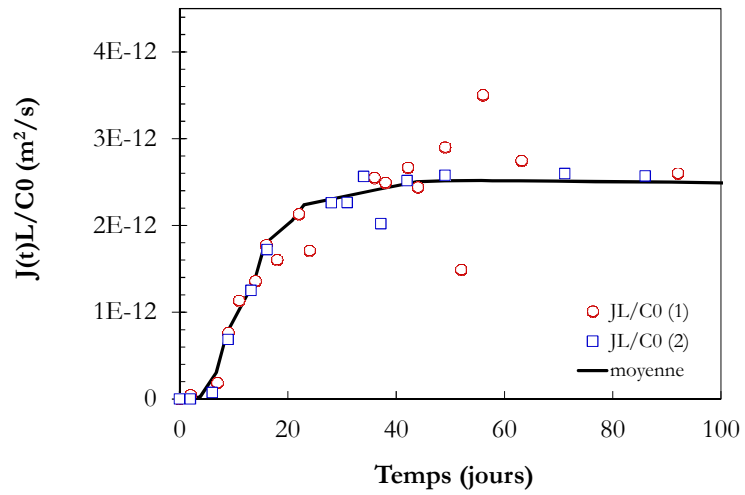
(A)



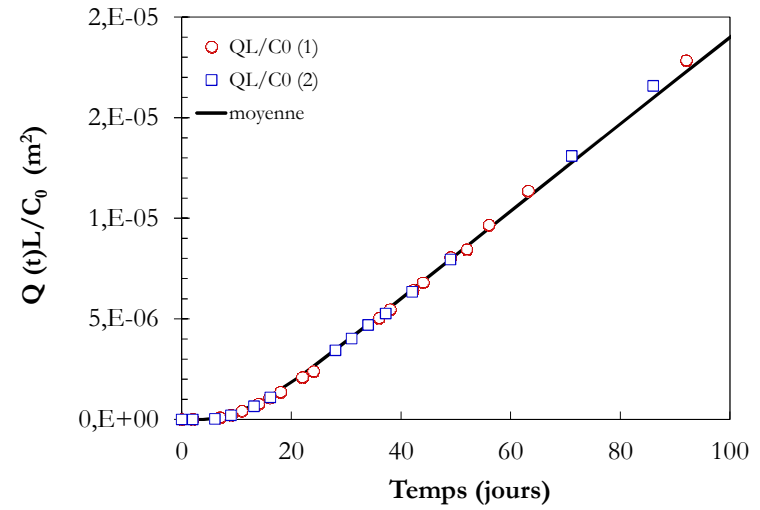
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour le mortier S1\_0,5 (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$  ; 50% frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

ANNEXE B



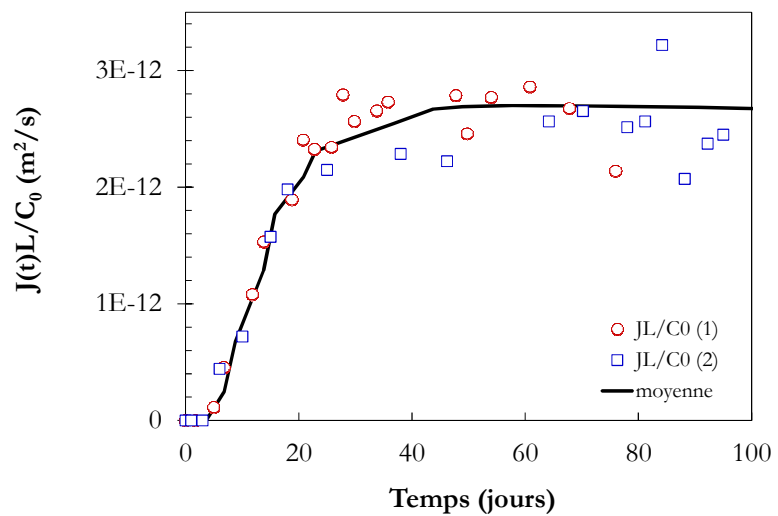
(A)



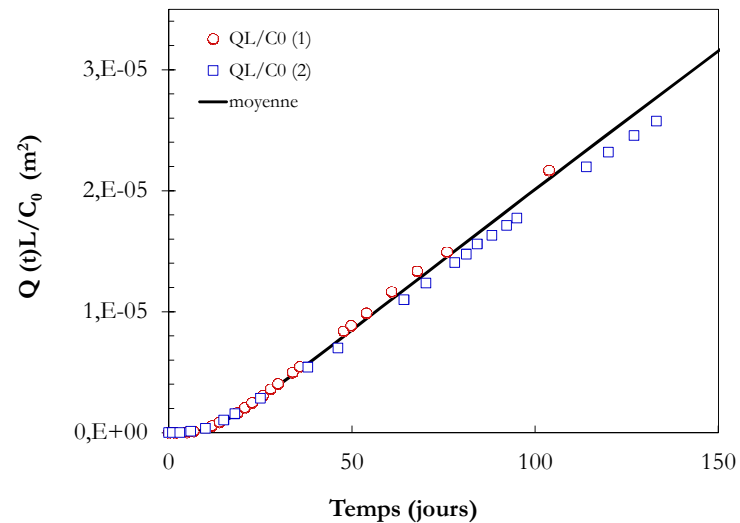
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour la pâte de ciment S2\_0% (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$ )

ANNEXE B



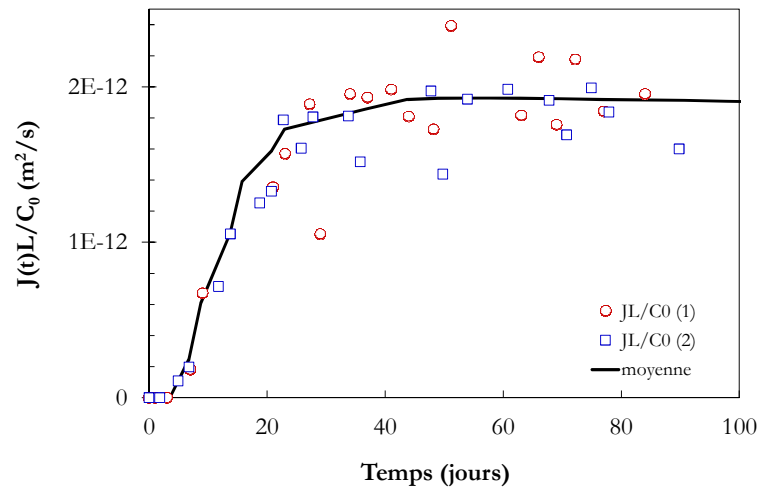
(A)



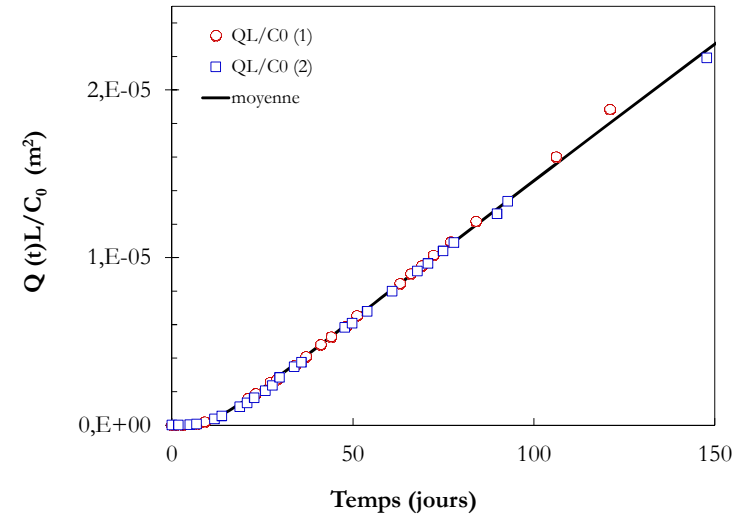
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour la pâte de ciment S2\_10% (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$  ; 10% de frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

ANNEXE B



(A)

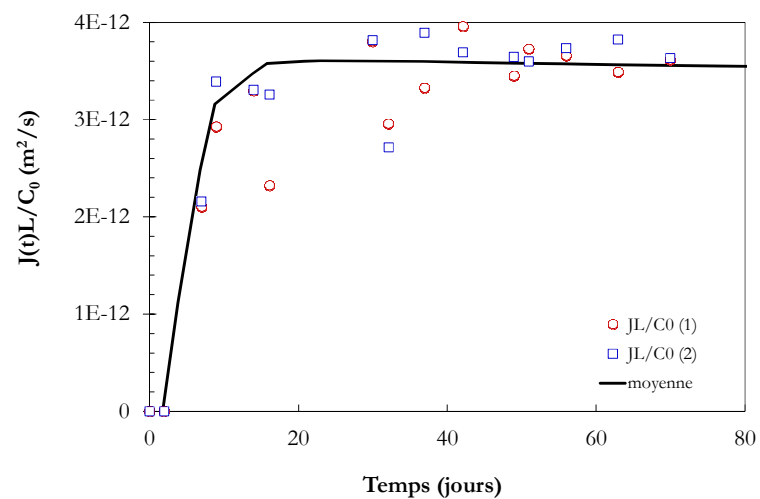


(B)

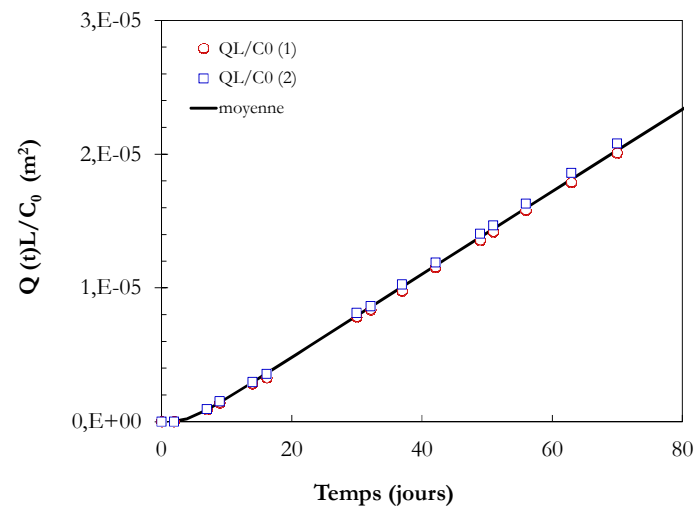
Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour la pâte de ciment S2\_30% (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$  ; 30% de frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))



ANNEXE B



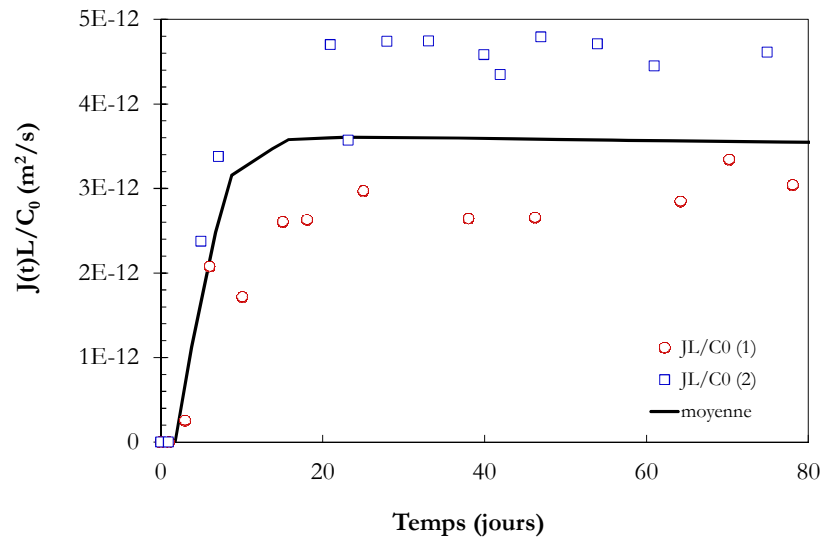
(A)



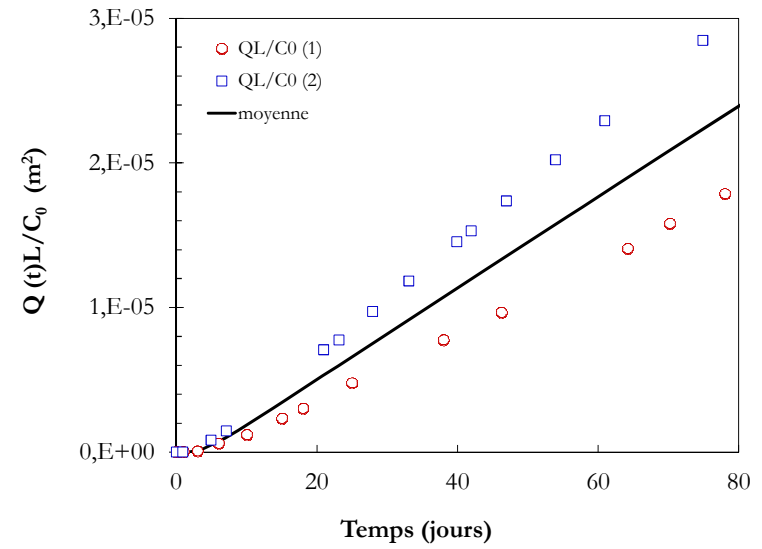
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour la pâte de ciment S2\_60% (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$  ; 30% de frac. vol. sable normalisé (0.08/2 mm))

ANNEXE B



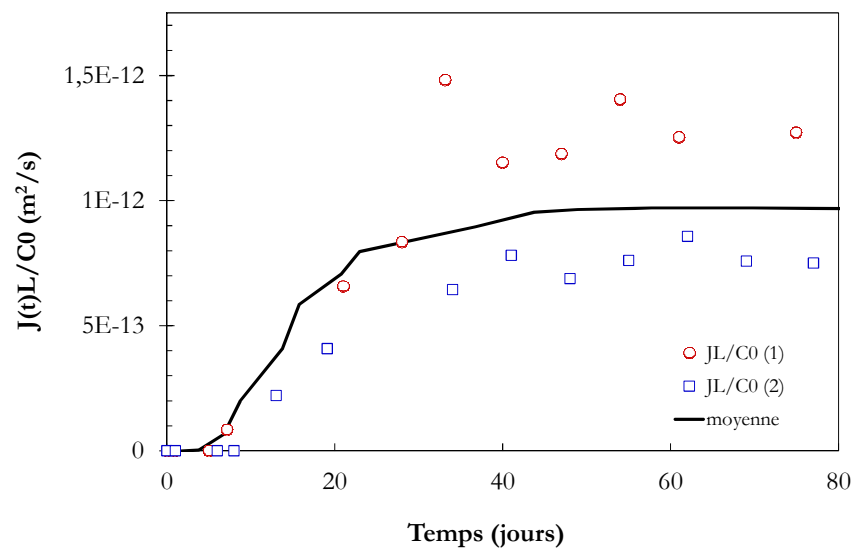
(A)



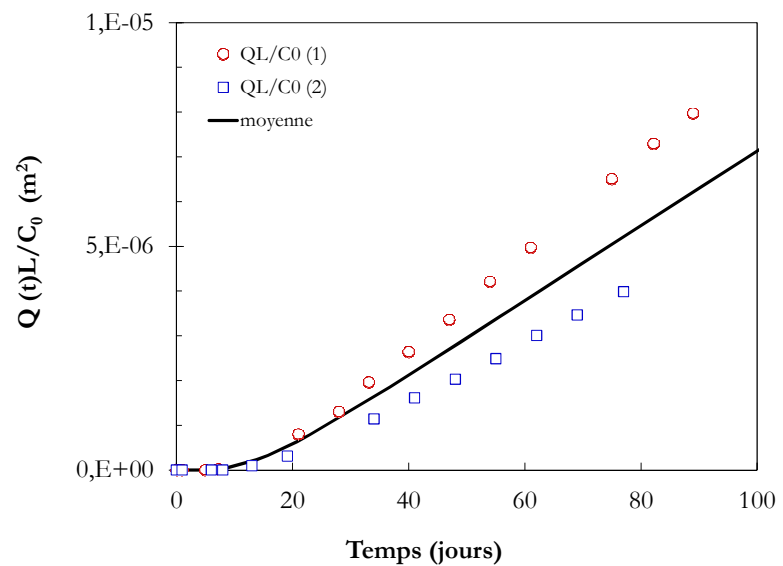
(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour la pâte de ciment S3\_SF (âge 3 mois; e/c = 0,4 ; 50% de frac. vol. sable normalisé (0.125/0,3 mm))

ANNEXE B



(A)



(B)

Courbes d'évolution du flux sortant cumulé (A) et de l'activité relâchée cumulée (B) en fonction du temps pour la pâte de ciment S3\_SF (âge 3 mois;  $e/c = 0,4$  ; 50% de frac. vol. sable normalisé (0.63/2 mm))

## ANNEXE B

**Tableau Bilan de matière des essais de diffusion HTO**

Série	Désignation	Activité amont initiale (kBq)	Activité amont en fin d'essai (kBq)	Activité aval en fin d'essai (kBq)	Activité restante dans l'échantillon (kBq)
S1	S1_0,3 (I)	461,78	412	19,23	30,55
	S1_0,3 (II)	-	-	-	-
	S1_0,35 (I)	464,31	-	34,04	-
	S1_0,35 (II)	426,65	-	16,19	-
	S1_0,4 (I)	454,27	338,72	29,543	86,007
	S1_0,4 (II)	446,95	342,401	27,571	76,978
	S1_0,5 (I)	330,67	208,22	81,8	40,65
	S1_0,5 (II)	318,88	281,43	4,54	32,91
S2	S2_0% (I)	335,79	272,303	29,75	33,737
	S2_0% (II)	318,88	277,336	4,54	37,004
	S2_10% (I)	364,14	288,89	18,242	57,008
	S2_10% (II)	443,59	341,74	25,86	75,99
	S2_30% (I)	366,12	-	4,096	-
	S2_30% (II)	323,95	275,04	19,9	29,01
	S2_50% (I)	454,27	338,72	29,543	86,007
	S2_50% (II)	446,95	342,401	27,571	76,978
	S2_60% (I)	446,53	317,42	65,45	63,66
	S2_60% (II)	448,13	282,81	98,45	66,87
S3	S3_SN (I)	454,27	338,72	29,543	86,007
	S3_SN (II)	446,95	342,401	27,571	76,978
	S3_SF (I)	445,2	339,71	30,7	74,79
	S3_SF (II)	460,24	270,978	97,063	92,199
	S3_SG (I)	460,66	381,252	37,71	41,698
	S3_SG (II)	439,2	378,688	16,451	44,061

**Valeurs moyennes de  $K_d$  de l'eau tritiée déterminées à partir des essais de diffusion HTO**

Série 1	$K_d$ (m <sup>3</sup> /kg)	Série 2	$K_d$ (m <sup>3</sup> /kg)	Série 3	$K_d$ (m <sup>3</sup> /kg)
S1_0,3	3,14E-05 ± 5,91E-07	S2_0%	9,78E-05 ± 8,88E-06	S3_SN	3,88E-05 ± 6,68E-06
S1_0,35	6,63E-05 ± 3,60E-05	S2_10%	1,64E-04 ± 3,33E-05	S3_SF	4,15E-05 ± 6,78E-06
S1_0,4	3,03E-05 ± 5,22E-06	S2_30%	7,97E-05 ± 1,00E-05	S3_SG	4,76E-05 ± 1,36E-05
S1_0,5	6,90E-05 ± 8,72E-07	S2_50%	3,03E-05 ± 5,22E-06		
		S2_60%	5,20E-05 ± 6,24E-06		

**Protocol essai de diffusion Lithium (Bajja, 2013)**

Les éprouvettes de mortiers utilisées sont celles fabriquées et utilisées dans les essais de diffusion HTO. Les essais de diffusion ont été réalisés sur les matériaux cimentaires de la série 2 tout en ajoutant les deux nouvelles formulations S2\_55% et S2\_65%. La procédure suivie pour la préparation des lames minces est similaire aussi à celle utilisée pour les lames destinées aux essais de diffusion (§ II-4).

1. Préparation des solutions

1.1. *Compartiment aval*

La solution utilisée dans le compartiment aval est une eau de chaux saturée qui a été préparée en mélangeant 2g de Ca(OH)<sub>2</sub> dans un litre d'eau ultra-pure. Après 24h d'agitation, la solution a été filtrée (filtres de 0.45µm) puis utilisée pour remplir les compartiments aval des sept cellules. Le choix de l'utilisation de l'eau de chaux a été préféré à l'utilisation d'une solution interstitielle du béton, car cette dernière contient une quantité d'ions sodium (Na<sup>+</sup>). En effet, les ions sodium possèdent un temps de rétention de 3,52 minutes contre 2,93 minutes de lithium. Il est donc clair que la présence du sodium dans la solution aval va empêcher une résolution suffisante pour la détection du lithium puisque les temps de rétention du (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) sont assez proches ce qui peut induire un chevauchement entre les deux pics.

En plus, il faut s'assurer que les solutions placées en amont et aval ne soient pas agressives vis-à-vis de la pâte cimentaire, ce qui n'est pas le cas ici, puisque ni l'eau de chaux utilisée en aval ni la solution de LiCl en amont ne le sont.

1.2. *Compartiment amont*

De nombreux traceurs ont été utilisés dans le cadre de la détermination du coefficient de diffusion dans les mortiers. Dans cette étude, le traceur utilisé est le (LiCl). Les deux ions ont été suivis. Le lithium et le chlorure sont deux ions aux propriétés de transport très différentes : d'un côté, le lithium est un traceur souvent utilisé pour les mesures des

## ANNEXE B

coefficients de diffusion car c'est un élément neutre vis-à-vis de la matrice cimentaire et donc permet de s'affranchir des éventuelles interactions avec les minéraux constitutifs de la pâte de ciment. Au contraire, les ions chlorures ne sont pas neutres chimiquement, qu'ils soient libres dans la solution interstitielle et donc par la suite susceptibles de corroder les armatures dans le cas du béton armé, ou qu'ils soient liés et donc réagissent avec les minéraux constitutifs du ciment et soient donc à l'origine de modifications physiques au sein du matériau.

La solution du compartiment amont est une solution reconstituée de l'eau de chaux saturée et contenant  $C_0=41\text{mmol/l}$  du traceur LiCl. La solution a été filtrée avant d'être utilisée dans les compartiments amont.

### 2. Mise en place du protocole expérimental

La diffusion étant thermoactivée, il est important de se placer dans des conditions constantes de température ( $20^\circ\text{C}$ ) afin de s'affranchir de ce paramètre dans le calcul final du coefficient de diffusion effectif.

Puisque les essais seront réalisés pour sept échantillons différents (et donc sept cellules au total) et les essais ne sont pas répétés pour des limitations de temps.

La quantité d'ions transférés du compartiment amont vers le compartiment aval est suivie dans le temps par des prélèvements successifs (de 2ml) pendant environ 3 mois. Ces prélèvements sont analysés au moyen de l'appareil de chromatographie ionique.

Afin de déterminer la cadence des prélèvements à effectuer dans les compartiments aval des cellules, on s'est basé d'un côté sur des valeurs de coefficients de diffusion de (Li<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>) de pâte de ciment CEMI (Lobet, 2003) ( $De(\text{Li})= 2.10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  ;  $De(\text{Cl})= 2.22.10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ ) et sur la loi de dilution parfaite –afin d'approcher les coefficients de diffusion pour les autres formulations- puis sur le modèle analytique MIED qui a permis de déterminer à partir de quand, commencer les prélèvements. Afin de pouvoir détecter le lithium, il faut au minimum avoir une concentration de  $5\mu\text{g/l}$  (de l'ordre de  $10^{-6}$  mol/l). Ceci correspond pratiquement à la concentration présente en compartiment aval après 16 jours de diffusion. Ceci dit, le premier prélèvement sera réalisé au 16ème jour, les autres se succéderont ensuite au fur et à mesure de l'avancement de l'essai. Par mesure de précaution, des prélèvements réalisés au 7ème jour ont confirmé que la détectabilité est bien trop faible.

Concernant le chlorure, la détection au moyen de la chromatographie ionique ne pose pas de problèmes puisqu'il n'y a pas de limite de détection à fixer. Mais pour plus de fiabilité, on préfère adopter la même cadence de prélèvements du lithium. A chaque prélèvement, on retirera 2 ml des compartiments aval des cellules :  $2 \times 0,5=1$  ml sera utilisé pour détecter le lithium et 1 ml pour le chlorure. Les tests de détection sont doublés pour chaque élément (Li/Cl) d'où la signification de  $2 \times 0,5\text{ml}$ .