



# Apport expérimental à l'analyse poroviscoélastique des déformations endogènes dans un ciment pétrolier

Adrien Blanc

## ► To cite this version:

Adrien Blanc. Apport expérimental à l'analyse poroviscoélastique des déformations endogènes dans un ciment pétrolier. Matériaux. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1059 . tel-01148408

**HAL Id: tel-01148408**

**<https://theses.hal.science/tel-01148408>**

Submitted on 4 May 2015

**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**

Spécialité : Sciences de l'Ingénieur

par

**Adrien Blanc**

Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

**Apport expérimental à l'analyse poroviscoélastique des  
déformations endogènes dans un ciment pétrolier**

Thèse soutenue le mardi 8 juillet 2014 devant un jury composé de :

Yves Berthaud	UPMC – Sorbonne Universités	<i>Rapporteur</i>
Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie	ESPCI Paristech	<i>Rapporteur</i>
Denis Damidot	Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai	<i>Examineur</i>
Aza Azouni	CNRS	<i>Examinatrice</i>
Paméla Faure	IFSTTAR	<i>Conseillère d'études</i>
Sylvaine Le Roy-Delage	Schlumberger	<i>Co-encadrante de Thèse</i>
Teddy Fen-Chong	IFSTTAR	<i>Directeur de Thèse</i>



## Remerciements

Cette thèse a été pour moi l'occasion de rencontrer et de côtoyer un grand nombre de personnes extraordinaires, que je tiens à remercier pour leurs apports divers mais indispensables au présent résultat. Je remercie en premier lieu mon directeur de thèse Teddy Fen-Chong pour son efficacité, sa disponibilité et sa bonne humeur inébranlable, sans lesquelles ces trois années n'auraient pas été les mêmes. Je tiens également à remercier mes deux encadrantes, Sylvaine Le Roy-Delage et Pamela Faure qui m'ont énormément appris sur les plans scientifiques et humains par leurs contributions précieuses.

Je souhaite également remercier les deux rapporteurs de cette thèse Yves Berthaud et Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie ainsi que les autres membres du jury, Aza Azouni et Denis Damidot pour m'avoir fait l'honneur de lire ce manuscrit et d'avoir participé à ma soutenance et validé mes travaux.

Cette thèse contenait un programme expérimental important, qui a bénéficié de l'assistance efficace et volontaire de David Hautemayou, Pascal Moucheront, Cédric Mézière et Thomas Thiebaut sans lesquels rien n'aurait fonctionné.

J'ai également eu l'occasion d'échanger longuement avec Brice Lecampion, Soraya Bornaz et Stéphane Rodts qui m'ont tous beaucoup aidé à mieux comprendre leurs spécialités respectives.

J'ai eu aussi la chance de travailler dans un environnement particulièrement chaleureux, et pour cela je tiens à remercier tous ceux que j'ai côtoyé au laboratoire Képler ainsi qu'à SRPC. En particulier, je tiens à remercier mes camarades thésards dont la compagnie m'a tant apporté, notamment Florian, Mathilde et Antoine, les occupants du bureau K222 qui m'ont supporté au quotidien mais également tous les autres : Benjamin, Benoît, Claire, Guillaume, Lucie, Marine, Michel, Thibaud et Régis.

Un grand merci enfin à ma famille et mes amis pour leur affection et leur soutien au cours de ces trois ans, et en particulier à Charlotte pour m'avoir permis de garder le moral lors des moments difficiles.



## Résumé

La cimentation est une étape cruciale de la construction d'un puits d'extraction de pétrole ou d'injection de  $\text{CO}_2$ , qui vise à garantir l'isolation des différentes zones du puits. La couche protectrice de ciment s'hydrate dans des conditions extérieures de température et de pression qui peuvent varier largement selon les cas, et une mauvaise maîtrise de cette hydratation peut provoquer des déformations internes qui compromettent l'efficacité de la cimentation.

On s'intéresse ici à un modèle industriel prédictif de l'évolution du matériau cimentaire, qui combine un système d'équations retranscrivant l'hydratation du matériau d'un point de vue thermochimique et un algorithme de calcul viscoélastique vieillissant faisant appel à la poromécanique pour décrire les contraintes et les déformations internes selon un mécanisme de pression capillaire. Ce modèle fait un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, nécessaires au vu de la myriade de paramètres importants dans la modélisation du retrait d'hydratation. On s'interroge ici quant aux domaines de validité de ces hypothèses ainsi qu'à la pertinence des jeux de paramètres choisis. Pour ce faire, il a été décidé d'utiliser un algorithme reprenant les équations du modèle industriel pour simuler des expériences de laboratoire et comparer les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux de mesures d'hydratation et de déformations avec et sans contraintes extérieures.

La réaction d'hydratation a été étudiée par des mesures standard comme la calorimétrie ainsi que par résonance magnétique nucléaire. Cette méthode est relativement récente dans le domaine des matériaux cimentaires en comparaison des autres et possède des avantages pour les suivis d'hydratation à long terme ainsi que pour une détection précise de la prise du matériau sans recours à une sonde mécanique. On a ainsi obtenu des suivis d'hydratation précis au jeune âge et une bonne estimation du degré d'hydratation global du ciment au moment de la percolation de la réaction de prise.

Les mesures mécaniques ont permis d'étudier le matériau à plusieurs âges et avec plusieurs températures de cure afin de mesurer les courbes d'évolution des modules mécaniques avec le degré d'hydratation. Ces essais regroupent des tests statiques utilisant une presse, permettant de mesurer les propriétés élastiques, ainsi que des essais de fluage et des mesures par un analyseur visco-dynamique afin de mesurer le comportement viscoélastique. On a pu mieux décrire l'évolution des modules élastiques avec le degré d'hydratation au jeune âge ainsi

qu'estimer les temps caractéristiques de développement des déformations de fluage sous contrainte.

Enfin, une analyse critique de certains des choix faits dans le travail de modélisation a été proposée avec des pistes pour améliorer la précision des résultats au jeune âge, à la fois en termes de degré d'hydratation comme de fluage à court terme.

## Abstract

Cementing is a crucial step of the construction phase of an oil well, which aims at ensuring zonal isolation between the different parts of the well and the environment. The protective cement annulus hydrates in external conditions of temperature and pressure that can vary widely from one job to another, and poor control of the hydration phase can lead to autogenous shrinkage that reduces the effectiveness of the cementing.

In this work, we investigate an industrial predictive model for the evolution of a cement annulus, which combines a thermochemical system describing the cement hydration at the macroscopic scale and an aging viscoelastic system including poromechanics to describe the stress and strain resulting of a capillary pressure mechanism. This model makes a number of simplifying hypotheses that are necessary considering the large amount of important parameters used in the modeling of hydration shrinkage. The range of validity of these assumptions has been investigated, as well as the relevance of the selected parameters used in the model. In this scope, it has been decided to compare simulation results obtained with our algorithm derived from the original model with experimental results of hydration and of deformations obtained with external loading or caused by internal stresses.

The hydration reaction was studied by standard calorimetric measurements as well as by nuclear magnetic resonance. This method is relatively new in the field of cementitious materials in comparison with other methods and offers several benefits for following long-term hydration as well as for accurate detection of the setting time of the material without requiring mechanical probing.

The mechanical measurements were used to examine the material at various ages and with various curing temperatures to measure the evolution curves of mechanical modules with degree of hydration. These tests include tests using a static press, to measure the elastic properties and creep tests as well as dynamic mechanical analyzer tests to measure viscoelastic behavior.

Finally, a critical analysis of some of the choices made in the modeling work has been proposed with suggestions to improve the accuracy of simulations at early age, both in terms of degree of hydration as of short-term creep strains.



# Table des matières

Remerciements.....	3
Résumé.....	5
Abstract .....	7
Table des matières.....	9
Introduction et contexte industriel .....	15
1. Choix et caractérisation du matériau.....	19
1.1. Nature du matériau utilisé .....	20
1.1.1. Le ciment Portland.....	20
1.1.2. Composition.....	21
1.2. Réaction d'hydratation .....	23
1.2.1. Produits .....	23
1.2.2. Cinétique .....	25
1.2.3. Caractérisation .....	28
1.3. Microstructure et comportement mécanique.....	30
1.4. Choix de formulation et caractérisation du matériau .....	33
1.4.1. Contraintes sur le choix de formulation.....	33
1.4.2. Formulation choisie .....	35
1.4.3. Fabrication .....	37
1.4.4. Stabilité .....	38
1.4.5. Mesure du degré d'hydratation au jeune âge .....	40
1.4.6. Propriétés mécaniques .....	42
1.4.7. Etude de la microstructure par porosimétrie au mercure .....	45
2. Modélisation .....	49
2.1. Réaction d'hydratation et avancement .....	50
2.1.1. Définitions.....	50
2.1.2. Modélisation de la réaction d'hydratation .....	51
2.1.3. Simulation de l'hydratation sur 28 jours en fonction de la température.....	54
2.1.4. Comparaison avec la calorimétrie.....	59
2.2. Poroviscoélasticité insaturée isotherme .....	65

2.2.1.	Contraintes, déformations et saturation : définitions .....	66
2.2.2.	Lois d'état isothermes pour les contraintes et la porosité .....	68
2.2.3.	Viscoélasticité linéaire .....	70
2.2.4.	Vieillissement .....	73
2.2.5.	Pression capillaire .....	77
2.2.6.	Saturation en eau.....	80
2.3.	Simulations du retrait endogène en conditions scellées .....	82
2.3.1.	Paramètres et valeurs ultimes.....	82
2.3.2.	Algorithme .....	84
2.3.3.	Résultats.....	86
2.3.4.	Comparaison avec une expérience de retrait dans une membrane .....	92
2.4.	Conclusion.....	95
3.	Etude de l'hydratation par RMN.....	97
3.1.	Principe de la mesure .....	98
3.1.1.	Spins et champs magnétiques .....	98
3.1.2.	Séquences utilisées.....	101
3.1.3.	Temps de relaxation dans un milieu poreux .....	104
3.2.	Matériel et méthodes .....	106
3.2.1.	Imageur 20 MHz .....	106
3.2.2.	Le système Minispec.....	108
3.3.	Résultats .....	111
3.3.1.	Suivi d'hydratation.....	111
3.3.2.	Mesures de $T_1$ .....	115
3.4.	Conclusion.....	118
4.	Investigation des propriétés mécaniques au jeune âge .....	119
4.1.	Fluage au jeune âge .....	120
4.1.1.	Description du montage et procédure de fabrication des éprouvettes .....	121
4.1.2.	Acquisition.....	130
4.2.	Résultats .....	131
4.2.1.	Déformations instantanées .....	134
4.2.2.	Déformations différées.....	137

4.2.3. Retrait endogène .....	142
4.3. Analyse visco-dynamique .....	145
4.3.1. Principe de la mesure .....	146
4.3.2. Résultats.....	150
4.4. Conclusion.....	154
Conclusion et perspectives.....	157
Bibliographie.....	161

Figure 1 : Schéma d'une opération de cimentation avec deux tubages successifs.....	16
Figure 2 : Connexion des grains de ciment par la croissance des hydrates.....	30
Figure 3 : C-S-H internes et externes .....	32
Figure 4 : Mesure de sédimentation du coulis de ciment.....	39
Figure 5 : Degré d'hydratation mesuré par séchage en fonction de l'âge et de la température de cure.....	40
Figure 6 : Courbe contrainte déformation dans un test d'écrasement après 24 heures de prise à 20°C et 60°C.	43
Figure 7 : Intrusion de mercure dans trois types de pores sous une même pression : rayon plus faible que le rayon d'entrée, rayon plus grand et effet de goulot. ....	46
Figure 8 : Distributions de tailles de pores après 24 heures de prise et 24 heures de séchage à différentes températures.....	47
Figure 9 : Evolution de la porosité avec le degré d'hydratation selon le modèle de Powers et Brownnyard et comparaison avec la porosimétrie par intrusion de mercure. ....	48
Figure 10 : Evolution du degré d'hydratation pendant 28 jours, selon la température.....	55
Figure 11 : Evolution du degré d'hydratation au cours des premières 24 heures.....	56
Figure 12 : Dérivée temporelle du degré d'hydratation pendant les premières 12 heures, en fonction de la température de cure.....	57
Figure 13 : Calorimétrie isotherme sur 24 heures.....	59
Figure 14 : Comparaison des flux de chaleur d'hydratation simulés et mesurés par calorimétrie à 25, 40, 60 et 80°C.....	61
Figure 15: Retard d'induction en fonction de la température de cure.....	62
Figure 16 : Comparaison des degrés d'hydratation obtenus par simulation et par calorimétrie à 25, 40, 60 et 80°C.....	63
Figure 17 : Evolution infinitésimale des variables du système lors d'un pas de temps.....	65
Figure 18 : Modèle du solide linéaire standard.....	70
Figure 19 : Evolution générale des propriétés mécaniques avec le degré d'hydratation.....	75
Figure 20 : Relation entre pression capillaire et saturation liquide donnée par le modèle de van Genuchten....	81
Figure 21 : Evolution de la saturation en liquide sur 24 heures.....	86
Figure 22 : Evolution de la pression de pore sur 24 heures .....	86
Figure 23 : Retrait volumique simulé en fonction du temps à 25°C .....	87
Figure 24 : Part viscoélastique du retrait volumique.....	88
Figure 25 : Retrait viscoélastique pour différentes valeurs de $\tau$ .....	89
Figure 26 : Retrait simulé avec une très faible valeur de $\tau$ .....	89
Figure 27 : Evolution de la porosité sur 24 heures .....	90
Figure 28 : Retrait volumique sur 24 heures pour différentes valeurs de $\xi_0$ .....	91
Figure 29 : Pesée hydrostatique d'un échantillon dans une membrane .....	93

Figure 30 : Retrait volumique mesuré dans une membrane en fonction du temps à 25°C. ....	93
Figure 31 : Représentation de l'impulsion transverse et du signal FID mesuré lors d'une « one pulse acquisition sequence ».....	101
Figure 32 : Représentation des impulsions transverses et du signal mesuré en fonction du temps d'inversion dans une séquence d'inversion récupération.....	102
Figure 33 : Imageur à bas champ de l'UMR Navier.....	106
Figure 34 : Appareil de suivi de relaxométrie Minispec.....	108
Figure 35 : Echantillon de Minispec dans un insert. ....	109
Figure 36 : Système d'alimentation en azote gazeux de la régulation de température .....	110
Figure 37 : Quantité de signal mesuré par FID à température ambiante. ....	111
Figure 38 : Degré d'hydratation mesuré par RMN à température ambiante avec les deux appareils et comparé au modèle.....	112
Figure 39 : Degré d'hydratation à 25, 40 et 60°C suivi avec l'appareil de relaxométrie Minispec et comparé au modèle .....	113
Figure 40 : Degré d'hydratation à 80°C suivi avec l'appareil de relaxométrie Minispec et comparé au modèle.....	114
Figure 41 : Evolution de la distribution de $T_1$ pendant 72 heures à 25°C .....	115
Figure 42 : Evolution des maxima de $T_1$ pendant 24 heures à 25, 40, 60 et 80°C.....	116
Figure 43 : Bâti de fluage déchargé.....	120
Figure 44 : Eprouvette de ciment avant chargement.....	121
Figure 45 : Capuchon supérieur et partie inférieure du moule remplie.....	123
Figure 46 : Eprouvette dans son moule assemblé.....	124
Figure 47 : Agitateur rotatif permettant de s'affranchir de la sédimentation. ....	125
Figure 48 : Rouleau de l'agitateur avec l'isolation thermique.....	125
Figure 49 : Fil chauffant sur support étirable Thermostretch, produit par Tibtech .....	126
Figure 50 Evolution de la température interne de l'échantillon pendant la régulation.....	127
Figure 51 : Photo et schéma d'un échantillon en place avant mise sous contrainte .....	128
Figure 52 : Courbes de fluage mesurées après 24 heures d'hydratation à 20°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa.....	132
Figure 53 : Courbes de fluage mesurées après 24 heures d'hydratation à 40°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa.....	132
Figure 54 : Courbes de fluage mesurées après 24 heures d'hydratation à 60°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa.....	133
Figure 55 : Modules d'Young mesurés avec le dispositif de fluage, à la presse et prédits par le modèle.....	136
Figure 56 : Déformations différées mesurées à 20°C .....	137
Figure 57 : Déformations différées mesurées à 40°C .....	138

<i>Figure 58 : Déformations différées mesurées à 60°C .....</i>	<i>138</i>
<i>Figure 59 : Déformations de fluage moyennées pour chaque température .....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 60 : Détermination du temps caractéristique de développement des déformations différées. La contrainte est appliquée 24 heures après gâchage. ....</i>	<i>140</i>
<i>Figure 61 : Déformations endogènes dans les éprouvettes non chargées à 25°C comparées au modèle .....</i>	<i>142</i>
<i>Figure 62 : Déformations endogènes dans les éprouvettes non chargées à 40°C comparées au modèle .....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 63 : Déformations endogènes dans les éprouvettes non chargées à 60°C comparées au modèle .....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 64 : Analyseur mécanique dynamique (DMA) .....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 65 : Essai de compression axiale en température et hygrométrie contrôlée.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 66 : Essai de flexion trois-points en température et hygrométrie contrôlée .....</i>	<i>148</i>
<i>Figure 67 : Schéma des tests en cisaillement.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 68 : Résultats de module d'Young en compression mesurés à la DMA à 20°C .....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 69 : Comparaison des modules d'Young en fonction du degré d'hydratation selon la methode expérimentale d'obtention ou de modélisation .....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 70 : Evolution du module de cisaillement avant la prise à 20°C.....</i>	<i>152</i>

## Introduction et contexte industriel

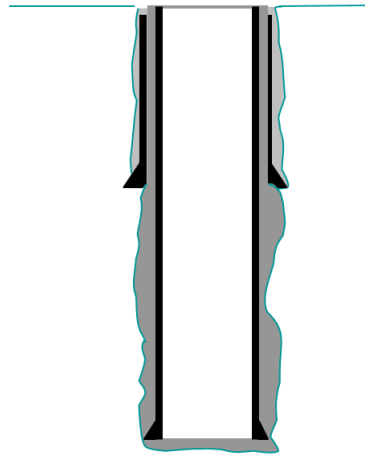
L'industrie pétrolière est l'une des plus florissantes du 21<sup>ème</sup> siècle et malgré un développement rapide des énergies renouvelables au cours des dernières années, la consommation mondiale de pétrole n'a cessé de croître depuis ses débuts. Le pétrole étant une ressource fossile, l'épuisement des ressources de la planète est une préoccupation grandissante tant celui-ci est important pour notre mode de vie. Cependant, le taux de récupération moyen d'un gisement est de l'ordre de 40%, ce qui signifie qu'une grande part des hydrocarbures n'est pas extraite faute de moyens technologiques plus efficaces. Ceci explique qu'un effort de recherche pour améliorer les procédures d'extraction est d'un intérêt certain pour les acteurs du domaine pétrolier, tant d'un point de vue d'amélioration de la rentabilité que de pérennisation de leur activité.

Une fois qu'il a été identifié et analysé, l'exploitation d'un gisement pétrolier nécessite la construction d'un puits. La cimentation est une de ces étapes de la construction qui intervient après le forage et la descente d'un tubage en acier dans l'orifice. Un coulis de ciment est alors injecté avec des pompes dans l'espace annulaire entre le tubage et les parois de la formation rocheuse et laissé se solidifier pour former une couche protectrice.

Cet annulaire a pour objectif de maintenir le tubage en place et de l'isoler du milieu extérieur de manière étanche, afin de prévenir tout échange de fluides entre les différentes zones du puits. On évite ainsi la pollution des sols environnants par les fluides extraits, une éventuelle attaque du tubage par corrosion en cas de contact avec l'eau, et une perte d'efficacité des procédures d'extraction ou d'injection en cas de perte de pression.

L'annulaire de ciment a une géométrie très spécifique, éloignée des cas classiques de l'industrie du bâtiment. Un puits se compose de plusieurs sections successives de diamètre de plus en plus faible (Figure 1). Chaque section prend la forme d'une colonne en anneau très haute (jusqu'au kilomètre (Nelson & Guillot, 2007)) et dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centimètres.

Au niveau des raccords entre sections, on cimente le tubage intérieur au tubage précédent, à l'extérieur. On a ainsi deux cas de cimentation où le ciment prend, soit en contact avec la roche avoisinante, soit isolé entre deux parois d'acier et ne recevant aucun apport de fluide extérieur.



**Figure 1 : Schéma d'une opération de cimentation avec deux tubages successifs.**

Durant les différentes étapes de la vie d'un puits, depuis le forage jusqu'à l'exploitation et finalement l'abandon du puits, le ciment est soumis à différentes sollicitations mécaniques, hydriques et thermiques. Les forages les plus profonds approchent les dix kilomètres sous la surface. En considérant de si grandes profondeurs, les conditions extérieures influant sur l'hydratation du ciment varient beaucoup, la température et la pression peuvent atteindre 300°C et des dizaines de mégapascal respectivement en fond de puits. De plus, le ciment peut être en contact avec des parois rocheuses perméables ou non et qui peuvent contenir de l'eau, de l'huile ou du gaz dans leur porosité, et ces fluides peuvent pénétrer dans les pores du ciment au cours de la prise. Ainsi le ciment peut recevoir un apport d'eau qui participe à l'hydratation, ou au contraire en perdre dans la formation, ce qui modifie ses conditions d'évolution.

La réaction de prise du ciment provoque des déformations même en l'absence de toute contrainte mécanique externe et d'échange hydrique avec l'extérieur, appelées déformations endogènes. Ces déformations sont directement issues des variations de volumes induites par la

réaction chimique qui transforme le ciment anhydre et l'eau en hydrates, et provoquent un retrait dit d'auto-dessiccation.

Ces variations de volumes sont regroupées au sein du retrait chimique, également appelé contraction Le Chatelier. On les évalue généralement de l'ordre de 3% du volume initial à température ambiante et sous pression atmosphérique pour les ciments Portland ordinaires (OPC). Les déformations observées à l'échelle macroscopique sont bien plus faibles, sans quoi l'utilisation du ciment en construction aurait été impossible. Ceci est dû au développement d'une structure rigide dans le matériau qui s'oppose au retrait.

La combinaison de facteurs chimiques, thermiques et poromécaniques rend le problème de la prédiction des effets mécaniques de l'hydratation de l'annulaire de ciment très complexe, les couplages étant multiples et les paramètres importants nombreux.

De nombreux travaux ont donné des modèles mécaniques vieillissants prenant en compte l'évolution chimique et thermique du système (Ulm & Coussy, 1995) (Ulm & Coussy, 1998). Cette étude se base sur des travaux de modélisation (Lecampion, 2013) effectués au sein de la compagnie de services pétroliers Schlumberger visant à modéliser ce problème par un algorithme incrémental en utilisant les connaissances actuelles des mécanismes mis en jeu. Ce modèle macroscopique utilise les conditions extérieures et les conditions dans lesquelles la cimentation a eu lieu pour déterminer l'état des contraintes et déformations macroscopiques de la colonne de ciment à une profondeur donnée et à un temps donné. Il comprend un grand nombre de paramètres et fait certaines hypothèses simplificatrices. Un des objectifs de ces travaux est l'étude de la pertinence de ces paramètres et une évaluation de leur impact sur les propriétés du matériau, ainsi qu'une estimation des domaines de validité des hypothèses faites lors de la modélisation.

Notre but est d'apporter expérimentalement un examen des résultats obtenus par la modélisation et d'étudier l'impact des conditions extérieures sur l'évolution des caractéristiques macroscopiques du ciment au jeune âge. On combine pour cela une approche de modélisation avec un système poromécanique vieillissant des déformations au jeune âge dans un matériau cimentaire et des expériences de mesures de plusieurs propriétés

macroscopiques en lien avec la maturation du matériau et les déformations subies avec ou sans contraintes extérieures.

Le premier chapitre présente les matériaux cimentaires et certaines de leurs propriétés particulièrement pertinentes dans cette étude. Le choix de la formulation de ciment utilisée au cours de la campagne expérimentale et dans les travaux de simulation associés y est expliqué. On s'intéresse ensuite à caractériser ce matériau en mesurant plusieurs propriétés macroscopiques classiques de l'ingénierie des matériaux et de l'industrie de la cimentation, pour situer plus précisément ce matériau cimentaire dans un contexte industriel plus large.

Le deuxième chapitre décrit la modélisation de l'évolution d'une pâte de ciment au cours du temps. On présente d'abord la réaction de prise qui provoque le durcissement, puis le couplage avec un système poro-viscoélastique vieillissant. Ce modèle permet de prédire les déformations instantanées et différées du matériau sous l'effet de contrainte capillaires internes et de sollicitations extérieures.

Le troisième chapitre présente des travaux d'étude de la réaction d'hydratation par résonance magnétique nucléaire (RMN) et décrit les apports de cette méthode non-invasive et fiable pour le suivi d'évolution de pâtes de ciment au jeune âge.

Dans le quatrième chapitre sont présentées des mesures expérimentales des propriétés mécaniques d'échantillons de matériaux cimentaires par des méthodes statiques et dynamiques. On s'intéresse ici aux déformations instantanées et différées du matériau et on compare les résultats obtenus aux résultats de simulation.

## **1. Choix et caractérisation du matériau**

Dans ce premier chapitre, nous présentons les matériaux cimentaires et certaines de leurs propriétés pertinentes dans cette étude, en s'intéressant notamment à la réaction d'hydratation à l'origine de la prise. Nous nous intéressons ensuite plus particulièrement aux conditions expérimentales envisagées et à la formulation de ciment qui en découle choisie pour les expériences. On s'intéresse également à la caractérisation de ce matériau spécifique dans un contexte plus général pour donner une base de comparaison entre les travaux présentés dans ce mémoire et d'autres travaux portant sur des sujets proches.

## 1.1. Nature du matériau utilisé

### 1.1.1. Le ciment Portland

Le ciment Portland est la base du matériau artificiel le plus utilisé dans l'industrie de nos jours, le béton. Bien que de nombreux liants hydrauliques alternatifs soient en plein essor, il reste actuellement le standard du domaine de la construction.

Le ciment Portland est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau anhydre conditionné généralement sous forme de poudre, et qui une fois mélangé à de l'eau forme une pâte, également appelée coulis, qui durcit ensuite avec le temps pour donner un solide à l'aspect rocheux. Cette évolution est le résultat d'une réaction chimique d'hydratation, et non d'un processus de séchage. Notamment, l'hydratation peut se produire sans accès à l'air libre, comme sous l'eau, ou à de grandes profondeurs sous la surface du sol.

Dans le domaine de la construction, ce coulis de ciment est généralement mélangé à du sable et des granulats, et durcit dans l'espace libre entre les grains pour former un matériau très dense et compact. C'est la structure multi-échelles du béton qui lui confère les propriétés de durabilité qui le rendent si utilisé. Les proportions relatives de ces divers constituants, ainsi que les multiples adjuvants développés au cours d'années d'utilisation permettent d'adapter les coulis de ciment, mortiers et bétons à de multiples applications industrielles requérant des caractéristiques spécifiques.

Les matériaux cimentaires sont complexes, ils sont le siège de multiples phénomènes physiques et chimiques généralement couplés. Leurs propriétés mécaniques, hydriques et de durabilité dépendent de facteurs initiaux tels que la formulation du coulis utilisé, ainsi que leur environnement, que ce soit en termes de température, de pression ou bien d'hygrométrie. L'évolution du système dépend fortement des conditions présentes, mais aussi de tout l'historique de ces conditions au cours de la réaction de prise. Ceci rend des modèles prédictifs fonctionnant avec un algorithme incrémental pas-à-pas particulièrement adaptés.

### 1.1.2. Composition

Le ciment Portland est obtenu à partir d'un mélange de clinker et de gypse en petite quantité, plus ou moins finement broyé. Le clinker est obtenu en chauffant un mélange de silice et de calcaire à des températures très élevées (de l'ordre de 1500°C). Il est composé de quatre phases principalement responsables de la chimie du ciment :

- Les silicates tricalciques, ou alite :  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ , ou  $\text{C}_3\text{S}$  en notation cimentière.
- Les silicates bicalciques, ou bélite :  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ , ou  $\text{C}_2\text{S}$ .
- Les aluminates tricalciques :  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{C}_3\text{A}$ .
- Les ferro-aluminates tétracalciques :  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{C}_4\text{AF}$ .

On utilise ici les notations normalisées de la chimie des ciments qui font les abréviations suivantes :  $\text{C}=\text{CaO}$ ,  $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S}=\text{SiO}_2$ ,  $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\bar{\text{S}}=\text{SO}_3$ .

Les proportions relatives de ces quatre constituants dépendent bien sûr de la composition du mélange mais aussi des durées et des températures de phases de cuisson et de refroidissement, et sont déterminantes pour les propriétés finales du matériau.

On ajoute du gypse  $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$  au clinker pour résoudre les problèmes de prise-éclair.

Des proportions typiques d'un ciment Portland ordinaire (OPC) sont 50% de  $\text{C}_3\text{S}$ , 25% de  $\text{C}_2\text{S}$ , 12% de  $\text{C}_3\text{A}$  et 8% de  $\text{C}_4\text{AF}$  ainsi que 3% de gypse (Michaux, et al., 1990).

Le broyage du matériau est également une étape importante pour les propriétés finales du ciment. La finesse de la poudre influe en effet sur la vitesse de dissolution initiale lorsqu'on mêle la poudre à de l'eau, ainsi que sur le comportement rhéologique du coulis.

On quantifie la finesse de broyage soit par la distribution de tailles de grains, soit plus simplement par la finesse de Blaine. La finesse de Blaine est une surface spécifique, généralement exprimée en  $\text{cm}^2/\text{g}$ , et dont la valeur est obtenue par une mesure de perméabilité

à l'air d'un échantillon de poudre. Plus elle est haute, plus les grains de ciment sont fins en moyenne.

Cette valeur est obtenue à partir d'un modèle d'écoulement utilisant les lois de Darcy et de Kozeny-Carman, et n'utilise pas de distribution de tailles. Deux ciments avec des finesses égales peuvent ainsi avoir des proportions différentes de particules fines par exemple, ce qui fait de la finesse de Blaine un indicateur assez simplifié.

## 1.2. Réaction d'hydratation

### 1.2.1. Produits

Le ciment Portland est composé de matériaux anhydres. La mise en contact des grains de matériau sec et hydrophile avec l'eau provoque la dissolution d'une partie des espèces solides et forme une suspension nommée coulis. Le coulis de ciment frais a un comportement rhéologique qui varie entre celui d'un liquide plus ou moins visqueux et celui d'une pâte selon la proportion d'eau et de solides et l'éventuel ajout de superplastifiants. Ce coulis évolue au cours du temps et passe par un état de gel pour ensuite se comporter comme un solide de plus en plus résistant. Ce phénomène est causé par une réaction chimique d'hydratation qui transforme l'eau et les matériaux anhydres en hydrates, ce qui donne lieu à une structuration interne changeant la suspension en solide.

L'hydratation des composés du clinker a lieu en phase aqueuse et suit un mécanisme de dissolution-précipitation. Les phases solides du clinker se dissolvent dans l'eau environnante et on a précipitation d'hydrates dès que leurs concentrations critiques respectives sont atteintes. Comme les solubilités des composés anhydres sont bien plus hautes que celles des hydrates, on a une réaction d'hydratation totale en solution aqueuse. Les différentes phases du clinker, qui sont les composantes principales du ciment portland ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ) ont des cinétiques de réaction différentes et forment des produits d'hydratation différents. Leurs proportions respectives dans le ciment sont généralement regroupées sous la dénomination de composition de Bogue.

Les phases silicates  $C_3S$  et  $C_2S$  sont largement majoritaires dans la plupart des compositions de clinker, avec les  $C_3S$  jouant le rôle majoritaire dans le processus de prise. Leur hydratation donne lieu à la création de silicates de calcium hydratés (C-S-H, composé dont la stœchiométrie n'est pas fixe, équivalents à  $C_xS_yH_z$ ) et de Portlandite (CH) bien plus soluble dans l'eau, donc formée plus tardivement et qui a tendance à se redissoudre en cas d'apport d'eau extérieur.

Les C-S-H sont les hydrates qui jouent le rôle majeur dans le développement des propriétés mécaniques du matériau une fois qu'il a atteint l'état solide. Ils forment un matériau amorphe, souvent qualifié de gel et qui représente une grande majorité du volume de solides formés (de l'ordre de 70 %). Le rapport C/S dans les C-S-H est compris entre 1 et 2 selon la localisation des hydrates, et la stœchiométrie de H varie beaucoup selon la quantité d'eau et les conditions de cure (Mindess, et al., 2003). L'hydratation des  $C_3S$  a lieu bien plus tôt que celle des  $C_2S$ , ces derniers participant surtout au renforcement à long terme du solide.

L'hydratation des  $C_3A$  se fait extrêmement rapidement et forme trois espèces :  $C_3AH_6$ ,  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$ , la première étant la plus stable thermodynamiquement. Cette réaction éclair peut conduire à une prise prématurée qui nuit à la plaçabilité du matériau. Ce problème est résolu par l'ajout de gypse au clinker dans le ciment qui réagit pour former de l'ettringite  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  qui isole la phase  $C_3A$  tant que la solution contient suffisamment de sulfates, ce qui permet de retarder la réaction.

La phase  $C_4AF$  forme des alumino-ferrites, qui sont similaires aux produits d'hydratation de la phase  $C_3A$  avec une substitution des aluminates (A) par des alumino-ferrites (AF).

### 1.2.2. Cinétique

Toutes les réactions d'hydratation décrites ici sont exothermiques, ce qui permet de suivre leur avancement par calorimétrie. Elles ont par contre des cinétiques différentes, qui nécessitent de les observer individuellement sur des phases pures pour les caractériser indépendamment les unes des autres.

Néanmoins l'hydratation des  $C_3S$  est généralement prise comme référence car ce composé est majoritaire dans le ciment Portland et joue le rôle le plus important dans le développement des propriétés mécaniques à court et moyen terme.

La cinétique de prise des  $C_3S$ , représentative de la prise d'un coulis de ciment peut être observée par calorimétrie et est divisée en quatre phases :

- La phase de mélange, ou pré-induction correspond à un pic de chaleur émise lors du mixage. Le mouillage des grains et le début de la dissolution sont très rapides et fortement exothermiques, ce qui correspond à un pic de chaleur émise sur une courbe de calorimétrie. La dissolution des différentes phases du ciment commence ici et la solution est très vite saturée, ce qui donne lieu à l'apparition des premiers C-S-H qui précipitent à la surface des grains, mais la limite de solubilité de la solution en Portlandite (CH) n'est pas encore atteinte.
- La phase d'induction intervient quelques minutes après le mixage. L'hydratation ralentit fortement et la prise du ciment est stoppée, ce qui maintient le coulis dans un état fluide. L'induction voit un ralentissement de la précipitation des C-S-H et une montée des concentrations en  $Ca^{2+}$  et en  $OH^-$  de la solution, jusqu'à atteindre le seuil de précipitation de la Portlandite, ce qui met fin à cette phase. La durée de la phase d'induction peut atteindre plusieurs heures et dépend de facteurs extérieurs comme la température et peut être modifiée par certains additifs. Certains mécanismes explicatifs ont été proposés, comme la formation d'une couche protectrice métastable autour des grains (Powers, Some physical aspects of the hydration of Portland cement, 1961), (de Jong, et al., 1967) formée de produits d'hydratation amorphes, ou bien une nucléation

retardée déclenchée par la précipitation de la Portlandite (Tadros, et al., 1976) (Skalny & Young, 1980).

- La phase d'accélération de la prise, qui voit la précipitation de la Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , permet de relancer la dissolution. La réaction de prise s'accélère, ce qui correspond à un flux thermique important et une solidification du matériau. La perméabilité de la couche d'hydrates autour des grains diminue alors qu'elle s'épaissit, ce qui ralentit l'accès de l'eau au ciment non hydraté. La réaction ralentit donc ensuite naturellement.
- La phase de ralentissement ou de durcissement, après le pic d'exothermie, peut se prolonger sur plusieurs mois, alors que la dissolution est ralentie par la raréfaction des phases non réagies, qui se trouvent alors au cœur des grains de ciment, ce qui rend plus difficile l'accès à l'eau. Le matériau ne change plus de structure mais continue à se renforcer presque indéfiniment.

L'hydratation des  $\text{C}_2\text{S}$  suit un schéma similaire, mais un peu plus lent, ce qui fait que le jeune âge du ciment sera surtout influencé par l'hydratation des  $\text{C}_3\text{S}$ . L'hydratation des phases aluminates et alumino-ferrites ne présente pas de phases d'induction et leur réaction est très rapide. En effet, leurs produits d'hydratation prennent la forme de cristaux et non d'une phase amorphe continue et ne peuvent donc pas créer une couche d'isolation sur les  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  anhydres. L'ajout de gypse au clinker permet de palier ce défaut de plaçabilité en ralentissant la réaction et en provoquant une période d'induction artificielle.

L'hydratation du ciment Portland est la somme des mécanismes de réaction associés aux quatre espèces du clinker, au gypse et à l'eau. Les différents mécanismes de dissolution-précipitation associés aux phases solides du clinker varient en fonction des paramètres extérieurs, notamment la température. Certaines réactions seront plus ou moins favorisées par des températures plus fortes, ce qui change la cinétique de réaction globale de la prise. On utilise généralement l'hydratation des  $\text{C}_3\text{S}$  comme exemple car c'est l'espèce ayant l'impact le plus important sur le produit final, mais il faut garder à l'esprit que nous considérons un système compliqué influencé par de nombreux paramètres.

La nature chimique des hydrates formés n'est pas fondamentalement modifiée pour des températures de cure comprises entre 20°C et 80°C. Cependant, les proportions relatives des hydrates et la microstructure du matériau sont modifiées par le changement de cinétique (Taylor, 1997). Les ciments hydratés à des températures élevées ont une résistance mécanique à court terme plus haute due à la prise plus rapide, mais une résistance à long terme plus basse due à une porosité plus importante et des pores de grande taille. Ceci est dû à la réaction de prise rapide qui forme une couche d'hydrates peu perméable autour des grains de ciment et limite la suite du processus d'hydratation (Mindess, et al., 2003).

### 1.2.3. Caractérisation

Pour quantifier l'avancement de l'hydratation du ciment Portland, on a l'habitude de regrouper toutes ces réactions chimiques en une seule, en cessant de différencier les phases solides anhydres ainsi que les différents produits d'hydratation. On se contente alors de décrire une réaction globale, qui transforme du ciment anhydre  $A$  et de l'eau en hydrates indifférenciés notés  $H_P$ , ce qui est résumé dans l'équation suivante :



On caractérise l'avancement de la réaction de prise par son degré d'avancement, que nous notons  $\xi$  au cours de cette étude. Ce paramètre est défini comme le rapport de la masse d'hydrates formés par la réaction  $m_{Hp}$  sur la masse d'hydrates pouvant être formés en théorie après un temps infini  $m_{Hp}^\infty$ . On peut également prendre comme définition équivalente le rapport de la masse d'eau ayant réagi  $m_{H_2O \rightarrow Hp}$  sur la masse d'eau consommable par la réaction  $m_{H_2O \rightarrow Hp}^\infty$ , ce qui est en général plus facile à déterminer en pratique :

$$\xi = \frac{m_{Hp}}{m_{Hp}^\infty} = \frac{m_{H_2O \rightarrow Hp}}{m_{H_2O \rightarrow Hp}^\infty} \quad (2)$$

Cette masse d'eau consommable par la réaction est obtenue en déterminant la quantité d'eau stœchiométrique, c'est-à-dire la quantité d'eau pouvant potentiellement réagir avec le ciment anhydre introduit. On doit alors connaître la composition de Bogue du ciment et déterminer la quantité d'eau pouvant réagir avec chaque espèce solide individuellement pour atteindre une hydratation complète.

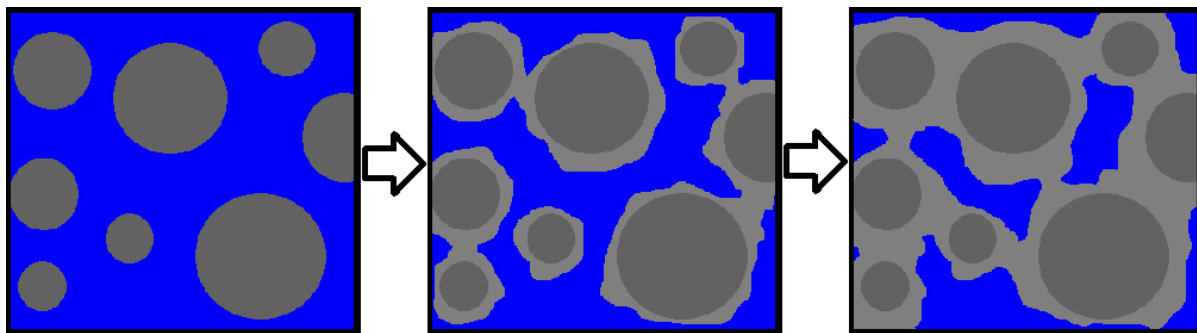
La détermination expérimentale du degré d'hydratation peut se faire de plusieurs façons. On en considère trois ici :

- Un suivi d'hydratation par calorimétrie, qui suit la quantité de chaleur émise par la réaction d'hydratation.
- Une mesure par évaporation de la quantité d'eau n'ayant pas réagi, ce qui donne la masse d'eau ayant réagi avec le ciment à un instant donné. On note que selon la température utilisée pour le séchage, on peut ne pas évaporer toute l'eau libre du réseau poreux, ou bien au contraire déshydrater une partie des produits d'hydratation formés.
- Une mesure de la quantité de signal restante avec une séquence FID par RMN (voir chapitre 0), qui dépend directement de la quantité d'eau non chimiquement liée par la réaction d'hydratation.

Les deux dernières méthodes mesurent des quantités d'eau a priori identiques, mais des différences dues à la technique de mesure ou de préparation des échantillons peuvent apparaître.

### 1.3. Microstructure et comportement mécanique

Au cours de l'hydratation, la microstructure du matériau évolue lorsqu'il se transforme d'une suspension de grains dans l'eau en un solide poreux contenant une solution aqueuse. Les hydrates formés par la réaction sont moins denses que le ciment anhydre, provoquant un accroissement du volume de solide. C'est le squelette solide formé par la croissance de ces hydrates (principalement des C-S-H) qui connecte les grains entre eux et donne ses propriétés mécaniques au ciment pris. Cette transition peut être séparée en plusieurs étapes schématisées sur la Figure 2.



**Figure 2 : Connexion des grains de ciment par la croissance des hydrates**

Lors de la première, le matériau est une suspension de grains dans une solution aqueuse, et se comporte comme un fluide plus ou moins visqueux ou comme un fluide à seuil selon le rapport eau sur ciment utilisé. Les grains de ciment forment des amas non connectés entre eux, et il n'y a pas de structure d'ensemble à l'échelle macroscopique. C'est lors de cette phase que peuvent intervenir des phénomènes tels que la sédimentation ou le ressuage, qui sont généralement caractéristiques des rapports e/c élevés. On a alors dans le premier cas une inhomogénéité du matériau, qui peut se traduire par une partie supérieure moins résistante, ce qui peut poser des problèmes dans les utilisations pratiques. Dans le second cas, on a une perte d'eau libre sur les surfaces à l'air libre, qui peut modifier la quantité d'eau dans le ciment et modifier les propriétés du solide, ainsi que provoquer une perte de volume du matériau et causer des problèmes au niveau des contacts entre plusieurs pièces.

La suite de la transition voit la formation d'amas de grains plus gros et la croissance d'une phase solide composée d'hydrates, principalement de C-S-H. Ces hydrates ont tendance à apparaître sur la surface extérieure des grains qui sont des sites de nucléation préférentiels, et le système est de plus en plus connecté lorsque la phase solide relie différents amas. On a alors un matériau qui se comporte de plus en plus comme un gel lorsque le seuil de percolation est atteint et que se crée un réseau solide dans le matériau. Les liens restent toutefois peu nombreux et fragiles, le matériau se comporte comme une pâte visqueuse et n'est pas rigide.

La dernière étape voit se multiplier les connections dans le matériau jusqu'à avoir un réseau multidimensionnel. La phase solide est alors continue et les amas ne sont plus différenciables. La phase solide continue de croître aux dépens de la phase liquide, ce qui contribue au durcissement du matériau. A plus long terme, la réaction d'hydratation forme des C-S-H de plus haute densité dans l'espace précédemment occupé par le ciment anhydre (Jennings, 2000).

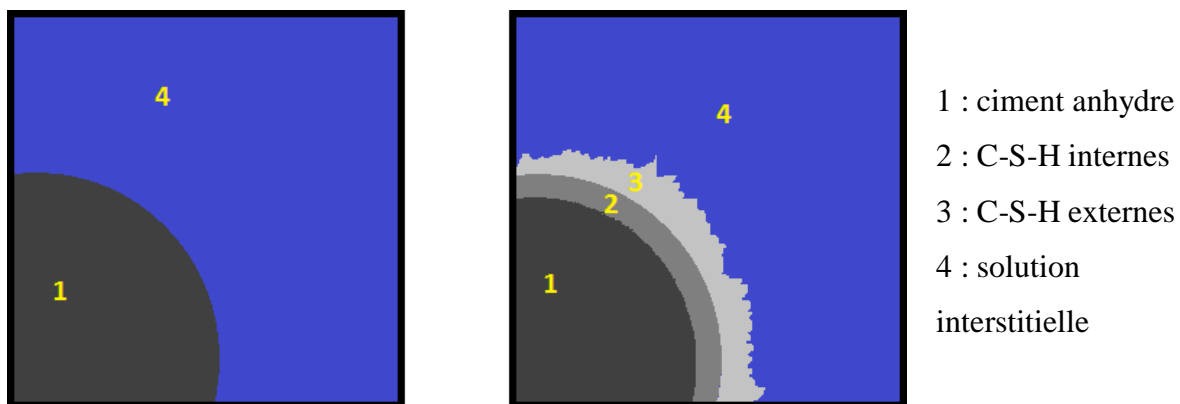
Une fois que le matériau a atteint l'état solide, il est doté d'un réseau poreux multi échelle. Les pores du ciment couvrent une très large gamme de tailles allant de l'ordre du millimètre à celui de quelques nanomètres.

Les plus grands vides sont formés par des bulles d'air entraîné qui forment alors des cavités sphériques dont la taille varie entre 1 et 0,1 mm. Ces vides fragilisent le matériau et on essaie en général de minimiser leur apparition dans la matrice solide. Néanmoins, certaines applications (la résistance au gel par exemple) bénéficient d'une quantité de vides macroscopiques dans la structure.

Les plus grands pores naturels sont appelés pores capillaires et correspondent à l'espace interstitiel restant entre les grains de ciment une fois qu'ils ont été connectés par la formation d'hydrates. Leur volume global dépend du volume d'eau libre non impliquée dans la réaction d'hydratation, et dépend donc du rapport eau sur ciment et de l'avancement de la réaction. Les tailles des pores diminuent au cours du temps alors qu'ils sont remplis par les produits d'hydratation, bouchant la porosité. Dans les ciments de rapports e/c élevés, le volume d'hydrates créé par la réaction est insuffisant même au temps longs pour boucher tous les pores

et une porosité capillaire subsiste. A l'inverse, dans les ciments à bas rapports  $e/c$ , le constituant en excès restant aux temps longs en plus des hydrates est le ciment anhydre, on n'a donc pas de porosité capillaire. Pour une hydratation complète, le seuil au-dessus duquel on conserve une porosité capillaire est de  $e/c = 0,38$ . Cependant, dans un échantillon dont l'hydratation n'a pas atteint son terme, on peut toujours observer des pores capillaires dont les rayons varient de 50 nm à 1  $\mu\text{m}$  et qui n'ont pas encore été remplis.

Les plus petits pores sont les pores internes à la phase C-S-H, qui est largement prédominante en volume parmi les produits d'hydratation. On sépare généralement les C-S-H en deux catégories (voir Figure 3) selon leur localisation et leur densité : les C-S-H externes (outer C-S-H, moins denses) et les C-S-H internes (inner C-S-H, plus denses). Les premiers se trouvent dans la phase solide qui croît à la surface des grains de ciment anhydre et relie les amas de grains entre eux. Les seconds se trouvent dans l'espace libéré par la dissolution des phases solides des grains et forment une phase plus dense à cause de l'espace de croissance plus confiné. Cette distinction en deux phases est une simplification, puisqu'il existe toute une gamme de C-S-H allant d'un extrême à l'autre (Jennings, 2000).



**Figure 3 : C-S-H internes et externes**

## **1.4. Choix de formulation et caractérisation du matériau**

On s'intéresse ici au choix de la formulation du ciment utilisée dans les expériences décrites dans ce manuscrit, et les éléments qui ont guidé ce choix.

### **1.4.1. Contraintes sur le choix de formulation**

L'utilisation d'éprouvettes de ciment pris pour une étude expérimentale implique un grand nombre de contraintes dues à la complexité des matériaux cimentaires, et ce plus particulièrement au jeune âge. En effet, les propriétés du matériau varient beaucoup selon la composition du coulis, la méthode de préparation et les conditions extérieures lors de la prise.

Notre objectif au cours de cette étude est de se limiter autant que possible à un seul ciment pour toutes les expériences. Ceci implique de toujours utiliser les mêmes proportions de ciment et d'eau ainsi que les mêmes additifs dans la composition du coulis. On veille aussi à toujours préparer le matériau de la même manière avec une méthode reproductible. Ceci nous assure que nos résultats sont compatibles entre eux, sans avoir à estimer les variations de propriétés dues à des modifications de l'échantillon, ce qui est souvent complexe vu le nombre de facteurs à prendre en compte.

L'industrie des matériaux cimentaires a sélectionné, développé et amélioré de nombreux additifs permettant d'adapter les coulis de ciment à de nombreux problèmes pratiques. Dans un souci de généralité, on essaie ici de ne prendre en compte que les phénomènes physico-chimiques dus à la prise du ciment, en minimisant les facteurs annexes. Ceci implique de se limiter autant que possible à un coulis ne comportant que de l'eau et du ciment et d'utiliser très peu d'additifs qui modifieraient la prise et ses conséquences.

Les coulis de ciment les plus simples effectivement utilisés dans le domaine de la cimentation pétrolière sont qualifiés de « Neat » et comportent en plus un additif anti-mousse et un retardateur, indispensables pour le pompage dans l'annulaire. La formulation utilisée dans ces

travaux n'est pas un système utilisé dans des cas industriels réels mais se rapproche suffisamment d'un coulis « Neat » pour constituer une base d'expérimentation pertinente.

Cependant, l'homogénéité et la stabilité du coulis restent des considérations importantes pour une étude expérimentale impliquant des mesures de propriétés mécaniques. Les ciments utilisés dans les applications pétrolières ont des rapports e/c élevés, et les problèmes de sédimentation sont une contrainte réelle. Ainsi, on garde la possibilité d'utiliser de petites quantités d'additifs courants dans la cimentation pétrolière qui améliorent la qualité du coulis afin de permettre des mesures plus fiables.

### 1.4.2. Formulation choisie

Les coulis de ciment utilisés en cimentation pétrolière ont des plaçabilité très importantes, pour que le matériau soit pompable et s'écoule facilement lors des étapes de placement. En effet, le ciment est injecté dans le tubage et doit ensuite remonter depuis l'extrémité de celui-ci et remplir l'espace annulaire. Ceci nécessite une faible viscosité du matériau et accessoirement une prise suffisamment lente pour que l'espace annulaire soit complètement rempli. Pour cette raison, on a souvent recours à des systèmes présentant un fort rapport  $e/c$ . On a choisi pour notre formulation de ciment un rapport  $e/c = 0,45$  classique dans l'industrie pétrolière, largement au-dessus des proportions stœchiométriques.

La phase solide est composée de ciment de classe G utilisé dans l'industrie pétrolière, tel que défini par la norme de l'API (American Petroleum Institute, 2013) ainsi que la norme ISO (International Organization for Standardization, 2005). C'est un ciment gris, c'est-à-dire contenant beaucoup de ferro-aluminates, au broyage très fin (finesse de Blaine de l'ordre de  $12000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ). La composition de Bogue du ciment class G est donnée ci-dessous (Tableau 1 : Composition de Bogue du ciment de classe G).

Composant anhydre	Proportion massique (%)	Proportion massique d'eau stœchiométrique pour le composé pur (%)	Proportion massique d'eau stœchiométrique pour le ciment (%)
$\text{C}_3\text{S}$	51,2	24	12,3
$\text{C}_2\text{S}$	27,0	21	5,7
$\text{C}_3\text{A}$	2,3	40	0,9
$\text{C}_4\text{AF}$	14,5	37	5,4
Total	95,0		24,3

**Tableau 1 : Composition de Bogue du ciment de classe G**

Dans l'industrie du bâtiment, les problèmes de plaçabilité sont généralement résolus par l'usage de superplastifiants. En effet, l'augmentation du rapport eau sur ciment a souvent pour

conséquences des propriétés mécaniques à long terme plus faibles, ce qui n'est pas acceptable dans le contexte de la construction d'ouvrages de génie civil qui doivent supporter leur propre poids. Les sollicitations mécaniques d'un annulaire de ciment pétrolier, en revanche, sont bien plus faibles et la durabilité à long terme est moins cruciale, ce qui fait qu'un rapport e/c plus élevé est souvent la solution pour minimiser le coût de l'opération.

Ces hauts rapports e/c améliorent la plaçabilité du matériau mais peuvent nuire à la stabilité du coulis. On peut ainsi observer de la sédimentation, qui serait à son tour dommageable pour l'homogénéité et les performances mécaniques du ciment pris. Ce problème est en général facilement résolu dans le milieu industriel avec des additifs dispersants et anti-sédimentation, mais ces produits ont un effet sur la cinétique de prise et les propriétés du ciment, on les utilise donc avec parcimonie ici.

On utilise ainsi comme additif un composé à base de silice fine avec un rôle anti-sédimentation. Des proportions à 0,2% et 0,4% de la masse totale de solide ont été testées et comparées. Ces quantités sont classiques de ce genre de coulis, assez hautes car on n'utilise pas d'autres additifs.

On note que cet additif augmente la viscosité de l'eau de mixage et du coulis résultant, et le mixage est difficile avec une quantité à 0,4% de solide. On ne peut donc pas augmenter encore plus la quantité d'anti-sédimentation utilisée.

Grace à des tests de sédimentation tels que celui décrit plus loin, il apparaît que le ciment seul subit une forte sédimentation, qui est réduite par l'ajout d'additif anti-sédimentation, et que la proportion de 0,4% présente une efficacité maximale. On a donc choisi cette valeur pour toute la suite des travaux.

Un tel coulis présente une densité théorique de 1,91 et une fraction volumique de solide de 41%. On note que la fraction volumique de liquide vaut donc 59% et constitue le point de départ de l'évolution de la porosité avec la prise.

### 1.4.3. Fabrication

La procédure de fabrication standard concerne la préparation de 600 mL de coulis à chaque fois. L'efficacité du blender utilisé dans le mixage dépendant de la quantité de matériau mélangé, on a donc conservé ce volume à chaque fois. Les quantités de matériau utilisées à chaque préparation sont les suivantes :

- Ciment « class G » : 783 g
- Eau (du robinet) : 353 g
- Anti-sédimentation : 3,1 g

Le mixage est effectué avec un blender métallique avec un contrôle de la vitesse de rotation des pales. On commence par pré-hydrater le composé anti-sédimentation dans l'eau à 4000 tours/min pendant 5 minutes. Le ciment est ensuite introduit sous agitation en moins de 15 secondes si possible. On monte alors la vitesse de rotation à 12000 tours/min et on mixe ainsi pendant 35 secondes.

Afin de réduire la quantité d'air entraîné qui forme des bulles dans la structure, le coulis est agité lentement pendant environ une minute soit avec un consistomètre soit avec une spatule, et l'air est remonté à la surface avec des petits chocs. La vibration utilisée généralement avec les bétons et mortiers n'est pas nécessaire ici car le coulis est très fluide et ne retient que peu les bulles d'air. Pour les applications requérant un très faible taux de bulles, on a passé le coulis dans une cloche à vide pendant quelques minutes afin d'améliorer l'extraction.

#### 1.4.4. Stabilité

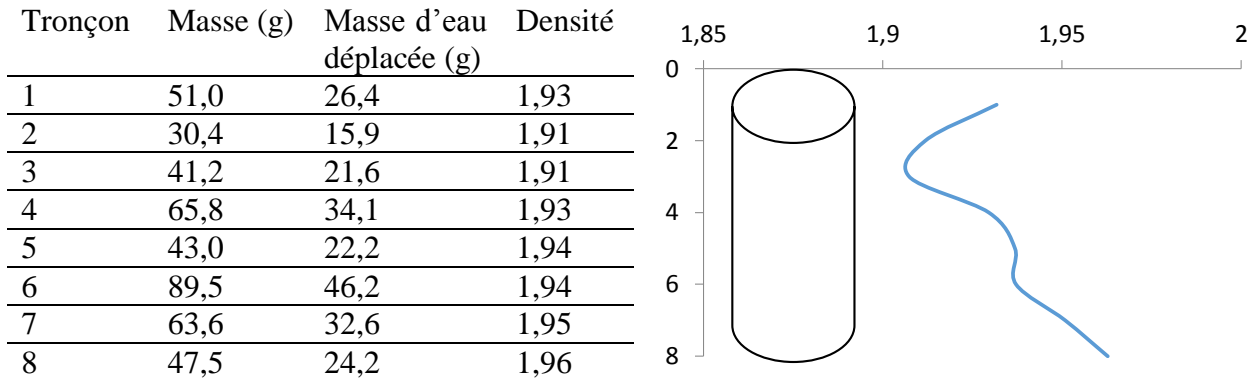
Obtenir des informations exploitables sur le développement des propriétés mécaniques et l'évolution de la porosité au cours de l'hydratation nécessite que les échantillons soient homogènes. La partie mesurée doit être représentative du matériau dans son ensemble, et les mesures mécaniques sont faussées s'il y a de trop grandes disparités de microstructure au sein de l'échantillon. On teste la stabilité du coulis de ciment par deux méthodes : un test de ressuage et une mesure de sédimentation.

##### **Ressuage**

On effectue une mesure du volume d'eau perdue par ressuage, 24 heures après mixage. Le coulis de ciment est versé dans une éprouvette en plastique de 250 mL qui est ensuite bouchée pour éviter l'évaporation. Le ciment prend pendant 24 heures et on mesure ensuite le volume d'eau libre qui est remonté à l'extérieur. Le volume mesuré est de 4 mL, ce qui est plus haut que la limite de 3 mL imposée par la norme pour un ciment stable. Ce résultat n'est pas surprenant au vu des contraintes de limites sur la quantité d'additifs. Dans un cas réel, on réglerait ce problème avec des produits dispersants. Dans notre cas, on recourt à un système de prise en rotation pour les applications ne pouvant pas tolérer de ressuage, comme les tests de fluage au jeune âge présentés au chapitre 0.

##### **Sédimentation**

On effectue une mesure du profil de densité dans une carotte de ciment pris, 24 heures après mixage. Le ciment est préparé selon la méthode décrite plus haut et coulé dans une éprouvette de 250 mL. Après 24 heures de prise, l'éprouvette est coupée en huit tronçons de taille relativement homogène. On pèse chaque tronçon, puis on en mesure la densité par pesée hydrostatique. Les résultats sont regroupés dans la Figure 4, avec les tronçons numérotés du haut de la colonne vers le bas.



**Figure 4 : Mesure de sédimentation du coulis de ciment**

La densité expérimentale moyenne est de 1,93, légèrement supérieure à la valeur théorique, avec un écart type de 0,02. La densité un peu supérieure peut être expliquée par la quantité non négligeable d'eau perdue par ressuage, qui diminue de facto le rapport eau sur ciment et augmente la densité du solide. La densité moyenne proche de la valeur théorique à 1% près et la variation de densité inférieure à 3% le long de l'échantillon, indiquent une sédimentation suffisamment faible pour valider la stabilité du coulis.

Pour donner une base de comparaison, la sédimentation du coulis sans additif anti-sédimentation est bien plus forte. On observe une densité de 1,88 en haut de la colonne et de 2,09 en bas, pour un écart maximal d'environ 11% de la moyenne. Avec 0,2 % d'anti-sédimentation, on a une densité de 1,92 en haut de la colonne et une densité de 2,02 en haut, pour une variation de 5% de la moyenne.

#### 1.4.5. Mesure du degré d'hydratation au jeune âge

Le degré d'hydratation du ciment est mesuré à 16, 24 et 48 heures d'hydratation avec des températures de cure de 20°C et 40°C. Pour ce faire, on place du ciment dans une membrane imperméable que l'on scelle hermétiquement, puis que l'on place dans une étuve pour que le matériau prenne à température stabilisée. A la fin de la période d'hydratation, la membrane est ouverte et l'éprouvette brisée en fragments suffisamment petits (moins de 1cm) pour que le séchage soit rapide. On mesure la masse du ciment humide puis on le place à l'étuve à 105°C pendant 24 heures pour le sécher et on pèse la masse de ciment sec restante.

On obtient le degré d'hydratation à partir du rapport  $e/c$  et de la masse de ciment anhydre utilisée pour fabriquer le coulis, notée  $m_c$ , la quantité d'eau stœchiométrique avec la masse de ciment introduite étant calculée à partir du Tableau 1 comme valant  $0,243m_c$  :

$$\xi = \frac{m_{H_2O \rightarrow Hp}}{m_{H_2O \rightarrow Hp}^{\infty}} = \frac{\frac{e}{c}m_c - (m_{humide} - m_{sèche})}{0,243m_c} \quad (3)$$

On a effectué trois tests pour chaque âge et à chaque température, afin de réduire l'impact d'erreurs expérimentales. Les résultats sont regroupés dans la Figure 5.

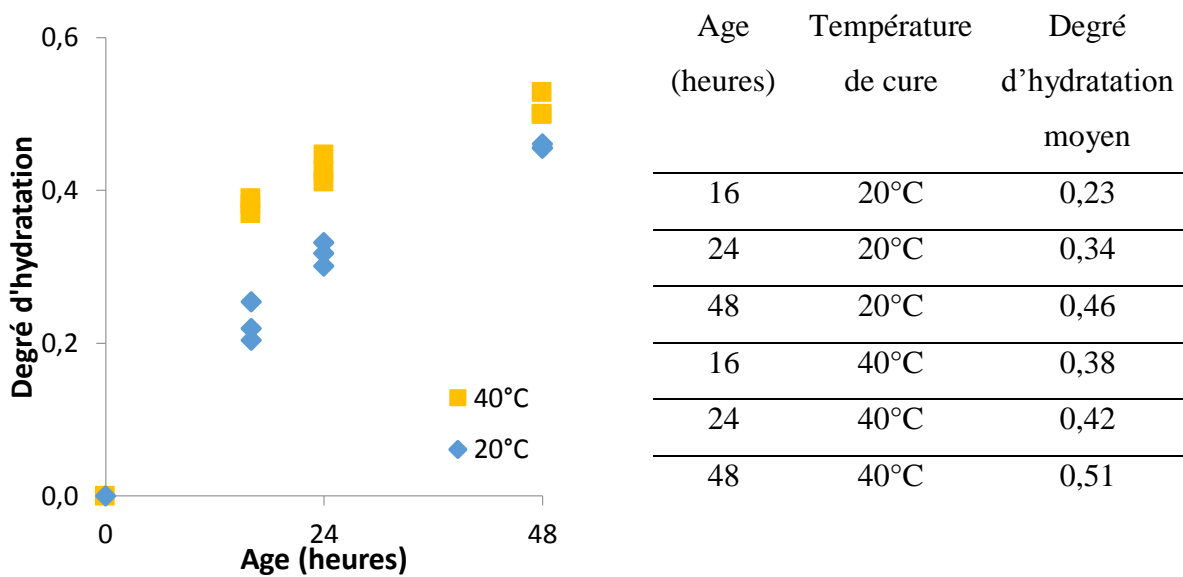


Figure 5 : Degré d'hydratation mesuré par séchage en fonction de l'âge et de la température de cure

On note que l'utilisation de cette méthode à des températures de cure plus hautes, par exemple 60 et 80°C est difficile, car une partie de l'eau liquide se vaporise dans la membrane, et que l'étanchéité à la vapeur d'eau sous pression est beaucoup moins bonne, ce qui résulte généralement en une perte de masse d'eau lors de la prise, ce qui fausse en partie le calcul du degré d'hydratation. Pour ces températures, on a préféré se fier à des mesures de calorimétrie décrites dans la section 2.1.4.

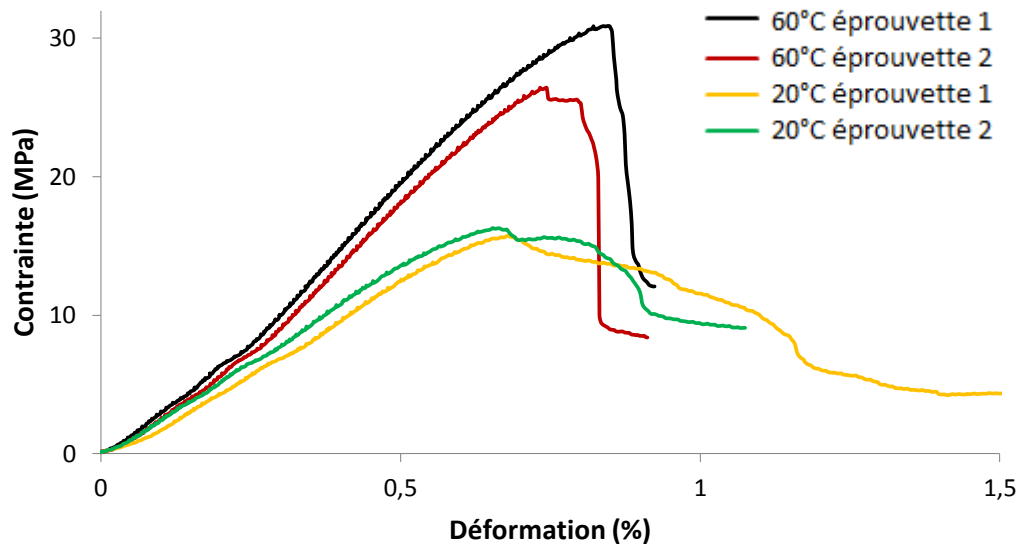
#### 1.4.6. Propriétés mécaniques

Cette évaluation des propriétés du coulis sont complétées par une analyse des propriétés mécaniques du ciment pris, en faisant appel à des procédures de test standard chez Schlumberger. On s'intéresse au module d'Young en compression statique et à la résistance mécanique en compression, après 24 heures, après 5 jours et après 28 jours d'hydratation.

On prépare un coulis de ciment que l'on stocke dans plusieurs boîtes métalliques et on recouvre la surface d'eau afin d'éviter d'avoir un séchage de surface, tel que préconisent les procédures API. Le ciment est laissé à prendre à des températures de 20°C et 60°C pendant 1 et 5 jours et pendant 28 jours à 20°C uniquement. Des carottes de 1 pouce de diamètre et 2 pouces de hauteur sont ensuite découpées dans le ciment pour les tests de compression. Les faces planes qui sont mises en contrainte sont obtenues avec des scies diamantées parallèles afin d'avoir des faces aussi plates et parallèles que possible.

La mesure de module d'Young se fait en compression axiale en appliquant une rampe de contrainte et en mesurant la déformation résultante. Afin de réduire l'effet d'éventuels défauts de contact, on effectue plusieurs cycles préliminaires de montée et de redescente en contrainte. On se limite à des déformations de 0,5 % et on effectue 5 cycles avant d'effectuer le test jusqu'à la rupture. La pente de la courbe de la contrainte compressive en fonction de la déformation obtenue lors du dernier test donne la valeur de module d'Young.

La valeur de résistance en compression est obtenue en augmentant la contrainte compressive jusqu'à atteindre le plateau plastique puis la rupture mécanique. La valeur de contrainte maximale atteinte est la résistance en compression, et on n'observe pas vraiment de plateau plastique, le matériau étant très fragile, comme montré sur la Figure 6.



**Figure 6 : Courbe contrainte déformation dans un test d'écrasement après 24 heures de prise à 20°C et 60°C.**

On teste des échantillons après 24 heures de prise à 20°C et 60°C (Tableau 2), 5 jours à 20°C et 60°C (Tableau 3) et 28 jours à 20°C (Tableau 4).

Echantillon	Température de prise	Module d'Young	Résistance en compression
1	20°C	2,6 GPa	15,7 MPa
2	20°C	2,7 GPa	16,3 MPa
3	60°C	4,6 GPa	26,4 MPa
4	60°C	4,8 GPa	29,8 MPa

**Tableau 2 : Propriétés mécaniques en compression après 24 heures de prise.**

Echantillon	Température de prise	Module d'Young	Résistance en compression
1	20°C	5,3 GPa	37,3 MPa
2	20°C	5,2 GPa	37,0 MPa
3	60°C	5,6 GPa	44,2 MPa
4	60°C	5,8 GPa	45,1 MPa

**Tableau 3 : Propriétés mécaniques en compression après 5 jours de prise.**

Echantillon	Température de prise	Module d'Young	Résistance en compression
1	20°C	9,7 GPa	64,7 MPa
2	20°C	10,2 GPa	67,4 MPa

**Tableau 4 : Propriétés mécaniques en compression après 28 jours de prise.**

Chacun des tests est répété deux fois et tous montrent une bonne répétabilité des résultats avec un écart type à chaque fois inférieur à 3% de la valeur moyenne.

Les mesures de module d'Young et de résistance en compression de ce type donnent des valeurs très précises et sont régulièrement utilisées dans l'industrie pour l'étude des matériaux. En particulier, cette configuration de test est l'une des plus utilisées dans le domaine pétrolier pour caractériser les propriétés mécaniques d'un ciment. L'analyse des propriétés en compression à 28 jours est parfois insuffisante pour répondre à des questions plus précises telles que l'évolution au jeune âge, qui nécessite plus de données en fonction du temps et de l'hydratation.

#### 1.4.7. Etude de la microstructure par porosimétrie au mercure

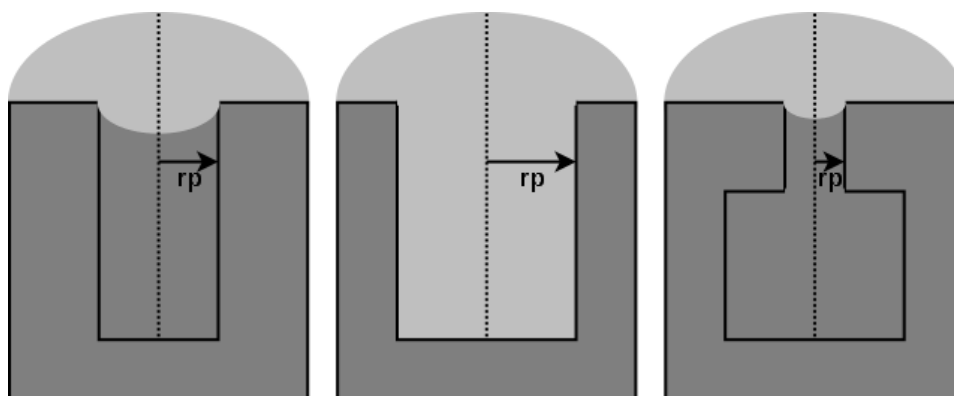
La porosité et la distribution de tailles de pores de notre ciment ont été observées par porosimétrie au mercure. Cette méthode consiste à placer un échantillon préalablement séché dans une chambre dans laquelle on fait le vide, puis à injecter du mercure, qui est un fluide non mouillant, en faisant varier la pression d'injection de 0,003 à 200 MPa. On mesure le volume de mercure injecté à chaque valeur de pression et on le lie au volume poreux total à chaque taille de pore pour obtenir une distribution de tailles.

Le lien entre le rayon de pore  $r_p$  et la pression d'injection  $P_{Hg}$  minimale pour entrer dans le pore est donné par l'équation de Washburn, qui suppose une géométrie cylindrique des pores. Elle fait intervenir la tension de surface du mercure  $\sigma_{Hg}$  et l'angle de mouillage du mercure sur le ciment  $\theta_{Hg}$ .

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}}{P_{Hg}} \quad (4)$$

La gamme de pressions d'injection balayée permet d'explorer une plage de rayons de pores allant de 3 nm à 200  $\mu\text{m}$ . Le schéma de la Figure 7 résume l'intrusion du mercure, pour une pression donnée, dans tous les pores suffisamment larges et pas dans les pores plus petits.

On notera que le rayon mesuré est le rayon d'entrée du pore, et que le pore rempli peut ensuite avoir un rayon plus grand. La mesure considère alors tout le volume après le rétrécissement comme ayant un rayon de pore égal à celui de l'entrée, d'où une potentielle surestimation des petites tailles de pores. Cet effet appelé « bouteille d'encre » est une limite classique de la porosimétrie à intrusion de mercure, en plus de la prise en compte des effets de la compressibilité des échantillons sur les tailles de pore.



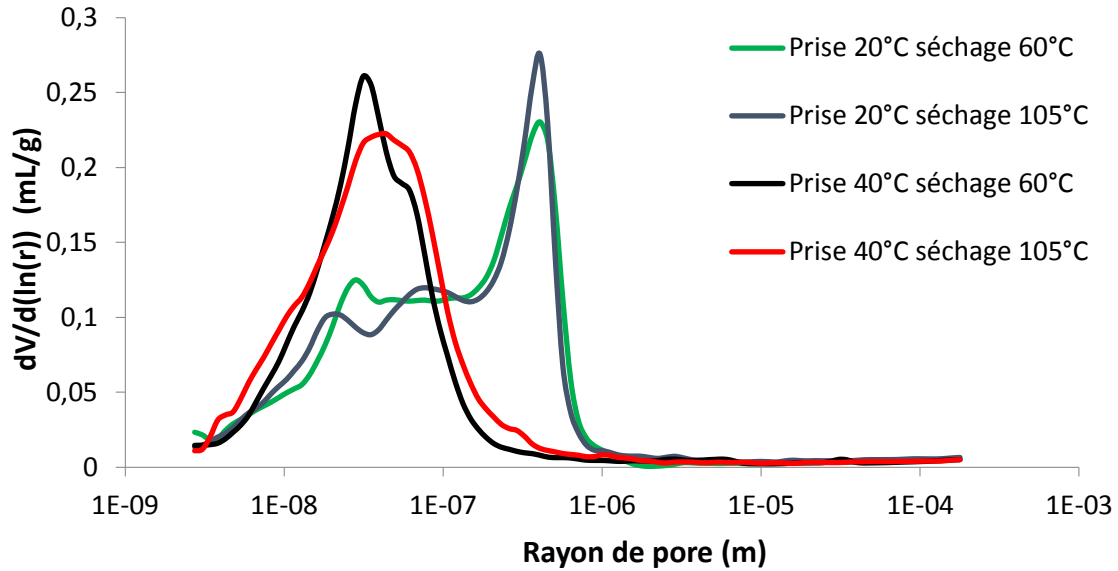
**Figure 7 : Intrusion de mercure dans trois types de pores sous une même pression : rayon plus faible que le rayon d'entrée, rayon plus grand et effet de goulot.**

La préparation des échantillons est une étape importante préalable à la mesure par porosimétrie au mercure. On doit utiliser des échantillons parfaitement secs et la température de séchage a souvent une influence importante sur les caractéristiques mesurées. On utilise donc deux températures de séchage de 60°C et 105°C afin de pouvoir observer l'endommagement du ciment par la déshydratation des espaces entre les feuillettes d'hydrates aux hautes températures. Le coulis est versé dans un pot en plastique et recouvert d'eau pour prévenir tout séchage de surface. On laisse ensuite des échantillons de ciment à prendre à 20°C dans une salle climatisée et à 40°C dans une étuve pendant 24 heures. Les éprouvettes sont ensuite cassées en morceaux de tailles adaptées pour la mesure, de l'ordre du centimètre, et ces fragments sont séchés à 60°C ou à 105°C à nouveau pendant 24 heures.

On mesure la distribution de tailles de pores par intrusion de mercure et les résultats sont donnés dans la Figure 8 ci-dessous, les porosités totales sont dans le Tableau 5.

Température de prise	Température de séchage	Porosité à 24 heures
20°C	60°C	43,5 %
20°C	105°C	45,4 %
40°C	60°C	39,9 %
40°C	105°C	41,2 %

**Tableau 5 : Valeurs de porosités obtenues par porosimétrie mercure après 24 heures de prise à 20 ou 40°C et 24 heures de séchage à 60 ou 105°C**



**Figure 8 : Distributions de tailles de pores après 24 heures de prise et 24 heures de séchage à différentes températures.**

La distribution de tailles de pores est répartie entre deux pics principaux correspondants aux grands et aux petits pores capillaires, qui apparaissent ou non selon la température de prise. On constate que la température de séchage n'a pas une influence critique sur les distributions de tailles de pores et les porosités globales mesurées. Les pics associés aux tailles de pores prépondérantes ne sont pas déplacés, mais on constate un léger décalage des petits capillaires vers les grands lorsqu'on passe d'un séchage à 60°C à un séchage à 105°C. De même, la porosité globale augmente d'environ 2%, ce qui correspond à une augmentation de la porosité par déshydratation partielle lors du séchage. Cela reste malgré tout une variation faible considérant que la porosimétrie par intrusion au mercure est une technique assez imprécise.

Pour un rapport  $e/c = 0,45$ , le modèle de Powers et Brownyard (Powers & Brownyard, 1948) (Brouwers, 2004) prédit une porosité capillaire de 17%, et une porosité totale à l'eau de 44% pour une pâte de ciment durcie.

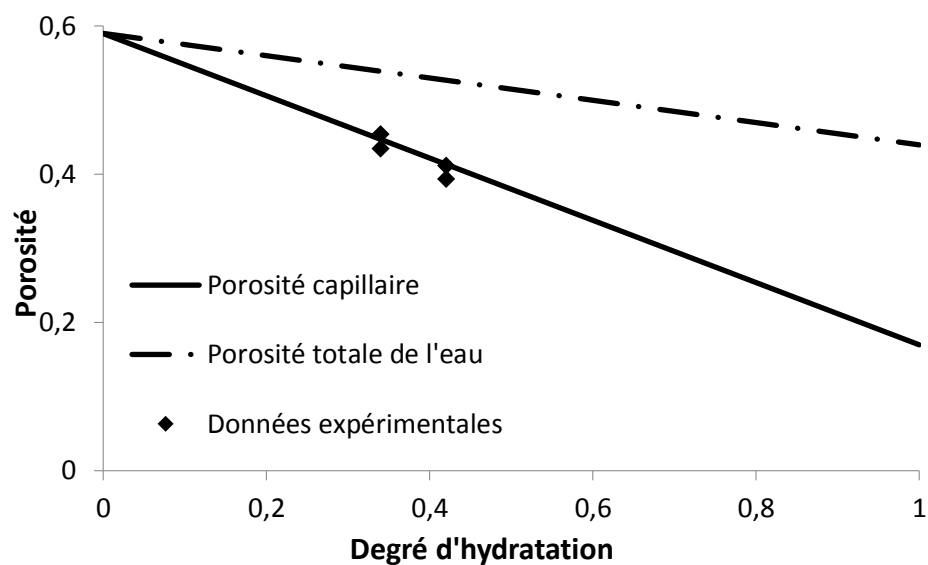
La première porosité correspond à l'espace libre dû à un excès d'eau dans le coulis qui ne peut pas être comblé par l'hydratation. La seconde correspond à celle mesurée par pesée après saturation puis séchage à 105°C (Taylor, 1997), lorsqu'on vide les pores des C-S-H.

Ces valeurs correspondent à un degré d'hydratation de 1, et ce même modèle suggère une dépendance linéaire avec le degré d'hydratation.

Les deux porosités sont égales au moment du mixage et correspondent à la fraction volumique de liquide dans le coulis, 59% dans notre cas, pour un degré d'hydratation nul. En effet, on peut considérer les grains de ciment anhydre comme des solides non poreux.

On peut donc construire les courbes de porosité en fonction du degré d'hydratation de la Figure 9 pour notre ciment.

Les mesures de séchage de la section 1.4.5 nous permettent d'associer un degré d'hydratation à nos éprouvettes âgées de 24 heures pour comparer les mesures de porosité aux valeurs prédites par le modèle de Powers et Brownyard.



**Figure 9 : Evolution de la porosité avec le degré d'hydratation selon le modèle de Powers et Brownyard et comparaison avec la porosimétrie par intrusion de mercure.**

On constate que nos résultats de porosimétrie par injection de mercure correspondent aux valeurs calculées de porosité capillaire, ce qui est en accord avec les tailles de pores visitées par notre gamme de pression d'injection de mercure (Taylor, 1997).

## 2. Modélisation

Ce chapitre décrit le modèle prédictif que nous avons utilisé et les hypothèses sur lesquelles il s'appuie.

L'objectif de ce modèle est de prévoir l'évolution au cours du temps d'un coulis de ciment, en fonction des conditions extérieures, afin de déterminer si les contraintes dans le matériau vont dépasser le seuil de résistance et provoquer sa fissuration.

Cela nécessite une description de la réaction d'hydratation et de ses conséquences à la fois sur l'évolution des propriétés du matériau et sur l'apparition de contraintes internes dues à la dessiccation qui soit suffisamment précise sur le domaine considéré sans être trop complexe pour pouvoir être employée rapidement dans un environnement industriel.

C'est l'objet de ce chapitre qui inclut également une comparaison à des résultats expérimentaux. On simule tout d'abord la réaction chimique d'hydratation d'un coulis de ciment à différentes températures et on compare les résultats d'évolution du degré d'hydratation avec ceux obtenus par calorimétrie.

Le lien est ensuite fait avec les déformations endogènes dues à l'hydratation et celles résultant de contraintes mécaniques externes. On utilise ensuite cette connaissance du degré d'hydratation en fonction du temps pour obtenir les modules viscoélastiques et on résout le système poro-viscoélastique associé à la désaturation des pores due à l'hydratation.

On s'intéresse enfin aux domaines de validité des hypothèses faites et on propose des améliorations possibles.

## 2.1. Réaction d'hydratation et avancement

### 2.1.1. Définitions

On utilise ici la même description globale de l'hydratation du ciment Portland décrite dans la section 1.2.3. L'hydratation du ciment est décrite en rassemblant toutes les espèces chimiques présentes dans le clinker et leurs réactions d'hydratation respectives en une seule réaction globale transformant du ciment anhydre et de l'eau en hydrates, sans faire de distinction entre les produits. On a donc une réaction chimique définie par l'équation (1) qu'on rappelle :



où  $A$  et  $H_p$  désignent respectivement le ciment anhydre et les hydrates, avec les coefficients stœchiométriques correspondants  $\nu_A$  et  $\nu_H$ . Cette réaction équivalente est préférée à un système de réactions multiples, plus complexe, ce qui simplifie fortement le modèle.

On utilise de même une description massique du degré d'hydratation, noté  $\xi$ , défini par l'équation (2) qu'on rappelle ici (cf. section 1.2.3) :

$$\xi = \frac{m_{H_p}}{m_{H_p}^\infty} = \frac{m_{H_2O \rightarrow H_p}}{m_{H_2O \rightarrow H_p}^\infty} \quad [(2)]$$

Les changements de comportement du matériau sont décrits en fonction de ce degré d'hydratation, on doit donc connaître sa valeur à tous les moments de la simulation. Le calcul du degré d'hydratation en fonction du temps implique la résolution d'un système thermochimique, la réaction d'hydratation étant exothermique et la température accélérant la réaction.

### 2.1.2. Modélisation de la réaction d'hydratation

L'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps est obtenue grâce à un modèle phénoménologique calibré à partir de données expérimentales. Le paramètre ayant un rôle prépondérant sur la vitesse de réaction est la température, l'influence de la pression et des contraintes mécaniques étant bien moins importante. On se base sur les travaux de Lin (Lin, 2006) pour obtenir les variations du degré d'hydratation et de la température et on les utilise dans un algorithme incrémental calculant les variations infinitésimales des paramètres à chaque pas de temps. Ce modèle phénoménologique propose une description de la cinétique d'hydratation du ciment Portland et utilise comme paramètres la température de cure  $T$ , la pression extérieure  $p$ , le rapport eau sur ciment  $e/c$  et la finesse de Blaine  $B$ . Ces travaux s'appuient sur des résultats expérimentaux qui ont servi à la calibration du modèle.

La dérivée temporelle du degré d'hydratation est considérée comme le produit d'un terme  $A$ , équivalent à une affinité chimique fonction des caractéristiques du ciment (composition chimique du matériau anhydre, rapport eau sur ciment, finesse de Blaine, hydratation), d'un terme  $\eta$  de perméabilité équivalente de réaction qui représente la capacité de l'eau à atteindre le matériau anhydre au cœur des grains, et d'un terme d'activation dépendant de la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$\dot{\xi} = A \left( \xi, \frac{e}{c}, B, T, p \right) \eta(B, \xi, T) \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad (5)$$

Ce modèle fait l'hypothèse d'un degré d'hydratation ultime vers lequel le système tend asymptotiquement, et qui n'est pas qu'une conséquence de la stœchiométrie du mélange eau-ciment. Une explication physique avancée est que cette limite est due à une chute de l'accessibilité de l'eau au ciment anhydre au cœur des grains à cause de la formation d'une couche d'hydrates de moins en moins perméable car de plus en plus dense autour de ces mêmes grains.

La valeur du degré d'hydratation ultime, strictement inférieure à 1, est une fonction du rapport eau sur ciment  $e/c$ , de la finesse de Blaine  $B$ , et de la température de cure  $T$  (on se place ici dans le cas d'une hydratation isotherme) :

$$\xi_u = f\left(\frac{e}{c}, B, T\right) \quad (6)$$

Ce degré ultime diminue avec la température. En effet, celle-ci accélère la dissolution du ciment anhydre et la rend plus rapide que la diffusion des espèces en solution. La limite de solubilité est alors plus vite atteinte au voisinage des grains anhydres, ce qui centralise la précipitation des hydrates sur la surface de ces grains, favorisant l'isolation du ciment anhydre (Lin & Meyer, 2009).

Au cours de cette étude, on considère que la température du système ne varie pas. Cette hypothèse est justifiée par le contexte industriel. En effet, on se place dans le cas d'un annulaire fin en contact avec une paroi rocheuse. Les différences de capacité calorifique sont telles que le ciment initialement à une température différente passe rapidement à l'équilibre thermique avec l'extérieur. Cela suppose que les transferts thermiques avec l'extérieur soient plus rapides que la chaleur dégagée par la cinétique d'hydratation. Cette hypothèse est valable dans le cas où les écarts de température ne sont pas trop élevés entre le coulis et l'extérieur, ce que nous vérifierons lors des applications expérimentales.

On calcule alors l'affinité chimique à chaque instant à partir de la valeur courante de  $\xi$  et de  $\xi_u$  par la formule suivante :

$$A\left(\xi, \frac{e}{c}, B, T, p\right) = \bar{k} \left( \frac{A_0}{\bar{k}\xi_u} + \xi \right) (\xi_u - \xi) \times s(\xi, p) \quad (7)$$

Le coefficient lié à l'affinité chimique fait intervenir une constante cinétique  $\bar{k}$  homogène à l'inverse d'un temps, ainsi qu'un terme d'affinité initiale  $A_0$  qui dépend principalement de la composition du ciment.

Le terme décrivant l'influence de la pression  $s(\xi, p)$  est calculé selon une formule empirique calibrée expérimentalement qui compare la pression extérieure  $p$  à la pression atmosphérique  $p_{\text{atm}}$  :

$$s(\xi, p) = \exp \left( 0,02 \left( \frac{p}{p_{\text{atm}} - 1} \right)^{0,07} \left( \frac{\xi}{\xi_u} - 1,5 \left( \frac{\xi}{\xi_u} \right)^2 + 0,4 \right) \right) \quad (8)$$

L'augmentation de l'affinité à des pressions plus élevées est assez faible,  $s(\xi, p)$  dépendant de  $p$  avec un exposant 0,07. Pour donner un ordre d'idée, l'écart entre une pression de 200 bars typique du fond de puits et des mesures faites à pression atmosphérique donne une augmentation de la vitesse de réaction d'un facteur 1,45. Cette différence semble significative, mais l'impact de la pression est tout de même très largement inférieur à celui d'autres paramètres comme la température.

Le terme suivant dans le calcul de la dérivée du degré d'hydratation est la perméabilité équivalente de la réaction, qui représente la difficulté croissante d'accès au ciment anhydre pour l'eau. Le coefficient décrivant la perméabilité équivalente de la réaction  $\eta$ , sans unité, s'obtient par la formule ci-dessous :

$$\eta = \exp(-n\xi) \quad (9)$$

$$n = n_0 \left( 1 + (1 - \xi)^2 \log \left( \frac{350}{B} \right) \right) \times \left( \exp(28 \times 10^{-6} (T - 293)^2) \right)^{10\xi^4} \quad (10)$$

Le coefficient cinétique de baisse de la perméabilité  $n$  est calculé à partir d'une constante sans dimension  $n_0$  qui représente la diffusion de l'eau à travers les couches d'hydrates.

Ce système d'équations permet de calculer de manière incrémentale l'évolution du degré d'hydratation  $\xi$  au cours du temps. Cette grandeur joue à la fois le rôle de force motrice des déformations d'auto-dessiccation et de la résistance mécanique du système.

### 2.1.3. Simulation de l'hydratation sur 28 jours en fonction de la température

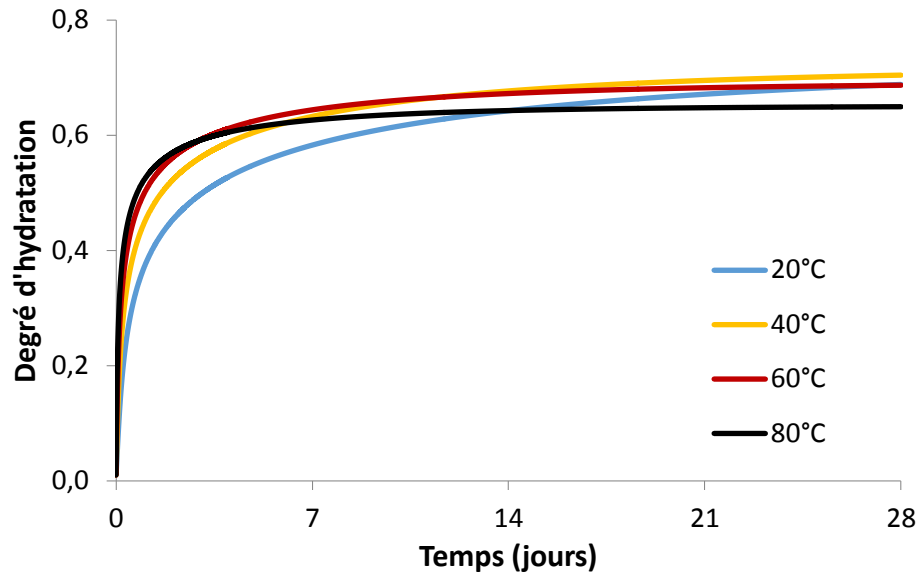
On utilise maintenant le modèle que l'on vient de décrire pour simuler l'évolution de l'hydratation d'un échantillon de ciment au cours du temps en fonction de paramètres extérieurs que l'on fait varier. On choisit une durée de 28 jours pour l'hydratation de l'échantillon, car cette durée est représentative des tests classiques de laboratoire dans l'industrie. Comme notre travail se concentre principalement sur le jeune âge, cette durée est la plus longue que l'on envisagera.

On se place dans les conditions d'une hydratation à température constante et à pression atmosphérique et on choisit les valeurs initiales suivantes pour les paramètres du modèle d'hydratation. Les valeurs extraites de travaux de modélisation pour différentes compositions de ciment Portland (Lin & Meyer, 2009) sont données dans le Tableau 6.

$\bar{k}$	$n_0$	$A_0$	$E_a$
$0,43 \text{ h}^{-1}$	7,5	$0,01 \text{ h}^{-1}$	$2,6 \times 10^4 \text{ J}$

**Tableau 6 : Paramètres de simulation de la réaction d'hydratation**

Le calcul de l'évolution du degré d'hydratation sur 28 jours pour des températures extérieures de 20, 40, 60 et 80 degrés Celsius donne les résultats représentés dans la Figure 10.

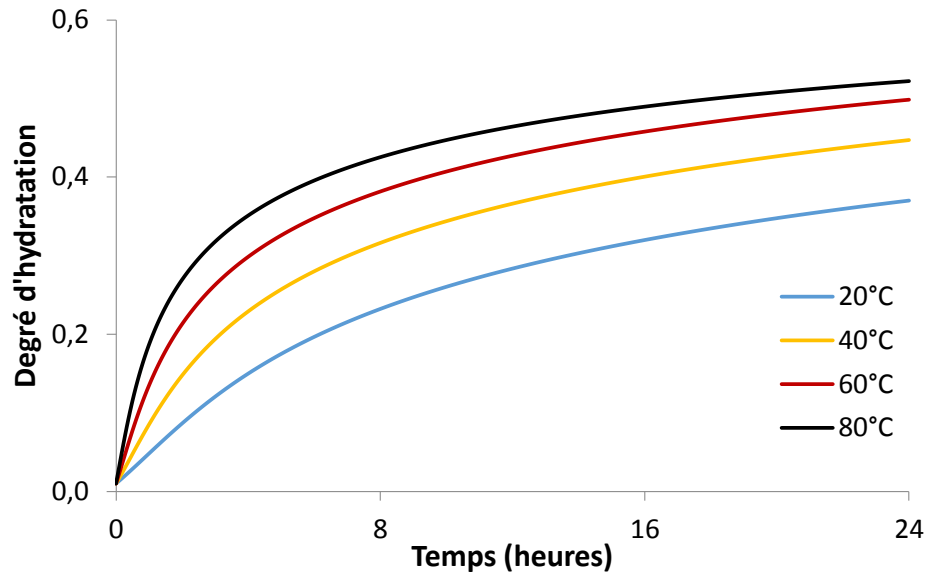


**Figure 10 : Evolution du degré d'hydratation pendant 28 jours, selon la température**

On voit sur ce graphe l'influence de la température sur deux parties de l'hydratation : lors de la phase de réaction rapide au temps initiaux et à l'asymptote aux temps longs.

La température accélère la réaction aux temps courts, en jouant le rôle d'activateur décrit par le terme correspondant à la loi d'Arrhenius dans l'équation (5).

Le détail des 24 premières heures de l'hydratation est donné sur la Figure 11. La séparation entre les courbes a surtout lieu au début de la réaction, elles sont en effet presque parallèles après 8 heures environ.



**Figure 11 : Evolution du degré d'hydratation au cours des premières 24 heures**

La température a également un rôle de limitant du degré d'hydratation ultime atteint après un temps infini. En effet, on voit que les asymptotes des courbes à 60 et 80°C sont plus basses que celles des courbes à 20 et 40°C. L'hydratation est donc plus complète à long terme pour les basses températures, mais plus rapide à court terme pour les hautes températures. Pour avoir une idée plus précise de cet effet, on simule l'hydratation sur six mois ce qui nous les valeurs de degré d'hydratation maximal du Tableau 7.

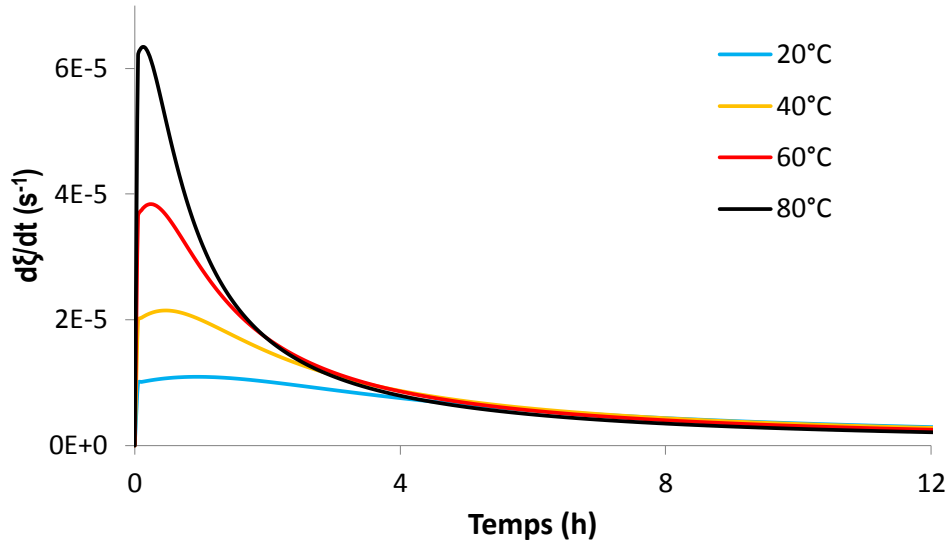
Température d'hydratation	Degré d'hydratation à 6 mois
20°C	0,72
40°C	0,69
60°C	0,65
80°C	0,60

**Tableau 7 : Degré d'hydratation ultime en fonction de la température**

On s'intéresse d'abord à la séparation des courbes aux temps courts due à la température. Comme ces travaux ne prennent en compte qu'une seule réaction, et donc une unique valeur de chaleur latente d'hydratation  $L$ , les dérivées temporelles de  $\xi$  représentent des flux de chaleur  $Q$  similaires aux résultats obtenus dans une expérience de calorimétrie isotherme :

$$Q(t, T) = L \frac{\partial \xi}{\partial t}(t, T) \quad (11)$$

Le tracé de ces dérivées pour les premières 12 heures et les températures précédemment choisies donne la Figure 12.



**Figure 12 : Dérivée temporelle du degré d'hydratation pendant les premières 12 heures, en fonction de la température de cure**

On constate que la véritable différentiation a lieu au cours des 4 premières heures, lors du pic d'exothermie. Les parties finales des courbes sont confondues, et les valeurs asymptotiques de  $\frac{d\xi}{dt}$  ne dépendent presque pas de la température de cure.

Le modèle ne prend pas en compte la période d'induction qui précède le pic d'exothermie : l'origine des temps est placée au début de l'accélération de la réaction de prise. Pour comparer ces résultats de modélisations à des expériences de calorimétrie, on doit prendre en compte le décalage existant entre ces deux moments.

#### 2.1.4. Comparaison avec la calorimétrie

Afin d'obtenir plus d'informations sur la validité du modèle d'hydratation, on compare les résultats obtenus avec des expériences de calorimétrie à température constante. Pour des raisons de refroidissement difficile à 20°C de l'appareil de calorimétrie, les tests ont été faits à des températures de 25, 40, 60 et 80°C. Les mesures démarrent juste après la fin du mixage, mais les premiers points de mesure ne sont pas exploitables à cause du flux dû à la thermalisation du ciment, on ne peut donc pas quantifier la phase de pré-induction. Les résultats obtenus aux quatre températures sont regroupés dans la Figure 13.

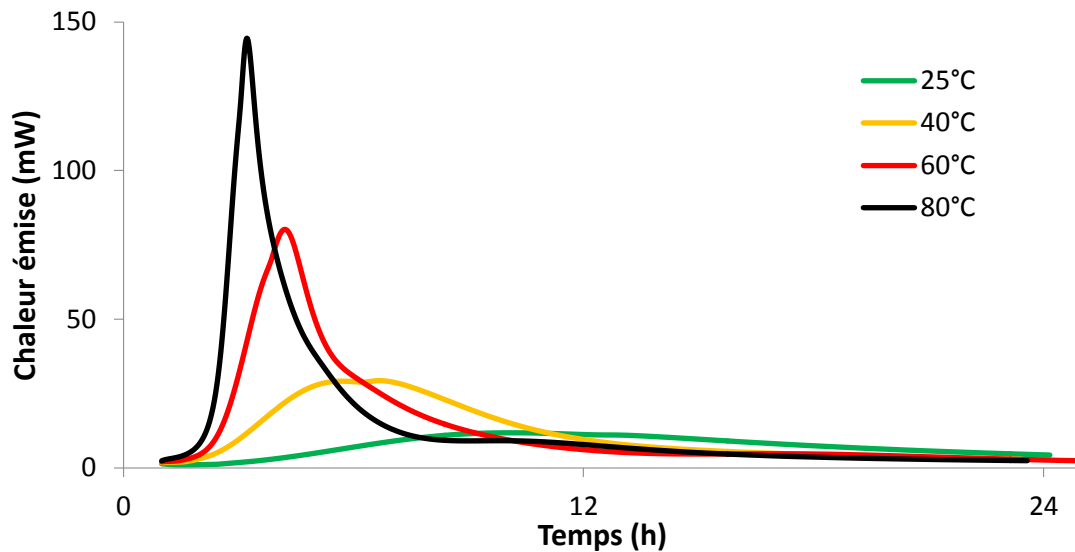


Figure 13 : Calorimétrie isotherme sur 24 heures

A partir de ceux-ci, on peut tout d'abord obtenir le retard à ajouter aux courbes de modélisation pour prendre en compte la période d'induction avant l'accélération de l'hydratation. Cela implique d'ajouter une simulation de l'hydratation à 25°C, de la même manière que précédemment. On prend comme références les maximums des flux de chaleur mesurés et simulés et on les fait correspondre en ajoutant un retard  $\tau_i$  aux courbes de simulation.

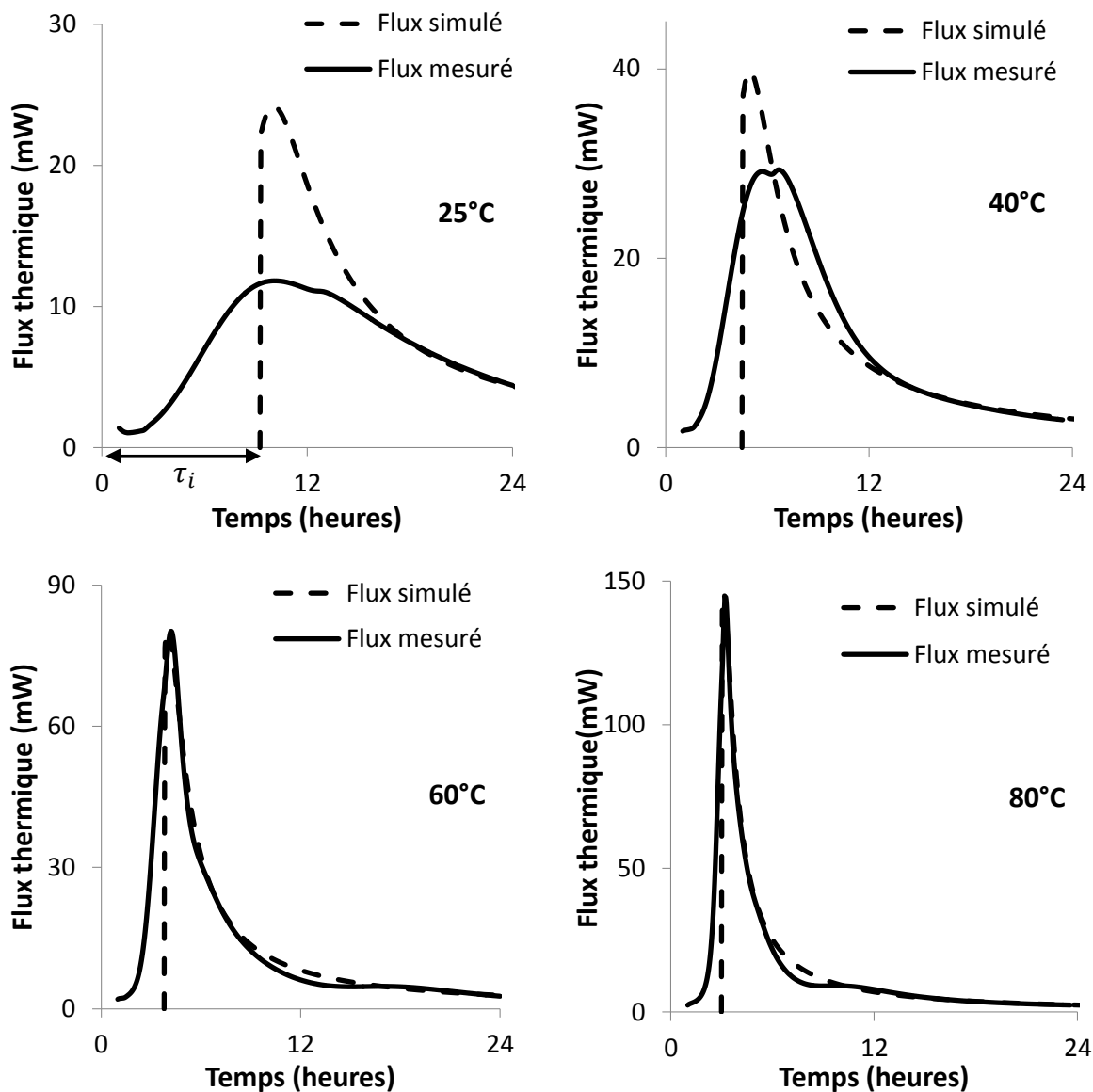
On compare ensuite les résultats expérimentaux à ceux obtenus avec notre modèle une fois cette simple correction appliquée. Pour obtenir les flux de chaleur émise à partir des

simulations de dérivée du degré d'hydratation, on utilise l'équation (11) avec une valeur de chaleur latente d'hydratation calculée à partir de la composition de Bogue du matériau. Les chaleurs latentes d'hydratation des différents composés du clinker et celle obtenue pour le ciment class G utilisé sont données dans le Tableau 8.

Composé du Clinker	Proportion massique (%)	Chaleur d'hydratation (J/g)
C <sub>3</sub> S	51,2	502
C <sub>2</sub> S	27,0	260
C <sub>3</sub> A	2,3	865
C <sub>4</sub> AF	14,5	418
Total	95,0	408

**Tableau 8 : Chaleur d'hydratation du Ciment Class G**

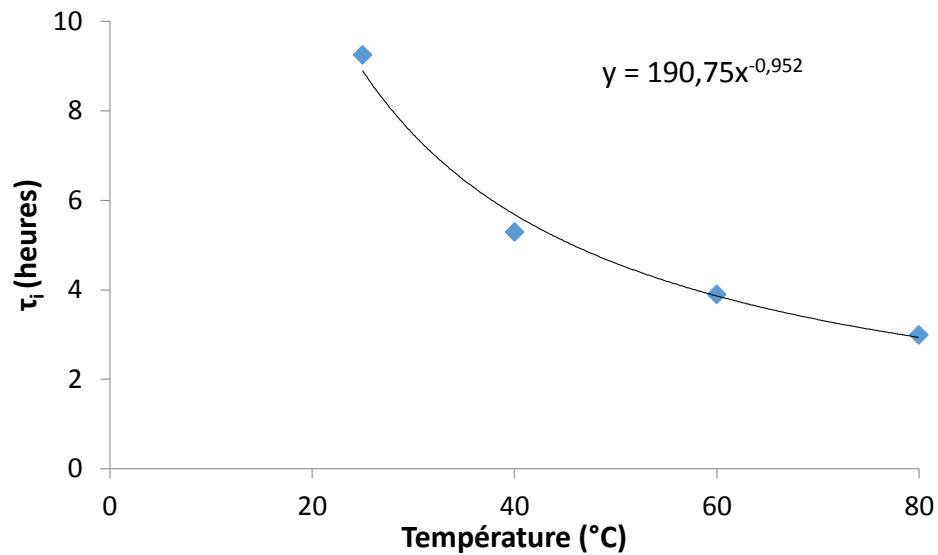
On compare ensuite chacune des courbes de calorimétrie avec celle calculée par simulation à la même température avec le modèle de Lin et les valeurs de paramètres du Tableau 6, ainsi que l'équation (11) et les paramètres du Tableau 7. Les résultats sont tracés sur la Figure 14.



**Figure 14 : Comparaison des flux de chaleur d'hydratation simulés et mesurés par calorimétrie à 25, 40, 60 et 80°C.**

L'aspect des courbes obtenues par calorimétrie est assez différent de celui des courbes de simulation. En effet, les courbes expérimentales de flux de chaleur sont plus aplaties et plus élargies, notamment pour les plus basses températures. La correspondance est bien meilleure pour les courbes à 60 et à 80°C.

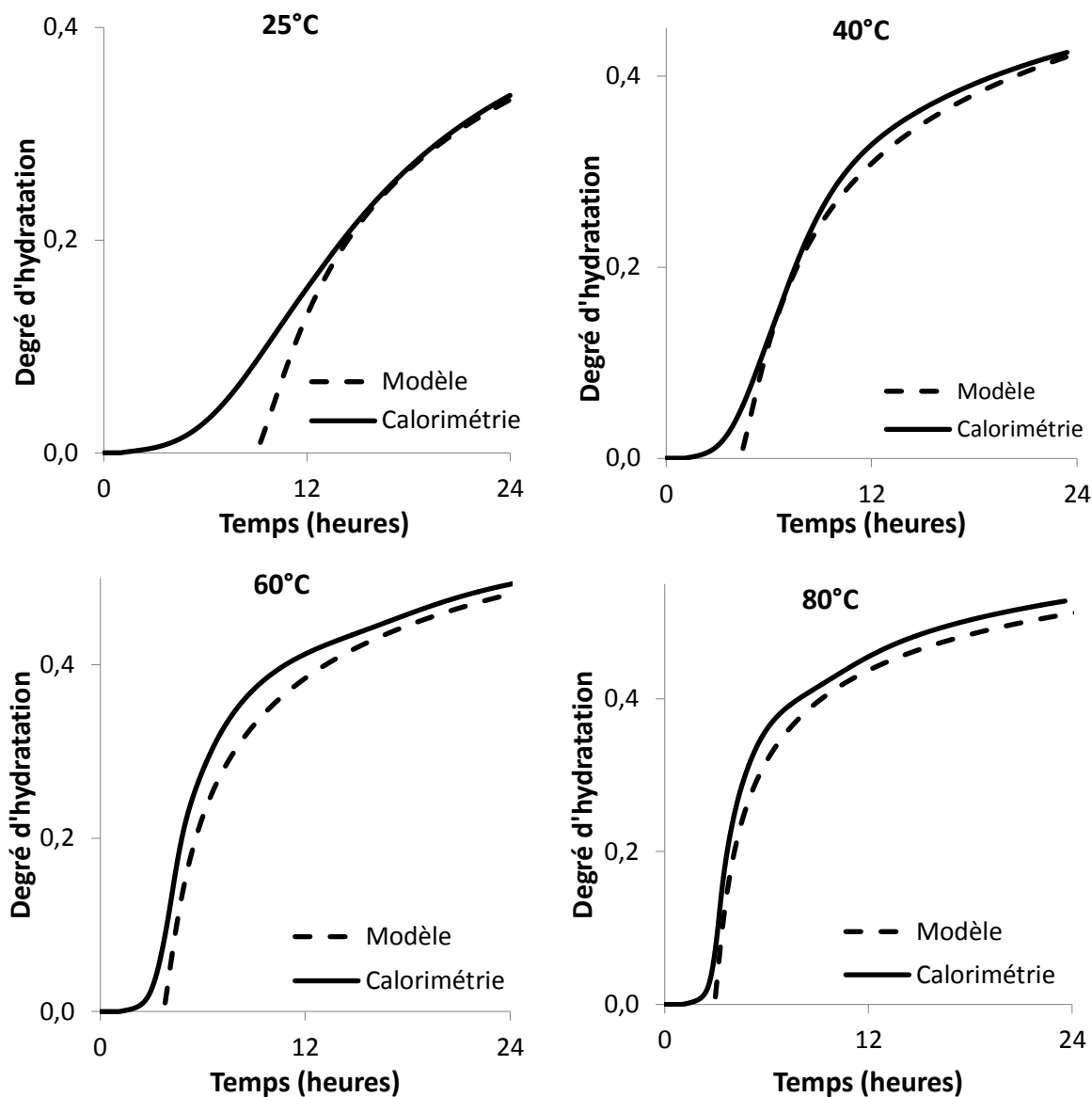
Si l'on trace la dépendance de  $\tau_i$  avec la température, on obtient une dépendance représentée sur la Figure 15.



**Figure 15: Retard d'induction en fonction de la température de cure**

Pour notre système simple, la durée de la période d'induction semble varier comme l'inverse de la température.

On remonte au degré d'hydratation à partir des courbes de calorimétrie par intégration de l'équation (11), afin de mesurer l'écart provoqué par les aspects différents des courbes simulées et mesurées. Les résultats aux quatre températures envisagées sont regroupés dans la Figure 16.



**Figure 16 : Comparaison des degrés d'hydratation obtenus par simulation et par calorimétrie à 25, 40, 60 et 80°C.**

On constate ici aussi que la correspondance entre la simulation et les résultats expérimentaux est meilleure à haute température pour le modèle d'hydratation. Le degré d'hydratation simulé est notamment très proche de la réalité après les premières heures de la réaction, dans la période correspondant à la phase de ralentissement qui succède au pic d'exothermie. Le degré d'hydratation est légèrement sous-estimé lors des premières heures, notamment à température ambiante.

Avec l'ajout d'un retard dû à la période d'induction, on a un modèle de la réaction d'hydratation du ciment en conditions isothermes, qui nous permet de modéliser l'évolution du matériau avec le temps et de caractériser le vieillissement, avec une précision qui augmente avec la température.

L'hypothèse isotherme simplifie grandement la résolution du système thermochimique, et nous affranchit pour la suite des déformations dues à la dilatation thermique. Négliger l'influence de la pression sur la réaction d'hydratation permet de résoudre le système thermochimique en totalité avant de s'intéresser aux contraintes et aux déformations mécaniques dans le matériau.

## 2.2. Poroviscoélasticité insaturée isotherme

Une fois la partie chimique du problème résolue, on utilise les résultats du calcul du degré d'hydratation en fonction du temps pour résoudre le système poromécanique vieillissant qui nous permet de prévoir l'apparition de contraintes mécaniques et de déformations dues à l'auto-dessiccation du matériau.

On cherche à modéliser l'évolution du solide poreux et du mélange diphasique eau-vapeur qu'il contient au cours d'un pas de temps court. Ce pas de temps correspond à une variation de degré d'hydratation global dans le matériau  $d\xi$ , qui entraîne une consommation d'eau et de ciment anhydre et une formation d'hydrates. Cette variation entraîne une variation de saturation en liquide des pores  $dS_l$  qui est liée à une variation de pression de liquide  $dp_l$ , cette dernière provoquant une variation relative de volume  $d\epsilon$  et une variation de porosité  $d\phi$ .

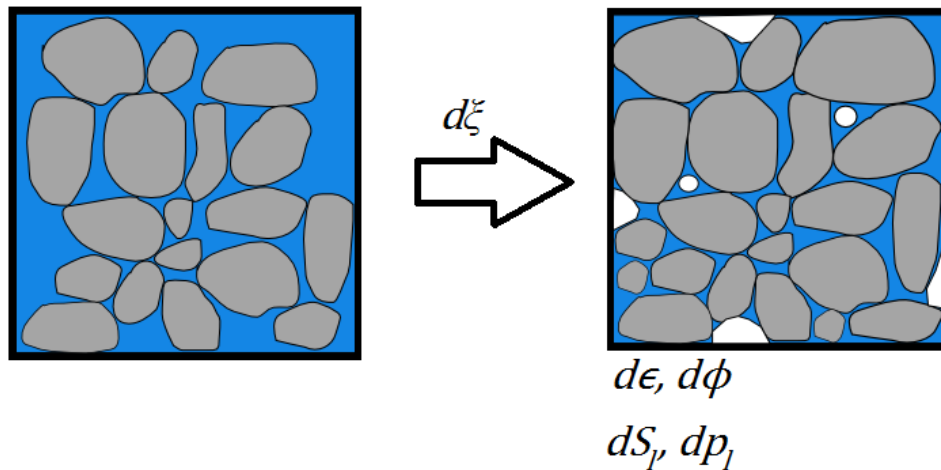


Figure 17 : Evolution infinitésimale des variables du système lors d'un pas de temps

### 2.2.1. Contraintes, déformations et saturation : définitions

On sépare le tenseur de contraintes  $\bar{\sigma} = (\sigma_{ij})$  et le tenseur des déformations  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{ij})$  en leurs parties sphériques et déviatoriques, que l'on note ainsi :

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= s_{ij} + \sigma \delta_{ij} \\ \epsilon_{ij} &= e_{ij} + \frac{\epsilon}{3} \delta_{ij}\end{aligned}\tag{12}$$

où  $s_{ij}$  et  $e_{ij}$  sont les termes des matrices déviatoriques respectivement des contraintes et des déformations, de trace nulle. Enfin,  $\sigma$  est la contrainte moyenne ( $\sigma = \sum_i \sigma_{ii} / 3$ ) et  $\epsilon$  la déformation définie comme une variation relative de volume ( $\epsilon = \sum_i \epsilon_{ii}$ ).

Le milieu est considéré comme un solide poreux de porosité  $\phi$ , constitué d'un squelette solide et rempli par un mélange diphasique d'eau et de vapeur d'eau.

On cherche à modéliser la désaturation du réseau poreux, on doit donc utiliser la poromécanique du milieu poreux partiellement saturé (Coussy, 2004). On utilise une définition Lagrangienne de la porosité, c'est-à-dire qu'on considère une grandeur locale associée à un élément de volume fini que l'on suit dans le temps (Coussy, 2010). On définit  $\phi$  comme la fraction volumique de l'espace poreux rapporté au volume initial de l'élément de volume. Cette définition fait que la variation de porosité entre l'état actuel et l'état initial  $\phi_0$ , notée  $\varphi$  représente bien l'évolution de l'espace poreux :

$$\varphi = \phi - \phi_0\tag{13}$$

On introduit  $\phi_l$  et  $\phi_g$ , les porosités associées aux phases liquide et vapeur, rapportées au volume initial total, telles que  $\phi = \phi_l + \phi_g$ .

Chacune de ces porosités partielles peut varier soit par variation de la saturation soit par les déformations de l'espace poreux. On note par  $\phi_l$  et  $\phi_g$  les variations de porosités partielles du liquide et du gaz dues aux pressions partielles de pore  $p_l$  et  $p_g$  correspondantes. On a alors les porosités partielles définies par :

$$\begin{aligned}\phi_l &= \phi_0 S_l + \varphi_l \\ \phi_g &= \phi_0 S_g + \varphi_g\end{aligned}\tag{14}$$

où  $S_l$  et  $S_g$  sont les degrés de saturation lagrangiens en liquide et en gaz tels que :

$$S_l + S_g = 1\tag{15}$$

On note alors qu'on peut écrire :

$$\varphi = \varphi_l + \varphi_g\tag{16}$$

On fait de plus l'hypothèse d'iso-déformation volumique des pores (Coussy, 2010), c'est-à-dire qu'on suppose que la porosité est suffisamment connectée pour que le contenu d'un pore en liquide et en vapeur n'influe pas sur ses déformations lorsqu'il est soumis à des contraintes volumétriques. Ceci nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\varphi_l &= \varphi S_l \\ \varphi_g &= \varphi S_g\end{aligned}\tag{17}$$

### 2.2.2. Lois d'état isothermes pour les contraintes et la porosité

En faisant un bilan classique d'énergie libre pour un solide poreux isotrope, on obtient les lois d'état suivantes :

$$d\sigma = Kd\epsilon - b(S_l dp_l + S_g dp_g) \quad (18)$$

$$ds_{ij} = 2Gde_{ij} \quad (19)$$

$$d\phi = bd\epsilon + \frac{1}{N}(S_l dp_l + S_g dp_g) - \gamma d\xi \quad (20)$$

où  $K$  et  $G$  sont les modules élastiques de compressibilité et de cisaillement drainés du milieu poreux,  $b$  est le coefficient de Biot qui définit la part des contraintes associées aux différentes phases de l'espace poreux,  $N$  est le module de Biot liant la variation de porosité et la pression de pore à déformation constante et sans hydratation, donné par l'équation (21), et enfin  $\gamma$  est la variation de volume poreux avec l'avancement de la réaction d'hydratation qui remplit l'espace poreux :

$$\frac{1}{N} = \frac{(b - \phi_0)}{k_s} \quad (21)$$

On a ici négligé toute contrainte d'origine chimique.

On peut également obtenir les coefficients de Biot associés aux deux phases liquides et vapeur dans les pores  $b_l$  et  $b_g$  à partir de celui du solide poreux  $b$  par les relations :

$$b = b_l + b_g \quad (22)$$

$$b_l = bS_l \quad (23)$$

$$b_g = bS_g$$

On rappelle la relation entre  $b$ , le module de compressibilité drainé  $K$  et le module de compressibilité de la matrice solide  $k_s$ :

$$b = 1 - \frac{K}{k_s} \quad (24)$$

On peut obtenir une valeur numérique du coefficient  $\gamma$  à partir des travaux de Powers et Brownyard (Brouwers, 2004). Pour notre formulation de ciment avec un rapport  $e/c = 0,45$ , on a  $\gamma = 0,42$ , ce qui signifie qu'on a bouché un volume poreux égal à 42% du volume total du milieu pour un degré d'hydratation  $\xi = 1$ .

### 2.2.3. Viscoélasticité linéaire

On considère le matériau comme un solide viscoélastique vieillissant, les propriétés mécaniques dépendant du degré d'hydratation. Ce comportement viscoélastique du ciment au jeune âge sert à modéliser les déformations de fluage qui sont très importantes pour la prédiction des déformations totales d'un matériau vieillissant au cours du temps. En effet, ces déformations de fluage sont généralement du même ordre de grandeur que les déformations élastiques pour des sollicitations continues pendant quelques jours. Le fluage est généralement associé aux phénomènes de glissement de feuillet de C-S-H et aux transferts hydriques à courte distance dans les pores des C-S-H (Vandamme, 2008).

On utilise un modèle de Zener pour décrire le lien entre les contraintes mécaniques et les déformations résultantes. Ce modèle, également appelé solide linéaire standard, combine des déformations élastiques instantanées données par un module élastique isotrope et homogène, et des déformations différées obtenues avec un modèle de Kelvin-Voigt. Les déformations obtenues sont additionnées, et on peut représenter le modèle par un assemblage de ressorts et d'un amortisseur comme indiqué sur la Figure 18.

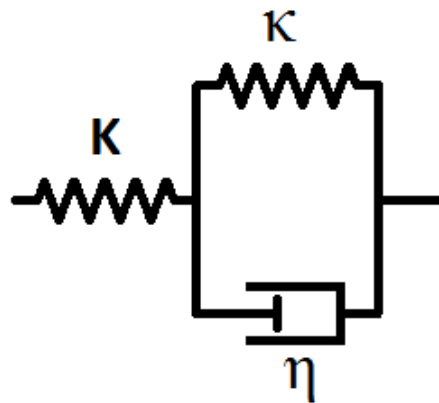


Figure 18 : Modèle du solide linéaire standard

On définit ainsi le module élastique  $K$  gouvernant les réponses instantanées aux contraintes mécaniques, ainsi que le module élastique  $\mathcal{K}$  et la viscosité associée  $\eta$  qui dirigent les réponses différées et servent à modéliser le fluage. Les modules de cisaillement associés sont notés  $G$  et  $\mathcal{G}$  respectivement pour les réponses instantanées et différées, la viscosité  $\eta$  est prise identique en compression, en traction et en cisaillement.

Les déformations peuvent alors être séparées en une partie élastique  $\epsilon^e$  et une partie viscoélastique  $\epsilon^v$  ainsi que les termes déviatoriques associés  $e_{ij}^e$  et  $e_{ij}^v$ .

$$\epsilon = \epsilon^v + \epsilon^e \quad (25)$$

$$e_{ij} = e_{ij}^v + e_{ij}^e \quad (26)$$

Les équations (18), (19) et (20) s'appliquent pour les déformations élastiques uniquement, et deviennent ainsi, en notant  $\varphi^v$  la variation de porosité due aux déformations viscoélastiques :

$$d\sigma = K(d\epsilon - d\epsilon^v) - b(S_l dp_l + S_g dp_g) \quad (27)$$

$$ds_{ij} = 2G(de_{ij} - de_{ij}^v) \quad (28)$$

$$d\varphi - d\varphi^v = bd\epsilon^e + \frac{1}{N}(S_l dp_l + S_g dp_g) - \gamma d\xi \quad (29)$$

On peut relier la déformation viscoélastique à la variation de porosité viscoélastique par l'équation suivante, qui fait intervenir  $\epsilon_s^v$ , la variation de volume viscoélastique dans le squelette solide :

$$\epsilon^v = (1 - \phi_0)\epsilon_s^v + \varphi^v \quad (30)$$

On fait l'hypothèse d'incompressibilité du solide et on suppose que les variations de volume dans le milieu poreux viennent uniquement des déformations du squelette solide lors du

glissement des grains les uns par rapport aux autres (Coussy, 2004). On a donc  $\epsilon_s^v = 0$  et l'équation (30) devient :

$$\epsilon^v = \varphi^v \quad (31)$$

Les déformations volumiques et déviatoriques viscoélastiques sont obtenues avec le modèle de Kelvin-Voigt étendu à la poromécanique (Coussy, 2004), ce qui nous donne les équations viscoélastiques suivantes :

$$\sigma + S_l p_l + S_g p_g - \mathcal{K} \epsilon^v = \eta \frac{d\epsilon^v}{dt} \quad (32)$$

$$s_{ij} - 2G e_{ij}^v = \eta \frac{de_{ij}^v}{dt} \quad (33)$$

#### 2.2.4. Vieillissement

La réaction d'hydratation transforme l'eau et le ciment anhydre en hydrates qui précipitent et s'ajoutent au squelette solide et réduisent la porosité du milieu. On considère que cette porosité évolue linéairement avec le degré d'hydratation, en fonction des volumes de réactifs et de produits. Comme le volume massique du ciment anhydre est plus faible que celui des hydrates, on a une augmentation du volume du squelette solide, à laquelle on associe une augmentation de la raideur du matériau.

On fait l'hypothèse d'une dépendance linéaire des modules mécaniques viscoélastiques du squelette solide  $K, G, \mathcal{K}, \mathcal{G}$  et de la viscosité  $\eta$  avec le degré d'hydratation. Ceci implique une interdépendance linéaire des modules de compressibilité élastiques et visqueux et de même des modules de cisaillement. On suppose que le paramètre qui décrit cette interdépendance est le même, noté  $w$ , et ne dépend pas du degré d'hydratation. On a ainsi :

$$\begin{aligned}\mathcal{K} &= wK \\ \mathcal{G} &= wG\end{aligned}\tag{34}$$

De même on a un rapport constant entre  $\eta$  et  $\mathcal{K}$  qui correspond au temps caractéristique de réponse du modèle de Kelvin-Voigt aux contraintes compressives. Ce temps caractéristique noté  $\tau$  est également indépendant du degré d'hydratation.

$$\tau = \frac{\eta}{\mathcal{K}}\tag{35}$$

La valeur de  $\tau$  est obtenue à partir de résultats expérimentaux de fluage sous contrainte uniaxiale (Hua, et al., 1995). Ces expériences sont réalisées sur des pâtes de ciment hydratées pendant 25 jours et le fluage est mesuré pendant plusieurs dizaines de jours. Comme les déformations différées sont modélisées par un modèle de Kelvin-Voigt, on obtient une bonne correspondance avec un temps caractéristique de l'ordre de 300 heures. Ce type de temps caractéristique n'est cependant pas adapté à modéliser des phénomènes à plus courte durée,

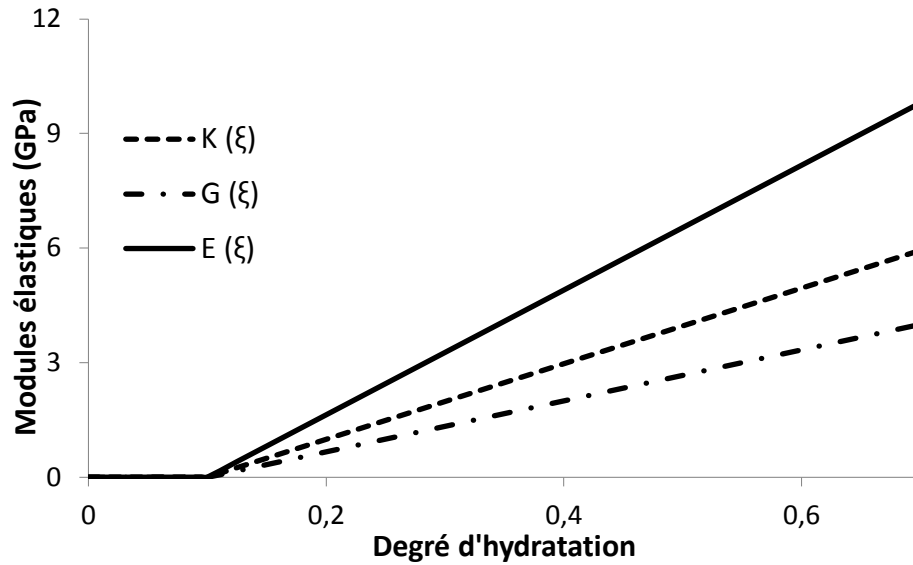
sur des pâtes moins hydratées. Une dépendance de  $\tau$  avec le degré d'hydratation est envisageable, mais nécessite beaucoup de données expérimentales.

On associe aux modules mécaniques des valeurs nulles pour des degrés d'hydratation en dessous d'un seuil de percolation  $\xi_p$ , qui correspond au passage du ciment à un comportement solide. Pour les valeurs finales, on utilise des valeurs obtenues à un degré d'hydratation ultime  $\xi_u$ . Ces valeurs ultimes sont tirées de données expérimentales sur des pâtes de ciment très hydratées ou bien de modèles micromécaniques. Les valeurs des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation (ici le module élastique drainé) sont ainsi données par l'équation suivante :

$$K(\xi) = \left( K(\xi_u) - K(\xi_p) \right) \frac{\xi - \xi_p}{\xi_u - \xi_p} H(\xi - \xi_p) + K(\xi_p) \quad (36)$$

Dans cette formule,  $H$  est la fonction échelon de Heaviside, qui vaut 0 pour les valeurs négatives et 1 pour les valeurs positives.

Cette évolution est représentée sur la Figure 19 pour les modules élastiques de compression et de cisaillement ainsi que le module d'Young. Les courbes sont obtenues avec un seuil de percolation  $\xi_p = 0,1$  et un degré d'hydratation ultime  $\xi_u = 1$  correspondant à des modules ultime  $K(\xi_u) = 8,5 \text{ GPa}$  et  $G(\xi_u) = 6,0 \text{ GPa}$ . Ces valeurs sont indicatives et le choix des valeurs utilisées pour la simulation est détaillé dans la section 2.3.1.



**Figure 19 : Evolution générale des propriétés mécaniques avec le degré d'hydratation**

L'hypothèse de variation linéaire avec le degré d'hydratation est vérifiée pour un matériau suffisamment hydraté. Elle est valable notamment lorsque le matériau a bien le comportement d'un solide viscoélastique, et non plus d'un fluide visqueux ou d'une pâte. On considère cela vérifié une fois le seuil de percolation atteint et que s'est développé un squelette d'hydrates suffisamment rigide. Ce seuil de percolation n'est pas facile à déterminer et dépend du rapport  $e/c$  et des paramètres extérieurs tels que la température. On le détermine expérimentalement par un test à l'aiguille de Vicat (Baroghel-Bouny, et al., 2006) et les valeurs obtenues sont généralement de l'ordre de 0,05 à 0,15 selon les formulations et les conditions de prise.

Le seuil de percolation peut aussi être approché par des modèles microscopiques de nucléation et de croissance. Ce type d'étude n'entre pas dans l'optique résolument macroscopique de ces travaux, mais les résultats fournis confirment l'ordre de grandeur obtenu expérimentalement.

Avant ce seuil de percolation, le matériau se comporte d'abord comme un liquide puis rapidement comme une pâte de plus en plus visqueuse. La transition jusqu'au solide à l'échelle macroscopique est assez complexe, et afin de simplifier la modélisation, on suppose que le comportement du matériau comme un solide viscoélastique dont les propriétés varient linéairement avec le degré d'hydratation peut être étendu avant la percolation.

On considère ainsi que le seuil de percolation est atteint dès le début de la simulation. On choisit une valeur de degré d'hydratation initial faible mais non nulle de 0,01 afin de ne pas avoir de modules mécaniques nuls dans les calculs numériques.

Le coefficient de Biot  $b$  et le module de Biot  $N$  dépendent du module drainé  $K$  selon les relations (24) et (21), et on a donc un coefficient de Biot qui décroît linéairement avec  $\xi$  depuis une valeur initiale de 1 et un module de Biot qui évolue en  $-1/\xi$ .

### 2.2.5. Pression capillaire

Lors de la réaction de prise du ciment, le volume de ciment anhydre et d'eau consommé est supérieur au volume d'hydrates formés. Ce retrait chimique entraîne une dépression dans les pores et une désaturation du réseau poreux. C'est cette chute de pression qui cause l'apparition de contraintes internes et est à l'origine du retrait endogène.

Deux phénomènes physiques permettent de calculer cette pression en fonction des paramètres de saturation et de structure du matériau.

Le premier est basé sur des pressions capillaires très importantes apparaissant lors de la déshydratation des pores capillaires du ciment. Les contraintes provoquées sont à l'origine du retrait (Baroghel-Bouny, et al., 1999) (Coussy, 2004) (Hua, et al., 1995).

Le second est un système basé sur la pression de disjonction et la variation de l'énergie de surface en fonction de l'humidité du milieu (Wittmann, 1973) (Bazant, Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete, 1972). Cette approche est prépondérante pour des valeurs de saturation en eau plus faible, ce qui est surtout le cas à des âges plus avancés et avec des rapports  $e/c$  plus bas. Dans notre cas, on se cantonne à une approche basée sur la pression capillaire.

On considère que les pores contiennent une phase liquide et une phase de vapeur, qui échangent entre elles. De plus, la réaction d'hydratation consomme de l'eau, dans la phase liquide uniquement, puisqu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution-précipitation.

Enfin, on suppose que l'échantillon est suffisamment petit et perméable pour que les transferts hydriques soient très rapides devant tous les autres phénomènes mis en jeu : on ne considère donc pas de gradient de pression ou de flux de liquide dans l'échantillon au cours de la simulation. On peut alors écrire les variations de quantité de matière par unité de volume initial total dans les phases liquide et vapeur, respectivement  $dn_l$  et  $dn_g$  :

$$dn_l = -n_{H_2O \rightarrow Hp}^{\infty} d\xi - \dot{n}_{l \rightarrow g} \quad (37)$$

$$dn_g = \dot{n}_{l \rightarrow g} \quad (38)$$

où  $n_{H_2O \rightarrow Hp}^{\infty}$  est la quantité d'eau transformée en produits d'hydratation pour une hydratation complète, et  $\dot{n}_{l \rightarrow g}$  est la quantité d'eau qui se vaporise.

On est en conditions isothermes, on peut donc exprimer ces variations en termes de saturation, de porosité et de pression de pore pour la phase  $j$  ( $j = l, g$ ) à partir de la définition  $n_j = \rho_j \phi_j$ , où  $\rho_j$  est la masse volumique de la phase  $j$ , et en linéarisant le comportement du fluide autour d'une pression de référence :

$$dn_j = \frac{1}{v_j^0} \left( \phi_0 dS_j + S_j d\phi + \frac{\phi_0 S_j}{k_j} dp_j \right) \quad (39)$$

où  $k_j$  est le module élastique de la phase  $j$  et  $v_j^0$  son volume molaire à la pression de référence.

On fait l'hypothèse d'équilibre de la phase gazeuse avec la pression extérieure, ce qui est en accord avec l'hypothèse des transferts rapides dans le matériau. Ceci implique que  $p_g$  reste constante au cours de la simulation.

On peut alors combiner les équations (29), (37) et (39) pour exprimer la variation de pression de pore de l'eau au cours d'un pas de temps et en fonction des déformations et de l'avancement de la réaction d'hydratation.

$$dp_l = -\frac{1}{S_l \left( \frac{\phi_0}{k_l} + \frac{\zeta}{N} \right)} \left( \phi_0 \left( 1 - \frac{v_l^0}{v_g^0} \right) dS_l + (1-b)\zeta d\epsilon^v + b\zeta d\epsilon + (\chi - \gamma\zeta) d\xi \right) \quad (40)$$

avec

$$\zeta = S_l + \frac{v_l^0}{v_g^0} S_g = S_l + \frac{v_l^0}{v_g^0} (1 - S_l)$$

et

$$\chi = v_l^0 n_{H_2O \rightarrow Hp}^\infty$$

Ici,  $\zeta$  est une saturation équivalente qu'on obtiendrait en transformant toute la phase vapeur en liquide, et  $\chi$  est la quantité de volume d'eau liquide consommée par la réaction pour une hydratation complète. La valeur de  $\chi$  pour notre ciment est de 0,32 mL/mol.

### 2.2.6. Saturation en eau

On calcule la nouvelle saturation de liquide à l'équilibre avec la nouvelle pression de pore en utilisant un modèle de van Genuchten (Van Genuchten, 1993). Ce modèle lie la pression capillaire  $p_c$  et la saturation par l'équation suivante :

$$p_c = p_g - p_l = M_c (S_l^{-\frac{1}{m}} - 1)^{1-m} \quad (41)$$

où  $M_c$  est le module capillaire et  $m$  est l'exposant de van Genuchten, compris entre 0 et 1 qui dépend principalement de la géométrie des pores du matériau.

Ce type de modèle est adapté à la description d'un système avec une seule taille et une seule géométrie de pore prédominante. Ceci peut sembler problématique au vu de la complexité du système poreux des matériaux cimentaires, largement multi-échelles.

Cependant, on considérera que la désaturation des pores capillaires est le seul effet important dans notre étude puisque les valeurs de saturation de liquide resteront toujours très élevées au jeune âge. On relie la dépendance du module capillaire avec le degré d'hydratation à la diminution du diamètre des pores capillaires.

Si on considère des pores de rayon mono-disperse, la loi de Laplace nous donne une dépendance de la pression capillaire avec ce rayon  $R$  en fonction de la tension de surface entre la phase liquide et la phase vapeur  $\gamma_{lg}$ .

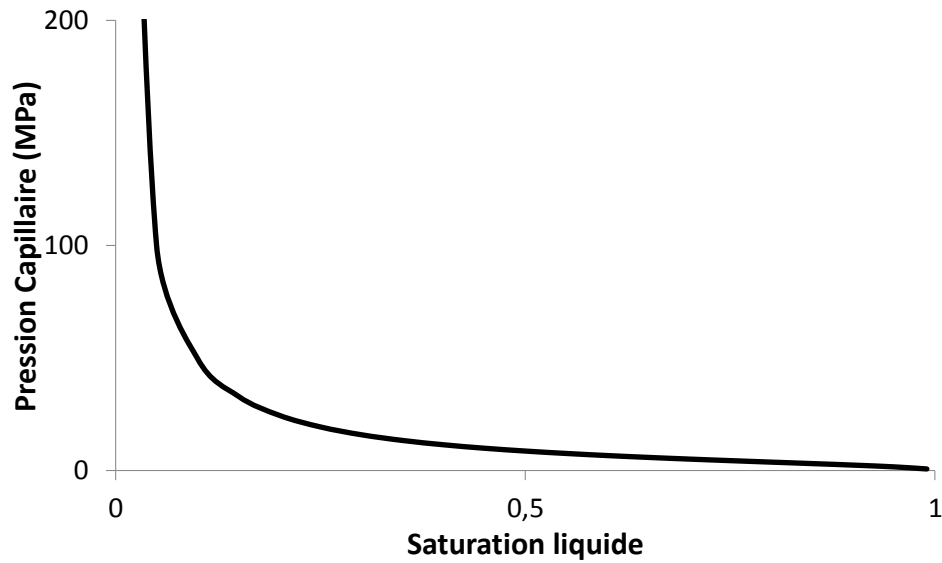
$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\gamma_{lg}}{R} \quad (42)$$

La dépendance de  $p_c$  en inverse du rayon nous fait adopter une dépendance similaire pour le module capillaire  $M_c$ . La variation du rayon de pore en fonction du degré d'hydratation n'est pas simple, comme en attestent plusieurs travaux expérimentaux avec différents rapports eau

sur ciment (Cook & Hover, 1999). On considère une variation linéaire du rayon de pore avec le degré d'hydratation, et donc un module capillaire variant linéairement avec  $\frac{1}{\xi}$ .

$$\frac{1}{M_c(\xi)} = \left( \frac{1}{M_c^u} - \frac{1}{M_c^0} \right) \frac{\xi - \xi_p}{\xi_u - \xi_p} H(\xi - \xi_p) + \frac{1}{M_c^0} \quad (43)$$

On choisit une valeur de 0,5 pour l'exposant  $m$  de van Genuchten, issu d'un traitement poromécanique (Coussy, et al., 2004) des données d'une expérience de désorption sur des matériaux cimentaires (Coussy, et al., 1998). L'évolution de la pression capillaire avec la saturation en liquide des pores est donnée par la Figure 20, tracée avec un module capillaire  $M_c = 5 \text{ MPa}$ .



**Figure 20 : Relation entre pression capillaire et saturation liquide donnée par le modèle de van Genuchten**

## 2.3. Simulations du retrait endogène en conditions scellées

Le modèle prédictif décrit plus haut a été utilisé pour simuler le retrait d'auto-dessiccation dans des éprouvettes de ciment au jeune âge libres de se déformer. On se place en conditions scellées, c'est-à-dire sans apport d'eau extérieur, afin de comparer les résultats de modélisation à des expériences de retrait dans une membrane étanche.

### 2.3.1. Paramètres et valeurs ultimes

Les déformations endogènes sont purement volumétriques, on n'a donc pas besoin de prendre en compte les modules de cisaillement et les déformations déviatoriques au cours de la simulation dans le système.

La simulation de l'hydratation est faite avec le même jeu de paramètres que celui utilisé dans la section 2.1.3 et on considère une hydratation isotherme à 25°C. On ajoute le retard  $\tau_i$  dû à la période d'induction mesuré par calorimétrie à 25°C, voir Tableau 9.

$T$	$A_0$	$\bar{k}$	$n_0$	$E_a$	$\tau_i$
25°C	0,01 h <sup>-1</sup>	0,43 h <sup>-1</sup>	7,5	2,6 × 10 <sup>4</sup> J	9,2 h

**Tableau 9 : Paramètres de la réaction d'hydratation**

On prend les valeurs initiales suivantes pour les variables principales du système, avec un degré d'hydratation initial non-nul pour ne pas avoir à utiliser de modules strictement nuls, une porosité égale à la fraction de volume liquide dans le coulis de ciment, et une porosité totalement saturée en eau, voir Tableau 10.

$\xi_0$	$\phi$	$S_l$	$p_l$	$\epsilon$	$\epsilon^v$
0,01	59%	1	0	0	0

**Tableau 10 : Valeurs initiales des variables principales**

On considère une pression de la phase vapeur constante et égale à la pression atmosphérique, soit 0,1 MPa. Les valeurs initiales et finales du module capillaire sont choisies pour faire correspondre la courbe de pression capillaire en fonction du degré d'hydratation avec des résultats expérimentaux (Pichler, et al., 2007), voir Tableau 11.

$p_g$	$\gamma$	$\chi$	$m$	$M_c^0$	$M_c^u$
0,1 MPa	0,42 mL/mol	0,52 mL/mol	0,5	2 MPa	25 MPa

**Tableau 11 : Paramètres des équations de saturation et de pression partielle**

Les valeurs ultimes des modules mécaniques sont obtenues à partir d'un modèle micromécanique (Constantinides, 2005). Ce modèle a été calibré pour les ciments pétroliers par Lecampion (Lecampion, 2008) à partir des expériences de Hua, qui mesure les déformations de fluage du ciment ( $e/c = 0,42$ ) à plusieurs âges sous contrainte uni-axiale (Hua, et al., 1995). Les variations dues au rapport eau sur ciment sont documentées par des expériences de mesure de déformations endogènes (Baroghel-Bouny, et al., 2006). Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues expérimentalement et par modélisation micromécanique trouvées dans la littérature, par exemple (Ulm, et al., 2004) ou (Ghabezloo, et al., 2008), voir Tableau 12.

$\xi_p$	$K$	$G$	$b$	$w$	$\eta$
0,01	8,9 GPa	6,0 GPa	0,82	0,55	1300 GPa.h

**Tableau 12 : Paramètres de détermination des modules mécaniques**

### 2.3.2. Algorithme

La simulation de l'évolution du système au cours du temps est faite avec un algorithme à pas de temps fixe. Pour les simulations sur de longues durées, on peut faire changer ce pas de temps au cours de la simulation après les premières heures afin de limiter la quantité de données et le temps de calcul. Cependant, les premières 24 heures voient le principal de l'évolution des grandeurs caractéristiques du système, on a donc choisi un maillage resserré avec un pas de temps de 0,05 heures, ou 180 secondes. Des valeurs plus faibles de pas de temps, jusqu'à 0,005 heures ont été testées sans montrer de changements significatifs sur les premières 24 heures de simulation.

Une fois le degré d'hydratation obtenu pour chaque pas de temps, l'algorithme calcule les nouvelles valeurs des paramètres poromécaniques à partir des lois d'évolution correspondantes. L'hydratation ayant lieu en conditions isothermes et l'influence de la pression étant négligée, les paramètres du système ne dépendent que du degré d'hydratation et sont donc connus pour toute la durée de la simulation.

On calcule ensuite les variations des variables principales  $S_l, p_l, \epsilon, \epsilon^v$  et  $\varphi$  par une méthode du point fixe dans une double boucle.

La boucle intérieure calcule l'incrément de pression de liquide et de saturation à déformation fixée, puis ce résultat subit une forte sous-relaxation afin d'améliorer la précision et la convergence du calcul. Ce calcul est répété jusqu'à ce que les variations de pression liquide et de saturation restent les mêmes d'une itération à la suivante avec un intervalle de tolérance relatif de  $10^{-3}$ . Les nouvelles valeurs de pression liquide et de saturation servent alors à calculer les déformations résultantes.

La seconde boucle calcule ensuite l'incrément de déformation et de porosité pour une pression capillaire et une saturation fixes, avec à nouveau une sous-relaxation. Les nouvelles valeurs de déformations et de porosité sont réutilisées pour relancer la boucle interne afin d'obtenir l'impact des déformations sur la pression capillaire et la saturation.

La convergence est considérée comme atteinte lorsque toutes les variations des variables principales du système  $S_l, p_l, \epsilon, \epsilon^v$  et  $\varphi$  ne changent pas d'une itération à la suivante d'une valeur relative supérieure à  $10^{-3}$ . On passe alors au pas de temps suivant.

### 2.3.3. Résultats

Le système décrit dans cette partie est utilisé pour simuler le retrait lors d'une hydratation isotherme à 25°C pendant 24 heures. Les variations de saturation et de pression de pore de la phase liquide en fonction du temps sont données sur la Figure 21 et la Figure 22 respectivement.

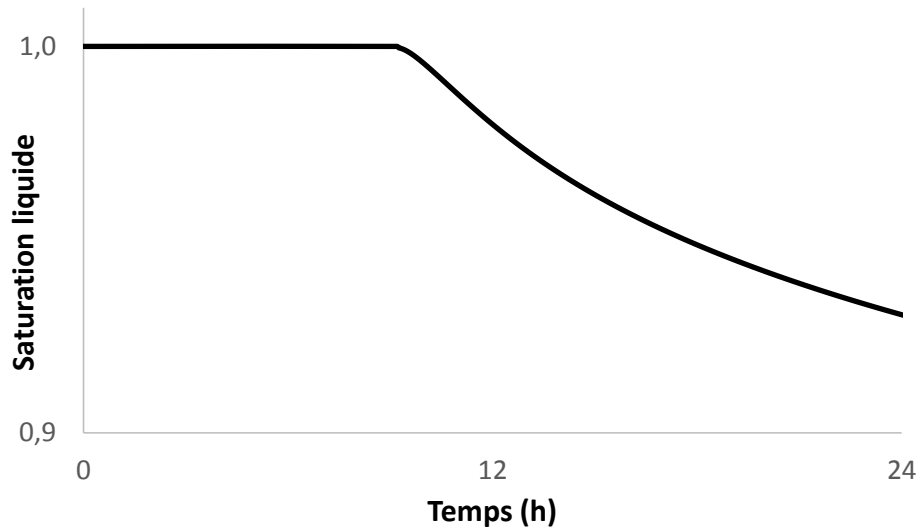


Figure 21 : Evolution de la saturation en liquide sur 24 heures

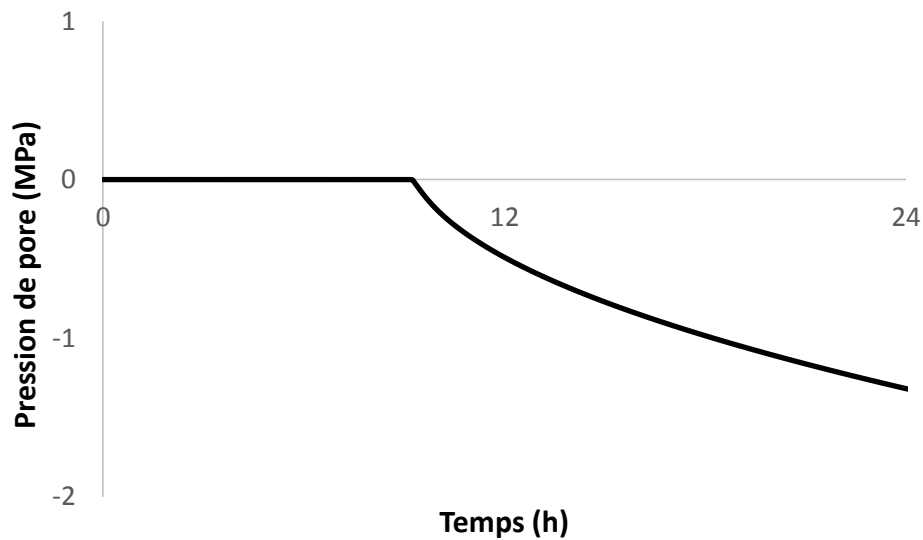
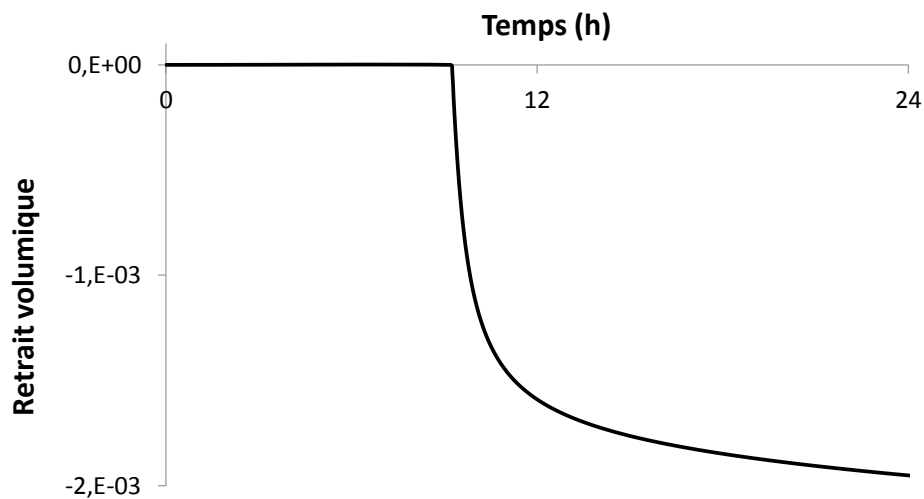


Figure 22 : Evolution de la pression de pore sur 24 heures

On voit que la saturation reste élevée, puisqu'elle ne descend pas en dessous de 0,9 au cours de la simulation, ce qui nous conforte dans le choix d'un mécanisme de pression capillaire pour l'origine des contraintes endogènes.

La pression de pore décroît fortement, jusqu'à créer une dépression de l'ordre du mégapascal. Les déformations qui en découlent sont représentées sur la Figure 23. On obtient une déformation en volume de -0,2% après 24 heures.



**Figure 23 : Retrait volumique simulé en fonction du temps à 25°C**

Comme cette simulation est réalisée sans contraintes extérieures ni confinement, les déformations observées sont purement isotropes, le terme déviatorique restant nul au cours du temps.

La part viscoélastique des déformations est représentée sur la Figure 24. On constate qu'elle ne compte que pour 2% des déformations à 24 heures, ce qui semble sous-estimé au vu de l'importance accordée aux déformations de fluage au jeune âge.

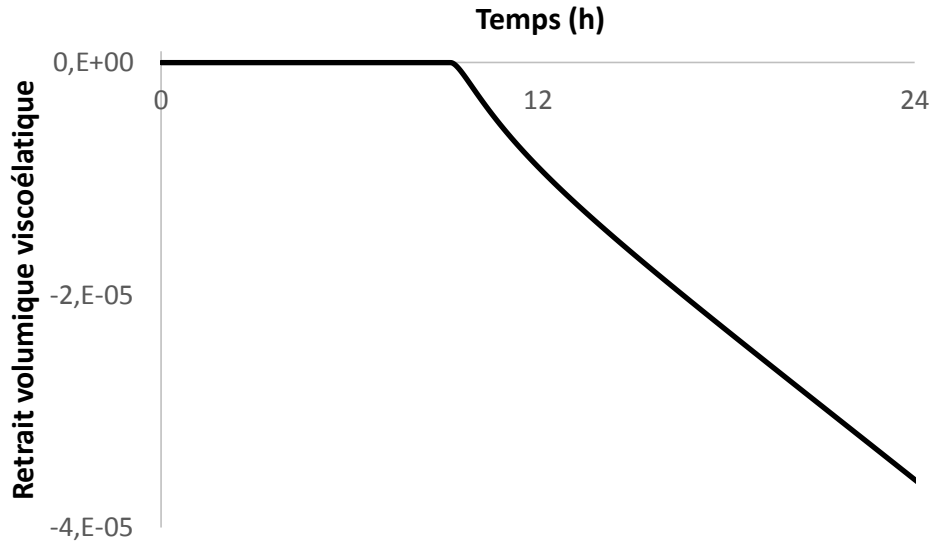
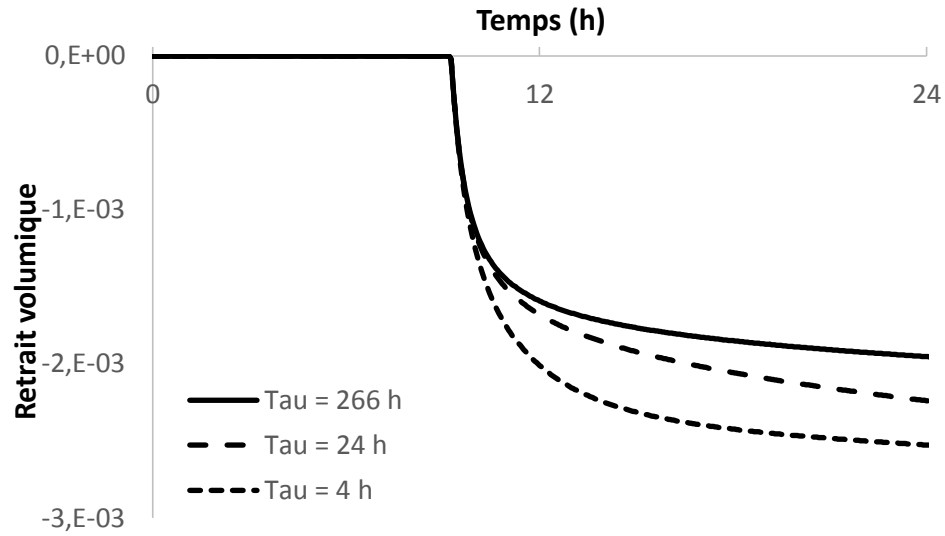


Figure 24 : Part viscoélastique du retrait volumique

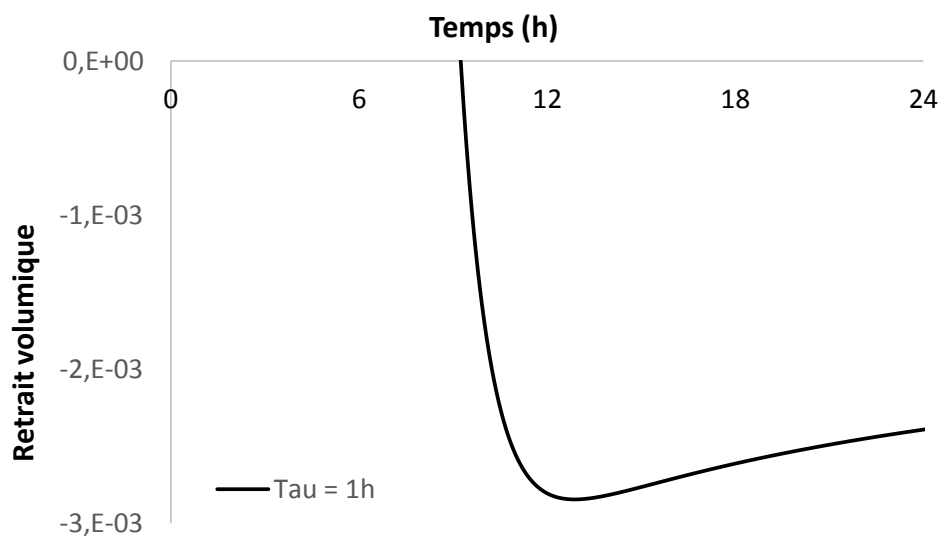
La constante de temps associée au développement des déformations viscoélastiques  $\tau = \frac{\eta}{\kappa}$  vaut ici 266 heures, bien supérieur à la durée de 24 heures de cette simulation. Il est donc impossible de voir leur impact sur le résultat du retrait endogène.

Le choix a été fait de tester différentes valeurs de  $\tau$ , en faisant varier la viscosité apparente  $\eta$ . La simulation a été refaite avec des valeurs de temps caractéristique de 24 et de 4 heures. Les résultats sont comparés dans la Figure 25. On y voit que pour un développement très rapide des déformations de fluage, on obtient une part viscoélastique des déformations de l'ordre d'un quart du total.



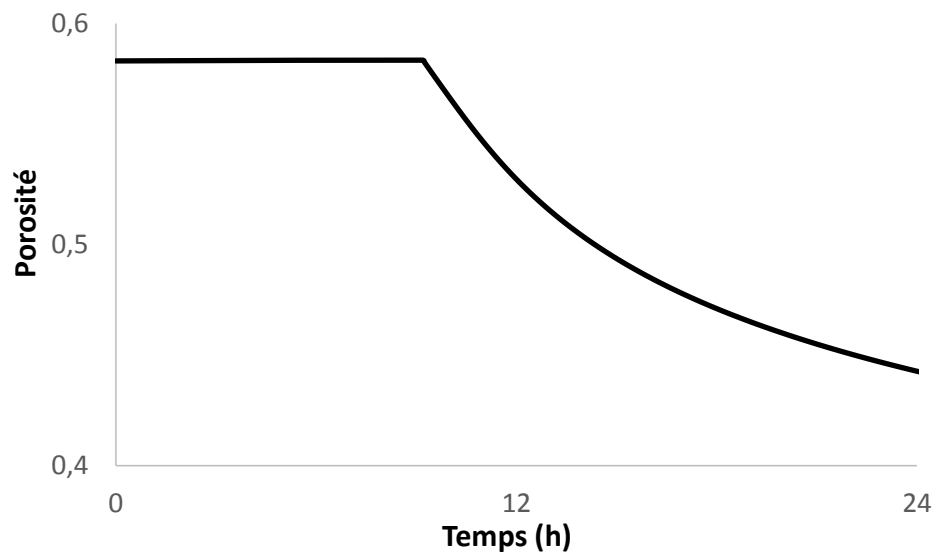
**Figure 25 : Retrait viscoélastique pour différentes valeurs de  $\tau$**

Des valeurs de temps caractéristiques encore plus basses ont été envisagées et écartées. En effet, le développement de déformations endogènes est le résultat de deux cinétiques différentes : celle des déformations viscoélastiques et celle du vieillissement. Si la viscoélasticité devient trop rapide devant le vieillissement, on assiste à un effet de « rebond » lorsque la raideur du système augmente avec l'hydratation. La Figure 26 représente une simulation avec un temps caractéristique de 1 heure.



**Figure 26 : Retrait simulé avec une très faible valeur de  $\tau$**

La variation de la porosité de l'échantillon avec le temps est tracée sur la Figure 27. On voit que la porosité chute de 0,59 à 0,44 en 24 heures, ce qui reproduit bien les mesures de porosimétrie au mercure de la section 1.4.7 et valide le calcul de  $\gamma$  avec le modèle de Powers (cf. page 67).

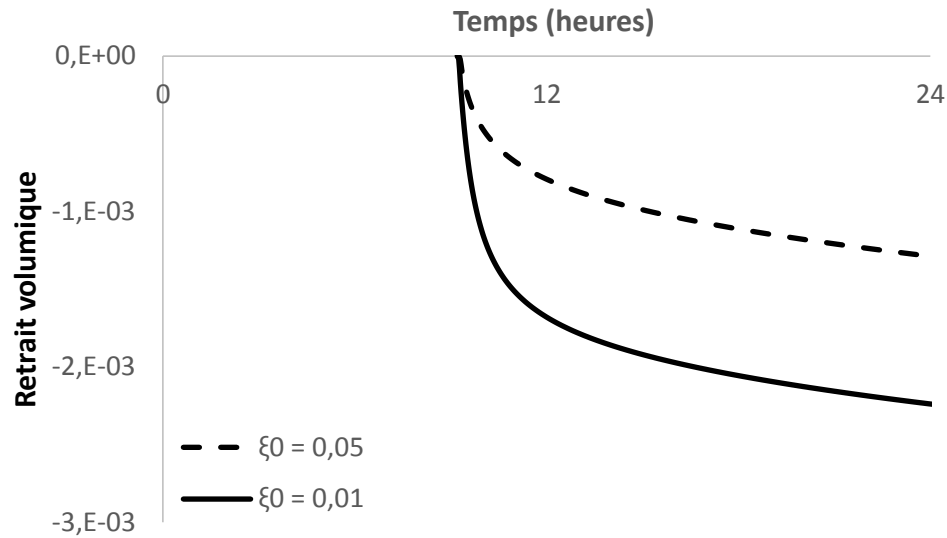


**Figure 27 : Evolution de la porosité sur 24 heures**

Les résultats obtenus par ce modèle mettent l'accent sur l'influence prédominante du très jeune âge pour le développement de déformations endogènes. En effet, on constate sur la Figure 21 qu'on a une désaturation du réseau poreux qui commence dès la fin de la période d'induction (à 25°C, on a  $\tau_i = 9,25 \text{ h}$ , voir Figure 15), qui correspond au début de la phase d'accélération de la réaction de prise.

Pour éviter d'avoir des modules mécaniques nuls, on fait le choix de commencer la simulation avec une valeur initiale non nulle du degré d'hydratation. Cette valeur de  $\xi_0$  est choisie égale à la valeur attribuée au seuil de percolation qui marque le début de l'augmentation de la raideur du matériau avec  $\xi$ . Lors des simulations précédentes, ces deux valeurs sont donc égales à 0,01.

La simulation du retrait volumique avec un degré d'hydratation initial  $\xi_0 = 0,05$ , c'est-à-dire avec une désaturation commençant pour un degré d'hydratation plus élevé et donc un solide plus rigide, donne les résultats de la Figure 28.



**Figure 28 : Retrait volumique sur 24 heures pour différentes valeurs de  $\xi_0$**

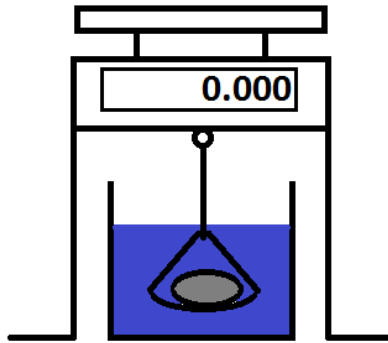
On voit bien que la position du début de la désaturation du réseau poreux par rapport au seuil de percolation, qui correspond au degré d'hydratation à partir duquel le matériau a un comportement solide, joue un rôle particulièrement important. En effet, les déformations endogènes varient du simple au double en valeur absolue lorsque ce seuil passe de 0,05 à 0,01, ce qui est normal puisque le matériau est plus fluide lors de l'application des contraintes dans le second cas.

#### 2.3.4. Comparaison avec une expérience de retrait dans une membrane

Une expérience de retrait dans une membrane flexible a été réalisée afin de mesurer les déformations endogènes dans notre matériau cimentaire. Pour cela, on mesure les variations de volume dans un échantillon scellé dans une membrane en caoutchoucs au cours du temps par pesée hydrostatique.

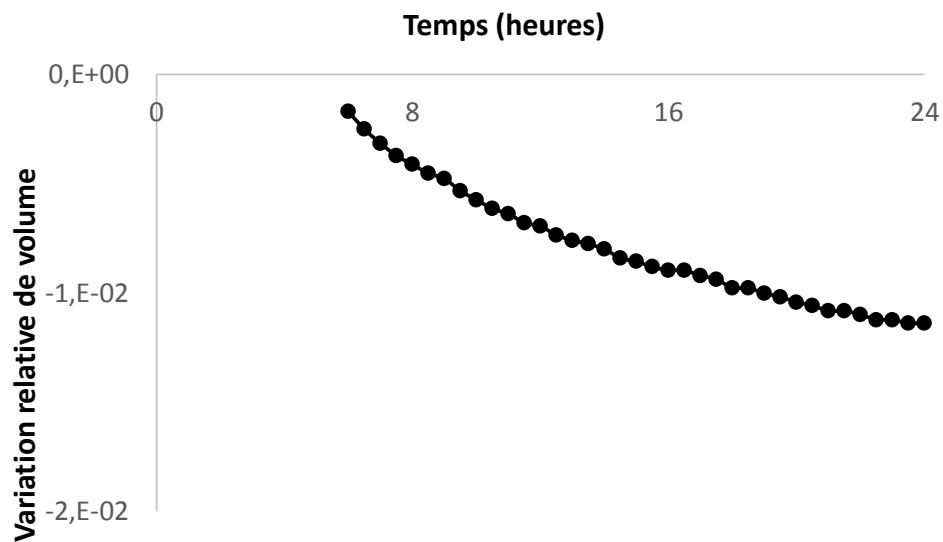
Le coulis de ciment est préparé selon la procédure normale, puis passé dix minutes sous une cloche à vide afin d'extraire l'air présent dans le liquide. Le coulis est ensuite placé dans une membrane que l'on ferme par un nœud, en prenant garde à ne pas piéger d'air lors de la fermeture. L'ensemble est ensuite placé dans un rouleau en rotation lente (environ 5 tours par minute), afin de réduire les effets de la gravité sur la sédimentation et de prévenir l'apparition d'eau libre en surface de l'échantillon. Une attention particulière est ainsi portée à ne pas introduire de fluide externe, air ou eau, dans la membrane, qui pourrait s'introduire dans le réseau poreux lors de la prise sous l'effet de la pression capillaire et fausser les variations de volumes mesurées.

Le matériau est maintenu en rotation pendant 6 heures, jusqu'à présenter un aspect quasi-solide. On le place alors dans un filet en suspension sous une balance et on note sa masse. La membrane est ensuite plongée dans l'eau et une pesée hydrostatique est effectuée à intervalles réguliers au cours du temps. La variation de masse mesurée dépend linéairement de la variation de volume de l'échantillon par le biais de la poussée d'Archimède. La pesée est schématisée sur la Figure 29.



**Figure 29 : Pesée hydrostatique d'un échantillon dans une membrane**

Trois tests ont été réalisés et montrent une variation des résultats très importante en fonction de la préparation de l'échantillon. En effet, le premier essai a montré un retrait très faible (de l'ordre de 0,05%) alors que les deux suivants donnent des résultats de l'ordre de 1%, plus en accord avec les résultats issus de la littérature (Mounanga, et al., 2004). Le tracé du retrait volumique moyenné sur les deux essais valables en fonction du temps après mélange est fait sur la Figure 30.



**Figure 30 : Retrait volumique mesuré dans une membrane en fonction du temps à 25°C.**

La température du bain dans lequel s'effectue la pesée est contrôlée régulièrement et ne montre pas de variations significatives autour de la température ambiante.

Les déformations mesurées lors de l'expérience de retrait dans une membrane sont bien plus importantes que celles obtenues dans notre simulation. Une explication possible est le fait que la pression de pore de la phase vapeur est maintenue à 1 bar dans le modèle, ce qui suppose une entrée d'air dans le réseau poreux pour compenser une baisse de pression. Ce type d'entrée d'air, qui réduirait fortement le retrait observé, n'est a priori pas possible dans une expérience de retrait dans une membrane.

## 2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté l'algorithme de simulation poroviscoélastique vieillissant que nous utilisons pour comparer les résultats expérimentaux des chapitres 3 et 4 aux prédictions.

La simulation de l'avancement de la réaction d'hydratation utilise un modèle thermochimique semi-empirique qui fournit l'évolution temporelle d'un degré d'hydratation global dans le matériau, ainsi que le flux de chaleur associé à la réaction. La correspondance avec les données de calorimétrie est bonne une fois que l'on ajoute la prise en compte de la durée de la période d'induction, notamment aux températures plus élevées. A 25°C, on a une légère sous-estimation du degré d'hydratation lors des premières heures après mélange.

La prise en compte du vieillissement sur les modules mécaniques du matériau utilise une dépendance linéaire, qui sera étudiée au chapitre 4.

Le modèle mécanique est basé sur la poromécanique et la viscoélasticité pour le lien entre les contraintes externes, les contraintes internes de nature hydrique, et les déformations instantanées et différées qui en découlent. Les déformations différées n'utilisent qu'un unique temps caractéristique d'évolution, ce qui est un obstacle à la modélisation des déformations de fluage au jeune âge.



### **3. Etude de l'hydratation par RMN**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'investigation non destructive et non invasive, largement utilisée dans le milieu médical, celui de l'agro-alimentaire, ainsi que pour l'identification des molécules chimiques, ou l'observation des matériaux pour le génie civil. Les matériaux cimentaires sont étudiés par relaxométrie depuis trente ans et par IRM depuis vingt.

Cette technique est sensible à la concentration et à l'environnement des noyaux atomiques dotés de propriétés magnétiques particulières, tels que le sodium, le chlore et surtout l'hydrogène. Dans notre cas, nous exploitons la RMN du proton  $^1\text{H}$  qui permet une observation des molécules d'eau dans le matériau et qui fournira ainsi des informations sur les réactions d'hydratation.

## 3.1. Principe de la mesure

### 3.1.1. Spins et champs magnétiques

La résonance magnétique nucléaire fait appel à une propriété intrinsèque des particules élémentaires et des noyaux atomiques : le spin. Le spin correspond à un moment cinétique permanent propre à la particule et il est donc traité par la mécanique quantique de la même manière que les autres moments cinétiques, tels que le moment cinétique orbital et prend des valeurs discrètes quantifiées par un nombre  $s$  entier ou demi entier. Dans le cas qui nous occupe, on utilise surtout le fait que le proton a un spin de  $1/2$ , mais il existe d'autres noyaux atomiques dotés d'un spin similaires comme le carbone 13 ou le silicium 29.

A ce moment cinétique on associe également un moment magnétique intrinsèque, le moment magnétique de spin. Sa valeur dépend du spin  $\vec{I}$  de la particule, et de son rapport gyromagnétique  $\gamma$ , qui pour une particule chargée et massive s'exprime en fonction de sa charge  $q$  et de sa masse  $m$  ainsi que du facteur de Landé  $g$  qui lui correspond, pour donner la relation suivante :

$$\vec{\mu}_S = \gamma \hbar \vec{I} = g \frac{q}{2m} \hbar \vec{I} \quad (44)$$

Dans le cas du proton on a  $g = 5,586$ , la norme de ce moment magnétique de spin vaut donc :

$$\mu_S = 5,586 \frac{e}{2m_p} \frac{\hbar}{2} \quad (45)$$

L'expérience consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique permanent  $B_0$ , afin d'aligner les spins des noyaux parallèlement ou antiparallèlement à ce champ. Ce champ fait ainsi apparaître deux niveaux d'énergie séparés d'un écart  $\Delta E = \gamma B_0 \hbar$ , et les spins se répartissent dessus en suivant une distribution statistique de Boltzmann. Le niveau le plus bas

en énergie, aligné avec le champ, est ainsi plus peuplé, et il se forme une aimantation permanente  $\vec{M}$ .

La fréquence caractéristique de rotation d'un spin placé dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , également appelée fréquence de précession de Larmor vaut :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (46)$$

On perturbe cet alignement par une impulsion radiofréquence transverse  $\vec{B}_1$  et on mesure le retour de l'aimantation à l'équilibre. Ce phénomène de relaxation suit deux mécanismes dont les temps caractéristiques sont différents :

- La récupération de l'aimantation permanente dans l'axe du champ permanent se fait avec une cinétique de premier ordre de temps caractéristique  $T_1$ , appelé relaxation spin-réseau.
- Les composantes transverses des spins se déphasent d'un spin à l'autre, avec un temps caractéristique  $T_2$ , c'est la relaxation spin-spin. Si le champ magnétique n'est pas parfaitement homogène, cette relaxation s'accélère et le temps caractéristique plus court observé est noté  $T_2^*$ .

Ces temps de relaxation sont toujours ordonnés selon l'inégalité  $T_1 \geq T_2 > T_2^*$ .

Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des noyaux d'hydrogène dépendent de l'environnement immédiat de la molécule, notamment de la rigidité du milieu, de la température, mais aussi de la présence de matériaux dotés de propriétés magnétiques comme le fer. Leur mesure nous permet d'avoir des informations sur l'état des molécules d'eau dans le matériau.

Les impulsions servant à perturber le système peuvent être de différentes durées et suivre des séquences permettant de mesurer des propriétés précises de ces phénomènes. On peut ainsi faire de la spectroscopie en mesurant les fréquences de résonance dans un échantillon afin d'en analyser la composition. La mesure des temps de relaxation d'un type de noyau donné s'appelle relaxométrie, et c'est cette méthode que nous utilisons pour l'étude des protons dans un

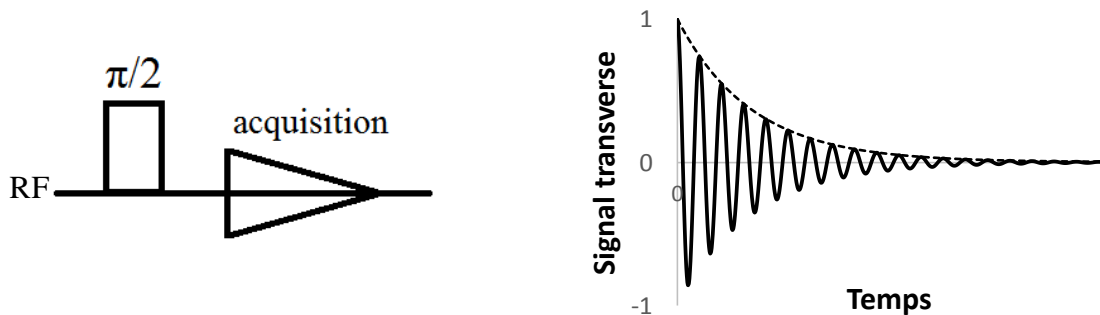
matériau cimentaire. Enfin, en utilisant des gradients de champ, on peut localiser la source de l'information obtenue dans l'espace et faire de l'imagerie par RMN (IRM).

### 3.1.2. Séquences utilisées

La séquence la plus simple utilisée est la séquence « one pulse acquisition », qui permet d'obtenir facilement une FID (Free Induction Decay), et sert à mesurer le signal émis par l'échantillon lors de son retour à l'équilibre après une excitation simple.

On émet une impulsion dont la durée permet aux spins de décrire une rotation d'angle  $90^\circ$  autour de l'axe du champ impulsionnel, appelée impulsion  $\pi/2$ . Celle-ci a pour effet de basculer l'aimantation dans le plan transverse, qui va ensuite relaxer et revenir dans sa position axiale à l'équilibre. Le signal mesuré est une sinusoïde amortie avec une enveloppe exponentielle décroissante de la forme donnée par l'équation (47), avec  $\rho$  la densité protonique et  $T_R$  le temps de répétition entre deux mesures successives. On a généralement  $T_R \approx 5 T_1$  afin d'avoir une relaxation totale du signal d'une mesure à la suivante. La mesure de l'amplitude de cette décroissance nous donne alors l'information recherchée sur la quantité de signal totale.

$$S = \rho \left( 1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (47)$$

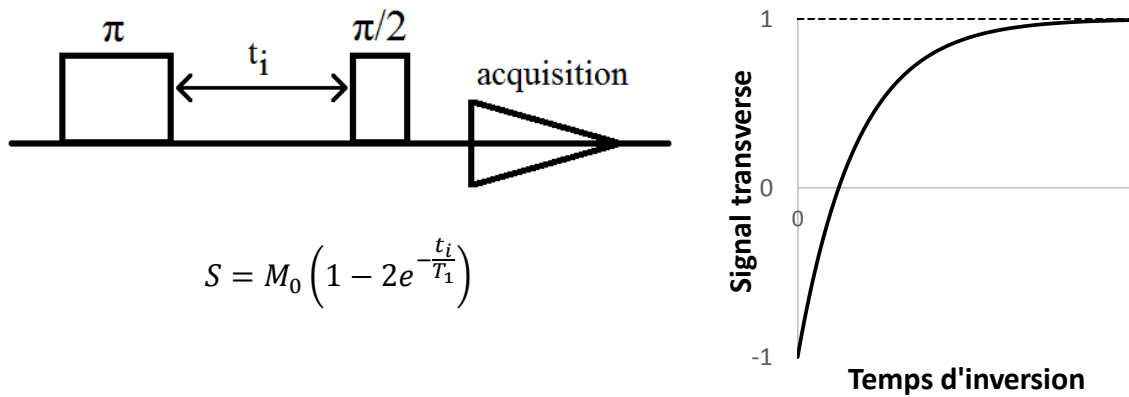


**Figure 31 : Représentation de l'impulsion transverse et du signal FID mesuré lors d'une « one pulse acquisition sequence »**

La quantité de signal totale mesurée avec une telle séquence dépend linéairement de la quantité d'eau libre dans l'échantillon, et donc la décroissance de cette quantité de signal avec le temps est liée à la perte d'eau libre due à la réaction d'hydratation. La quantité de signal peut donc être liée au degré d'hydratation à partir des valeurs en deux points distincts du signal mesuré et du degré d'hydratation correspondant, pour un échantillon isolé (Faure & Rodts, 2008).

La seconde séquence utilisée est appelée inversion-récupération et sert à mesurer le temps de relaxation  $T_1$  des protons de l'échantillon.

L'aimantation des spins est inversée par une impulsion RF suffisamment longue pour permettre une rotation d'un angle de  $180^\circ$  appelée impulsion  $\pi$ . Un délai  $t_i$  appelé temps d'inversion, dont on fait varier la durée, permet à l'aimantation de relaxer vers l'équilibre. Après une impulsion  $\pi/2$  dite de lecture on mesure le signal dans le plan transverse, dont l'intensité varie avec la durée de  $t_i$ .



**Figure 32 : Représentation des impulsions transverses et du signal mesuré en fonction du temps d'inversion dans une séquence d'inversion récupération.**

La relaxation se fait selon un mécanisme de relaxation spin-réseau, on obtient donc une indication sur la valeur de  $T_1$ . On fait le choix de mesurer ce type de relaxation afin de s'affranchir au maximum des inhomogénéités de champ, qui affectent bien plus les relaxations spin-spin ( $T_2$ ).

Le signal mesuré est la somme des signaux émis par tous les protons de l'échantillon. Ce temps de relaxation dépend de l'environnement immédiat du proton et on peut donc distinguer des classes de protons selon l'emplacement des molécules d'eau. On obtient ainsi un signal multi exponentiel dans le temps, qui est relié à une distribution de  $T_1$  dans l'échantillon.

### 3.1.3. Temps de relaxation dans un milieu poreux

Dans un milieu poreux, les molécules d'eau adsorbées sur les parois des pores ont des temps de relaxation plus faibles que les molécules d'eau dans le corps du pore (Brownstein & Tarr, 1977).

Les phénomènes de diffusion dans le réseau poreux sont généralement bien plus rapides que les temps de relaxation considérés, ce qui nous permet de moyenner les temps de relaxation mesurés, c'est le régime d'échange rapide (Brownstein & Tarr, 1979). En considérant un pore unique contenant de l'eau, dont une fraction volumique  $\varphi_a$  est adsorbée sur la paroi et une fraction volumique  $1 - \varphi_a$  est libre dans le corps, on a un temps de relaxation unique mesuré donné par :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\varphi_a}{T_{1s}} + \frac{1 - \varphi_a}{T_{1b}} \quad (48)$$

où  $T_{1b}$  est le temps de relaxation de l'eau dans le corps du pore et  $T_{1s}$  est celui des molécules adsorbées à la surface, avec  $T_{1b} \gg T_{1s}$ .

Si l'on considère que la fraction volumique d'eau adsorbée a une épaisseur  $\delta$  et que  $\varphi_a \ll 1$ , on peut exprimer ce temps caractéristique en fonction du rapport  $S/V$ , rapport entre la surface et le volume des pores dans le matériau.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1b}} + \frac{\delta S}{V} \frac{1}{T_{1s}} \approx \frac{\delta S}{V} \frac{1}{T_{1s}} \quad (49)$$

La variation du rapport  $S/V$  en fonction du rayon de pore dépend de la géométrie considérée.

La mesure de la distribution de  $T_1$  dans un matériau cimentaire permet d'obtenir des informations sur l'état des molécules d'eau et les proportions relatives d'eau dans les états considérés. On peut ainsi différencier les protons des molécules d'eau libre, d'eau adsorbée sur

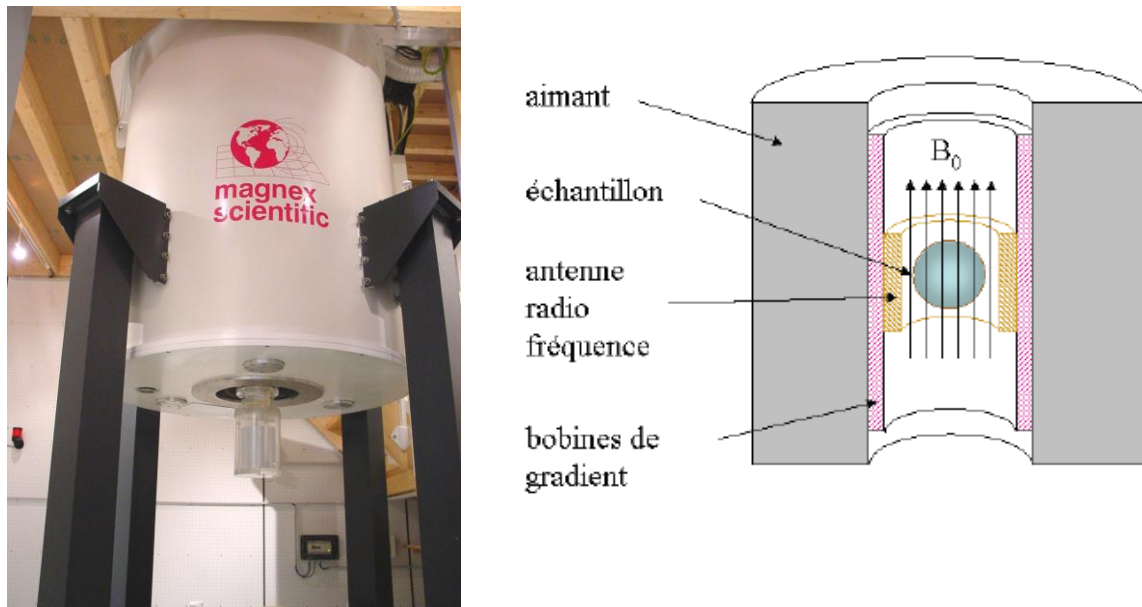
les parois des pores capillaires et l'eau adsorbée entre les feuillets des C-S-H. L'eau chimiquement liée par la réaction d'hydratation a des temps de relaxation trop faibles pour être mesurés avec cet appareil. On obtient également des informations sur le réseau poreux lui-même, notamment sur le rapport S/V.

Des observations précédentes ont montré qu'au cours des premières heures de l'hydratation, une valeur de  $T_1$  majoritaire est mesurée et correspond au liquide de la suspension qui ne constitue pas encore vraiment un réseau poreux (Korb, 2007), puis que cette valeur chute brutalement. Cette chute a été montrée comme concomitante de la prise à l'aiguille de Vicat (Wang, et al., 2013) et correspond à la percolation du réseau d'hydrates dans l'ensemble du matériau.

## 3.2. Matériel et méthodes

### 3.2.1. Imageur 20 MHz

Le premier appareil utilisé dans ces travaux est un imageur RMN à 0,5 Tesla DBX 24/80 Bruker (voir Figure 33), ce qui correspond à une fréquence de résonance du proton de 20 MHz. L'appareil utilise une antenne radiofréquence de type cage d'oiseau cylindrique de 20 cm de hauteur et 20 cm de diamètre. On effectue l'accord de l'antenne avant chaque expérience afin de calibrer son impédance et sa fréquence propre.



**Figure 33 : Imageur à bas champ de l'UMR Navier**

La valeur de champ est relativement basse, ce qui diminue la sensibilité et le rapport signal/bruit, obligeant à augmenter le nombre de répétitions des séquences et donc les durées d'acquisition. Un champ bas permet par contre d'avoir un meilleur contraste en temps de relaxation. Le champ est homogène au centre de l'antenne sur un diamètre d'environ dix centimètres, ce qui permet d'observer des échantillons de cette dimension.

On utilise au cours de cette étude la formulation de ciment décrite en section 1.4.2. Les échantillons ont une masse variant entre 450 et 500 grammes, et sont contenus dans des pots en plastique avec un diamètre de 5 cm pour une hauteur d'environ 8cm. Les matériaux cimentaires induisent des inhomogénéités de champ, ce qui incite à privilégier les mesures de  $T_1$  qui y sont bien moins sensibles que celles de  $T_2$  pour des échantillons de grandes dimensions comme ceux-ci. En contrepartie, la grande dimension des échantillons permet d'augmenter le rapport signal sur bruit, ce qui améliore la précision des résultats.

Lors de chaque mesure, le signal mesuré est rapporté à la masse de ciment placée dans le pot, et on soustrait le signal obtenu par une mesure d'un pot vide dans des conditions similaires, afin de ne retenir que le signal du ciment.

### 3.2.2. Le système Minispec

On a également effectué des suivis similaires sur un appareil de relaxométrie Minispec produit par Bruker (Figure 34). Ce dispositif plus compact et utilisant des champs identiques à l'imageur possède des caractéristiques intéressantes pour des mesures de relaxométrie à température contrôlée sur de petits échantillons (faibles temps morts, durées des impulsions  $\pi/2$  et  $\pi$ , bon facteur de remplissage de la bobine).



**Figure 34 : Appareil de suivi de relaxométrie Minispec**

Les échantillons utilisés par ce système sont contenus dans des tubes en verre de 8 mm de rayon et ont un volume de l'ordre du  $\text{cm}^3$ . La pâte de ciment fraîche peut être coulée directement au fond du tube ou bien dans un insert en verre lui-même glissé au fond du tube. Ces inserts offrent plus de possibilités dans la manipulation des échantillons, mais réduisent la quantité de pâte de ciment mesurée pour une même hauteur, ce qui diminue le rapport signal/bruit. On a de plus constaté que l'utilisation d'inserts dans les expériences à haute température pose des problèmes à cause de l'eau qui s'évapore et se condense en haut du tube pour ensuite redescendre et venir se loger entre l'insert et le tube et fausser les résultats.

Seul le centimètre inférieur de l'échantillon est mesuré par l'appareil. La hauteur de ciment supplémentaire au-dessus de la partie mesurée permet de réduire les pertes d'eau par évaporation, ce qui est important pour une mesure de quantité d'eau restante. On utilisera donc généralement une hauteur d'environ 2,5 cm, pour un volume total de 0,4 cm<sup>3</sup>.



**Figure 35 : Echantillon de Minispec dans un insert.**

Le Minispec est doté d'un système de régulation de température pouvant aller de -100°C à 150°C selon la méthode de refroidissement ou de chauffe utilisée. On emploie de l'azote liquide pour les températures basses, de l'air sec entre 10 et 50°C et de l'azote gaz pour les températures plus élevées afin de maintenir une atmosphère neutre autour de l'aimant. L'alimentation en azote gazeux est faite par un système à deux bouteilles (voir Figure 36) permettant un basculement automatique lorsque la première se vide, ce qui permet des suivis de longue durée.

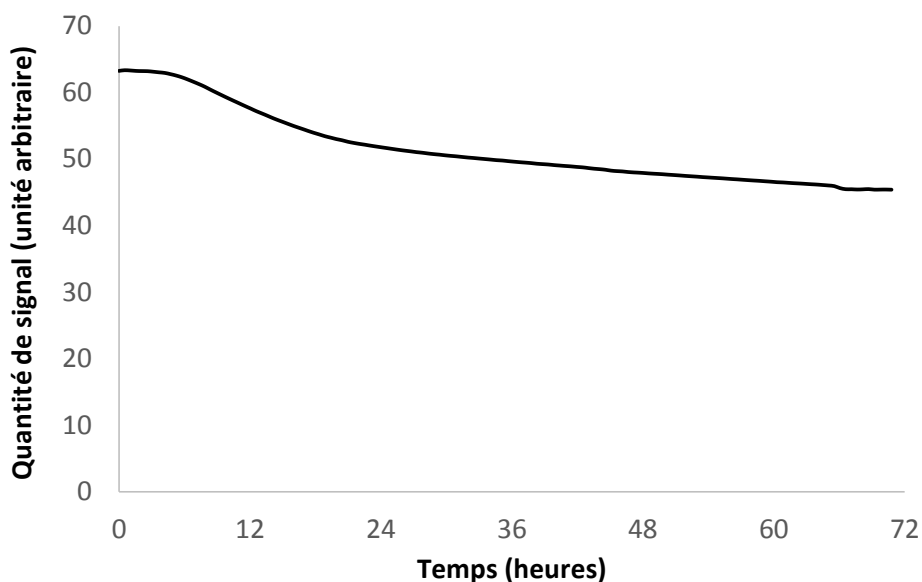


Figure 36 : Système d'alimentation en azote gazeux de la régulation de température

### 3.3. Résultats

#### 3.3.1. Suivi d'hydratation

La réaction d'hydratation a été suivie par RMN pendant 72 heures en effectuant à intervalle de temps réguliers une mesure FID. Cette mesure a été réalisée avec l'imageur et le système Minispec à température ambiante afin de comparer les résultats obtenus par FID avec les différents appareils. L'évolution temporelle de la quantité de signal mesuré par FID à température ambiante est donnée sur la Figure 37.



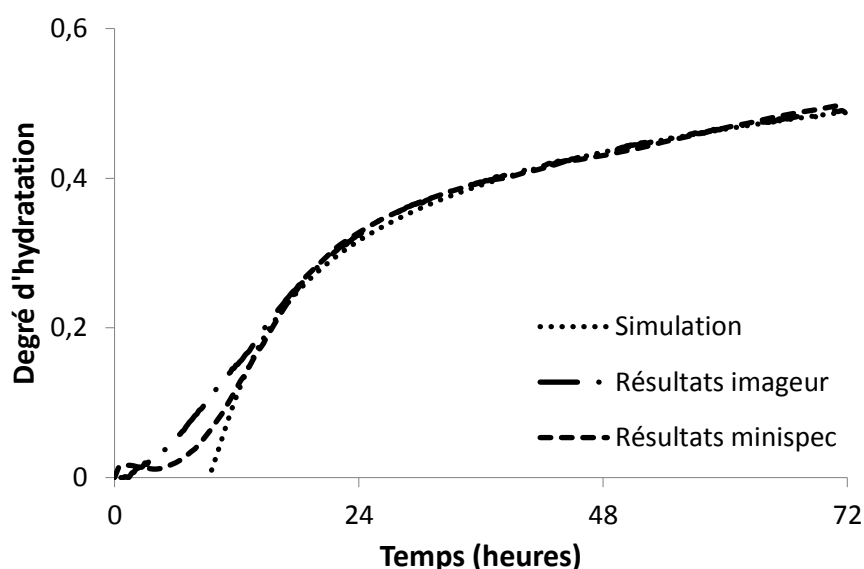
**Figure 37 : Quantité de signal mesuré par FID à température ambiante.**

Comme décrit dans la section 3.1.2, on fait l'hypothèse d'une dépendance affine entre la quantité de signal et la quantité d'eau restante dans le réseau poreux du matériau, et donc avec le degré d'hydratation tel qu'on l'a défini comme taux de consommation d'eau.

Le choix est fait ici de se servir des mesures de degré d'hydratation obtenues par séchage à 105°C dans la section 1.4.5 ou par calorimétrie dans la section 2.1.4 selon la température, qui sont associées au signal mesuré restant après 24h de réaction. On considère que le degré

d'hydratation obtenu pour le premier point mesuré est nul, ce qui nous permet de faire l'association entre la quantité de signal et le degré d'hydratation du matériau. Ainsi, on associe un degré d'hydratation nul à la valeur initiale de signal des résultats de la Figure 37 et un degré de 0,34 à la valeur de signal à 24 heures, obtenu par séchage à la section 1.4.5.

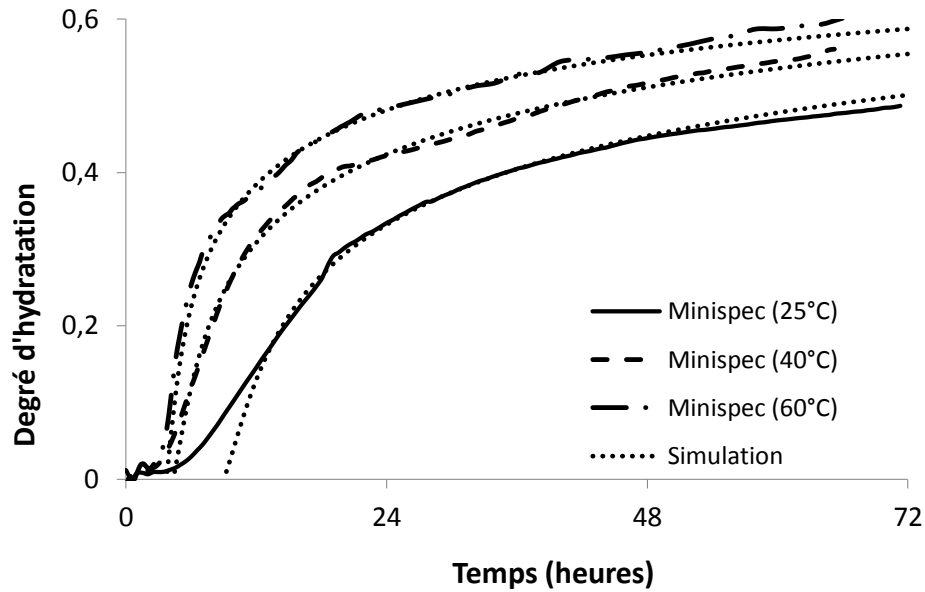
Les résultats obtenus à température ambiante avec les deux appareils sont tracés Figure 38 et sont comparés à ceux obtenus par le modèle d'hydratation décrit en section 2.1.



**Figure 38 : Degré d'hydratation mesuré par RMN à température ambiante avec les deux appareils et comparé au modèle**

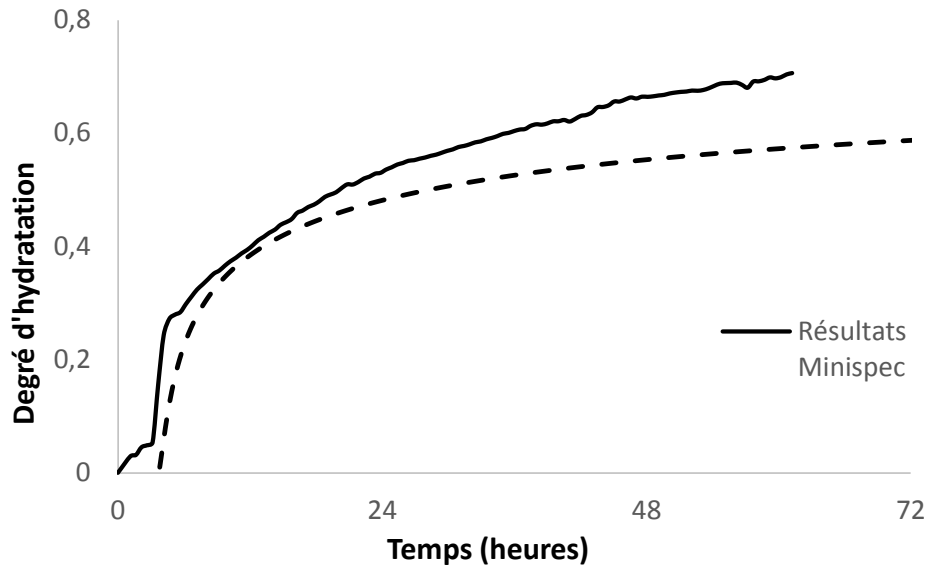
On peut constater une très bonne corrélation entre les résultats donnés par les deux appareils, ainsi qu'avec les prédictions du modèle d'hydratation. Le degré d'hydratation mesuré pendant les premières heures diffère légèrement. Ceci est dû au fait que l'imageur utilise des échantillons plus volumineux et n'inclut pas de dispositif de régulation de température. On observe alors que la chaleur dégagée lors du mélange et de l'hydratation altère la température du matériau, avant qu'elle ne redescende à l'ambiante.

Le degré d'hydratation a été suivi de la même manière sur le système Minispec à 25, 40, 60 et 80°C. Les résultats obtenus sont à chaque fois comparés aux résultats de simulation aux mêmes températures dans la Figure 39 et la Figure 40.



**Figure 39 : Degré d'hydratation à 25, 40 et 60°C suivi avec l'appareil de relaxométrie Minispec et comparé au modèle**

On constate là aussi une bonne validation expérimentale des résultats obtenus par simulation. On constate notamment que le retard dû à la période d'induction observé par calorimétrie se retrouve à l'identique sur les résultats de RMN.



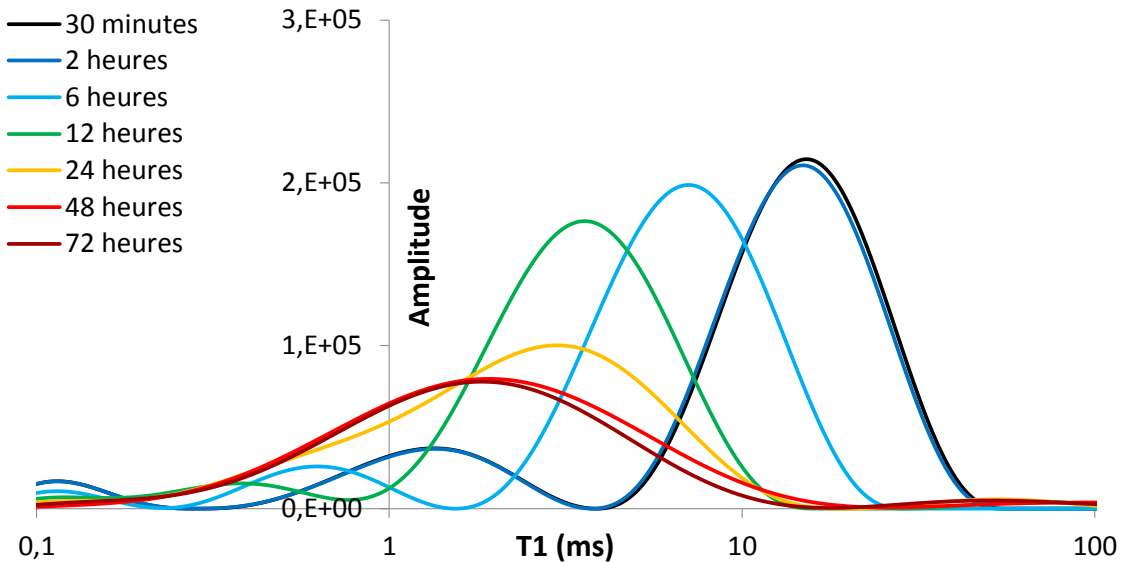
**Figure 40 : Degré d'hydratation à 80°C suivi avec l'appareil de relaxométrie Minispec et comparé au modèle**

La correspondance entre modèle et résultats expérimentaux est moins bonne à 80°C alors que les mesures de calorimétrie de la section 2.1.4 n'indiquaient pas de différences pour cette température. Une explication proposée est le manque de maintien de l'étanchéité des tubes contenant les échantillons, qui à 80°C peut se révéler un facteur important. En effet, une part importante de l'eau de l'échantillon se vaporise et la pression dans le tube est probablement assez élevée pour qu'une part de l'eau s'échappe et soit perdue. Comme la mesure est une estimation de la quantité d'eau restante, cette perte d'eau sous forme de vapeur conduit à surestimer le degré d'hydratation.

### 3.3.2. Mesures de $T_1$

Afin de déterminer la distribution de  $T_1$  dans notre matériau, on a réalisé un suivi pendant 72 heures avec l'imageur en utilisant la séquence d'inversion récupération. Les résultats ont ensuite été traités par inversion de Laplace avec un algorithme de type Contin utilisant la méthode des moindres carrés, développé par S. Rodts (Faure & Rodts, 2008) en s'inspirant de travaux antérieurs (Whittall & MacKay, 1989).

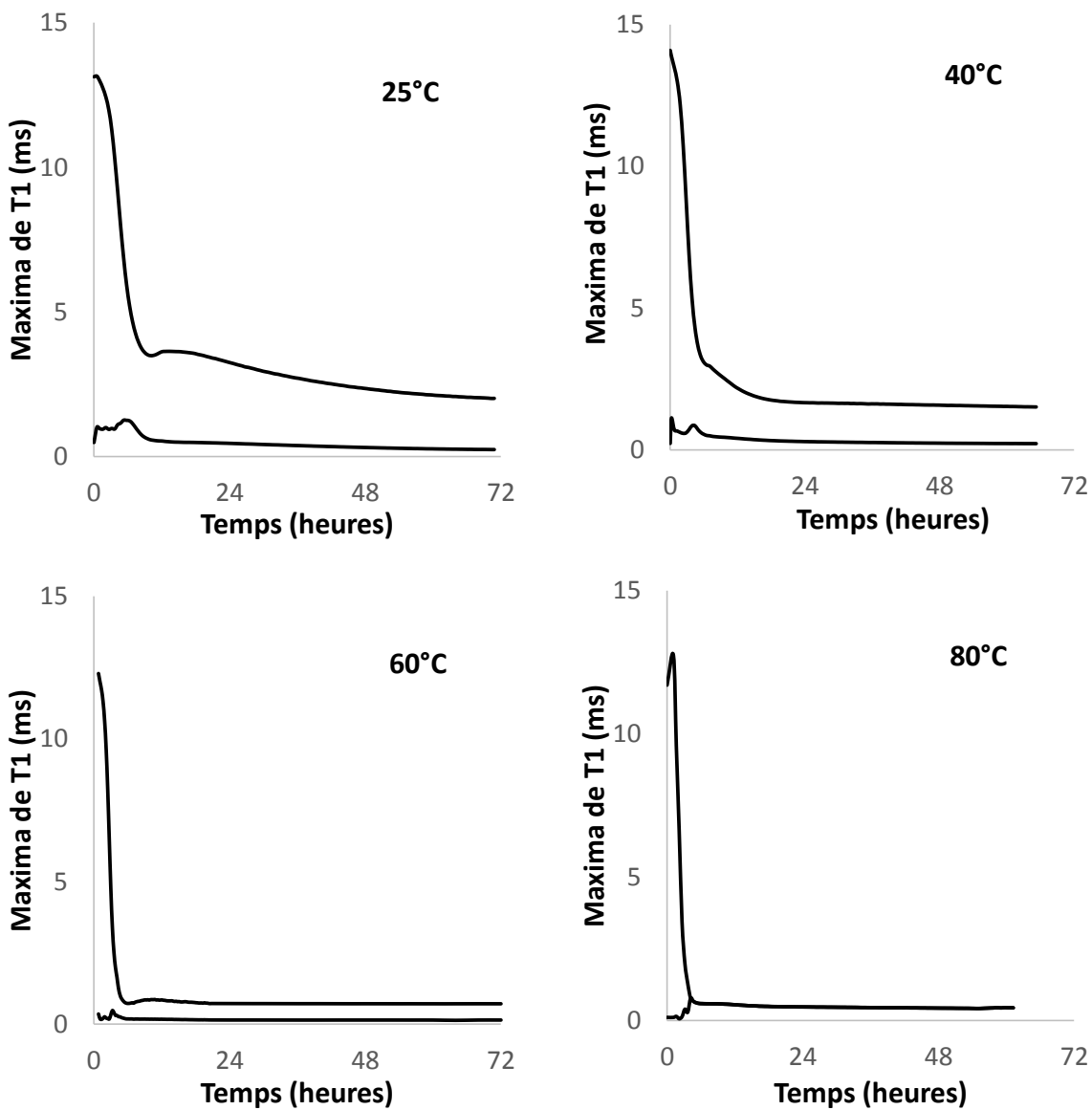
Les résultats sont représentés Figure 41 pour plusieurs temps représentatifs de l'évolution de la distribution.



**Figure 41 : Evolution de la distribution de  $T_1$  pendant 72 heures à 25°C**

On constate que la distribution comporte initialement deux pics qui se décalent tous deux vers les plus faibles valeurs de  $T_1$  au cours de l'hydratation. Le plus petit pic aux faibles  $T_1$  disparaît à partir de 24 heures tandis que le plus grand s'élargit, on n'a alors plus qu'une distribution monomodale. La disparition du second pic est potentiellement due à l'incapacité de l'algorithme à le séparer du pic principal avec les paramètres utilisés. En effet, ces derniers sont choisis dans le but d'éviter une surinterprétation des distributions de temps caractéristiques, ce qui limite le pouvoir de résolution de l'algorithme mais donne des résultats plus fiables.

Un suivi d'hydratation a été réalisé pendant 72 heures aux températures de 25, 40, 60 et 80°C avec des mesures de  $T_1$  par inversion récupération toutes les 15 minutes. Les données sont traitées par un algorithme de régression bi-exponentiel qui donne une ou deux valeurs de  $T_1$  correspondant au maximum ou aux maxima de la distribution, ainsi que les amplitudes associées. Ce type de traitement est validé par la mesure précédente qui nous montre des résultats mono ou bi-exponentiels selon l'avancement de l'hydratation. Les résultats aux quatre températures sont donnés sur la Figure 42.



**Figure 42 : Evolution des maxima de  $T_1$  pendant 24 heures à 25, 40, 60 et 80°C.**

A 80°C, les deux valeurs des maxima de  $T_1$  se rejoignent après 4 heures et on ne peut plus les distinguer pour la suite du suivi.

Le pic de la dérivée temporelle de la courbe du maximum de  $T_1$  est concomitant à la prise mécanique. Les valeurs obtenues pour les abscisses de ce pic sont répertoriées dans le Tableau 13 et mis en regard des degrés d'hydratations correspondants obtenus par calorimétrie dans la section 2.1.4 et par relaxométrie dans la section 3.3.1.

Température de prise (°C)	Maximum de pente de $T_1$ (h)	Degré d'hydratation par calorimétrie	Degré d'hydratation par relaxométrie
25	4,7	0,015	0,015
40	3,4	0,018	0,020
60	2,7	0,015	0,021
80	2,2	0,012	0,026

**Tableau 13 : Détermination de la prise mécanique par relaxométrie**

On obtient des valeurs de degré d'hydratation au début de la prise chimique  $\xi_0$  de l'ordre de 2% pour les quatre températures. La variation de ce degré d'hydratation initial avec la température de prise n'est pas claire au vu du manque de précision que l'on a sur la connaissance du degré d'hydratation pour des pâtes très jeunes. On voit néanmoins que l'ordre de grandeur obtenu ici est plus proche des 1 à 2% et pas de 5% comme évoqué dans les simulations de la section 2.3, notamment sur la Figure 28.

### 3.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre nous montrent que la résonance magnétique nucléaire fournit une méthode d'investigation alternative efficace et précise qui peut remplacer ou compléter des mesures classiques pour l'étude de l'hydratation.

Les suivis de degré d'hydratation donnent des résultats équivalents à ceux obtenus par calorimétrie, et la mesure est suffisamment courte pour la coupler avec un suivi de temps de relaxation en parallèle. Le procédé offre en plus une grande flexibilité car il permet de retirer les échantillons de l'appareil pour mesurer autre chose et de revenir au suivi d'hydratation à un moment ultérieur, ce qui n'est pas possible lors d'un suivi par calorimétrie.

La relaxométrie nous permet a minima de mieux situer le moment de la prise chimique du matériau par la brusque baisse de la valeur principale de  $T_1$  dans l'échantillon. Ce type de résultat, en revanche, reste principalement qualitatif. En effet, l'interprétation quantitative des résultats de relaxométrie pour un ciment gris est faussée par les oxydes de fer qui modifient les phénomènes de relaxation. On préfère généralement utiliser des ciments blancs pour ce type de mesure quand on veut obtenir des résultats plus poussées dans l'analyse de la porosité.

## **4. Investigation des propriétés mécaniques au jeune âge**

Ce chapitre est consacré à la mise en évidence expérimentale du comportement mécanique d'un matériau cimentaire soumis à des contraintes extérieures. On s'intéresse notamment aux déformations instantanées et différées, ainsi qu'à l'évolution des propriétés mécaniques avec l'hydratation. On utilise des dispositifs de mesure mettant en œuvre des contraintes statiques et dynamiques et on fait le lien entre les deux types de mesures et leurs apports respectifs. Enfin, les résultats obtenus seront comparés à des simulations utilisant le modèle décrit dans le chapitre 2 et des conditions de test similaires.

#### 4.1. Fluage au jeune âge

Les déformations instantanées et différées d'éprouvettes de ciment âgées de 24 heures ont été mesurées sur un système expérimental de bâtis de fluage représenté en Figure 43, précédemment utilisé pour les thèses de Le Roy (Le Roy, 1996) et Guénot-Delahaie (Guénot-Delahaie, 1997). Une part du travail effectué a consisté à remettre en état de fonctionnement ce dispositif et à assembler et interfacer les dispositifs de mesure des déformations. De plus, un système de régulation de la température des échantillons a été ajouté au dispositif original.



**Figure 43 : Bâti de fluage déchargé**

#### 4.1.1. Description du montage et procédure de fabrication des éprouvettes

La préparation des échantillons est une étape délicate. Le matériau est en effet très fragile au jeune âge et les éprouvettes doivent être manipulées avec soin pour ne pas se casser. De plus, on veut empêcher autant que possible la formation de bulles dans le ciment, car celles-ci fragilisent la structure et réduisent la section efficace comprimée, faussant les résultats.

Les éprouvettes sont des cylindres de diamètre 2 cm pour une hauteur de 10 cm, solidaires de deux capuchons en acier (voir Figure 44). Ces capuchons sont en contact direct avec le ciment pris et comportent chacun une vis de diamètre 2 mm, qui pénètre dans le matériau sur une longueur d'environ 4 mm afin d'ancrer le matériau au support. Ils permettent d'avoir un bon contact avec le ciment pris lors de la mise en contrainte, afin d'éviter d'avoir à améliorer l'état de surface des faces, ce qui est risqué pour un matériau fragile.



**Figure 44 : Eprouvette de ciment avant chargement.**

La pâte de ciment frais est gâchée suivant la méthode décrite en section 1.4.3, en prenant garde qu'elle ne contient pas de bulles d'air. Elle est ensuite coulée doucement dans un moule

cylindrique dont les bords sont en téflon (polytétrafluoroéthylène, ou PTFE), en faisant à nouveau attention de ne pas entraîner d'air lors du remplissage.

Le moule en téflon est en deux moitiés séparées verticalement, afin d'être retiré avant la mise en contrainte. Cela permet de plus de vérifier le bon état de l'éprouvette. L'isolation avec le milieu extérieur et l'étanchéité sont maintenues aux jointures par plusieurs épaisseurs de papier aluminium autocollant. Cette étanchéité est primordiale afin d'éviter de perdre de la matière dans le moule et ainsi de créer des bulles. Le moule est scellé aux deux extrémités par des capuchons en acier, solidaires de l'éprouvette, qui restent accrochés tout au long de la manipulation et de la mesure. L'étanchéité entre le moule en téflon et les capuchons est maintenue par deux joints toriques.

Le téflon a l'avantage d'être suffisamment souple pour ne pas gêner les déformations endogènes avant le démoulage (la rigidité du téflon est négligeable devant celle de l'éprouvette). De plus, le moule n'a pas d'adhérence pour le matériau ou l'eau, ce qui évite de créer des contraintes supplémentaires lors du démoulage. Il présente également une bonne étanchéité à l'eau et à l'air pour empêcher le séchage du matériau. En effet, on veut mesurer les déformations endogènes et de fluage, et s'affranchir autant que possible du retrait de séchage.

Une fois la partie basse du moule remplie (voir Figure 45), on insère le capuchon du haut. Ce dernier présente un conduit par lequel le trop plein de ciment s'échappe, afin de s'assurer que le moule ne contient plus d'air. Ce conduit est ensuite chemisé avec une gaine en plastique pour permettre son débouchage facile lors du démontage.



**Figure 45 : Capuchon supérieur et partie inférieure du moule remplie**

Les deux montants du moule sont fixés aux capuchons et empêchent tout déplacement transversal lors de la manipulation de l'éprouvette, afin d'éviter de la casser. On assure ensuite le maintien axial de l'ensemble en plaçant deux ressorts sur les côtés des capuchons qui assurent le maintien du contact entre les capuchons et le ciment. Le montage assemblé est visible sur la Figure 46.



**Figure 46 : Eprouvette dans son moule assemblé**

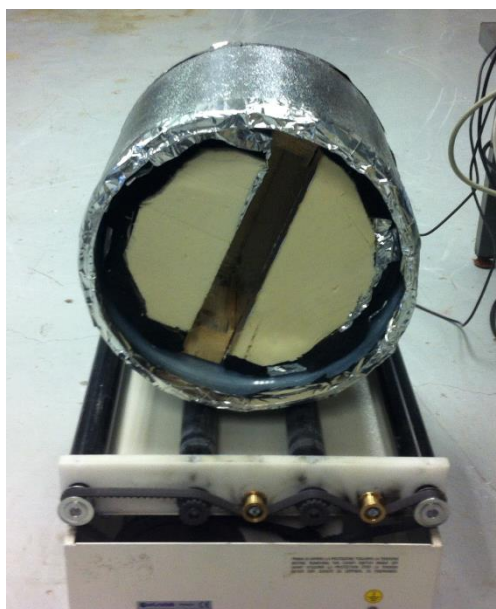
Lors de chaque essai, on prépare deux éprouvettes identiques. L'une est soumise à un chargement après la phase de prise tandis que l'autre reste non contrainte, afin d'avoir un témoin ayant le même historique et de différencier ainsi les déformations endogènes des déformations dues à la charge.

Les moules sont ensuite placés dans un support cylindrique et mis en rotation sur un agitateur à rouleaux (voir Figure 47) pour une phase de prise d'une durée de 24 heures. Cette rotation lente (environ 5 tours par minute) permet de s'affranchir de l'effet de la gravité et de moyenniser la sédimentation du matériau au cours de la phase de prise. On notera qu'elle a pour effet de déplacer les éventuelles bulles d'air vers le centre de l'éprouvette, où elles coalescent pour former une macro bulle, qui sera le lieu de rupture lors du chargement. La rotation est maintenue pendant 24 heures dans une pièce à température ambiante (20°C). Des relevés de température ont montré que la variation de température extérieure est toujours inférieure à 0,5°C au cours de la phase de prise. Cependant, la variation de température interne due à l'exothermie de la réaction d'hydratation n'a pas été mesurée. Les petites dimensions transverses de l'échantillon font que l'écart de température n'est probablement pas significatif.



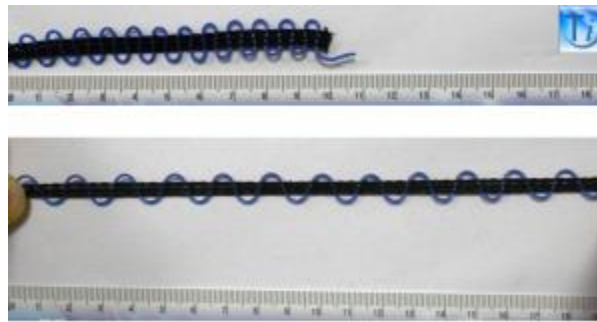
**Figure 47 : Agitateur rotatif permettant de s'affranchir de la sédimentation.**

Pour préparer des éprouvettes à des températures plus élevées, le rouleau a été isolé de l'extérieur par de la mousse isolante thermique et du caoutchouc (voir Figure 48). Un serpentin chauffant a été réalisé en fil de fer et placé dans le rouleau afin de placer un élément chauffant pour réguler la température intérieure sans gêner la rotation.



**Figure 48 : Rouleau de l'agitateur avec l'isolation thermique.**

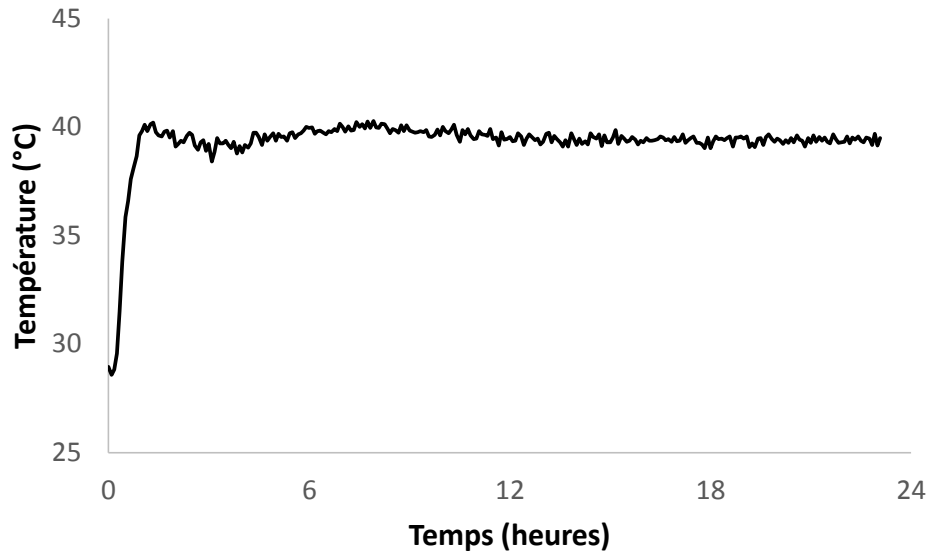
Le circuit de régulation de température se compose d'un fil chauffant tissé dans une bande élastique (voir Figure 49) qui permet de l'enrouler autour d'un serpentin ou d'une éprouvette. Ce fil est relié à un relais statique de commande, piloté par un régulateur PID auto-ajusté. La puissance électrique est délivrée par une alimentation à tension stabilisée qui délivre une tension de 55 V avec un courant maximal de 5 A. Ces valeurs de tension et de courant ont été choisies après des essais de régulation pour nous permettre d'obtenir et de maintenir des températures jusqu'à 60 °C dans l'agitateur à rouleaux.



**Figure 49 : Fil chauffant sur support étirable ThermoStretch, produit par Tibtech**

La mesure de température dans le rouleau pour la régulation est faite avec un thermocouple placé à quelques millimètres de la surface de l'éprouvette. La rotation du rouleau empêche en effet d'avoir le thermocouple directement solidaire de l'éprouvette, ce qui provoquerait l'enroulement des fils de connexion.

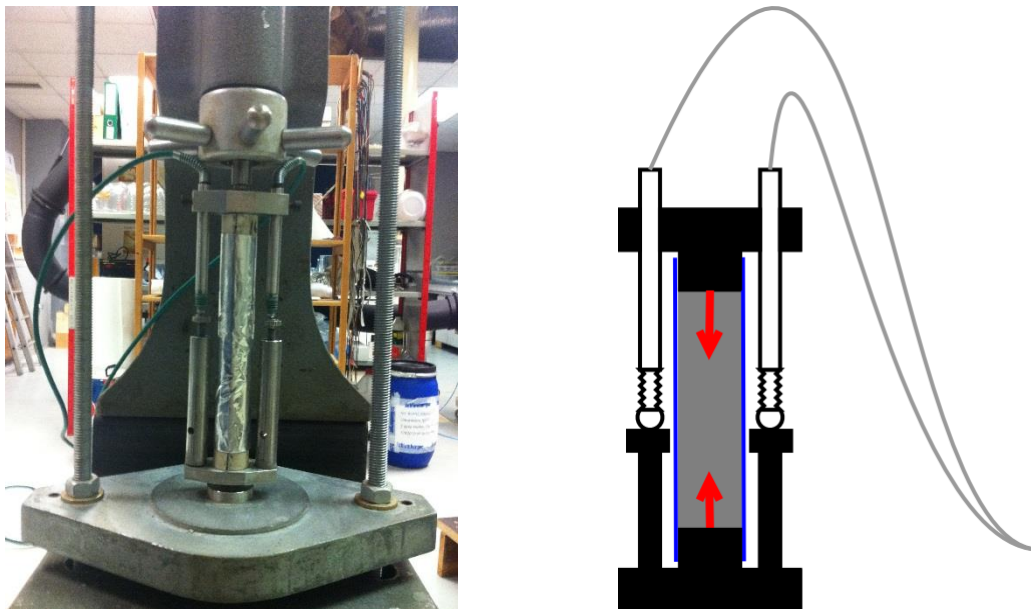
Afin de vérifier la justesse de ce système de mesure et de régulation, on a réalisé un essai sans rotation du rouleau en plaçant un thermocouple directement dans le matériau à l'état frais. Comme les éprouvettes prises sans rotation sont inutilisables pour la suite, on s'est contenté d'un seul essai de vérification, avec une température de consigne pour la régulation de 40°C. Les résultats sur les 24 heures de durée de la période de prise sont donnés sur la Figure 50.



**Figure 50 Evolution de la température interne de l'échantillon pendant la régulation.**

Les valeurs de température dans l'éprouvette sont proches de la consigne, avec une température moyenne de 39,5°C atteinte après environ une heure de chauffe.

Après 24 heures de prise, l'éprouvette est démoulée avec précautions, car elle est fragile à ce stade, et risque de ne pas résister à des contraintes transversales. Une fois ceci fait, on l'emballe à nouveau dans une feuille d'aluminium adhésif afin de limiter le séchage de surface. Les tiges de guidage qui permettait d'assujettir les capuchons l'un à l'autre sont retirées et remplacées par les plateformes d'appui des capteurs. Les capteurs de déplacement sont ensuite fixés sur le capuchon supérieur et viennent en appui sur les plateformes solidaires du capuchon inférieur. On place enfin l'éprouvette sur le bâti, prête à être chargée (voir Figure 51).



**Figure 51 : Photo et schéma d'un échantillon en place avant mise sous contrainte**

Dans le cas d'une mesure de fluage en température, un thermocouple est fixé au contact de l'éprouvette avant l'isolation avec le papier d'aluminium autocollant. L'éprouvette est ensuite enroulée dans le fil chauffant étirable par-dessus la couche d'aluminium, et le système de chauffe est connecté au circuit de régulation.

Le contact entre le bâti et l'éprouvette est réalisé par deux évidements coniques aux centres des capuchons inférieurs et supérieurs, dans lesquelles s'engagent deux billes fixées aux points de contact du bâti.

L'éprouvette témoin est préparée d'une manière rigoureusement identique et placée à proximité du bâti pour éviter un éventuel écart de température extérieure.

Le système de régulation de température est mis en marche au moins une heure avant le début des mesures afin d'avoir une température de l'ensemble stable. En effet, le fil chauffant est proche des supports des capteurs et une variation de température peut causer une dilatation des supports qui fausserait les mesures. La stabilisation de température prend généralement moins

de 5 minutes pour l'éprouvette, mais ce délai supplémentaire permet de s'assurer que la diffusion dans le support a bien fait effet.

La mise en contrainte est effectuée au moyen de poids en fonte qu'on place sur le support du côté du bâti opposé à l'éprouvette. Le bras de levier effectif appliqué par le bâti est de  $x10$  et la section de l'éprouvette a une surface de  $\pi \text{ cm}^2$ . Une masse totale de 15 kg appliquée en bout de bras résulte donc en une contrainte effective de 4,7 MPa. La valeur de contrainte est choisie pour être de l'ordre de 30% de la limite de résistance en compression (mesurée en section 1.4.6). En effet, on peut considérer le fluage comme linéaire en fonction de la contrainte appliquée jusqu'à un certain seuil, qui varie entre 30% et 70% de la résistance en compression, selon les formulations (Neville, et al., 1983).

A la fin du test de fluage, l'éprouvette est déballée puis cassée en morceaux pour inspecter son état intérieur. Certaines éprouvettes présentent une bulle de diamètre pouvant dépasser 5 mm localisée au centre par la prise en rotation. Les déformations mesurées dans ces cas sont bien supérieures à celles obtenues avec des éprouvettes valables et les résultats sont donc invalidés.

Le ciment de l'éprouvette a un aspect sec en surface, mais lors de la rupture il apparaît que la couche sèche est de très faible épaisseur (moins d'un millimètre) et que le corps de l'éprouvette est encore humide, ce qui valide les moyens de prévention du séchage employés.

#### 4.1.2. Acquisition

L'acquisition des déformations au cours de l'expérience de fluage est faite par deux capteurs placés de chaque côté du capuchon supérieur de l'éprouvette, dont les têtes viennent en appui sur des supports solidaires du capuchon inférieur. Les capteurs sont de type LVDT, ont une longueur de course de 10 mm et une précision de 0,06%. Le déplacement mesuré est pris comme la moyenne des valeurs lues sur les deux capteurs.

L'enregistrement des données est fait par un programme codé sous Labview qui lit les valeurs de déplacement de chacun des capteurs toutes les secondes. Toutes les 5 minutes, la variation des déplacements mesurés est comparée à une valeur seuil, choisie à 1  $\mu\text{m}$ . Si cette valeur est dépassée, tous les points sont enregistrés, sinon seule la valeur moyenne est conservée. Ce système permet de garder des fichiers de données de taille raisonnable et facilite l'exploitation de résultats lors de tests de longue durée.

Le programme d'acquisition est lancé avant de charger l'éprouvette, afin de pouvoir observer la déformation élastique instantanée. On applique la charge en plaçant un poids au bout d'un bras de levier, dont l'action vient comprimer l'éprouvette par la face inférieure. Pour éviter d'éventuels chocs, l'application des poids n'est jamais instantanée, mais ne dure que quelques secondes, ce qui permet de considérer les déformations visqueuses comme négligeables durant cet intervalle de temps.

## 4.2. Résultats

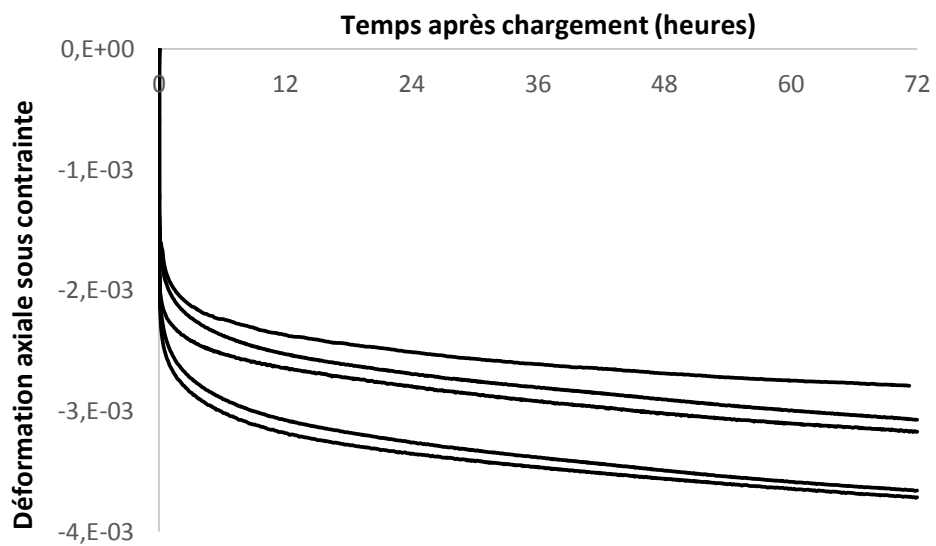
Les essais de fluage ont été réalisés à 20, 40 et 60°C sur des éprouvettes âgées de 24 heures et dont l'hydratation a eu lieu à ces mêmes températures. D'après notre modèle d'hydratation, cela correspond à des degrés d'hydratations au moment du chargement de 0,34, 0,42 et 0,48 respectivement. La contrainte utilisée est de 4,7 MPa ici. Chacun des tests a été répété à cinq reprises pour avoir des résultats comparables, ce qui au vu du taux de rejet représente environ 25 essais.

La partie différée des déformations mesurées dans une éprouvette de ciment sous contrainte à température constante est la somme de trois termes :

- les déformations endogènes dues aux phénomènes de dessiccation interne
- les déformations de séchage dues à la dessiccation par perte d'eau vers l'extérieur
- les déformations de fluages causées par la contrainte extérieure.

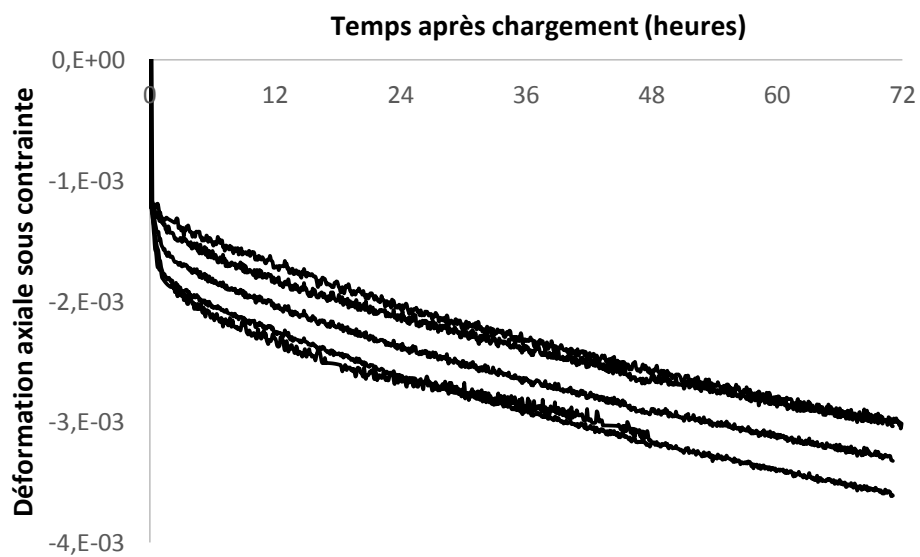
On néglige le retrait de séchage dans l'éprouvette contrainte et l'éprouvette témoin, les deux étant enveloppées dans une feuille d'aluminium autocollant. Les déformations endogènes sont identiques dans les deux éprouvettes, on a donc accès au fluage propre en soustrayant les déformations du témoin à celles de l'éprouvette contrainte.

Les résultats obtenus sur cinq tests de fluage à température ambiante sont donnés sur la Figure 52.

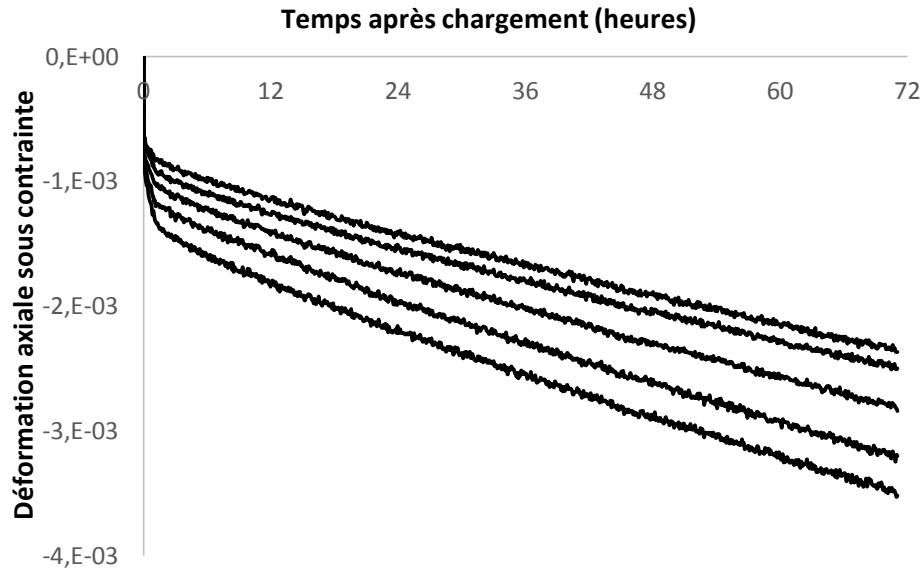


**Figure 52 : Courbes de fluage mesurées après 24 heures d'hydratation à 20°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa**

On réalise une série de mesures similaire avec une hydratation et un fluage à température régulée à 40°C (résultats Figure 53) et à 60°C (résultats Figure 54).



**Figure 53 : Courbes de fluage mesurées après 24 heures d'hydratation à 40°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa**



**Figure 54 : Courbes de fluage mesurées après 24 heures d’hydratation à 60°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa**

Les courbes obtenues à des températures plus élevées semblent plus bruitées, ce qui est une conséquence de la température régulée qui oscille autour de la valeur de consigne et crée des différences de dilatation thermique dans le bâti lors de l’acquisition.

Les résultats expérimentaux de déformations obtenus sur l’éprouvette sous contrainte sont séparés en deux parties, les déformations instantanées et les déformations différées. En effet, la séparation entre les différentes courbes mesurées semble apparaître majoritairement dans les déformations instantanées, les évolutions différées étant plus proches d’une série à l’autre.

L’influence de la température est visible à deux endroits. Premièrement, l’amplitude de la déformation initiale est réduite à haute température car le ciment est plus hydraté et donc plus rigide lors de l’application de la contrainte. De plus, le profil d’évolution des déformations différées change avec la température, les courbes à 40 et à 60°C ayant un aspect plus linéaire.

Dans les deux sections suivantes, on sépare les déformations instantanées et différées afin de préciser l’influence de la température sur leurs évolutions respectives.

#### 4.2.1. Déformations instantanées

Les déformations instantanées sont déterminées ici en prenant la valeur des déformations totales 15 minutes après le chargement. Cette approximation nous permet de nous affranchir des différences de vitesse de chargement d'un essai à l'autre. La part de déformations différées mal attribuées par cette approximation est faible au vu de l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de fluage envisagés.

Les déformations élastiques mesurées ainsi que les modules d'Young correspondants sont donnés dans le Tableau 14 pour les éprouvettes préparées et testées à 20°C, dans le Tableau 15 pour 40°C et dans le Tableau 16 pour celles à 60°C.

Mesure	Déformation instantanée	Module d'Young (GPa)
1	$-2,00 \times 10^{-3}$	2,34
2	$-1,59 \times 10^{-3}$	2,94
3	$-1,72 \times 10^{-3}$	2,73
4	$-2,14 \times 10^{-3}$	2,19
5	$-2,01 \times 10^{-3}$	2,33
Moyenne	$-1,89 \times 10^{-3}$	2,51

**Tableau 14 : Déformations instantanées et modules d'Young mesurés après 24 heures à 20°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa**

Mesure	Déformation instantanée	Module d'Young (GPa)
1	$-1,20 \times 10^{-3}$	3,89
2	$-1,18 \times 10^{-3}$	3,98
3	$-1,25 \times 10^{-3}$	3,75
4	$-1,28 \times 10^{-3}$	3,68
5	$-1,30 \times 10^{-3}$	3,60
Moyenne	$-1,24 \times 10^{-3}$	3,78

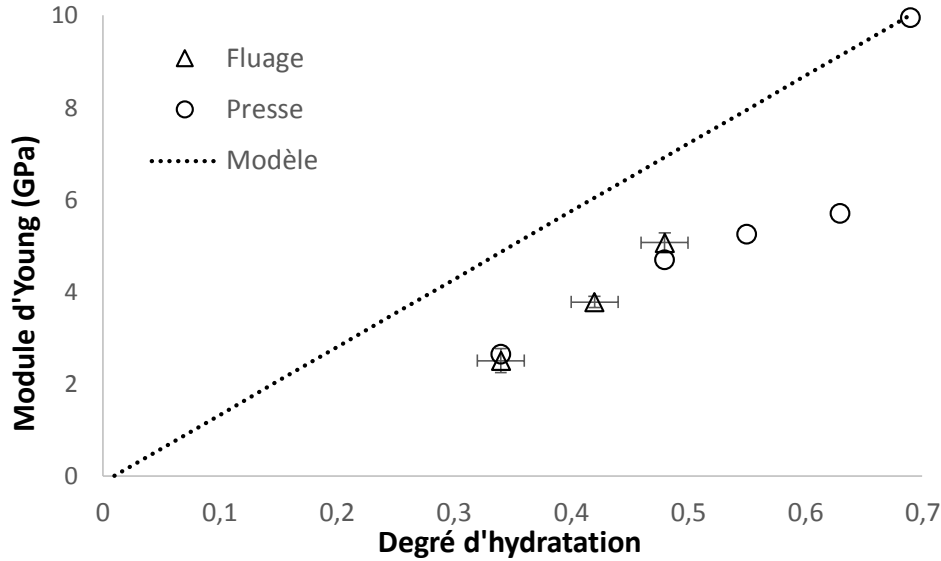
**Tableau 15 : Déformations instantanées et modules d'Young mesurés après 24 heures à 40°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa**

Mesure	Déformation instantanée	Module d'Young (GPa)
1	$-0,92 \times 10^{-3}$	5,07
2	$-0,85 \times 10^{-3}$	5,52
3	$-0,94 \times 10^{-3}$	4,97
4	$-0,91 \times 10^{-3}$	5,15
5	$-1,01 \times 10^{-3}$	4,63
Moyenne	$-0,93 \times 10^{-3}$	5,07

**Tableau 16 : Déformations instantanées et modules d'Young mesurés après 24 heures à 60°C pour une contrainte axiale de 4,7 MPa**

Ces mesures montrent une augmentation du module en accord avec les résultats précédents de mesures statiques par écrasement, voir Tableau 2, et les hypothèses de modélisation.

On compare les résultats de modules d'Young obtenus ici avec ceux mesurés à la presse en section 1.4.6 ainsi que ceux utilisés par la simulation de la section 2.2.4 (Figure 55).



**Figure 55 : Modules d'Young mesurés avec le dispositif de fluage, à la presse et prédits par le modèle**

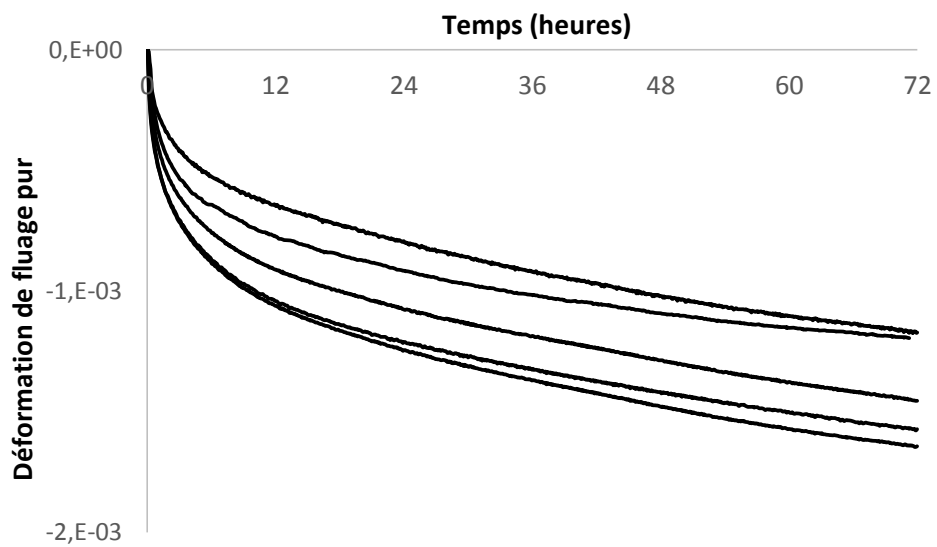
Les valeurs utilisées dans la simulation sont calibrées sur des mesures sur des échantillons très hydratés, la bonne correspondance avec nos mesures à  $\xi = 0,7$  est donc normale. En revanche, il semble que le module d'Young du matériau soit surévalué lors du jeune âge.

L'évolution des modules d'Young en fonction du degré d'hydratation semble suivre une courbe plus complexe qu'une simple dépendance affine, ce qui est également observé dans (Stefan, et al., 2010). Les valeurs numériques obtenues dans ces travaux sont cependant plus importantes car basées sur des résultats expérimentaux obtenus par propagation d'ultrasons, qui donnent toujours des résultats de propriétés mécaniques plus élevés que les tests de compression statique.

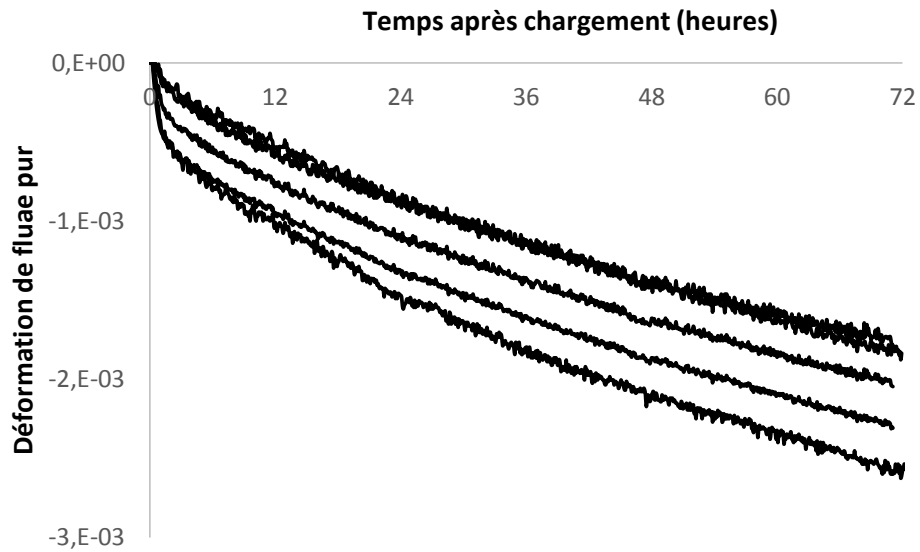
#### 4.2.2. Déformations différées

Une fois l'analyse des déformations instantanées faite, on s'intéresse à la partie différée des déformations, obtenue en ne considérant que la partie des courbes de fluage plus de 15 minutes après l'instant du chargement.

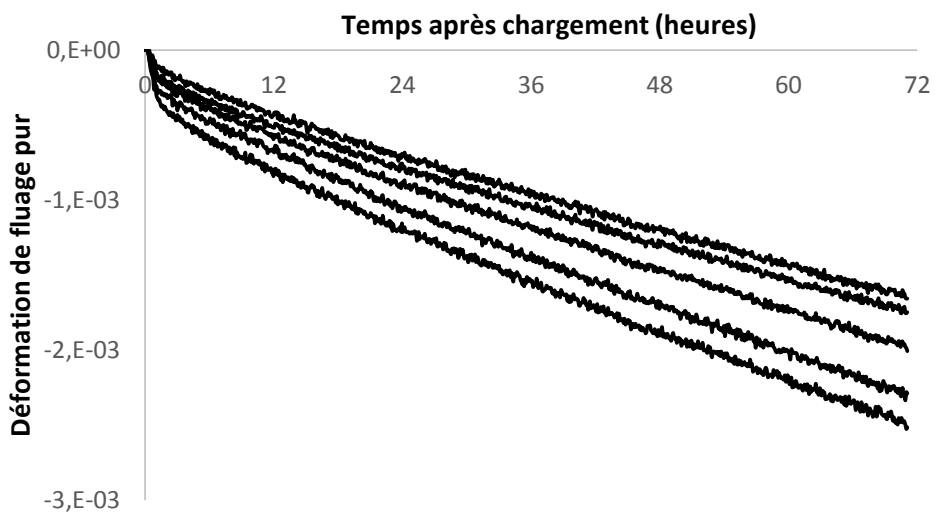
Ces déformations sont représentées pour les cinq essais à 20°C, 40°C et 60°C sur la Figure 56, la Figure 57 et la Figure 58 respectivement.



**Figure 56 : Déformations différées mesurées à 20°C**



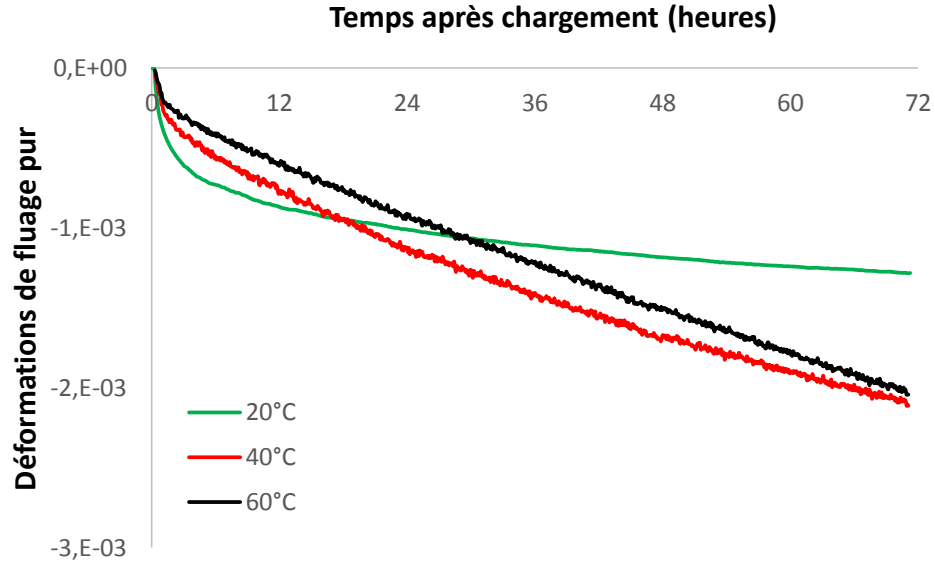
**Figure 57 : Déformations différées mesurées à 40°C**



**Figure 58 : Déformations différées mesurées à 60°C**

On observe que le comportement différé du matériau tend à se linéariser quand on augmente la température, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse faite d'une indépendance du temps caractéristique des déformations viscoélastiques avec la température.

Le tracé des déformations de fluage pur moyennées pour chacune des températures d'essai est fait sur la Figure 59.



**Figure 59 : Déformations de fluage moyennées pour chaque température**

On voit clairement que l'élévation de température cause une modification de l'évolution des déformations différées en plus de l'augmentation de la raideur du matériau due à une hydratation plus avancée. Un effet d'activation du fluage par la température suivant une loi d'Arrhenius similaire à celle de l'hydratation a été proposé par certains auteurs (Bazant, 1995), mais les énergies d'activation du phénomène ne sont pas encore connues avec précision.

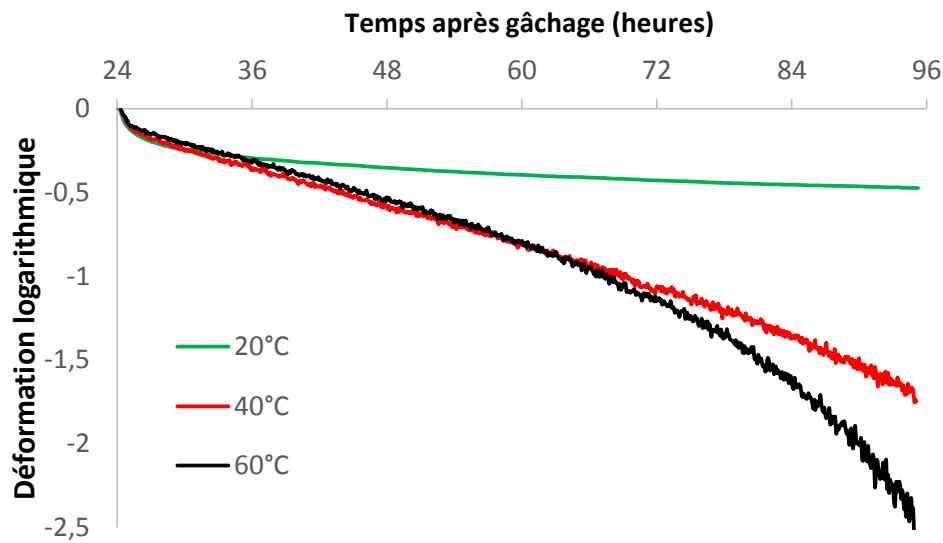
Pour estimer l'évolution des temps d'évolution des déformations de fluage en fonction de la température et du temps passé depuis le chargement, on fait ici l'hypothèse que ces déformations évoluent de manière exponentielle avec la forme suivante :

$$\varepsilon_v(T, t) = \frac{\sigma}{E_1(t_0, T)} \left( 1 - e^{\frac{-t}{\tau(T, t)}} \right) \quad (50)$$

Cette expression conseillée dans (Salençon, 1983) est utilisée pour les matériaux viscoélastiques vieillissants. Elle utilise le modèle du solide linéaire standard, et fait intervenir

$E_1$  la valeur de raideur dans l'élément de Kelvin Voigt qui représente les déformations différées. La valeur est prise au moment  $t_0$  de l'application de la contrainte, et les évolutions futures de cette grandeur ne sont pas prises en compte.

Pour obtenir la valeur de  $\tau$ , on trace la courbe de  $\ln\left(1 - \frac{E_1 \varepsilon_v}{\sigma}\right)$ , et on doit obtenir une droite de pente  $-\frac{1}{\tau}$ . Les courbes correspondantes obtenues à partir des données de fluage sont représentées sur la Figure 60.



**Figure 60 : Détermination du temps caractéristique de développement des déformations différées. La contrainte est appliquée 24 heures après gâchage.**

Les trois courbes sont très proches pendant les 12 premières heures après l'application de la contrainte (donc jusqu'à 36 heures après gâchage), puis les déformations de l'éprouvette à 20°C ralentissent notablement lorsque les courbes des deux autres éprouvettes restent linéaires. Les courbes des éprouvettes à 40 et 60°C se séparent seulement vers 65 heures. Celle correspondant à l'éprouvette à 60°C diverge, signifiant que la déformation observée dépasse la valeur limite théorique  $\frac{\sigma}{E_1(t_0, T)}$  de l'équation (50).

On détermine les temps caractéristiques en prenant les tangentes des courbes à plusieurs moments choisis : à l'origine, à 30 heures dans la partie linéaire commune et à 60 heures après la séparation. Les temps caractéristiques obtenus sont donnés dans le Tableau 17.

Valeurs de $\tau$	À l'origine	À 30 heures	À 60 heures
20°C	4,6 h	120 h	360 h
40°C	6,3 h	49 h	50 h
60°C	6,6 h	53 h	46 h

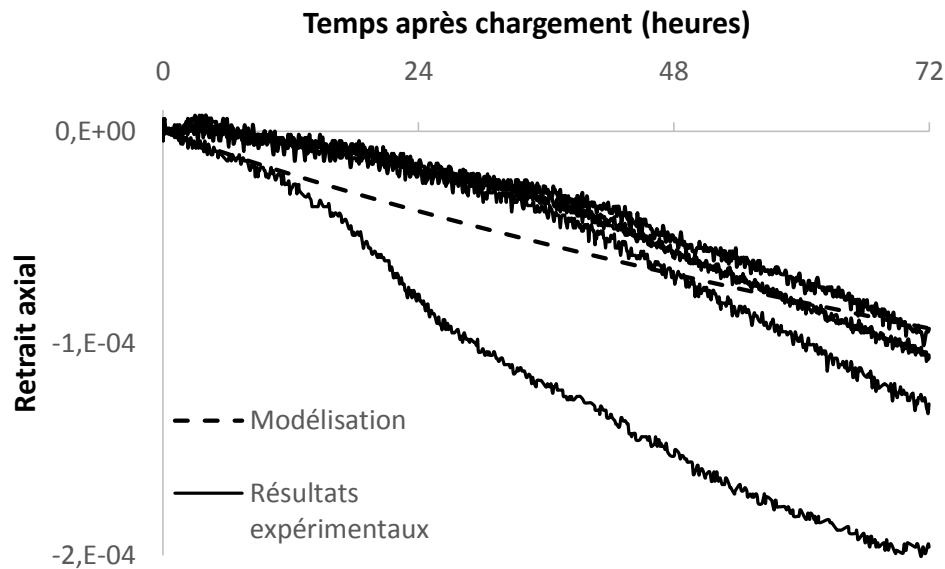
**Tableau 17 : Temps caractéristiques d'évolution des déformations différées selon l'âge du ciment et la température**

Les valeurs de temps caractéristiques que l'on trouve expérimentalement montrent que l'on a un régime d'évolution rapide du fluage au cours des premiers instants suivant la mise sous contrainte et que les évolutions de longue durée utilisées pour modéliser le fluage dans le chapitre 2 ne s'installent qu'après quelques heures.

Une méthode possible pour modéliser plus fidèlement des courbes de fluage est d'utiliser des modèles rhéologiques comprenant plusieurs éléments de Kelvin-Voigt en série avec des temps caractéristiques différents. Des travaux récents (Briffaut, et al., 2012) montrent que trois modèles de Kelvin-Voigt dont les temps caractéristiques sont espacés d'une décade à chaque fois, en série avec un amortisseur seul permettent de reproduire les déformations observées avec des historiques de chargement simples.

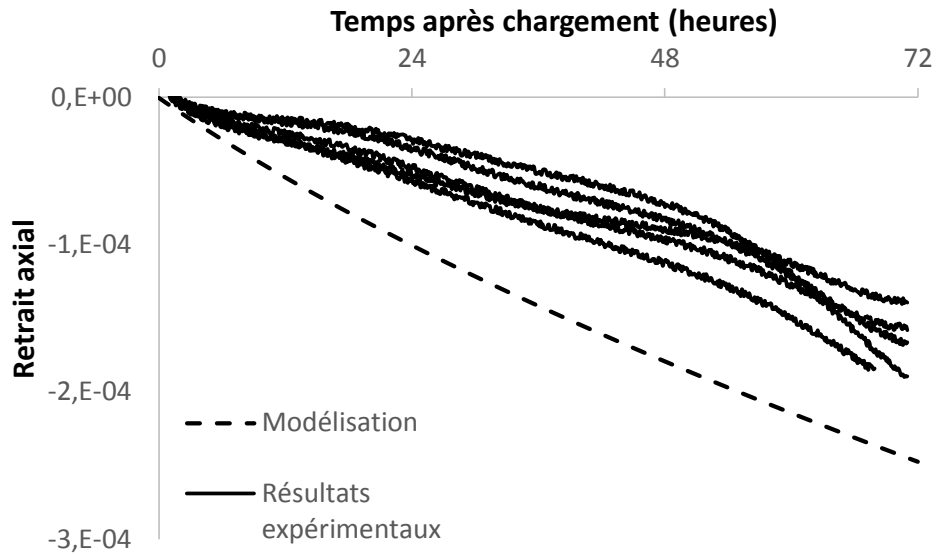
### 4.2.3. Retrait endogène

Les déformations mesurées sur l'éprouvette témoin à température ambiante 24 heures après le gâchage sont comparées à celles obtenues par modélisation. Les résultats obtenus sur les 5 essais sont regroupés sur la Figure 61. La reproductibilité des résultats est bonne, sauf pour une des mesures qui montre un retrait bien supérieur.

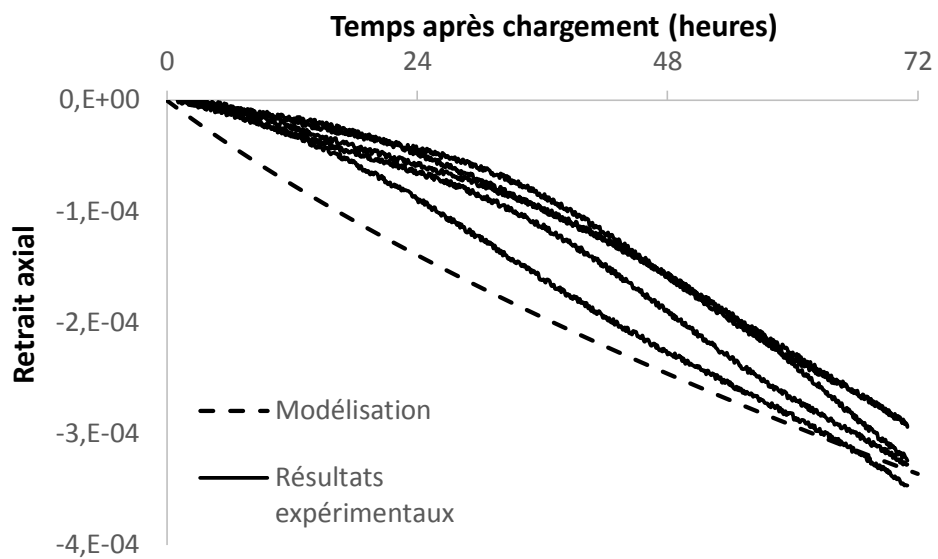


**Figure 61 : Déformations endogènes dans les éprouvettes non chargées à 25°C comparées au modèle**

Des mesures similaires ont été faites sur les éprouvettes témoins des tests à 40°C et 60°C et les résultats sont donnés sur la Figure 62 et la Figure 63 respectivement.



**Figure 62 : Déformations endogènes dans les éprouvettes non chargées à 40°C comparées au modèle**



**Figure 63 : Déformations endogènes dans les éprouvettes non chargées à 60°C comparées au modèle**

On constate que la correspondance entre les données expérimentales et les résultats de modélisation est bien meilleure que dans la section 2.3.4 où on se sert d'une expérience de retrait dans une membrane.

Ceci est probablement dû au fait que la pression de pore de la phase vapeur est plus proche de la pression atmosphérique avec ce dispositif expérimental, où on n'a pas d'isolation totalement étanche entre le matériau et le milieu extérieur. La protection par une feuille d'aluminium autocollant réduit le séchage, plus particulièrement en profondeur dans le matériau, mais n'empêche pas les transferts d'air entre le milieu poreux et l'extérieur.

De plus, le ciment est plus hydraté au début de l'essai de fluage, qui a lieu 24 heures après le gâchage, au lieu de 6 heures après dans le cas de l'expérience de retrait dans une membrane. Les valeurs du degré d'hydratation et des modules mécaniques sont bien mieux maîtrisées à ce stade une fois sorti du très jeune âge, et la correspondance entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la modélisation en est améliorée.

### 4.3. Analyse visco-dynamique

L'analyse visco-dynamique est une méthode d'analyse mécanique des matériaux principalement utilisée dans le domaine des polymères, mais dont les possibilités ont un intérêt certain pour tout type d'étude mécanique viscoélastique. Le principe est d'appliquer une sollicitation sinusoïdale au lieu d'une sollicitation continue afin de transformer des déformations différées qui dépendent du temps en déformations qui sont des fonctions de la fréquence de sollicitation.

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus dans le cadre du stage de Rémi Deteix chez Schlumberger et sont également présentés dans un rapport interne (Deteix, 2013).

L'analyseur dynamique utilisé (voir Figure 64) permet également de contrôler au cours de la mesure plusieurs paramètres extérieurs tels que la température ou l'hygrométrie, ce qui se révèle très utile dans le cas des matériaux cimentaires dont les propriétés mécaniques dépendent fortement de ces facteurs.



**Figure 64 : Analyseur mécanique dynamique (DMA)**

#### 4.3.1. Principe de la mesure

La mesure consiste à appliquer une contrainte sinusoïdale dans le temps à une fréquence choisie et à observer la raideur elle aussi sinusoïdale, dont l'amplitude et le déphasage par rapport à la contrainte donnent des informations sur le comportement viscoélastique de l'échantillon.

On utilise généralement une expression en nombres complexes pour exprimer les grandeurs impliquées dans un tel essai. La contrainte complexe  $\sigma^*$  s'écrit alors :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(j\omega t) \quad (51)$$

Où  $\sigma_0$  est l'amplitude et  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation associée à la fréquence de sollicitation  $f$ . On mesure une déformation complexe  $\varepsilon^*$  d'amplitude  $\varepsilon_0$ , de même fréquence que la contrainte et avec un déphasage  $\delta$  :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(j(\omega t + \delta)) \quad (52)$$

Les relations entre  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\omega$  et  $\delta$  dépendent de la géométrie de test utilisée et des propriétés mécaniques de l'éprouvette. Dans le cas le plus simple d'un essai en compression axiale, on a la relation suivante qui définit le module d'Young complexe du matériau  $E^*$  :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E' + iE'' \quad (53)$$

Le module complexe se décompose en deux parties :  $E' = |E^*| \cos \delta$ , le module élastique du matériau, similaire au module d'Young mesuré dans un test de compression statique, et nul pour un matériau purement visqueux, et  $E'' = |E^*| \sin \delta$  le module d'accumulation qui décrit les comportements visqueux et qui est nul pour un solide purement élastique.

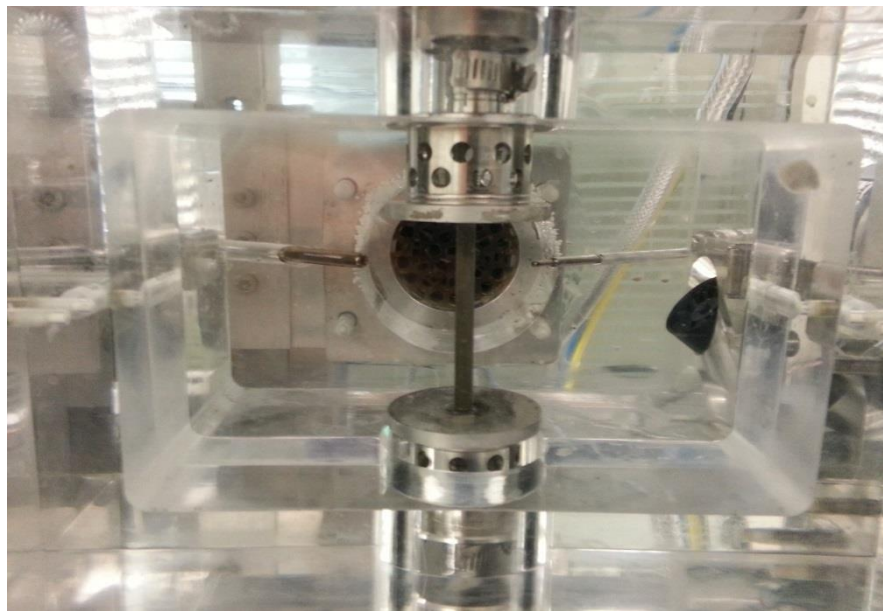
On peut de la même façon définir des modules de cisaillement complexes, que l'on sépare en une partie élastique pure et une partie visqueuse pure.

Les modules mesurés dépendent de la géométrie utilisée et le calcul du module complexe à partir de la raideur est directement effectué par le logiciel de pilotage de l'appareil. Les formules utilisées sont issues de (Timoshenko, 1955) et ne sont pas détaillées ici.

L'analyseur a été utilisé dans trois configurations différentes qui permettent d'explorer différentes propriétés du matériau :

- Compression uni axiale

La géométrie de test est représentée sur la Figure 65, l'éprouvette étant un cylindre de ciment pris de 5 mm de diamètre et 45 mm de hauteur, placé dans la cuve de régulation d'hygrométrie.



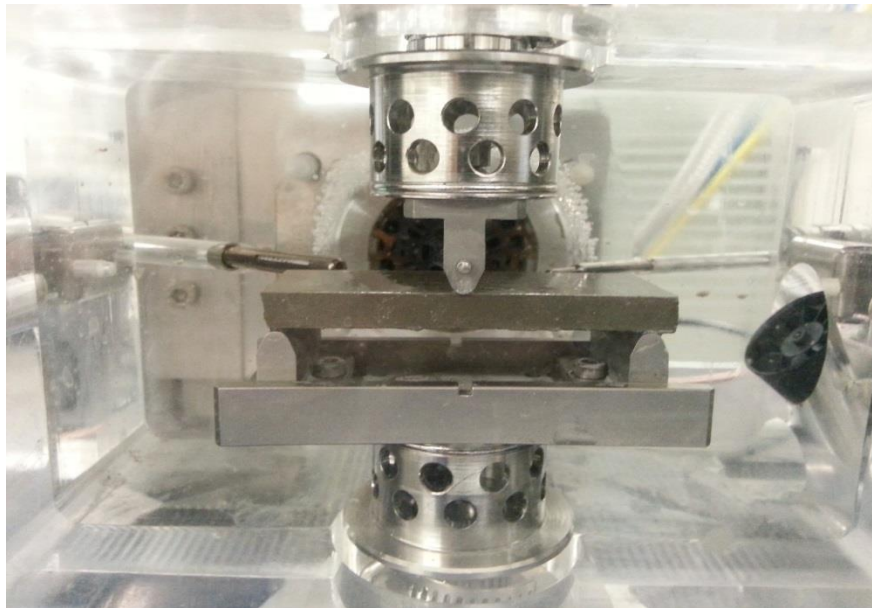
**Figure 65 : Essai de compression axiale en température et hygrométrie contrôlée**

Cette cuve permet de contrôler la température de l'essai entre 10 et 50°C ainsi que l'hygrométrie entre 10 et 90%, ce qui permet d'éviter le séchage des échantillons.

Les éprouvettes ont été réalisées par moulage dans des seringues de 1 mL dont les dimensions intérieures correspondent aux limitations de ce type de mesure. Les faces sous contrainte sont réalisées avec un dispositif de scies diamantées parallèles qui permet d'avoir une bonne planéité et un bon parallélisme.

- Flexion trois points

Cette géométrie est représentée sur la Figure 66, où l'éprouvette est une barre de longueur 70 mm, et de section rectangulaire de largeur 25mm et d'épaisseur 5mm.

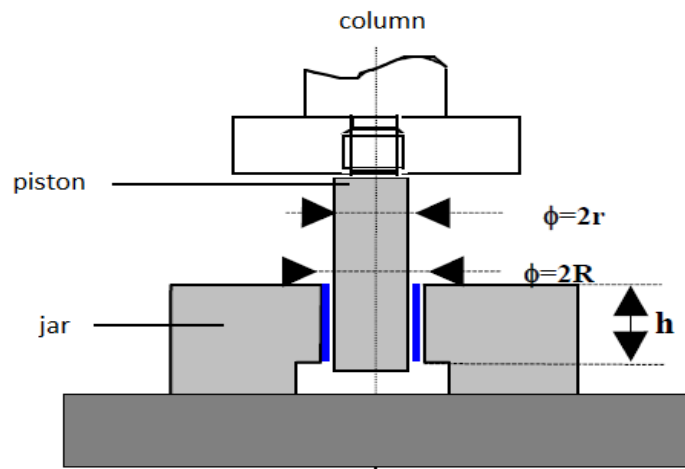


**Figure 66 : Essai de flexion trois-points en température et hygrométrie contrôlée**

Les dimensions de l'échantillon ne respectent pas les limitations pour se placer en flexion pure, qui nécessitent d'avoir une épaisseur 16 fois plus faible que la longueur. On a néanmoins dû faire un compromis car les barres plus longues cassent dans le moule en PVC à cause de contraintes internes et de retrait empêché par le frottement avec les parois du moule. L'emploi de moules en Téflon plus souples et présentant une plus faible adhésion pourrait pallier ces problèmes.

- Cisaillement

Cette géométrie permet de tester des pâtes avant la prise. Le matériau (partie bleue sur la Figure 67) est placé dans un godet cylindrique et cisailé par un piston placé au centre du godet et qui oscille selon l'axe vertical.



**Figure 67 : Schéma des tests en cisaillement**

Les surfaces du godet et du piston sont rugueuses pour améliorer l'adhésion du matériau cisailé. L'épaisseur de l'entrefer est de 1 mm, et le séchage est assez rapide pour une si petite quantité de matériau.

#### 4.3.2. Résultats

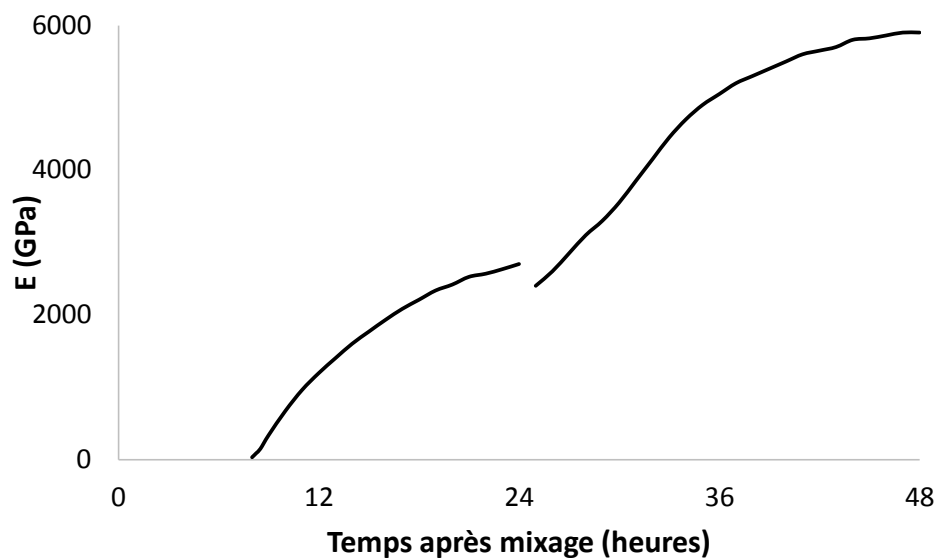
Le module d'Young du matériau a été mesuré en compression à partir de 8 heures après le mixage, pendant 16 heures pour un premier test, et de 24 à 48 heures après le mixage lors d'un second test sur une éprouvette différente. Les résultats obtenus en fonction de l'âge du matériau sont tracés Figure 68.

Les échantillons sont placés dans la chambre de contrôle de l'hygrométrie mais on constate néanmoins un séchage de surface sur l'échantillon. C'est pour cette raison que la durée des tests a été limitée, en plus de considérations de sécurité liées au milieu industriel.

La contrainte appliquée inclut une composante statique et une composante dynamique oscillant à la fréquence choisie. Afin de rester en compression pure sans avoir à fixer l'éprouvette au bâti, l'amplitude de la composante dynamique doit être au moins deux fois inférieure à celle de la composante statique.

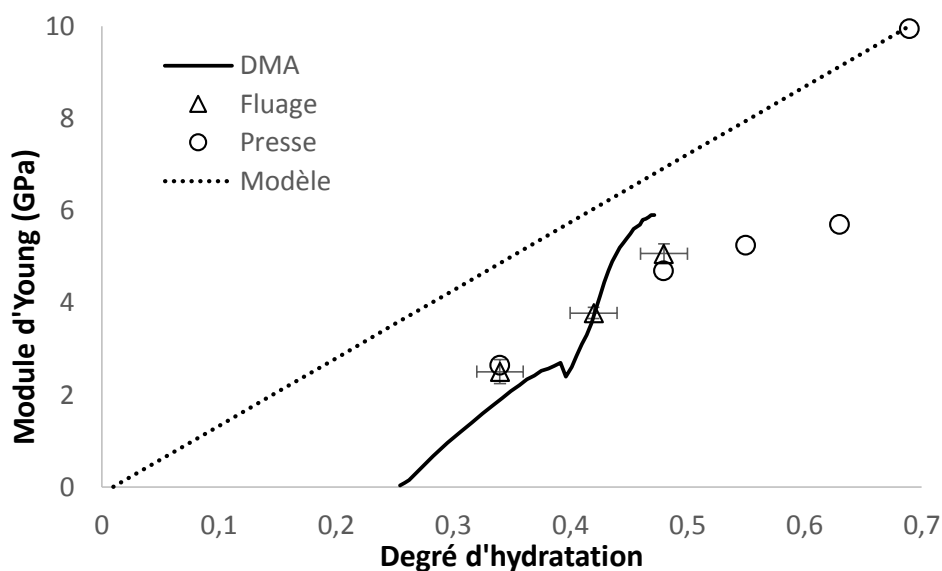
Comme le matériau est très peu résistant au début des mesures, on applique une force très faible pendant les deux premières heures (1 N de compression statique et 0,3 N d'amplitude de la contrainte dynamique) que l'on augmente ensuite afin d'augmenter la précision des mesures (10 N de statique et 3 N de dynamique).

La fréquence de sollicitation choisie est de 10 Hz, ce qui permet d'avoir une durée d'expérience raisonnable en gardant une bonne précision. En effet, la durée de l'expérience est directement réduite lorsque la fréquence des mesures, qui est égale à la fréquence de sollicitation, augmente.



**Figure 68 : Résultats de module d'Young en compression mesurés à la DMA à 20°C**

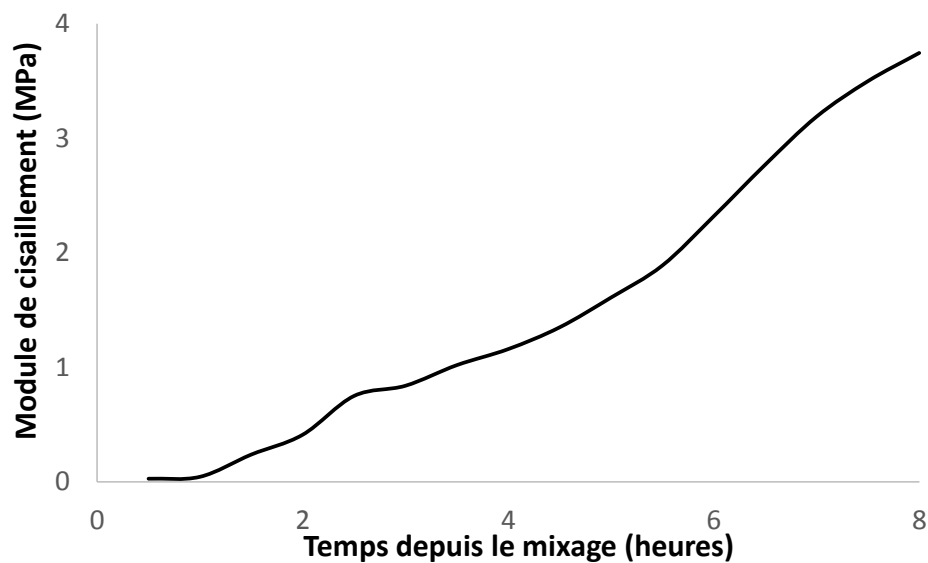
Pour pouvoir comparer ces résultats aux mesures précédentes de module d'Young de la Figure 55, on fait la correspondance entre temps et degré d'hydratation avec le modèle d'hydratation de la section 2.1.2 et on trace la comparaison sur la Figure 69.



**Figure 69 : Comparaison des modules d'Young en fonction du degré d'hydratation selon la méthode expérimentale d'obtention ou de modélisation**

La correspondance des données de DMA avec les valeurs précédentes de modules élastiques est bonne.

L'évolution des propriétés mécaniques avant la prise mécanique a été étudiée par un essai de cisaillement sur une pâte de ciment juste gâchée. L'évolution du module de cisaillement mesuré est donnée sur la Figure 70. La fin de la courbe correspond au moment où le contact entre le matériau et la paroi extérieure de l'annulaire cisailé est perdu. On constate à ce stade un séchage important du matériau, et ce même avec une hygrométrie importante imposée.



**Figure 70 : Evolution du module de cisaillement avant la prise à 20°C**

Les valeurs mesurées sont faibles par rapport à celles utilisées dans la simulation. En effet, le calcul des modules mécaniques considère un degré d'hydratation avant la prise égal au seuil de percolation :  $\xi_0 = \xi_p = 0,01$ . On a donc des modules mécaniques égaux à 1% de la valeur finale avant le moment de la prise mécanique. Dans notre cas, cela correspond à un module de cisaillement de 60 MPa, ce qui semble surévalué au vu des résultats expérimentaux.

Cependant, l'impact de cette surévaluation est difficile à estimer sur les simulations du retrait avant la prise, car ce dernier est le résultat de contraintes volumiques qui font intervenir le module de compressibilité, et non le module de cisaillement. Lors de la transition entre l'état

liquide et l'état solide du matériau, les modules de compressibilité et de cisaillement n'ont probablement pas le même comportement, ce qui rend difficile l'extrapolation de ces résultats aux simulations de retrait.

Ces résultats doivent de plus être considérés avec précautions car d'une part on observe un séchage important dû à la petite quantité de matériau testé. D'autre part la mesure par DMA implique une sollicitation mécanique permanente de l'éprouvette, ici en cisaillement. L'impact de cette sollicitation sur la prise est mal quantifié et elle pourrait impliquer une prise plus lente et rendre le matériau moins rigide à un temps donné.

#### 4.4. Conclusion

Le modèle poroviscoélastique actuel se base sur un jeu de paramètres macroscopiques assez restreint pour déterminer les variations des modules mécaniques et les déformations en fonction du temps et du degré d'hydratation.

L'évolution des modules élastiques de compression et de cisaillement est entièrement décrite à partir d'un seuil de percolation et d'une valeur finale complétée par le degré d'hydratation ultime associé. On a vu que cette description simple ne permet pas forcément une bonne prédiction des modules au jeune âge, puisqu'elle semble y surestimer la rigidité du matériau.

On pourrait envisager une description plus complète en utilisant des résultats à plusieurs étapes intermédiaires de l'hydratation, ce qui nécessiterait des mesures supplémentaires en laboratoire pour chaque formulation de coulis de ciment et probablement pour chaque historique de température. En effet, des travaux sur ce sujet (Stefan, et al., 2010) montrent que la forme de la courbe d'évolution varie grandement en fonction du rapport e/c du matériau.

La description des déformations différées fait deux hypothèses importantes : le calcul des modules de fluage à partir des modules élastiques et l'unicité du temps caractéristique d'évolution des déformations. Ce modèle viscoélastique ne permet pas de décrire le fluage à court terme puisqu'il est calibré à partir de résultats obtenus sur le long terme et emploie donc un temps caractéristique très long.

Une description plus détaillée des déformations différées peut être faite avec plusieurs systèmes viscoélastiques combinés dont les temps caractéristiques sont espacés d'une décade (Briffaut, et al., 2012). Ce modèle plus poussé nécessite une courbe de fluage complète afin de calibrer les modules mécaniques associés aux trois éléments, ce qui constitue un travail expérimental considérable si l'on prend en compte plusieurs formulations et l'impact de la température sur les temps caractéristiques de déformation.

L'analyse par DMA permet de contourner le problème des temps expérimentaux associés aux expériences de fluage dans le cas des polymères, mais son utilisation avec les matériaux cimentaires est loin d'être simple. D'une part le vieillissement du matériau complique grandement les calculs d'équivalence temps-température. D'autre part, la démarche expérimentale reste très délicate, car les matériaux sont rigides, souvent fragiles, et les problèmes de séchage des éprouvettes sont importants. Les expériences présentées dans ce chapitre montrent des pistes intéressantes, mais les méthodes expérimentales nécessitent encore d'être améliorées et fiabilisées.

L'utilisation d'un modèle poromécanique basé sur la pression capillaire semble justifiée au vu des correspondances entre les résultats de retrait endogène de la section 4.2.3 et les résultats de simulation. Il faut garder à l'esprit que les résultats de simulations ne comportent que des déformations élastiques, le temps caractéristique d'évolution des déformations différées étant trop long pour que ces dernières interviennent. Une confirmation expérimentale plus poussée de la validité de ce modèle se heurte aux difficultés d'observation expérimentale de la pression capillaire, qui est la force motrice des déformations endogènes. La RMN est une méthode envisageable pour mesurer cette grandeur (Kleinberg, 1996), mais il faut prendre garde à l'impact du fer dans le matériau sur les phénomènes de relaxation de surface.



## Conclusion et perspectives

L'évolution des matériaux cimentaires au jeune âge constitue un problème complexe dépendant de nombreux paramètres extérieurs. Prévoir de manière fiable et précise cette évolution dans le cas de l'annulaire d'isolation dans un puits est l'un des objectifs majeurs de la recherche dans l'industrie pétrolière. Des avancées dans ce domaine permettraient d'améliorer l'isolation de zone et ainsi de réduire l'impact environnemental de l'exploitation pétrolière tout en améliorant l'efficacité et la sécurité des procédures d'extractions.

Ces travaux s'intéressent à un modèle prédictif développé au sein de la compagnie de services pétroliers Schlumberger (Lecampion, 2013). Nous avons développé un algorithme basé sur ces travaux de modélisation, qui combine un modèle thermochimique et un modèle poroviscoélastique pour déterminer l'évolution d'un matériau cimentaire après la prise, afin de confronter ses prédictions avec des résultats expérimentaux. La partie thermochimique s'appuie sur un modèle semi-empirique (Lin & Meyer, 2009) qui détermine l'évolution temporelle du degré d'hydratation en fonction, notamment, de la température et de la pression de cure. L'hypothèse est faite d'une dépendance affine des modules mécaniques en fonction du degré d'hydratation, ce qui permet de fournir les paramètres du modèle poroviscoélastique vieillissant. Enfin, les déformations sont calculées en utilisant un algorithme incrémental qui combine les équations de la poromécanique et celles de la viscoélasticité linéaire (Coussy, 2010).

Les travaux expérimentaux ont été conduits avec une unique formulation de ciment, choisie très simple afin de se concentrer sur les phénomènes propres à l'hydratation du matériau. Les tests ont été effectués à 20, 25, 40, 60 et 80°C, en restant à pression ambiante. L'étude à des pressions plus élevées est pertinente par rapport à la problématique industrielle, mais nécessite beaucoup de moyens expérimentaux spécifiques tant en terme d'équipement que de compétences et de sécurité et n'a pas pu être abordée.

La formulation de ciment utilisée a été sélectionnée pour être très simple et impliquer peu d'additifs afin de minimiser le nombre d'effets extérieurs et de se focaliser sur les propriétés

du ciment uniquement. Le matériau obtenu a été caractérisé par des essais de laboratoire utilisés dans l'industrie pour mieux situer cette étude dans le contexte industriel. Ces essais permettent de situer les résultats de ces travaux parmi une très large gamme de ciments industriels, dont la diversité des formulations fait qu'il est parfois difficile de généraliser les conclusions obtenues sur des systèmes très différents.

L'hydratation du ciment a été étudiée de plusieurs façons afin d'analyser le modèle thermochimique utilisé. Il en ressort que les prédictions de l'évolution temporelle du degré d'hydratation sont assez précises, une fois qu'on a rajouté la prise en compte de la phase d'induction, sauf à 25°C où l'hydratation est sous-estimée au très jeune âge. On a également mis en évidence que les suivis de quantité d'eau libre par RMN et la relaxométrie  $T_1$  constituaient une méthode efficace de suivi de l'hydratation dans un échantillon, qui présente des avantages expérimentaux spécifiques et intéressants, par rapport à la calorimétrie.

Le comportement mécanique du ciment avec et sans sollicitation a ensuite été étudié. On a pu constater en premier lieu que l'hypothèse de variation linéaire des modules mécaniques avec le degré d'hydratation surestime la raideur du matériau et manque de précision au jeune âge. De plus, le mécanisme de développement des déformations retardées se base sur un seul temps caractéristique, ce qui ne permet pas de garder une description précise à la fois au jeune âge et aux temps longs. Une description plus précise employant plusieurs temps caractéristiques est possible, mais nécessite un apport expérimental plus important, et pourrait se révéler difficile à généraliser à d'autres formulations et d'autres jeux de conditions extérieures. L'utilisation d'un mécanisme poromécanique basé sur la pression capillaire semble adaptée au vu des mesures de retrait endogène dans les éprouvettes-témoin de fluage. Cependant, il est souvent difficile d'obtenir expérimentalement des mesures de la pression capillaire, qui pourraient confirmer son rôle de moteur du retrait, dans un milieu poreux complexe comme le ciment pris.

Le modèle prédictif étudié semble présenter de nombreux intérêts, notamment sa capacité à prendre en compte de nombreux paramètres. Néanmoins, son utilisation au jeune âge pour obtenir des résultats plus précis nécessiterait certains changements qui tendraient à le

complexifier, et requerraient surtout une base de données expérimentales conséquentes. En effet, les variations des modules mécaniques avec le degré d'hydratation changent largement avec les paramètres du matériau, comme le rapport e/c, la présence d'additifs dispersants ou modifiant la cinétique de prise, et avec l'influence du milieu extérieur. Il en va probablement de même des coefficients associés à une description multiéléments du fluage, qui seraient probablement très spécifiques à la formulation simulée.

Améliorer la précision du modèle prédictif au jeune âge tout en gardant des prédictions fiables à long terme aurait donc un coût réel à la fois en complexité et en spécificité de la modélisation, mais aussi en données expérimentales nécessaires à sa calibration. Accomplir un tel travail pour quelques formulations clefs permettrait d'obtenir plus d'informations sur la généralisation de tels modèles, indispensable à leur utilisation dans un contexte industriel. Au vu de l'intérêt porté au jeune âge des matériaux cimentaires dans le milieu de la recherche industrielle, ce type d'approche devrait être envisagé pour améliorer les capacités de modélisation associées.



## Bibliographie

- American Petroleum Institute. (2013). *API RP 10B-2 : Recommended practice for testing well cement, second edition*.
- Baroghel-Bouny, V., Mainguy, M., Lassabatere, O., & Coussy, O. (1999). Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*(29), 1225-1238.
- Baroghel-Bouny, V., Mounanga, P., Khelidj, A., & Rafai, N. (2006). Autogenous deformations of cement pastes Part II: w/c effects, micro-macro correlations and threshold values. *Cement and Concrete Research*(36), 123-136.
- Bazant, Z. (1972). Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*(2), 1-16.
- Bazant, Z. (1995). Creep and damage in concrete. In J. Skalny, & S. Mindess (Eds.), *Material Science of Concrete IV*. American Ceramic Society.
- Briffaut, M., Benboudjema, F., Torrenti, J.-M., & Nahas, G. (2012). Concrete early age basic creep: Experiments and test of rheological modelling. *Construction and Building Materials*(36), 372-380.
- Brouwers, H. (2004). The work of Powers and Brownyard revisited: part 1. *Cement and Concrete Research*(34), 1697-1716.
- Brownstein, K., & Tarr, C. (1977). Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. *Journal of Magnetic Resonance*(26), 17-24.
- Brownstein, K., & Tarr, C. (1979). Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review A*(19), 2446-2453.
- Constantinides, G. (2005). Invariant mechanical properties of Calcium-Silicate-Hydrates in cement based materials: instrumented nanoindentation and micromechanical modeling. *PhD thesis*. Massachusetts Institute of Technology.
- Cook, R., & Hover, K. (1999). Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*(29), 933-943.
- Coussy, O. (2004). *Poromechanics*. Wiley.
- Coussy, O. (2010). *Mechanics and Physics of Porous Solids*. Wiley.

- Coussy, O., Dangla, P., Lassabatère, T., & Baroghel-Bouny, V. (2004). The equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials. *Materials and Structures*(37), 15-20.
- Coussy, O., Eymard, R., & Lassabatère, T. (1998). Constitutive modelling of unsaturated drying deformable materials. *Journal of Engineering Mechanics*(124), 658-667.
- de Jong, J., Stein, H., & Stevels, J. (1967). Hydration of tricalcium silicate. *Journal of Applied Chemistry*(17), 246-250.
- Deteix, R. (2013). *Development of Dynamical Measurements Methods of Mechanical Properties of Oilfield Cements*. Schlumberger EPS.
- Faure, P., & Rodts, S. (2008). Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes. *Magnetic Resonance Imaging*(26), 1183-1196.
- Ghabezloo, S., Sulem, J., Guédon, S., Martineau, F., & Saint-Marc, J. (2008). Poromechanical behaviour of hardened cement paste under isotropic loading. *Cement and Concrete Research*(38), 1424-1437.
- Guénot-Delahaie, I. (1997). *Contribution à l'analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton*. Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- Hua, C., Acker, P., & Ehrlacher, A. (1995). Analysis and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste. *Cement and Concrete Research*(25), 1457-1468.
- International Organization for Standardization. (2005). *ISO 10426-1 : Petroleum and Natural Gaz Industries - Cements and Materials for Well Cementing*.
- Jennings, H. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrates in cement paste. *Cement and Concrete Research*(30), 101-116.
- Kleinberg, R. (1996). Utility of NMR T2 distributions, connection with capillary pressure, clay effect, and determination of the surface relaxivity parameter  $\rho_2$ . *Magnetic Resonance Imaging*(17), 761-767.
- Korb, J.-P. (2007). Microstructure and texture of hydrated cement-based materials: a proton field-relaxometry approach. *Cement and Concrete Research*(37).
- Le Roy, R. (1996). *Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances*. Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- Lecampion, B. (2008). Prediction of hydrated cement properties: Multiscale micro-poro-mechanical modeling. *Technical report*. Schlumberger EPS.

- Lecampion, B. (2013). A macroscopic poromechanical model of cement hydration. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*(17), 176-201.
- Lin, F. (2006). Modeling of hydration and shrinkage of Portland cement paste. *PhD Thesis*. PhD Thesis, University of Columbia.
- Lin, F., & Meyer, C. (2009). Hydration kinetics modeling of portland cement considering the effects fo curing temperature and applied pressure. *Cement and Concrete Research*(39), 255-265.
- Michaux, M., Nelson, E., & Vidick, B. (1990). Chemistry and characterization of Portland cement. In *Well Cementing*. Schlumberger.
- Mindess, S., Young, J., & Darwin, D. (2003). *Concrete*. Prentice Hall.
- Mounanga, P., Baroghel-Bouny, V., Loukili, A., & Abdelhafid, K. (2004). Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature. *Cement and Concrete Research*(36), 110-122.
- Nelson, E., & Guillot, D. (2007). *Well Cementing*. Schlumberger.
- Neville, A., Dilger, W., & Grooks, J. (1983). *Creep of plain and structural concrete*. Construction Press.
- Pichler, C., Lackner, R., & Mang, H. (2007). A multiscale micromechanics model for the autogenous shrinkage of early-age cement-based materials. *Engineering Fracture Mechanics*(74), 34-58.
- Powers, T. (1961). *Some physical aspects of the hydration of Portland cement*. Portland Cement Association, Research and Development Laboratories.
- Powers, T., & Brownyard, T. (1948). *Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste*. Portland Cement Association, Research and Development Laboratories.
- Salençon, J. (1983). *Viscoélasticité*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Skalny, J., & Young, J. (1980). Mechanisms of Portland Cement Hydration. *Proceedings, Seventh international cogress of cement chemistry, Paris*(1), 1-52.
- Stefan, L., Benboudjema, F., Torrenti, J.-M., & Bissonnette, B. (2010). Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages. *Computational Material Science*(47), 775-787.
- Tadros, M., Skalny, J., & Kalyoncu, R. (1976). Early Hydration of Calcium Silicate. *Journal of American Ceramic Society*(59), 344-347.

- Taylor, H. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- Timoshenko, S. (1955). *Strength of Materials: Elementary theory and problems*. Van Nostrand.
- Ulm, F. J., Constantinides, G., & Heukamp, F. H. (2004). Is concrete a poromechanical material ? - A multiscale investigation of poroelastic properties. *Materials and Structures*(37), 43-58.
- Ulm, F.-J., & Coussy, O. (1995). Modeling of thermo-chemo-mechanical couplings of concrete at early age. *Journal of Engineering Mechanics*(121), 785-794.
- Ulm, F.-J., & Coussy, O. (1998). Coupling in early-age concrete: from material modeling to structural design. *International Journal of Solids and Structures*(35), 4295-4311.
- Van Genuchten, M. (1993). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*(44), 892-898.
- Vandamme, M. (2008). *The nanogranular nature of concrete creep: A nanoindentation investigation of microstructure and fundamental properties of Calcium Silicate Hydrates*. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- Wang, B., Faure, P., Thiéry, M., & Baroghel-Bouny, V. (2013). <sup>1</sup>H NMR relaxometry as an indicator of setting and water depletion during cement hydration. *Cement and Concrete Research*(45), 1-14.
- Whittall, K., & MacKay, A. (1989). Quantitative interpretation of NMR relaxation data. *Journal of Magnetic Resonance*(84), 134-152.
- Wittmann, F. (1973). Interaction of hardened cement paste and water. *Journal of American Ceramic Society*(56), 409-415.