



**HAL**  
open science

# Comportement hydrique et poro-mécanique des bétons à hautes performances Andra : influence de la microstructure

Yao Zhang

► **To cite this version:**

Yao Zhang. Comportement hydrique et poro-mécanique des bétons à hautes performances Andra : influence de la microstructure. Génie civil. Ecole Centrale de Lille, 2014. Français. NNT : 2014ECLI0009 . tel-01163395

**HAL Id: tel-01163395**

**<https://theses.hal.science/tel-01163395>**

Submitted on 12 Jun 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.

N. d'ordre 246

**Ecole Centrale de Lille**

**THESE**  
**Présentée en vue**  
**de l'obtention du grade de**  
**DOCTEUR**

Spécialité  
**Génie Civil**

Par

**Yao ZHANG**

**DOCTORAT DELIVRE PAR**  
**L'ECOLE CENTRALE DE LILLE**

Titre de la thèse :

**Comportement hydrique et poro-mécanique**  
**des bétons à hautes performances Andra**  
**- influence de la microstructure**

Soutenue le 2 juillet 2014 devant le jury composé de :

M. D. DAMIDOT	Professeur, Ecole des Mines de Douai	Président
M. A. LOUKILI	Professeur, GeM et Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
M. A. GIRAUD	Professeur des Universités, Université de Lorraine, G2R	Rapporteur
M. J. VERDIER	Maître de Conférences, LMDC Toulouse	Examineur
M. X. BOURBON	Ingénieur de recherches, Andra	Examineur
Mme C.A. DAVY	Maître de Conférences H.D.R., ECL	Directrice de thèse
M. N. BURLION	Professeur des Universités, LML	Co-Directeur de thèse

Laboratoire de Mécanique de Lille, UMR CNRS 8107  
Ecole Doctorale SPI 072 (Lille I, Lille III, Artois, ULCO, UVHC, EC Lille)  
PRES Université Lille Nord-de-France



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Etude bibliographique</b>	<b>10</b>
1.1 Les matériaux à base de ciment Portland	10
1.1.1 Ciment et béton	10
1.1.2 Réactions d'hydratation	11
1.1.3 Microstructure des matériaux cimentaires à l'état mûré	15
Morphologie globale	15
Microstructure des C-S-H	17
Microstructure de la portlandite CH	20
Composés mineurs	20
Différentes gammes de tailles de pores	20
1.1.4 Méthodes d'évaluation de la microstructure	21
Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM)	23
Analyse Thermogravimétrique (ATG)	23
Diffraction de Rayons X (DRX)	24
Microscopie optique	25
Microscopie électronique à balayage (MEB)	25
Sonde ionique focalisée (SIF) couplée à un MEB (ou FIB/MEB)	27
Microscopie électronique à transmission (MET)	27
Méthodes par sorption/désorption de fluide	28
1.2 Rétention d'eau	28
1.2.1 Distribution de l'eau dans les bétons	28
1.2.2 Définition du contenu en eau	29
1.2.3 Rétention d'eau à HR variable	30
Isothermes de sorption	31
Isotherme de désorption	33
Facteurs influant les isothermes de sorption/désorption	36
1.3 Retrait sous température modérée	39
1.3.1 Types de retrait	39
Retrait chimique	39
Retrait endogène	40
Retrait thermique	40
Retrait de carbonatation	40
Retrait de dessiccation	40
1.3.2 Mesure du retrait	41

1.3.3	Mécanismes du retrait de dessiccation . . . . .	41
1.3.4	Prédiction du retrait de dessiccation . . . . .	43
1.3.5	Relation entre retrait de dessiccation et perte de masse . . . . .	44
1.4	Propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz . . . . .	44
1.4.1	Théorie de la poro-élasticité . . . . .	44
1.4.2	Mesure des propriétés poro-élastiques . . . . .	47
1.4.3	Perméabilité . . . . .	48
1.4.4	Etat de l'art . . . . .	49
<b>2</b>	<b>Description des matériaux et des échantillons</b>	<b>51</b>
2.1	Matériaux étudiés . . . . .	51
2.2	Fabrication de chaque béton . . . . .	53
2.3	Obtention des échantillons . . . . .	53
2.4	Appareillages expérimentaux de base . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Rétention d'eau et retrait à haute HR</b>	<b>56</b>
3.1	Définition des paramètres et conditions climatiques imposées . . . . .	57
3.1.1	Définition de la masse saturée . . . . .	57
3.1.2	Définition de la masse sèche . . . . .	59
3.1.3	Protocole expérimental . . . . .	60
	Taille d'échantillons et effet de la gâchée . . . . .	61
	Contrôle de l'HR et de T . . . . .	63
	Procédure de cyclage en désorption/sorption à haute HR . . . . .	66
3.1.4	Méthode d'évaluation de l'origine des variations de masse . . . . .	67
3.2	Résultats expérimentaux de désorption aux hautes HR . . . . .	69
3.2.1	Variations de masse lors du séchage à 65°C . . . . .	69
	Détermination de %masse . . . . .	69
	Origine de la variabilité de %masse . . . . .	70
3.2.2	Variations de masse relative lors du séchage à HR=92, 98 et 100% . . . . .	70
3.2.3	Origines des variations de masse à HR élevé . . . . .	75
	Effet de l'ouverture des cloches . . . . .	79
3.2.4	Comparaison des isothermes de première désorption . . . . .	80
3.2.5	Cyclage en désorption et sorption à haute HR . . . . .	81
3.3	Expérimentation complémentaire : désorption et retrait à 98% HR . . . . .	84
3.3.1	Protocole expérimental . . . . .	84
3.3.2	Résultats . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Retrait - propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz</b>	<b>88</b>
4.1	Séchage et retrait à 65°C . . . . .	88
4.1.1	Protocole expérimental . . . . .	88
4.1.2	Résultats expérimentaux . . . . .	89
4.2	Protocole expérimental de l'essai couplé . . . . .	93
4.2.1	Choix des échantillons . . . . .	93
4.2.2	Préparation des échantillons . . . . .	93
4.2.3	Dispositif expérimental . . . . .	94
4.2.4	Méthodes de chargement . . . . .	95
4.2.5	Mesure de la perméabilité au gaz . . . . .	98
4.3	Résultats de transport de gaz et de de poro-élasticité . . . . .	100

4.3.1	Perméabilité intrinsèque au gaz . . . . .	100
4.3.2	Principaux résultats poro-élastiques . . . . .	101
	Exemple de l'échantillon YPI19 . . . . .	101
4.3.3	Comparaison entre phases 3 et 4 de séchage/retrait . . . . .	106
	Cas de la gâchée de Y. Zhang . . . . .	106
	Cas d'un échantillon testé en phase 3 puis en phase 4 (gâchée Y. Zhang) . . . . .	109
	Cas de la gâchée de F. Brue . . . . .	111
4.3.4	Comparaison des propriétés poro-élastiques du béton CEM I entre phases et entre gâchées . . . . .	114
4.3.5	Influence de la cellule de confinement . . . . .	114
4.3.6	Effet de la phase de séchage sur le béton CEMV . . . . .	116
4.3.7	Comparaison entre bétons . . . . .	118
4.3.8	Conclusion partielle . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Microstructure des bétons CEMI et CEMV</b>	<b>121</b>
5.1	Préparation d'échantillons pour le MEB . . . . .	121
5.1.1	Imprégnation par une résine stabilisatrice . . . . .	122
5.1.2	Vérification de la qualité de l'imprégnation et de l'état de surface . . . . .	125
5.1.3	Vérification de la quantification chimique donnée par l'EDS . . . . .	127
5.2	Observation des grains de ciment anhydre . . . . .	131
5.2.1	Analyse chimique semi-quantitative du ciment CEM I . . . . .	132
5.2.2	Analyse chimique semi-quantitative du ciment CEM V . . . . .	134
5.3	Microstructure des bétons . . . . .	137
5.3.1	Observations d'ensemble . . . . .	137
5.3.2	Comparaison phase solide par phase solide . . . . .	140
	Portlandite et calcite . . . . .	140
	Silicates de calcium hydratés ou C-S-H . . . . .	144
	Grains de ciment anhydre . . . . .	145
	Phases riches en soufre . . . . .	145
	Cendres volantes . . . . .	150
	Phases mineures, riches en Mg & Al ou en fer . . . . .	152
5.3.3	Identification des pores au MEB . . . . .	154
	<b>Conclusion - Perspectives</b>	<b>159</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>163</b>

## Remerciements

J'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.

En premier lieu, je remercie Madame Catherine DAVY, directrice de ma thèse. Je la remercie de m'avoir encadrée, orientée, aidée et conseillée. A part la recherche, elle m'a aussi beaucoup aidée à m'adapter à la vie en France, comme en me faisant connaître des films et des chansons françaises typiques.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur Nicolas Burlion, co-directeur de ma thèse et Monsieur Frédéric Skoczylas, conseiller spécial de ma thèse. Je le remercie tout particulièrement pour m'avoir apporté beaucoup de conseils sur les essais et pour le temps qu'il m'a consacré et pour ses patiences.

J'adresse un grand merci à Monsieur Loukili et à Monsieur Giraud pour avoir lu cette thèse attentivement et avec bienveillance. Merci également à tous les membres de mon jury, et notamment M. Damidot pour l'avoir présidé. J'adresse également ma gratitude à M. J. Verdier, M. X. Bourbon pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'évaluer mon travail.

Je souhaite ensuite remercier tous les membres du laboratoire : Thierry Dubois, Laurent Leconte, Franck Agostini, Marie-Claude Willemetz, Potier Ludovic pour l'aide qu'il m'ont apportée lors de la mise en oeuvre et la réalisation des essais et aussi leur amitié.

J'exprime aussi toute ma sympathie aux doctorants du laboratoire pour tous les moments que j'ai partagés avec eux et avec qui je garde des souvenirs impérissables...Merci donc à Flore, Wei, Jian, Sofia, Zhibo, Jiangfeng, Yan, Yi, Chunsheng, Yang, Xiaojian pour leur amitié. Je remercie beaucoup mes amis et ma grande famille, avec qui je partage le temps beau et aussi le temps mauvais, qu'il soit en Chine, ou qu'il soit en France.

Enfin, je dédie cette thèse à mes parents, qui j'aime toujours ; et aussi à ma jeunesse passant !

# Introduction générale

## Contexte industriel

En France, le stockage à long terme des déchets nucléaires radioactifs à vie longue est prévu dans une roche argileuse (l'argilite) à 500m sous terre. Celle-ci se trouve dans l'Est de la France (sur la commune de Bure, départements de Meuse/Haute Marne). Le site sera composé d'un ensemble de galeries dont la structure comporte une part notable de béton de structure, projeté et de remplissage, voir Figure 1. Les bétons de structure sélectionnés pour le stockage sont à haute performance (i.e. ils ont une résistance à la compression supérieure à 60 MPa). Ceux-ci sont principalement fabriqués à partir de ciment Portland pur (CEMI) ou à partir de ciment composé (CEMV, avec additions pouzzolaniques).

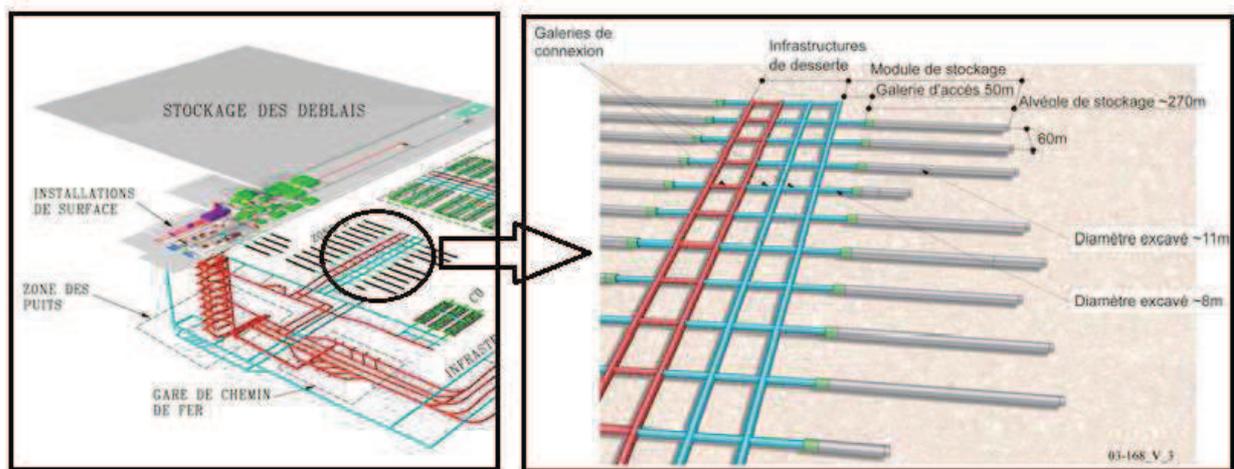


FIGURE 1 – Représentation du site de stockage souterrain et zoom sur la zone de déchets à Moyenne Activité et Vie Longue (MAVL) [7]

Ces bétons ont été sélectionnés pour soutenir en continu les contraintes physiques et chimiques *in situ*, et leur microstructure, par sa finesse, sa tortuosité et sa teneur en eau, doit permettre d'éviter les transferts de radionucléides, issus des déchets, dans l'environnement. Avec le temps, et même une fois stockés, les déchets nucléaires restent actifs et dégagent de la chaleur, ce qui implique que le béton puisse se trouver à des températures pouvant aller jusqu'à 80°C en pic [7]. Par ailleurs, lors de la mise en place des déchets, il est prévu que l'humidité relative varie dans les tunnels, essentiellement du fait de la ventilation, ce qui va provoquer une désaturation partielle du béton. Celui-ci devant assurer l'étanchéité du dispositif de stockage, toute désaturation peut entraîner la création de passages de gaz, au sein du réseau poreux ou par fissuration de dessiccation, et laisser fuir les radionucléides hors de la structure de stockage.

Tous ces éléments montrent que les matériaux présents dans le site, et en particulier les bétons de structure, sont soumis à des sollicitations couplées : thermiques, hydriques et mécaniques, comme illustré à la Figure 2.

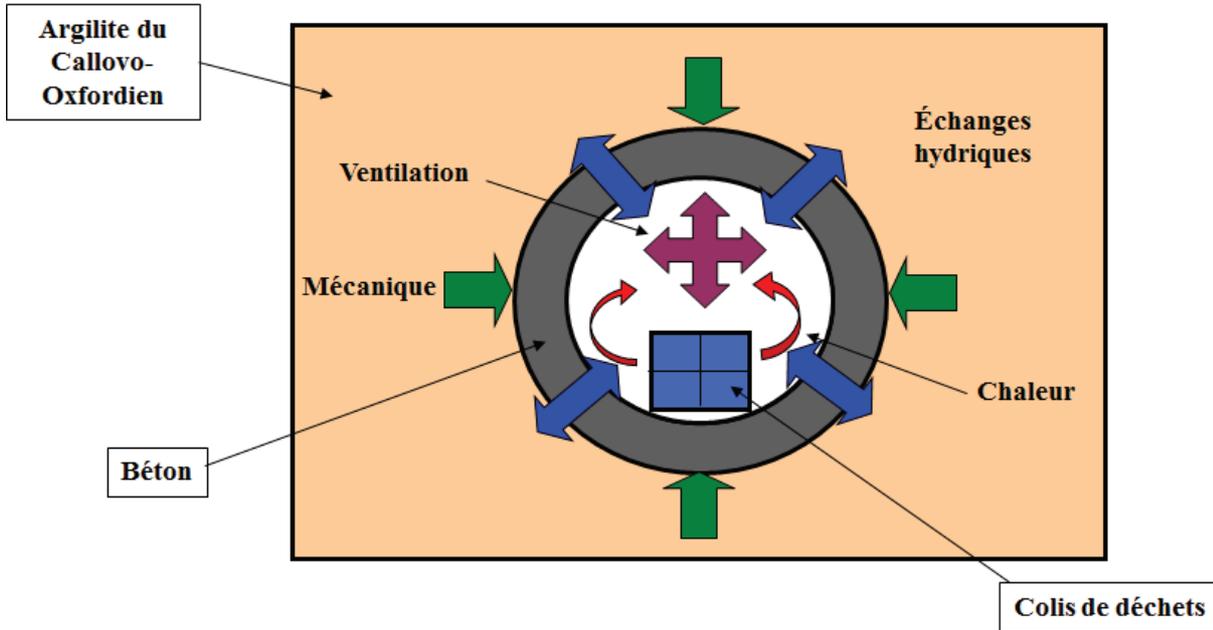


FIGURE 2 – Représentation d'un tunnel de stockage et de sa structure de soutènement en béton, en présence des sollicitations couplées thermiques, hydriques et mécaniques qu'il est susceptible de subir [18]

## Contexte scientifique

Cette thèse vient à la suite de différents travaux de recherche, en particulier effectués au laboratoire LML [18, 25, 73, 79]. Elle doit permettre de compléter les investigations relatives à deux propriétés importantes des bétons de structure du stockage que sont la capacité de rétention d'eau et le retrait de dessiccation à l'état mûré, en lien avec leur microstructure.

### Capacités de rétention d'eau

Les capacités de rétention d'eau des bétons ont été étudiées à 20, 50 et 80°C sur toute la gamme d'humidités relatives, voir [18, 25, 73, 96]. Ces études ont été réalisées à partir de l'état entièrement saturé en eau, après 6 mois de maturation sous eau saturée en chaux, i.e. la maturation est supposée complète.

À température ambiante et à haute humidité relative HR (92-100%), ces différentes études montrent que les bétons à base de CEMI ou CEMV ont des degrés de saturation en eau significativement différents, voir Figure 3. Cette thèse doit permettre de comprendre l'origine de cette variabilité, qui peut être liée notamment à la gâchée de béton utilisée (microstructure différente selon les conditions de fabrication), à la variabilité sur les conditions hydriques exactes (une humidité de 100% étant très délicate à maintenir constante dans le temps avec les inévitables variations thermiques de la salle d'essai ou de la chambre climatique utilisée), etc.

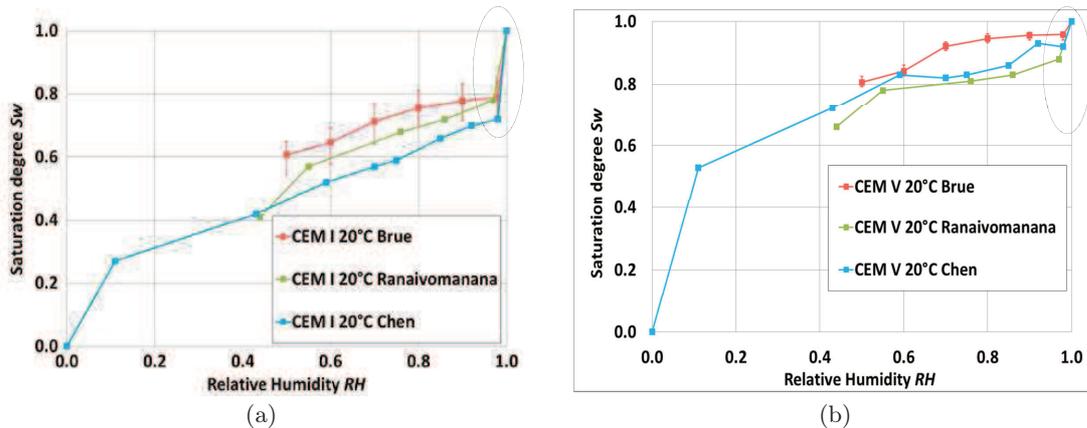


FIGURE 3 – Isothermes de première désorption  $S_w(RH)$  du béton (a) CEM I et (b) CEM V, d’après les différentes études [18, 25, 96] (laboratoires, méthodes expérimentales et gâchées différentes). Les grandes différences mesurées à hautes HR sont entourées, et font l’objet des recherches de cette thèse.

En parallèle, nous étudions l’effet des cycles de dé-saturation et re-saturation à haute humidité relative (92-100%), telle qu’elle pourra avoir lieu *in situ* lors de l’exploitation du site et la mise en place des colis de déchets.

### Retrait de dessiccation et poro-mécanique

Le retrait de dessiccation des bétons est une propriété qui permet de quantifier les variations de dimensions et de volume du béton sous l’effet d’un séchage. Cette propriété a été investiguée à 20, 50, 60 et 80°C dans [18]. La relation entre retrait et perte de masse relative se compose de trois phases à 20°C et 50°C, voir Figures 4(a) et 4(b) :

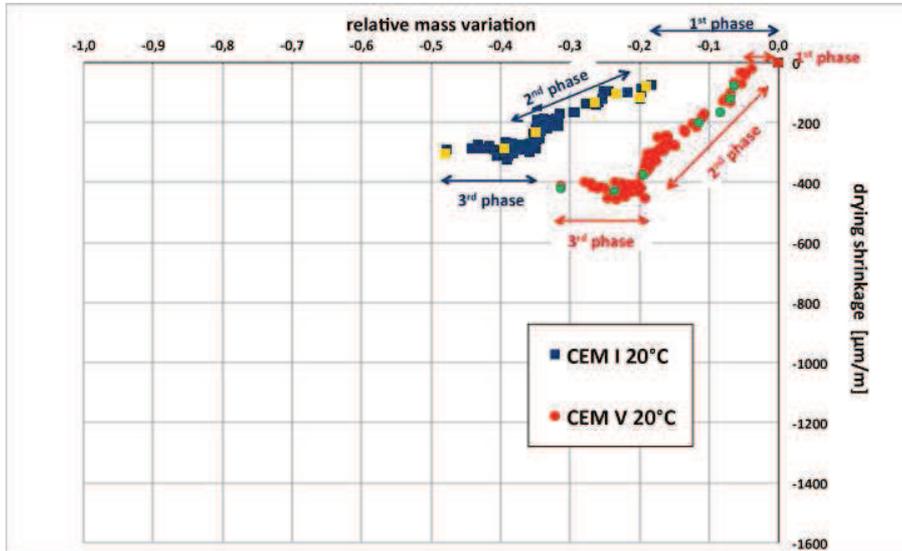
- Phase 1 de perte d’eau sans déformation. Cette phase est interprétée comme un séchage en surface, éventuellement accompagné d’une fissuration qui limite le retrait. Elle est appelée phase dormante ;

- Phase 2 de perte d’eau conjointe à un retrait de dessiccation *via* une relation linéaire. Cette phase est attribuée à la vidange de la porosité capillaire, i.e. à l’effet de la pression capillaire ou de disjonction ;

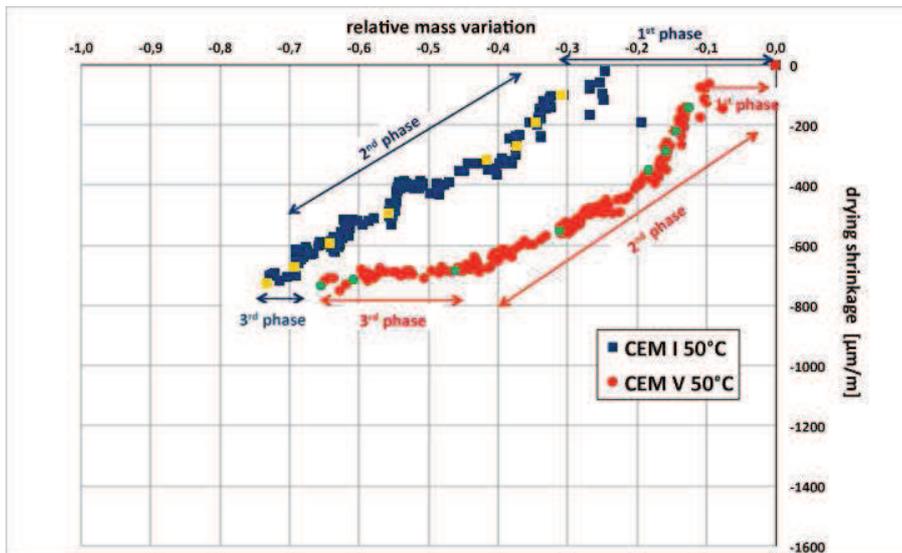
- Phase 3 de perte d’eau importante sans retrait significatif. Elle est interprétée comme un séchage accompagné d’une micro-fissuration à l’interface pâte-granulat, qui compense l’effet de la pression de disjonction, de telle façon que le retrait devient négligeable.

Ces trois phases sont répertoriées dans la littérature [57, 142]. Par contre, en plus de ces trois phases, lorsque le séchage est imposé à 60°C ou 80°C en étuve (i.e. à HR inférieure à 10%), une quatrième phase est observée par [17], voir Figures 5(a) et 5(b). Cette phase 4 est caractérisée par une déformation de retrait significative, accompagnée d’une perte de masse très faible. Alors que les trois premières phases sont connues, la quatrième phase est très peu évoquée dans la littérature, sauf de façon théorique dans [57] pour des humidités inférieures à 11 % (aucune mention de l’effet de la température n’est fait), ou dans [106] sur de la pâte de ciment (pas sur un béton).

L’un des objectifs de cette thèse est d’une part, de valider l’interprétation des trois premières phases proposée ci-dessus, et d’autre part, de proposer et tâcher de valider une interprétation proposée pour la phase 4. Cette interprétation se base sur un modèle spécifique de la principale

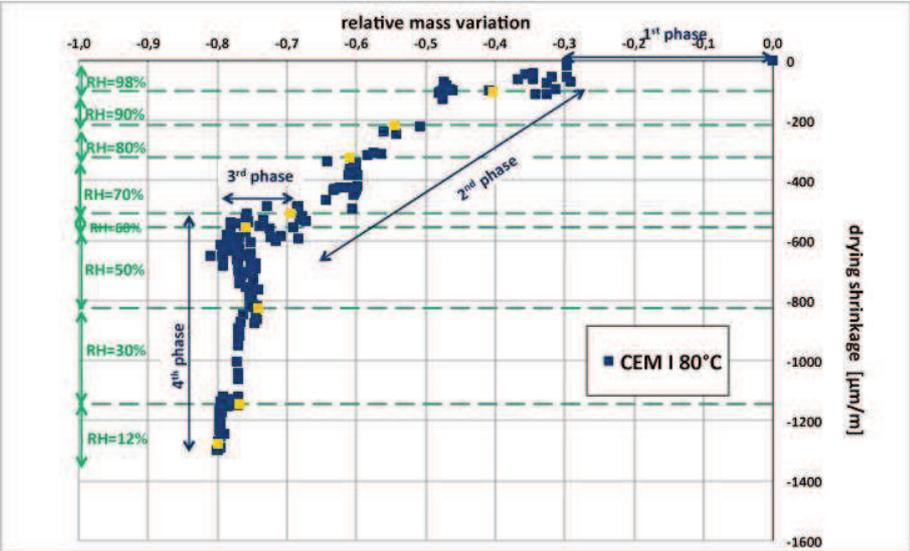


(a)

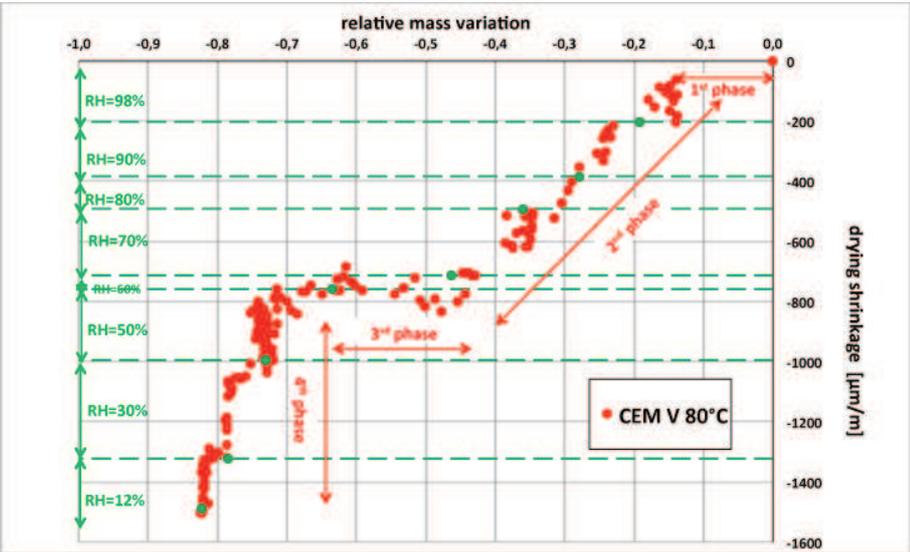


(b)

FIGURE 4 – Retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse relative pour des échantillons de béton CEMI et CEMV maturés six mois sous eau et séchés à (a) :  $20^\circ\text{C}$ ; (b) :  $50^\circ\text{C}$ , d'après [17].



(a)



(b)

FIGURE 5 – Retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse relative lors d'un séchage à 80°C pour des échantillons de béton (a) : CEMI et (b) : CEMV après six mois de maturation sous eau, d'après [17].

phase solide de la pâte de ciment hydratée : les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont représentés comme des assemblages de particules élémentaires, chacune étant faite de plusieurs feuillets superposés au sein desquels les atomes de Si et Ca ont un arrangement cristallin, c'est le modèle de Feldman-Sereda [44, 45] repris par Jennings [59], voir Figure 6.

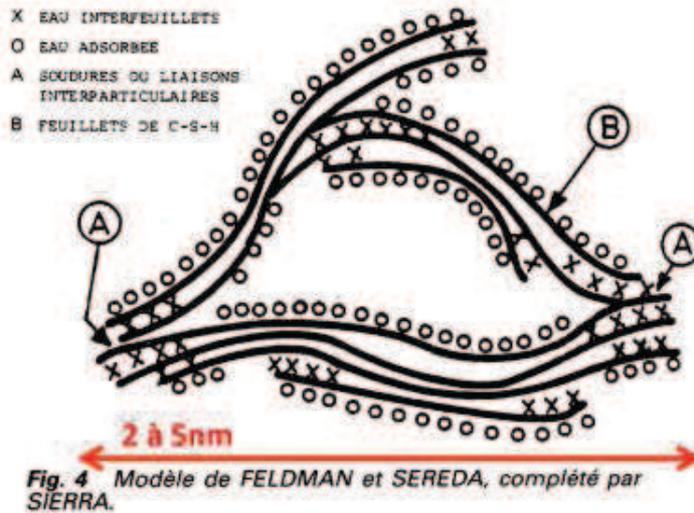
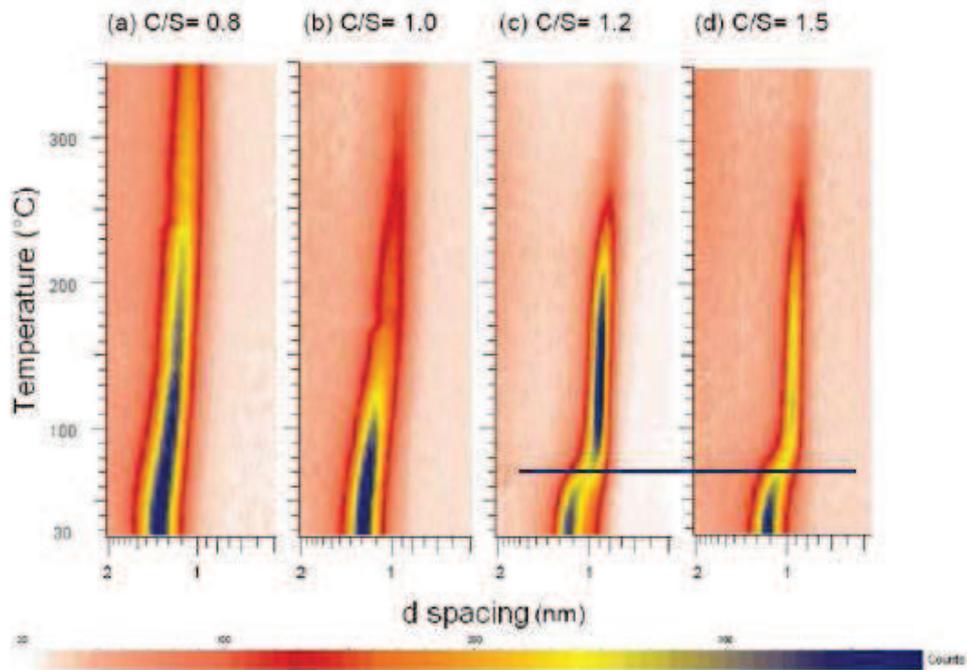


FIGURE 6 – Modèle des feuillets élémentaires de C-S-H selon Feldman-Sereda [44, 45], complété par Sierra [118] et traduit en français par J. Baron [121].

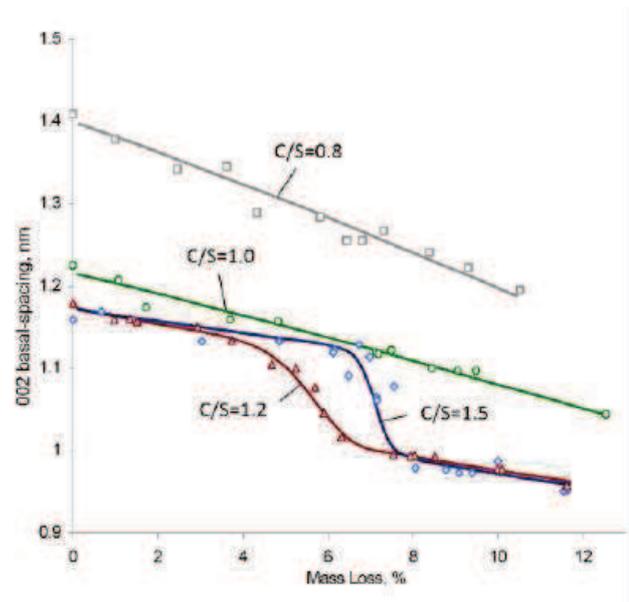
En effet, en se basant sur des mesures par diffraction aux rayons X (DRX), (Alizadeh-2011) [6] a montré que des C-S-H synthétiques voient leur espace inter-feuillet diminuer significativement (la distance inter-feuillet diminue de 1.18 à 0.96 nm) à des températures inférieures à 80°C, pour un rapport C/S de 1.2 à 1.5 (figure 7(a)). De l'eau est évacuée de l'espace inter-feuillet, en même temps qu'une perte de masse relativement faible (de l'ordre de 1%) se produit (figure 7(b)). De ce fait, le rapprochement des feuillets de C-S-H induit un rapprochement des atomes de Ca et Si régulièrement agencés, ce qui contribue à augmenter la cristallinité des C-S-H, voir Figure 8.

Si ce phénomène est présent à l'échelle macroscopique pour les bétons à haute performance Andra, l'augmentation de la cristallinité des C-S-H peut impliquer une phase de retrait important alors que la perte de masse reste faible : c'est la phase 4 observée dans les figures 5(a) et 5(b). Par ailleurs, cette modification microstructurale à l'échelle des particules élémentaires de C-S-H, marquée par une perte d'eau structurale (inter-feuillet) correspond à une augmentation de leur rigidité : le solide comporte moins d'eau de faible rigidité qu'avant la phase 4. Ainsi, l'un des objectifs de cette thèse est de démontrer si à l'échelle d'un échantillon pluri-centimétrique, représentatif de l'échelle macroscopique du béton, on mesure une rigidification de la matrice solide lorsqu'on est en phase 4, par comparaison avec l'état du matériau en phase 3.

La méthode employée dans cette thèse est expérimentale, et se base sur la mesure du module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  dans le cadre de la théorie de la poro-élasticité [33, 34]. Si le béton se rigidifie de façon significative à l'échelle macroscopique entre la phase 3 et la phase 4, alors le module  $K_s$  qui caractérise la rigidité de sa matrice solide augmente entre ces phases. Si ce n'est pas le cas, une interprétation de la phase 4 comme un fluage de la pâte de ciment, activé thermiquement, sera à privilégier. Contrairement aux travaux antérieurs faits au laboratoire [29], la mesure du  $K_s$  est effectuée ici de manière directe : elle n'est pas déduite de la mesure des modules d'incompressibilité drainé  $K_b$  et du module  $H$ . Les matériaux sont séchés en étuve à



(a)



(b)

FIGURE 7 – Résultats de diffraction par rayons X sur C-S-H synthétiques : (a) : lors d'un chauffage progressif jusqu'à 350°C (pour différentes valeurs du rapport (C/S)) et (b) : relation entre l'espace inter-feuillet d(002) et la perte de masse lors d'un séchage à humidité relative HR = 11%, tiré de [6].

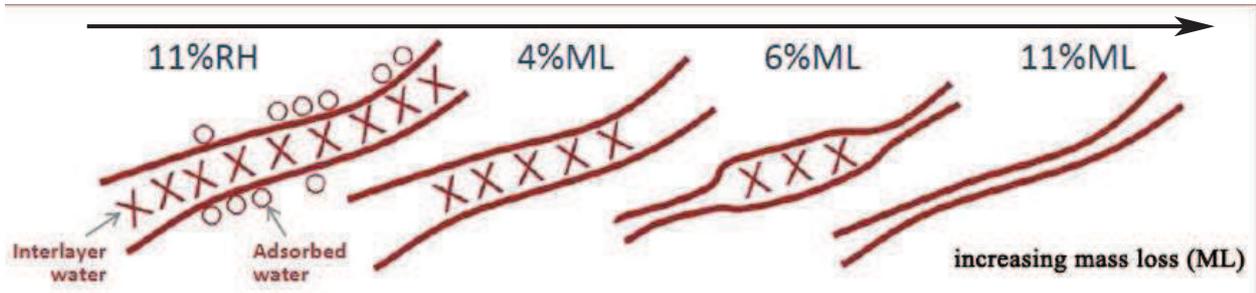


FIGURE 8 – Interprétation de la diminution significative de l'espace inter-feuillet des C-S-H synthétique de rapport C/S=1.2 ou 1.5, mesurée par DRX par [6] lors d'un séchage suffisamment long à 11% HR. Le terme ML signifie Mass Loss (perte de masse), elle est représentée de façon croissante de gauche à droite sur ce schéma.

65°C, pesés et mesurés pour leur retrait jusqu'en phase 3 ou 4, et testés en cellule triaxiale. L'essai est couplé : il implique à la fois la mesure des paramètres poro-élastiques, et de la perméabilité au gaz  $K_{gaz}$ . Cette propriété sert à évaluer le degré d'endommagement du béton : plus il est micro-fissuré, plus la perméabilité au gaz est sensible aux variations de la pression hydrostatique qu'il subit [28] (figure 9). La question est ici de savoir dans quelle mesure le séchage et le retrait induisent de l'endommagement des matériaux.

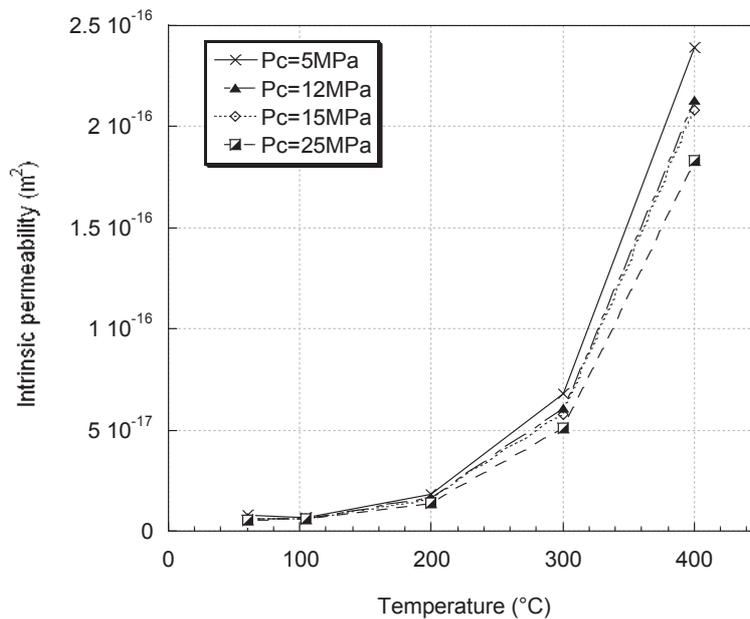


FIGURE 9 – Sensibilité de la perméabilité au gaz à la contrainte hydrostatique (ou confinement) en fonction de la température de traitement thermique subie par un mortier normalisé (E/C)=0.5, tiré de [28].

## Connaissance de la microstructure

Une meilleure connaissance de la microstructure (phases solides et réseau poreux) doit (en particulier) permettre de mieux appréhender 1) les propriétés de rétention d'eau et 2) de retrait

mentionnées ci-dessus, selon l'échelle d'observation mise en oeuvre. L'utilisation de la Microscopie à Transmission (MET) sort du cadre de cette thèse, bien qu'elle fasse l'objet d'investigations acutellement au laboratoire, et qu'elle permette potentiellement d'observer des feuillets de C-S-H [50].

En premier lieu, le réseau poreux est une propriété clé, qui affecte notablement les performances mécaniques et de transfert de fluide (perméabilité) du milieu poreux. Il comprend à la fois le volume poreux mesuré par la porosité, et la distribution de taille des pores, voire leur tortuosité, leur connectivité, etc. Actuellement, la méthode la plus utilisée est la Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM ou MIP *Mercury Intrusion Porosimetry* en anglais), mais elle présente des inconvénients notables : il s'agit en particulier du phénomène de « bouteille d'encre » [38], par lequel la taille des pores est sous-estimée s'ils ont un diamètre d'accès plus petit que leur diamètre en fond de gorge.

La PIM faisant partie des méthodes indirectes pour évaluer la taille des pores, différentes méthodes directes sont préférées. L'une d'elles consiste à utiliser l'isotherme de première désorption d'eau [56, 79, 108] pour déduire une distribution de taille de pores, la porosité étant mesurée par saturation à l'eau ou à l'éthanol [73, 79]. Les techniques de microscopie sont également des méthodes directes d'évaluation de la microstructure poreuse des matériaux : dans le cas des bétons, il faut descendre jusqu'à l'échelle nanométrique pour évaluer l'ensemble des tailles de pores présents, et ce n'est pas l'objet des présentes recherches, voir Figure 10. Toutefois, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'accéder à une partie de la porosité, jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres de diamètre, et, en parallèle, elle permet d'accéder à la répartition surfacique des phases solides d'un béton, dans une gamme de grossissement allant de  $\times 10$  à  $\times 100000$  ou plus. En lien avec les autres parties de ce travail, l'objectif ici est d'évaluer : 1) la quantité et la morphologie des pores impliqués lors d'un séchage à haute HR (de 92 à 100%), pour tâcher d'expliquer la grande variabilité des isothermes de première désorption dans cette gamme - il s'agit de pores supérieurs à 26nm selon la loi de Kelvin-Laplace appliquée à 20°C (un certain nombre est visible au MEB) ; 2) de mesurer le rapport (C/S) moyen des C-S-H afin d'évaluer s'ils sont susceptibles de présenter un rapprochement significatif de leurs feuillets, comme observé par Alizadeh [6] (Figure 7(a)) pour des C/S = 1.2 et 1.5. La caractérisation des autres phases présentes dans les bétons au CEMI et au CEMV de l'Andra sera également possible (portlandite, ettringite, grains de ciment anhydres, additifs pouzzolaniques, etc.) afin d'évaluer l'avancement de l'hydratation après 6 mois de maturation sous eau.

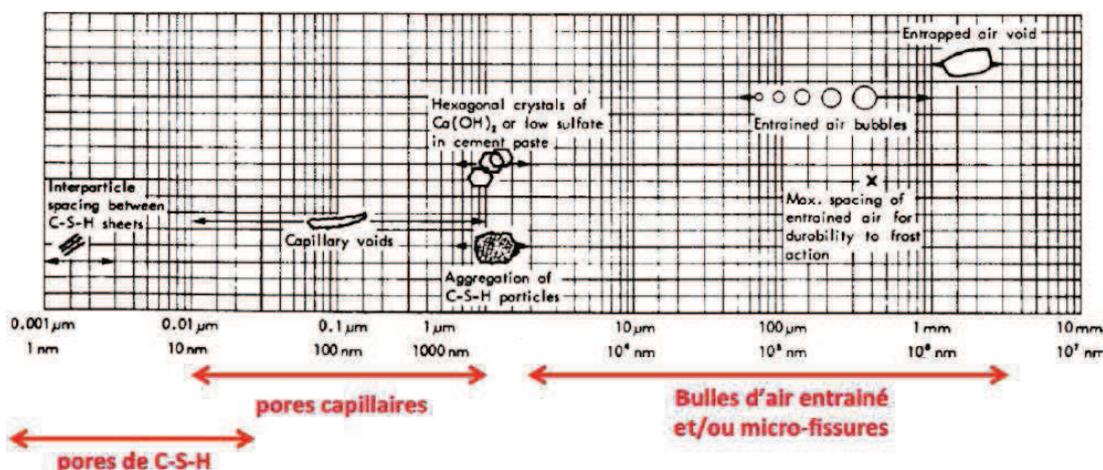


FIGURE 10 – Classification de pores dans les matériaux cimentaires

# Chapitre 1

## Etude bibliographique

### 1.1 Les matériaux à base de ciment Portland

De nos jours, les matériaux cimentaires à base de ciment Portland sont très utilisés dans le domaine du Génie Civil, dans le monde entier. En fait, l'utilisation des matériaux cimentaires a une longue histoire dans l'histoire humaine. Les mortiers de chaux ont été utilisés en Grèce, en Crète et à Chypre dès 800 ans avant J.C.. Du béton à base de matériaux pouzzolaniques a été utilisé par les Romains de 300 ans avant J.C. à 476 après J.C. (chute de l'Empire Romain), soit pendant environ 700 ans. Le ciment moderne, dit ciment Portland, a été mis au point à partir du 18<sup>ème</sup> siècle. Les matériaux cimentaires recouvrent à la fois la pâte de ciment, le mortier et le béton. La pâte de ciment est constituée de ciment et d'eau. Le mortier est fait à base de pâte de ciment et de petits granulats (sable). Le béton, nommé aussi pierre artificielle, est constitué de ciment, d'eau et de granulats bien classés (des sables jusqu'aux graviers), aussi que d'additifs (tels que les superplastifiants). Pour ces trois types de matériaux cimentaires, le ciment est la source des réactions d'hydratation, qui produisent une colle autour les granulats (pour le mortier et le béton). A grande échelle, le béton peut être considéré comme un matériau homogène, mais afin d'en comprendre le comportement à long terme et la durabilité, l'hétérogénéité du béton doit être prise en compte : il s'agit à la fois de la matrice de pâte de ciment poreuse, des granulats, et de l'interface poreuse entre le ciment et ces granulats (c'est l'*Interfacial Transition Zone*, ou ITZ) [68, 113]. Afin de mieux étudier les propriétés du béton, il est indispensable d'étudier la source de réaction d'hydratation, le ciment.

Dans ce qui suit, afin de mieux comprendre les propriétés du béton, nous allons nous focaliser sur l'hydratation du ciment, puis sur sa composition à l'état mûri. Un état de l'art des principaux phénomènes étudiés dans cette thèse sera ensuite présenté : la rétention d'eau, avec le cas particulier des hautes humidités relatives, le retrait et la poro-élasticité, ainsi que la perméabilité au gaz.

#### 1.1.1 Ciment et béton

La composante essentielle du ciment Portland est le clinker, qui est obtenu par le dosage, le broyage et le mélangeage de calcaire et d'argile portés à haute température et refroidis brutalement. La Figure 1.1 illustre le processus de fabrication complet du ciment Portland. Tout d'abord, le calcaire et l'argile sont broyés jusqu'à des tailles de grains inférieures à 200  $\mu\text{m}$  (c'est la farine de cru). Ils sont mélangés intimement dans des proportions de 80% de calcaire et 20% d'argile. Cette matière première est chauffée à une température très élevée (environ 1450 °C), de telle façon que les molécules de départ (calcaire et argile) se recomposent pour donner différentes

phases solides : l'alite ou hatrurite  $C_3S$  (68% en poids), la bélite  $C_2S$  (11,3% en poids), la célite  $C_3A$  (0,6% en poids) et  $C_4AF$  (14,6% en poids), où C note le CaO, S note le  $SiO_2$ , A note  $Al_2O_3$  et F note  $Fe_2O_3$  (notation cimentière). Ces phases créées et stables à chaud sont maintenues à température ambiante par une trempe rapide (à l'air) : ce sont les constituants du ciment anhydre, qui se présente sous forme de granules de dimensions irrégulières, variant de quelques mm à quelques cm. Le clinker est broyé jusqu'à ce que ses grains soient de taille inférieure à  $100 \mu m$ . Pour réguler la vitesse des réactions d'hydratation, du gypse (ou de l'anhydrite) est ajouté au clinker, à un dosage de moins de 4%. Par ailleurs, lorsque le clinker est additionné de fillers ou d'additions pouzzolaniques (cendres volantes, laitier de haut fourneau, etc.), on parle de ciment composé.

Selon sa composition et la quantité d'additions, le ciment européen est classé en cinq catégories, voir Tableau 1.2 [22, 69]. Dans cette thèse, nous nous concentrons uniquement sur les CEM I et CEM V/A ciments retenus par l'Andra pour le site de stockage profond de déchets radioactifs, voir en Annexe. Le ciment CEM I est un ciment Portland pur, composé de clinker (95% en masse). Le CEM V/A est un ciment composé : en plus du clinker (56% en poids), il comporte du laitier (22% en poids) et des cendres volantes (22% en poids), selon CE 0333-CPD-5006. Le laitier se compose principalement de CaO,  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  ; les cendres volantes se composent principalement de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ , voir en Annexe. Par rapport au ciment CEM I, le ciment CEM V comporte davantage d' $Al_2O_3$ , de MgO et  $Fe_2O_3$ , voir en Annexe également. Ces additions permettent des réactions pouzzolaniques, qui produisent des silicates de calcium hydratés (ou Calcium Silicate Hydrates *C-S-H*) par réactions chimiques à partir de la portlandite  $Ca(OH)_2$  (ou CH) et de ces additifs (laitiers, cendres).

Parmi les constituants anhydres du clinker ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ), ces hydrates vont du  $C_3S$  et du  $C_2S$  qui contribuent en grande partie à la résistance mécanique de la pâte de ciment, et donc du matériau cimentaire. Lors de la mise en oeuvre, le béton est obtenu par le mélange du ciment, de l'eau et des granulats bien classés. Le rapport eau sur ciment (E/C) affecte l'énergie de rupture [136], la résistance [91] et de nombreuses autres propriétés. Par ailleurs, le classement des granulats affecte aussi la résistance mécanique. Par conséquent, la formulation du béton a une influence significative sur ses performances mécaniques. La formulation des bétons à haute performance à base de CEM I et de CEM V, proposée par l'Andra est donnée dans le Tableau 1.1 : ce sont les mêmes que G. Camps [20], F. Brue [18], H. Ranaivomanana [96, 97], W. Chen [25, 26] et S. M'Jahad [79]. Le rapport (E/C) du CEM I est de 0,43, et celui du CEM V est de 0,39.

### 1.1.2 Réactions d'hydratation

Dès le mélange de l'eau et du ciment, de nombreuses réactions d'hydratation s'initient, et durent très longtemps (pendant des années) [124]. Par contre, elles deviennent de plus en plus limitées avec le temps. Même dans les bétons très anciens (plus de 100 ans), il y a encore des réactions d'hydratation faibles [81, 124]. Pour le ciment Portland,  $C_3S$ ,  $C_2S$  réagissent avec l'eau et produisent un mélange de C-S-H, dont le rapport (Ca/Si) est d'environ de  $1,7 \pm 0,2$ , et de portlandite CH. Ils contribuent à la résistance du matériau, de telle façon que le  $C_3S$  est responsable de la résistance avant et à 7 jours. Les phases  $C_3A$  et  $C_4AF$  réagissent avec le gypse et l'eau, produisant de l'ettringite  $C_3A.3\overline{C}SH_{32}$  (tri-sulfo-aluminate de calcium hydraté, AFt) et du mono-sulfo-aluminate de calcium hydraté  $C_3A.3\overline{C}SH_{12}$  (ou AFm), avec  $\overline{S}$  notant  $SO_3$  et H note  $H_2O$ . Les principales réactions d'hydratation peuvent être présentées comme suit [126] :



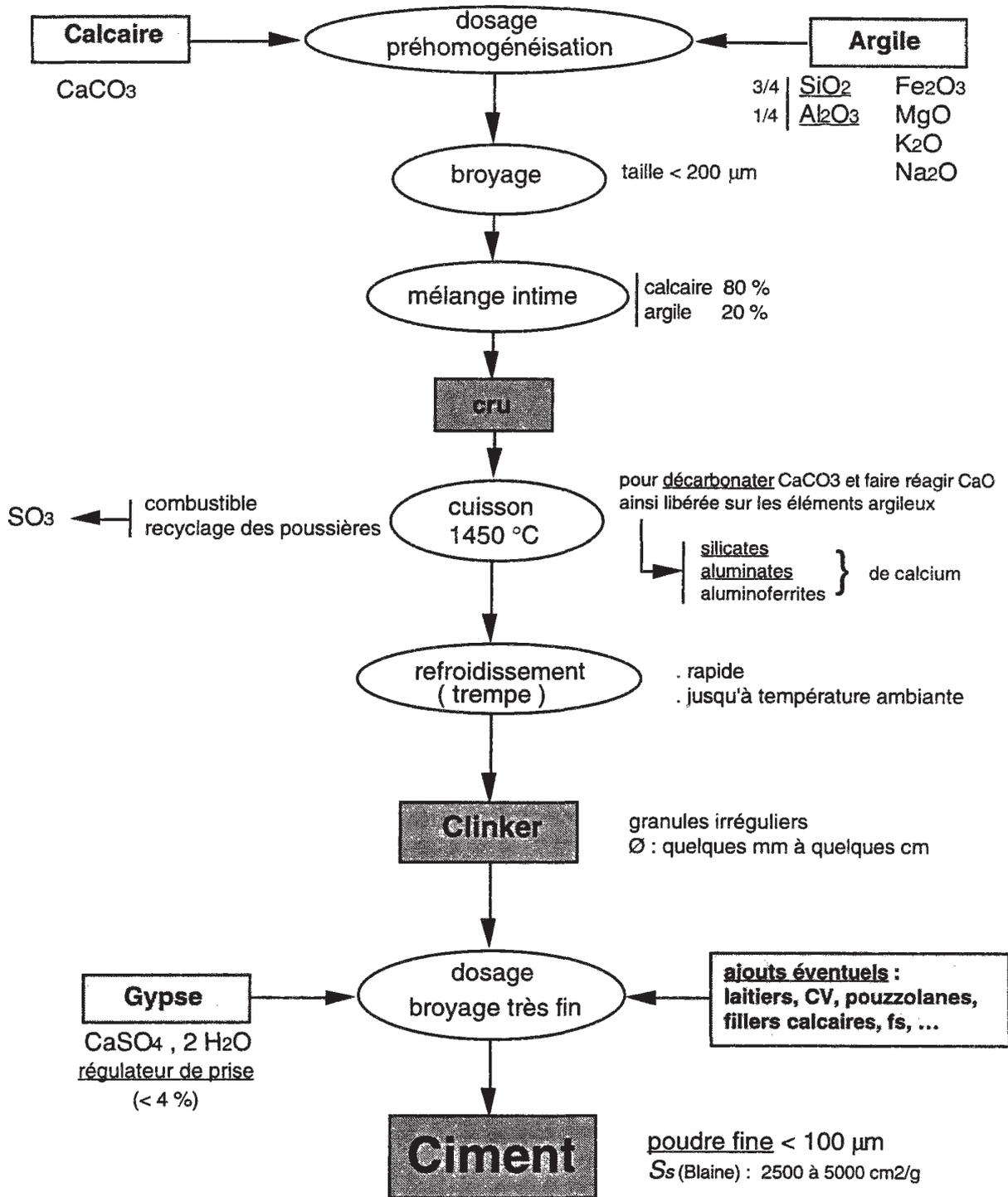


FIGURE 1.1 – Schéma du procédé de fabrication du ciment Portland, tiré de [10].



TABLE 1.1 – Formulations des bétons CEM I et CEM V, telle que retenues par l'ANDRA [18].

Béton CEM I			
Composant	Type	Origine	Quantité
ciment	CEM I 52.5R	Lafarge	400 kg/m <sup>3</sup>
sable	calcaire lavé 0/ 4 mm	carrières du Boulonnais	858 kg/m <sup>3</sup>
gravier	calcaire lavé 5/ 12 mm	carrières du Boulonnais	945 kg/m <sup>3</sup>
Super-plastifiant	Glenium 27	BASF	10 kg/m <sup>3</sup>
eau			171 kg/m <sup>3</sup>
rapport E/C			0.43

Béton CEM V/A			
Composant	Nature	Provenance	Quantité
ciment	CEM V/A 42.5N	Calcia	450 kg/m <sup>3</sup>
sable	calcaire lavé 0/ 4 mm	carrières du Boulonnais	800 kg/m <sup>3</sup>
gravier	calcaire lavé 5/ 12 mm	carrières du Boulonnais	984 kg/m <sup>3</sup>
Super-plastifiant	Glenium 27	BASF	11,5 kg/m <sup>3</sup>
eau			176,3 kg/m <sup>3</sup>
rapport E/C			0,39



Si le gypse ne réagit pas avec la célite ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ), on a les réactions de prise éclair (qui peuvent se produire de manière minoritaire en présence de gypse) comme suit :



Bien que les principales réactions d'hydratation soient présentées ci-dessus, une grande quantité d'autres réactions se produisent également, ce qui rend la stœchiométrie réelle des C-S-H relativement variable. Quarante-cinq stœchiométries différentes des C-S-H sont présentées dans [103], où le rapport (Ca/Si) le moins important est de 0,5 : pour la nékoïte, de formule de  $Ca_3Si_6O_{15} \cdot 7H_2O$  [23, 24, 47, 103]. Le rapport (Ca/Si) le plus important est de 3.00, pour la jafféïte, de formule  $Ca_6(Si_2O_7)OH_6$  [110, 141]. Dans ces travaux, trois structures de cristaux de C-S-H résultent de substitutions de Si par Al, ce qui est observé en pratique pour du ciment mélangé avec des cendres volantes. En effet dans [51, 102], l'Al remplace le Si, produisant de la bicchuilite ( $Ca_2(Al_2SiO_6)(OH)_6$ ) [109], de la katoïte ou hydrogrenat ( $Ca_{1.46}AlSi_{0.55}O_6H_{3.78}$ ) [46], ou encore de la strätlingite ( $Ca_2Al(AlSi)_{2.22}O_2(OH)_{12} \cdot 2.25H_2O$ ) [105]. Par ailleurs, dans [51], Fe se substitue également au Si, comme Al dans les structures ci-dessus.

A titre d'exemple, I. G. Richardson [103] présente les moyennes des rapports atomiques (Ca/Si), Ca/(Al + Si) et Al/Si pour les C-S-H intérieurs et extérieurs de pâtes de ciment activées

à l'eau composées de 70% de ciment Portland blanc (WPC White Portland Cement) et 30 % de cendres volantes, mûrées 4 ans, obtenus par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Spectroscopie par Dispersion d'Energie (EDS) ou par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du silicium  $^{29}\text{Si}$  (simple fréquence et par rotation à l'angle magique ou *single pulse MAS NMR*), voir le Tableau 1.2.

TABLE 1.2 – Moyenne et écart type (E.T.) des rapports atomiques Ca/Si, Ca/(Al+Si) et Al/Si des C-S-H d'une pâte de ciment de 4 ans composée de 70% de ciment Portland blanc activé à l'eau et 30% de cendre volantes [103]. N est le nombre d'analyses par EDS effectuées.

		N	Ca/Si		Ca/(Al+Si)		Al/Si		RMN
			Moy.	E.T.	Moy.	E. T.	Moy.	E. T.	
Wpfa30	C-S-H extérieurs	20	1,40	0,18	1,19	0,10	0,18	0,07	0,18
	C-S-H intérieurs	17	1,36	0,06	1,16	0,06	0,17	0,03	
	Ensemble des C-S-H	37	1,38	0,1	1,18	0,09	0,18	0,05	

Pour un ciment composé, les réactions d'hydratation du ciment Portland pur ont également lieu, ainsi que des réactions particulières aux cendres volantes et aux laitiers : ce sont les réactions pouzzolaniques. Dans [124], les principaux produits d'hydratation du ciment au laitier et du ciment aux cendres volantes sont similaires à celles du ciment Portland pur, suite aux observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Diffraction aux Rayons X (DRX). Toutefois, les rapports Ca/Si dans les ciments au laitier et dans les ciments aux cendres volantes sont plus faibles que ceux du ciment Portland pur, et la teneur en CH est également plus faible, du fait de la consommation de la portlandite par les réactions pouzzolaniques.

### 1.1.3 Microstructure des matériaux cimentaires à l'état mûré

Nous nous intéressons ici essentiellement à la microstructure des matériaux cimentaires à l'état mûré. Il est généralement admis que cet état est obtenu, dans une large mesure, au terme de six mois après la fabrication [81]. Une fois que le mélange est mis en oeuvre selon les règles de l'art, les propriétés macroscopiques (performance mécanique, durabilité, etc.) des matériaux cimentaires dépendent non seulement de la composition chimique du ciment utilisé, mais aussi de l'organisation et de la distribution spatiale de ses constituants : les produits d'hydratation, les granulats, les grains de ciment non hydratés et les pores.

#### Morphologie globale

Même après une très longue période de maturation, la pâte de ciment comporte à la fois des grains de ciment non hydratés, des produits d'hydratation, et des pores. Nous avons déjà mentionné la présence des granulats et de l'interface (ou ITZ) entre pâte et granulats pour le mortier et le béton.

Les produits d'hydratation les plus importants dans la pâte de ciment sont les C-S-H (occupant environ 50-70%, qui contribuent à la résistance mécanique) et la portlandite CH (occupant environ 25-27%, qui contribue à la résistance en traction) [81]. Le reste des produits d'hydratation est l'ettringite, et le mono-sulfo-aluminate de calcium hydraté.

Dans la Figure 1.3, les inclusions en gris le plus clair (presque blanc) correspondent aux grains de ciment non hydratés : on les observe aussi dans de la pâte de ciment ou du béton très âgés, i.e. certains grains de ciment ne réagissent jamais complètement. Les grains anhydres sont

entourés de zones homogènes de couleur gris moyen, qui sont les produits d'hydratation : ce sont les C-S-H dits intérieurs. Selon Taylor [124] et Taplin [123], les C-S-H peuvent être classés en deux catégories : les C-S-H internes et les C-S-H externes. Les C-S-H internes correspondent à la couche d'hydratation au contact du grain non hydraté (s'il en reste), sinon ils sont formés à la place originelle du grain de ciment. Quand à eux, les C-S-H externes se déposent à la surface des C-S-H internes, et sont moins denses. Dans la figure 1.3, les phases en gris le plus sombre correspondent aux C-S-H externes. Par contre, les C-S-H internes ont un rapport Ca/Si (ou C/S) similaire à celui des C-S-H internes. Toujours sur la figure 1.3, les zones noires distribuées au hasard, et de différentes tailles, sont attribuées aux pores capillaires. La portlandite n'est pas visible clairement sur cette figure.

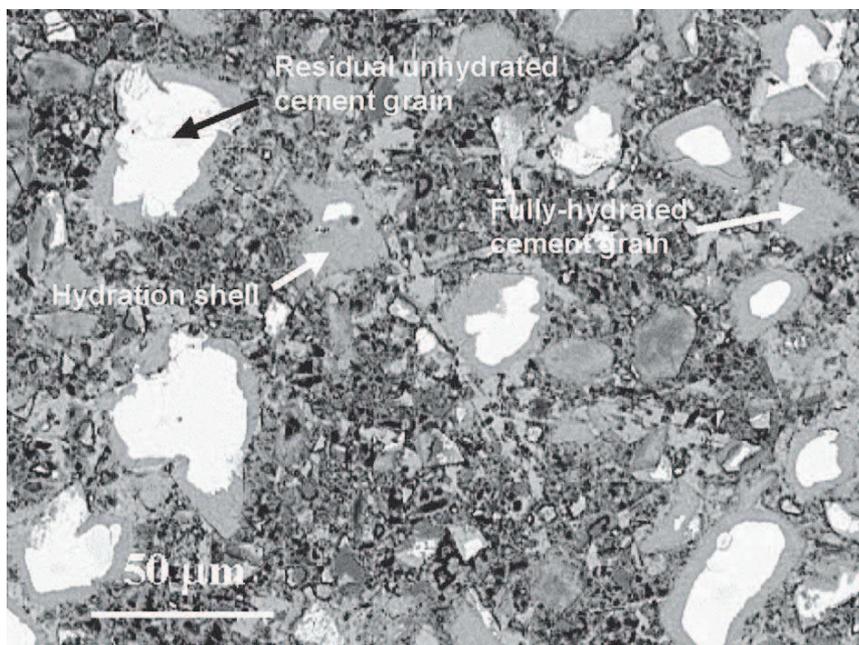


FIGURE 1.3 – Observation de la microstructure d'une pâte de ciment de  $E/C = 0.3$ , maturée à température ambiante pendant 103 jours, tirée de [39], obtenue par MEB et détecteur BSE (BackScattered Electron).

Les produits d'hydratation des bétons et des mortiers sont identiques à ceux de la pâte de ciment. En outre, autour des agrégats, on observe des amas d'un niveau de gris uniforme, qui est compris entre le niveau de gris du grain non hydraté et celui des C-S-H intérieurs : ils correspondent à de la portlandite CH, voir Figure 1.4. En raison de la présence des granulats dans le mortier et le béton, la pâte de ciment a une microstructure modifiée autour de ces granulats, avec une plus occurrence de pores et de portlandite CH. En même temps, la quantité de grains de ciment anhydre est plus faible que dans la pâte seule [139]. Les zones autour des granulats sont nommées auréole de transition (ou *Interfacial Transition Zone* - ITZ) [112]. L'ITZ joue un rôle important dans les propriétés et les performances macroscopiques du mortier et du béton : elle est fréquemment à l'origine de micro-fissures, et de ce fait, elle est considérée comme la zone la plus faible du matériau [77].

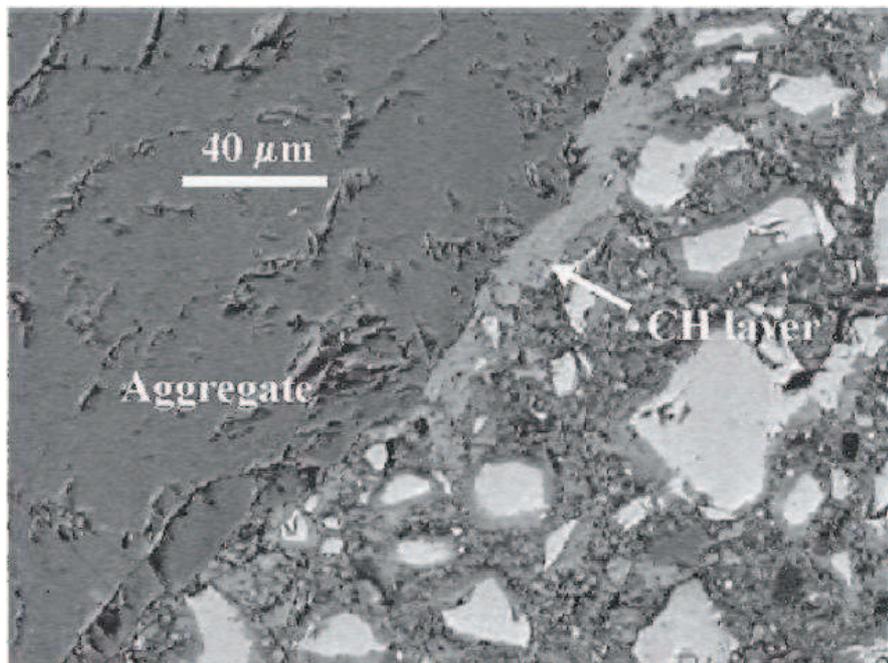


FIGURE 1.4 – Observation de l'auréole de transition (ou *Interfacial Transition Zone* - ITZ) entre un granulat et la pâte de ciment de  $E/C=0.5$ , par [39]

### Microstructure des C-S-H

À l'échelle de l'arrangement de ses atomes (quelques nanomètres), les C-S-H sont réputés proches de la tobermorite, qui est une argile i.e. un silicate de calcium naturel. Selon V. Baroghel-Bouny [10], il existe quatre types de C-S-H :

- les C-S-H sous forme de feuilles très minces, enroulées sur elles mêmes, présents en début d'hydratation, autour du grain de ciment non hydraté.
- les C-S-H en forme de nid d'abeilles, qui sont présents dans l'espace entre les grains de ciment.
- les C-S-H en forme de très petits disques et/ou de sphères d'environ 0,2 nm de diamètre.
- les C-S-H sous forme d'une structure dense et amorphe.

En général, comme on l'a vu plus haut, les C-S-H sont divisés en deux groupes selon leur morphologie : les C-S-H internes (*inner C-S-H* en anglais) et les C-S-H externes (*outer C-S-H* en anglais) [55, 63, 104]. A partir des observations au Microscope Electronique à Transmission (MET) et au Microscope Electronique à Balayage (MEB), les C-S-H internes ont une morphologie homogène et dense, alors que les C-S-H externes ont une morphologie en forme de feuille ou d'oursins, voir Figures 1.5 et 1.7.

En parallèle, il existe une autre répartition des C-S-H, selon leur masse spécifique : les C-S-H de haute densité (High Density C-S-H en anglais) et les C-S-H de basse densité (Low Density C-S-H) [126]. La masse spécifique des C-S-H de haute densité est de  $1750 \text{ kg/m}^3$ , et pour les C-S-H de basse densité, elle est de  $1440 \text{ kg/m}^3$ . A la suite de ces deux définitions des C-S-H, d'autres existent, qui sont résumées par [32], voir Tableau 1.3.

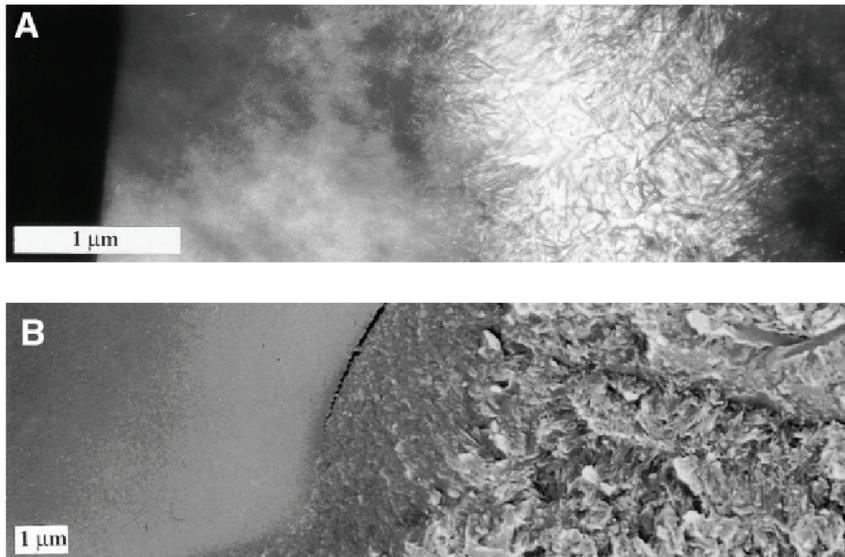


FIGURE 1.5 – Observations micrographiques (a) : au Microscope Electronique à Transmission (MET) et (b) : au Microscope Electronique à Balayage (MEB), montrant (de gauche à droite), un grain anhydre, une couche de C-S-H internes puis une couche de C-S-H externes, tiré de [102].

TABLE 1.3 – Classification des C-S-H selon deux classes morphologiques [32].

Classification	Référence
Produit interne / Produit externe	Taplin [123], Richardson [102], Groves [54]
Middle product (Produit milieu) Late product (Produit retardé)	Scrivener et al [114], Taylor [124]
Phénograins / Groundmass	Diamond et Bonen [40]
Basse densité / Haute densité	Jennings [58], Tennis et Jennings [126]

Pour comprendre les propriétés de la pâte de ciment à partir des C-S-H, différents modèles ont été proposés : la figure 1.6 présente les quatre modèles les plus admis. Malgré leurs différences, les différents auteurs admettent que les C-S-H ont une forme de lamelles (ou feuillets), tels que l'eau est présente à leur surface externe et dans l'espace inter-feuillets, d'une façon analogue aux cristaux argileux. Par analyse RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), McDonald et al [89] montrent que la taille des pores entre les feuillets de C-S-H (pores « intra » feuillets) est de 2-5 nm, et celle des pores entre les amas de feuillets (pores « inter » feuillets) est de 14-30 nm. La porosité totale de ces pores est de 0,88, par contre la porosité par saturation à l'eau est de 0,65.

Par ailleurs, même à une HR très faible, les C-S-H sont très hydrophiles [16]. A partir d'une modélisation moléculaire, Bonnaud et al. [16] montrent que les porosités intra-feuillets sont remplies d'eau à 1 % HR, alors qu'à l'échelle entre deux feuillets de C-S-H (séparés de 1nm), il suffit d'être à 5% d'HR pour qu'un pont de molécules d'eau soit formé, et d'être à 16 % d'HR pour que le pore soit entièrement rempli d'eau.

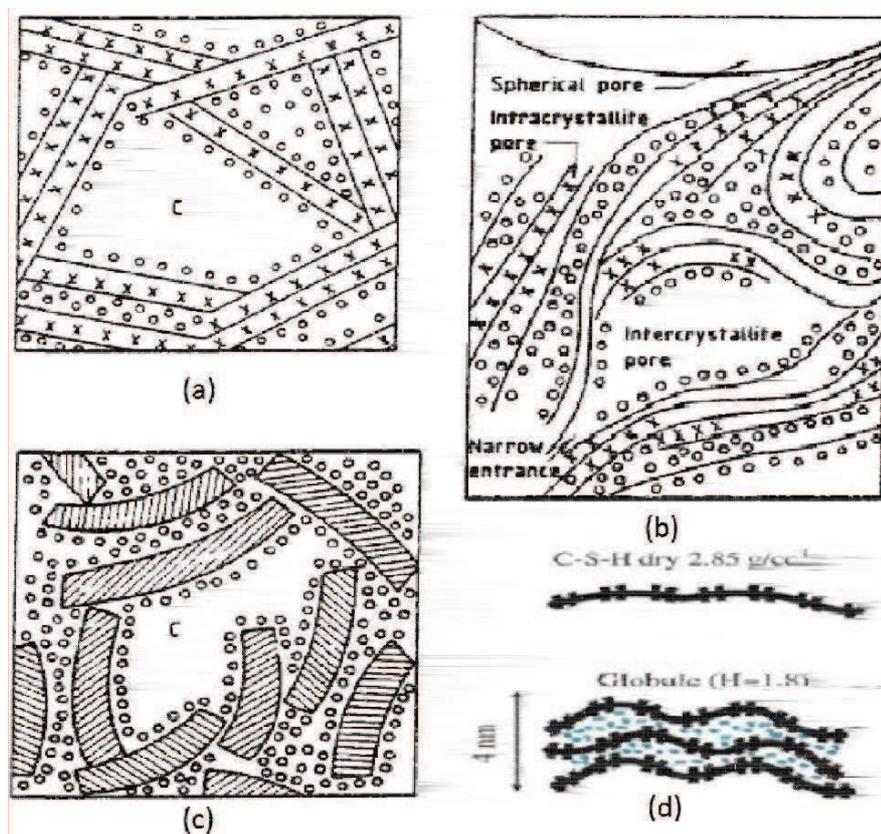


FIGURE 1.6 – Modèles des C-S-H proposés par différents auteurs (a) : modèle de Powers & Brunauer (1968) ; (b) : modèle de Feldman & Sereda (1968), modifié par Daimon & al (1977) et Rahman (1984) ; (c) : modèle de Wittmann (ou modèle de Munich, 1976) ; (d) : modèle de Jennings (2008), tiré de [10, 59].

### Microstructure de la portlandite CH

La portlandite CH est un produit d'hydratation comme les C-S-H, mais il est cristallin, voir Figure 1.7. Il est présent dans l'auréole de transition, sous forme d'amas allant jusqu'à une taille micrométrique.

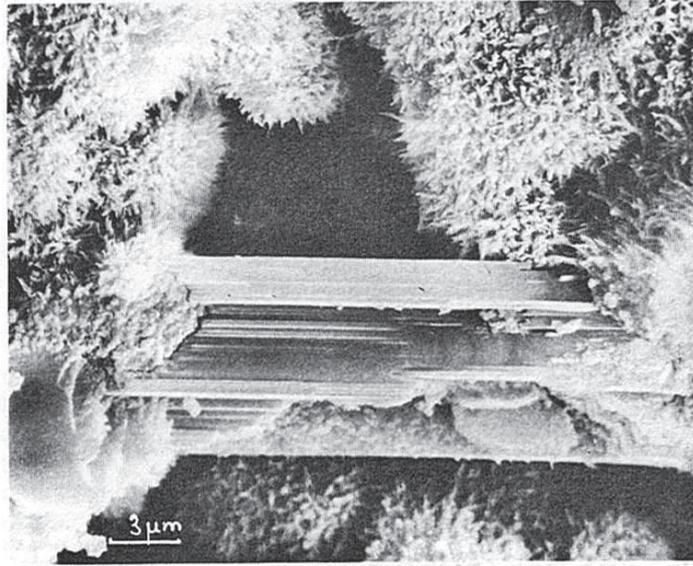


FIGURE 1.7 – Portlandite sous forme de cristallisée, en plaquettes hexagonales, obtenue après hydratation de silicate tricalcique et créant un pont entre oursins de C-S-H (image MEB de M. Regourd tirée de [121]).

### Composés mineurs

Les deux produits de l'hydratation de l'aluminat de calcium  $C_3A$  avec le gypse (ettringite et mono-sulfo-aluminat) se trouvent généralement en petites quantités dans la plupart des pâtes de ciment. Au MEB, l'ettringite  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$  a une morphologie « tiger stripe » (en raies de tigre) ; le mono-sulfo-aluminat  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaOSO_3(OH)_{12}$  apparaît comme « cleavage like » (avec des bandes de clivage), voir Figure 5.23 tirée de [39]. Bien que leurs morphologies soient différentes, on peut les distinguer plus rigoureusement par EDS.

L'ettringite est associée dans les phénomènes suivants : retard de prise de la pâte de ciment portland, attaque sulfatique interne du béton, résistance initiale du ciment sur-sulfaté, et développement de précontraintes dans le béton. Lorsqu'elle se forme dans un espace libre, l'ettringite se produit sous forme de fines aiguilles et/ou de sphérulites (particules sphériques) [76].

### Différentes gammes de tailles de pores

Les pores dans la pâte de ciment ont une gamme de taille très étendue, de quelques nm à plusieurs dizaines de mm, voir Figure 10 (dans l'Introduction Générale). Les plus grands pores sont créés par les agents entraîneurs d'air. Les plus petits pores se trouvent dans les feuillets lamellaires de C-S-H. La classification des différentes tailles de pores selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est donnée dans le Tableau 1.9, cité par [31]. Les pores

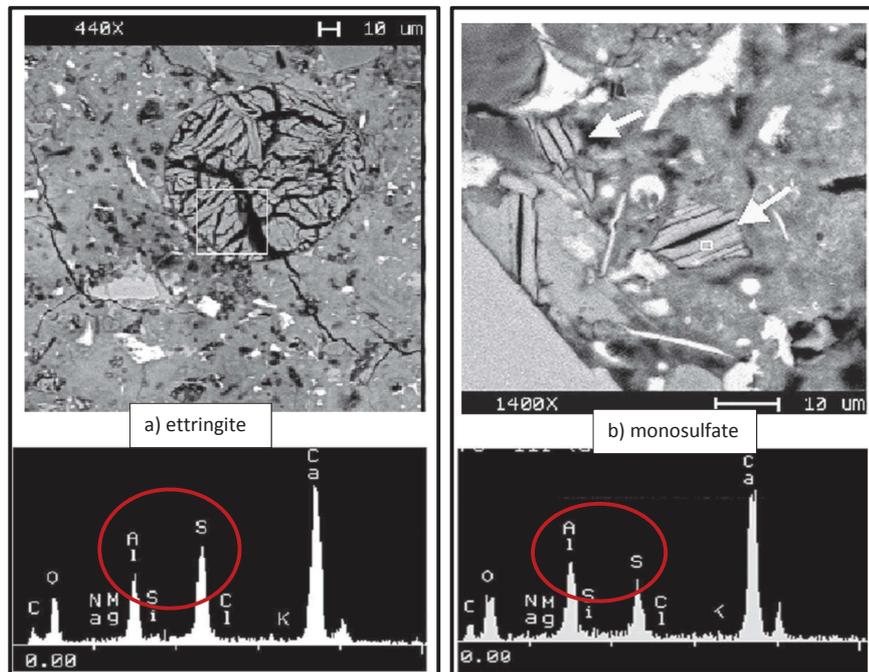


FIGURE 1.8 – Morphologie et spectre EDS de l'ettringite et du mono-sulfo-aluminate de calcium par [39].

capillaires comprennent les macro-pores et les méso-pores, c'est -à-dire que l'eau dans ces pores a un comportement décrit par la loi de Kelvin-Laplace (voir Section suivante). Comme déjà précisé, les micro-pores font partie des C-S-H (pores inter et intra-feuillets).

#### 1.1.4 Méthodes d'évaluation de la microstructure

Différentes méthodes existent pour évaluer la microstructure du matériau, qu'il s'agisse de la composition chimique et de la distribution spatiale de ses phases solides ou de ses pores. Pour caractériser la morphologie du réseau poreux, la Porosimétrie au Mercure (PIM) est l'outil le plus fréquemment utilisé, qui donne une distribution de tailles de pores. Des outils usuels, mais moins rapides d'emploi sont les méthodes par sorption/désorption d'eau ou d'azote, qui donnent également une distribution de tailles de pores avec une hypothèse de pores cylindriques débouchants. Pour évaluer seulement le volume poreux (porosité), les méthodes par saturation à l'eau ou à l'éthanol sont les plus fréquentes.

Pour quantifier les phases solides seules, l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou la Diffractométrie aux Rayons X (DRX) sont des méthodes usuelles, que nous détaillons ci-dessous.

Afin d'obtenir conjointement une évaluation des phases solides et du réseau poreux, les méthodes directes d'imagerie, sont les plus appropriées : il s'agit de la Microscopie Optique (MO), de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Sonde Ionique Focalisée couplée à la Microscopie Electronique à Balayage (SIF/MEB), et la Microscopie Electronique à Transmission (MET). Ces méthodes sont résumées dans le Tableau 1.4, et un certain nombre d'entre elles est décrit plus en détail ci-après.

TABLE 1.4 – Résumé de différentes méthodes de quantification de la microstructure des bétons

Nom en français	Nom en anglais	Composés quantifiés	Résolution
PIM (Porosimétrie par intrusion de Mercure)	MIP (Mercury Intrusion Porosimetry)	Pores	0,005-10 microns [1]
Porosimétrie par Intrusion de Métal de Wood	WMIP (Wood's Metal Intrusion Porosimetry)	Pores	
Adsorption d'azote	Nitrogen adsorption	Pores	<0,03microns [1]
Isotherme de sorption et désorption d'eau	Water sorption and desorption isotherms	Tailles de pores	
Saturation à l'éthanol	Ethanol saturation Method	Porosité	
ATG (Analyse Thermogravimétrique)	TGA (Thermogravimetric Analysis)	Phases solides	
DRX (Diffractométrie aux Rayons X)	XRD (X-Ray Diffraction)	Phases solides cristallines	
MEB (Microscopie Electronique à Balayage)	SEM (Scanning Electron Microscopy)	Phases solides et pores	1 microns pour BSE et pour Rayons X ; 5 nm pour les SE
SIF (Sonde Ionique Focalisée) couplée au MEB	FIB (Focused Ion Beam)/SEM	Phases solides et pores	10nm [100]
MET (Microscopie Electronique à Transmission)	TEM (Transmission Electron Microscopy)	Phases solides et pores	0,2 nm , ×200.000 [41]

FIGURE 1.9 – Classification des pores selon différentes études [5, 31].

Selon IUPAC		Selon P.Mehta 1986		Selon S.Mindess et al 2002			
Nom	diamètre	Type de pore	Gamme de taille	Nom	diamètre	Rôle d'eau	Propriété de pâte influencée
Micropores	<2 nm	Espace interparticulaire entre feuilles de CSH	1<3 nm	Micropore 'inter couche'	<0,5 nm	Structural water involving bonding	Retrait, fluage à toute gamme d'HR
				Micropore	0,5<2,5 nm	Eau adsorbé fortement sans ménisque	Retrait, fluage à toute gamme d'HR
Mesopores	2<50 nm			Pore capillaire (faible e/c)	10<50 nm	petit capillaire (gel)	2,5<10 nm
		Moyen capillaire	10<50 nm			Provoque moyen tension de surface	Résidence, perméabilité, retrait à l'HR élevée >80%
macropores	>50 nm	Pore capillaire (haute e/c)	3<5µm	Grand capillaire	50 nm<10 µm	Comme d'eau libre	Résidence, perméabilité
		Vide entraîné	50µm<1 mm	Vide entraîné	0,1<1 mm		résidence

### Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM)

La PIM est une technique qui consiste à faire pénétrer progressivement le réseau poreux du matériau par du mercure sous pression croissante (jusqu'à 400MPa en général) : à chaque palier de pression imposée, le volume de mercure qui a pénétré dans le matériau est mesuré. Pour dépouiller ce type d'essai, on suppose que tous les pores sont cylindriques et accessibles à la surface extérieure de l'échantillon. Plus la pression est grande, plus la taille des pores pénétrés est petite [131]. Ceci est reproduit par la relation de Laplace ci-dessous, qui décrit la taille de pore à l'interface mercure/air :

$$P_c = -\frac{4\gamma\cos\theta}{d} \quad (1.7)$$

où  $P_c$  est la pression capillaire ;  $\gamma$  est la tension à l'interface entre mercure et air ;  $\theta$  est l'angle de contact entre le solide et le liquide ;  $d$  est le diamètre du pore capillaire à l'interface mercure/air.

Toutefois, la PIM est réputée ne pas être adaptée à la description de la porosité des matériaux cimentaires [38]. Le phénomène communément invoqué est l'effet bouteille d'encre, voir Figure 1.10 : les pores de rayon d'accès plus petits que leur diamètre en fond de gorge (cas (b)) sont considérés comme ayant la taille de leur entrée seulement, alors que ceux ayant un rayon d'accès plus grand que leur fond de gorge (cas (a)) sont comptabilisés comme des grands pores. Par conséquent, le volume de chaque taille de pores est erroné. Toutefois, en raison de sa simplicité et de sa rapidité d'utilisation, la PIM reste utilisée fréquemment.

### Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une méthode expérimentale, qui consiste à peser un échantillon en continu lors de son chauffage jusqu'à plus de 1000°C, à une vitesse de chauffage constante ou à une température constante et / ou à une perte de masse constante [30].

Dans la méthode de chauffage continu à vitesse de chauffage constante, on observe deux types de phénomènes : d'une part, les phénomènes physiques, comme les transitions de phase du second ordre, la vaporisation, etc. ; d'autre part, les phénomènes chimiques, comme la chimisorption, la désolvatation (notamment la déshydratation), la décomposition, etc. Pour limiter les phénomènes parasites, l'expérience d'ATG est généralement menée sous atmosphère contrôlée, soit en oxygène soit en gaz neutre (argon), ou en gaz peu réactif (azote).

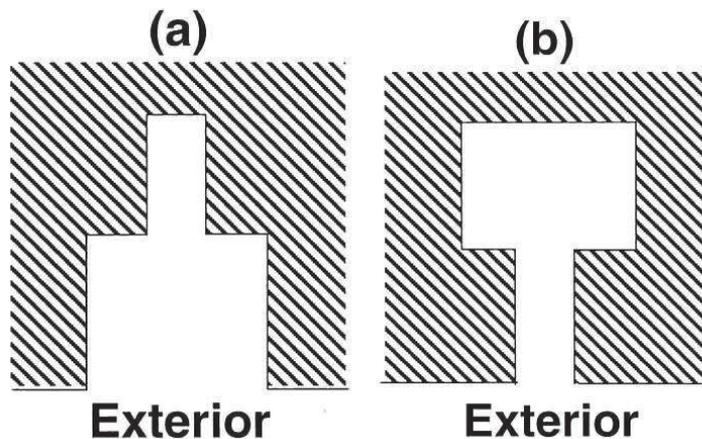


FIGURE 1.10 – Schéma de l'effet bouteille d'encre, d'après [39].

Pour les matériaux cimentaires, lors d'un chauffage, une suite continue de réactions irréversibles de décomposition se produit. Pour le béton, le granulat a tendance à masquer des caractéristiques de la courbe thermogravimétrique, ainsi on préfère étudier la pâte de ciment seule [4].

Les différents pics de la courbe de dérivée thermogravimétrique (ou de flux thermique) sont interprétés d'une façon spécifique pour les pâtes de ciment, selon la gamme de température considérée [80] :

- de 30 à 105 °C, l'eau évaporable et une partie de l'eau liée (par adsorption notamment) s'évaporent. En général, on suppose que l'eau évaporable est évacuée complètement à 120 °C [84].
- de 110 à 170°C, la décomposition du gypse [84, 90], celle de l'ettringite [146] et la perte d'une partie de l'eau d'hydratation du mono-carboaluminate [83] ont lieu.
- de 180 à 300 °C, la perte d'eau liée de la décomposition des C-S-H et des hydrates du carboaluminate se produit [62, 84, 101].
- de 450 à 550°C, la déshydroxylation de la portlandite (calcium hydroxyde) a lieu [84, 90].
- de 700 - 900 °C, la décarbonatation du carbonate de calcium a lieu [53, 84].

### Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique de caractérisation et de quantification des phases solides cristallines, qui fait diffracter des rayons X de longueur d'ondes donnée (généralement la raie du cuivre  $K\alpha$ ) sur le réseau atomique cristallin, voir Figure 1.11.

Comme le montre la Figure 1.11, lorsque le faisceau de rayons X frappe la surface solide, il est diffracté en raison de l'existence d'atomes arrangés régulièrement. Pour le solide cristallin, la variation du chemin de réflexion entre les points GY et YH pour le faisceau A et le faisceau B doit être un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde incidente  $\lambda$ . Cela est décrit par la loi de Bragg :

$$2d \times \sin\theta = n\lambda \quad (1.8)$$

où  $d$  est la distance inter-réticulaire (entre deux plans atomiques) diffractés,  $\theta$  est l'angle entre les plans réticulaires (atomiques) et le faisceau. Les appareils de DRX font généralement varier

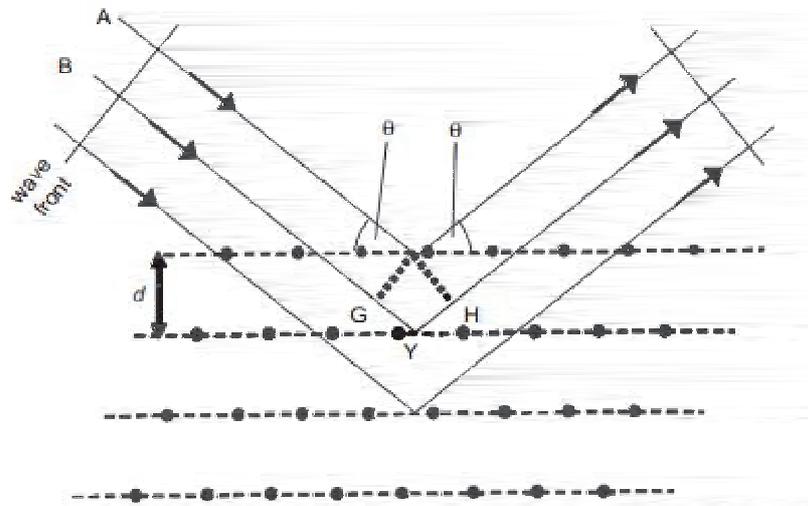


FIGURE 1.11 – Illustration de la théorie de la Diffractions par Rayons X (DRX), montrant le chemin effectué par le faisceau incident sur la matière cristallisée.

l'angle  $\theta$  entre la matière et le faisceau. Ils permettent de récupérer le signal après diffraction, et de relever la fréquence des rayons diffractés (en nombre de coups) en fonction de l'angle  $\theta$  (ou de la distance  $d$ ), appelé aussi spectre de diffraction. Selon la nature des molécules présentes à la surface, les pics du spectre de DRX sont spécifiques, et permettent de reconnaître la nature des phases présentes.

### Microscopie optique

La Microscopie Optique (MO) utilise la réfraction de la lumière visible entre l'objectif, la lentille de projection et des miroirs semi-réfléchissants pour observer l'objet. L'échantillon est poli successivement sur des papiers abrasifs de plus en plus fins, puis par des abrasifs en suspension dans un liquide. Son grossissement n'excède pas  $\times 1500$ , et la résolution est d'ordre de 0,2 microns [41].

### Microscopie électronique à balayage (MEB)

Au lieu d'utiliser la lumière visible, le MEB utilise un faisceau d'électrons, qui balaie la surface d'un échantillon pour en donner une image *via* des détecteurs qui récupèrent différentes sortes de particules issues de l'interaction entre la matière et les électrons incidents, voir 1.12. Les principales particules récupérées sont : les électrons secondaires (Secondary Electron ou SE), les électrons rétrodiffusés (BackScattered Electron ou BSE), et les photons X (issus de la désexcitation des atomes suite au choc avec les électrons incidents).

Le signal SE est utilisé pour observer la morphologie de la surface (relief) ; le signal BSE donne un contraste qui dépend de la composition chimique des atomes présents en surface ; et les photons X permettent de mettre en évidence la nature chimique des atomes présents [41].

En raison de différents mécanismes de génération, les signaux SE, BSE ou les photons X sont issus de différentes régions à proximité de la surface où tapent les électrons incidents, voir Figure 1.13. Le volume complet d'interaction des électrons avec la matière est en forme de poire. Les électrons secondaires sont issus d'interactions les plus proches de la surface, puis les électrons

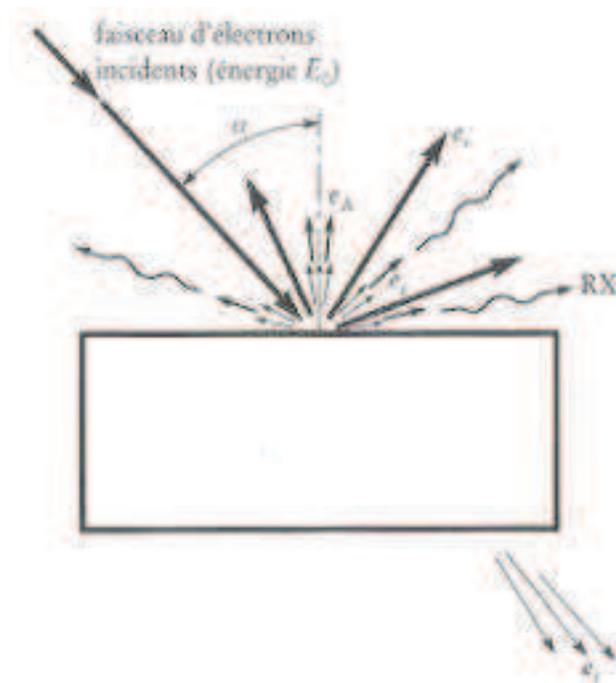


FIGURE 1.12 – Schéma de l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires et un échantillon, tiré de [41] :  $e_r$ , électrons rétrodiffusés (ou BSE BackScattered Electrons) ;  $e_s$ , électrons secondaires (ou Secondary Electrons SE) ;  $e_A$ , électrons Auger ;  $e_t$ , électrons transmis (utilisés en Microscopie Electronique à Transmission) ; RX, rayons ou photons X.

rétrodiffusés et les photons X interagissent avec un volume plus profond. Les profondeurs de la région d'interaction des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont de 10 nm, 300 nm et 1000 nm respectivement. Les profondeurs de ces deux derniers types de particules dépendent également de la tension d'accélération du faisceau d'électrons incident et de la densité de l'échantillon. L'électron rétrodiffusé a une plus grande énergie (de plusieurs KeV), ce qui lui permet de fournir un contraste chimique, par rapport à l'énergie des électrons secondaires. La profondeur plus importante pour la génération des électrons BSE est responsable de la plus faible résolution d'une image BSE par rapport aux SE [138].

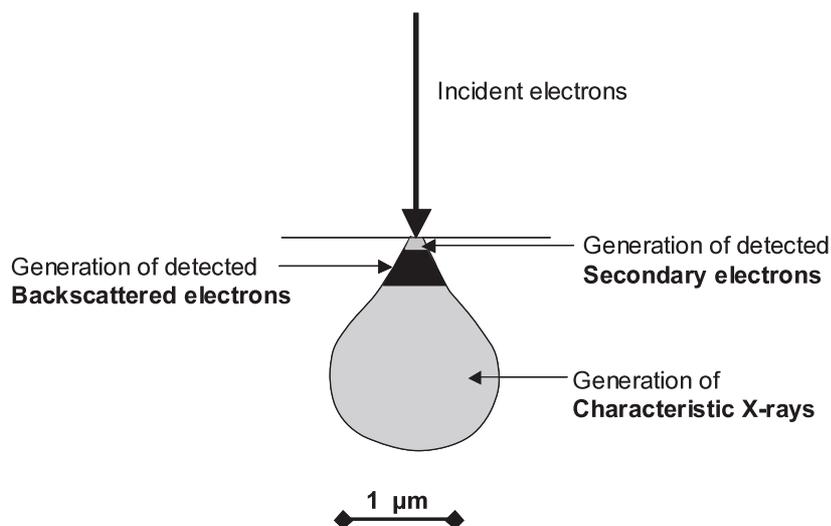


FIGURE 1.13 – Génération des signaux usuels détectés par un MEB, tiré de [111]. L'électron secondaire (SE) est détecté après s'être réfléchi sur la surface (il a très peu pénétré le matériau), l'électron rétrodiffusé (BSE) est issu d'interactions dans un volume de l'ordre du micron sous la surface ("poire d'interaction"), et les photons X caractéristiques sont générés également dans le volume d'interaction des électrons avec l'échantillon.

### Sonde ionique focalisée (SIF) couplée à un MEB (ou FIB/MEB)

Il s'agit d'un MEB, couplé à un Faisceau d'Ions Focalisé (SIF ou Focused Ion Beam FIB), appelé FIB/MEB ou FIB/SEM. Le principe est le même que pour un MEB classique : l'imagerie est permise par l'interaction électron/matière, et le faisceau d'ions permet en plus une découpe très fine de la matière (jusqu'à 10nm d'épaisseur). Les faisceaux d'électrons (pour l'imagerie) et d'ions (pour la découpe) fonctionnent de manière alternative. Le faisceau ionique le plus utilisé est le gallium, sinon il s'agit d'or ou d'iridium. La résolution des images FIB/MEB dépend de la taille minimale de découpe du faisceau d'ions, i.e, de l'ordre de 10 nm [100].

### Microscopie électronique à transmission (MET)

Le MET est similaire au MEB, puisqu'il utilise un faisceau d'électrons accélérés par un potentiel de l'ordre de 100 kV, qui bombardent et traversent un échantillon aminci : la détection concerne les électrons transmis au travers du matériau, voir Figure 1.12. Par rapport à un MO,

les lentilles optiques sont remplacées par des lentilles électromagnétiques qui agissent sur le faisceau d'électrons. De plus, pour éviter la diffusion d'électrons et la perte d'énergie rapide, l'échantillon est mis dans une chambre où la pression est de l'ordre de  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa, ce qui est significativement plus faible que dans un MEB. Pour l'observation, l'échantillon doit être très mince, de moins de 100nm à 200-300 kV de tension d'accélération. Avec des réglages optimaux, le grossissement peut atteindre jusqu'à  $\times 200000$ , avec une résolution de 0,2 nm [41].

## Méthodes par sorption/désorption de fluide

Les méthodes par sorption/désorption d'eau ou d'azote, ou par saturation à l'eau ou à l'éthanol sont évoquées à la Section suivante, en se focalisant sur le cas particulier de l'eau. Les phénomènes physiques impliqués restent toutefois similaires à ceux à l'oeuvre lors de l'utilisation d'azote ou d'éthanol.

## 1.2 Rétention d'eau

### 1.2.1 Distribution de l'eau dans les bétons

L'eau est à l'origine des réactions d'hydratation du ciment, et elle est aussi un composant important dans les matériaux cimentaires. En raison du surplus d'eau après l'hydratation, il y a de l'eau restante dans le matériau, sous différentes formes. Selon les études considérées, elle est classée différemment, souvent en fonction de la relation entre l'eau et le solide. Mais la représentation la plus commune lorsqu'il s'agit de traiter le séchage des matériaux cimentaires est comme suit [10] :

**Eau libre ou capillaire.** Elle se trouve dans les pores capillaires supérieurs à 10nm [75]. Elle est constituée par de l'eau condensée. L'eau libre peut se transformer en l'eau vapeur par l'évaporation et la condensation. Comme le rappelle [10], elle est la première à s'évaporer lors d'un séchage. Son interface avec l'air est décrite par les lois de Kelvin-Laplace, ou loi de Jurin [10].

La loi de Laplace décrit la taille du ménisque à l'interface eau liquide/air sous l'effet de la tension de surface à l'interface eau liquide/gaz, et dans le cas où l'on suppose les pores cylindriques et débouchants, et l'eau parfaitement mouillante ( $\theta=0$ ), elle s'écrit :

$$P_c = -\frac{2\gamma}{r} \quad (1.9)$$

où  $P_c$  est la pression capillaire (en MPa), c'est la différence de pression entre le gaz et l'eau liquide  $P_{gaz} - P_{liquide}$ ;  $\gamma$  est la tension de surface entre le liquide et le gaz (en N/m);  $r$  est le rayon du pore cylindrique (en m).

La loi de Kelvin décrit l'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et sa vapeur, de la façon suivante :

$$P_c = -\frac{\rho_{liq}RT}{M_v} \ln(HR) \quad (1.10)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits;  $T$  est la température en Kelvin;  $HR$  est l'humidité relative;  $\rho_{liq}$  est la masse volumique de l'eau liquide;  $M_v$  est la masse molaire de l'eau (18g/mol).

Les deux équations sont régulièrement combinées pour déterminer le rayon de pore à l'interface eau liquide/vapeur d'eau à  $HR$  donnée, par la relation dite de Kelvin-

Laplace :

$$r = \frac{2\gamma M_v}{\rho_{liq} RT \ln(HR)} \quad (1.11)$$

Le Tableau 1.5 ci-dessous donne les valeurs du rayon de pore à l'interface eau liquide/gaz et de la pression capillaire correspondante, pour des températures modérées, de 20 à 80°C.

TABLE 1.5 – Calcul du rayon de pore à l'interface eau liquide/gaz et de la pression capillaire selon la relation de Kelvin-Laplace

HR(%)	Rayon(nm)				
	T(20°C)	T(40°C)	T(50°C)	T(60°C)	T(80°C)
6	0,382	0,358	0,323	0,304	0,272
11	0,487	0,456	0,412	0,388	0,347
35	1,023	0,958	0,867	0,816	0,730
45	1,346	1,260	1,139	1,073	0,960
50	1,550	1,451	1,313	1,236	1,106
59	2,036	1,906	1,724	1,623	1,453
75	3,735	3,496	3,163	2,977	2,664
85	6,611	6,189	5,598	5,271	4,716
92	12,886	12,063	10,912	10,273	9,193
98	53,184	49,787	45,037	42,398	37,940
HR(%)	$P_c$ (MPa)				
	T(20°C)	T(40°C)	T(50°C)	T(60°C)	T(80°C)
6	380,24	406,18	414,95	425,62	446,12
11	298,32	318,67	325,55	333,92	350,01
35	141,88	151,56	154,84	158,82	166,47
45	107,92	115,28	117,77	120,80	126,62
50	93,68	100,07	102,23	104,86	109,91
59	71,31	76,18	77,82	79,82	83,67
75	38,88	41,53	42,43	43,52	45,62
85	21,96	23,46	23,97	24,59	25,77
92	11,27	12,04	12,30	12,61	13,22
98	2,73	2,92	2,98	3,06	3,20

**Eau adsorbée.** Du fait de l'action des forces intermoléculaires (de Van der Waals, forces électrostatiques, etc.), des couches de molécules d'eau sont adsorbées à la surface solide des pores. Nous revenons plus loin aux phénomènes d'adsorption impliqués.

**Eau chimiquement liée.** C'est l'eau qui a servi à l'hydratation du ciment. Il y en a deux types : l'eau hydroxylique, qui peut se lier à d'autres molécules d'eau par un radical OH seulement, et la molécule d'eau complète.

### 1.2.2 Définition du contenu en eau

Pour définir le contenu en eau des matériaux poreux, on peut utiliser différents paramètres : le degré de saturation en eau  $S_w$ , la teneur en eau  $w$  et la perte de masse relative (ou Relative Weight Variation  $RWL$ ). Ils sont définis par les équations suivantes :

- le degré de saturation en eau  $S_w$

$$S_w = \frac{m - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}} \quad (1.12)$$

- la teneur en eau  $w$

$$w = \frac{m - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} \quad (1.13)$$

- la perte de masse relative  $RWL$

$$RWL = \frac{m_{\text{sat}} - m}{m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}} \quad (1.14)$$

où  $m$  est la masse stabilisée à l'HR imposée,  $m_{\text{sec}}$  est la masse sèche,  $m_{\text{sat}}$  est la masse saturée.

Toutes ces grandeurs  $m$ ,  $m_{\text{sec}}$  et  $m_{\text{sat}}$  sont nécessaires pour évaluer  $S_w$  ou  $RWL$ , mais seules  $m$  et  $m_{\text{sec}}$  sont nécessaires pour  $w$ . Pour mesurer la masse sèche  $m_{\text{sec}}$ , il existe différentes méthodes. Dans les travaux de V. Baroghel-Bouny [11], la masse sèche  $m_{\text{sec}}$  est définie comme la masse après stabilisation à une humidité relative HR=3%. Par contre, pour [18] et [97], la masse sèche  $m_{\text{sec}}$  est obtenue après séchage en étuve à 60 ou 105°C. Par ailleurs, dans [18], la  $m_{\text{sec}}$  n'est pas obtenue directement, mais par un calcul, afin de ne pas détruire la microstructure des échantillons de bétons initialement saturés en eau et soumis à un séchage très progressif. Ainsi, des échantillons de la même gâchée (que ceux utilisés pour le séchage progressif) sont séchés en étuve à 105°C : le paramètre moyen %masse est calculé, pour évaluer la capacité de perte d'eau du matériau en étuve à 105°C. Ce paramètre %masse est supposé indépendant des dimensions de l'échantillon utilisé, et il est obtenu par l'équation 1.15 suivante :

$$\%mass = (M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}})/M_{\text{sat}} \quad (1.15)$$

où  $M_{\text{sat}}$  et  $M_{\text{sec}}$  sont les moyennes des masses (saturée et sèche, respectivement) d'échantillons de différentes dimensions de la même gâchée que ceux séchés beaucoup plus progressivement à partir de l'état initialement saturé.

Lorsque l'on a le paramètre moyen %masse, la masse sèche  $m_{\text{sec}}$  des échantillons non séchés est calculée pour chacun d'eux à partir de leur masse saturée réelle  $m_{\text{sat}}$  :

$$m_{\text{sec}} = (1 - \%mass)m_{\text{sat}} \quad (1.16)$$

Pour les bétons de F. Brue [19], %masse des bétons CEM I et CEM V est respectivement de 3,3% et 4,8%.

### 1.2.3 Rétention d'eau à HR variable

Les isothermes de sorption/désorption de fluide représentent le contenu en eau d'un matériau en fonction de l'humidité relative à laquelle il est soumis, qu'il soit en cours de désorption ou de sorption. Il s'agit d'une caractéristique du matériau poreux représentant l'interaction entre la surface du solide et le fluide dans la porosité connectée. La forme de ces isothermes est généralement divisée en six groupes [87], voir Figure 1.14, selon le type d'interactions solide/fluide. Ces types d'isothermes sont décrits d'après une classification de la taille des pores : micropores de taille inférieure à 2nm, mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm, et macropores de taille supérieure à 50 nm [75]. Le type I (ou isotherme de Langmuir) représente les matériaux microporeux adsorbants avec un diamètre de pores inférieur à 2 nm, ce qui permet l'adsorption seulement de façon monotone, comme par exemple dans le cas du charbon actif. Le type II

correspond à un matériau présentant des macropores ; le type III représente un matériau qui a une faible capacité d'adsorption. Les types IV et V présentent un cycle d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption, en raison de la présence de mésopores. Le type IV correspond à des forces d'attraction du fluide relativement plus forte que le type V [8]. Le Type VI correspond à un matériau poreux peu commun, qui a différents paliers d'adsorption pour les couches de l'eau à la surface des pores solides. Les matériaux à base de ciment Portland, qui sont réputés avoir des pores tortueux en 3D, est généralement considéré comme de type IV. Dans ce qui suit, nous

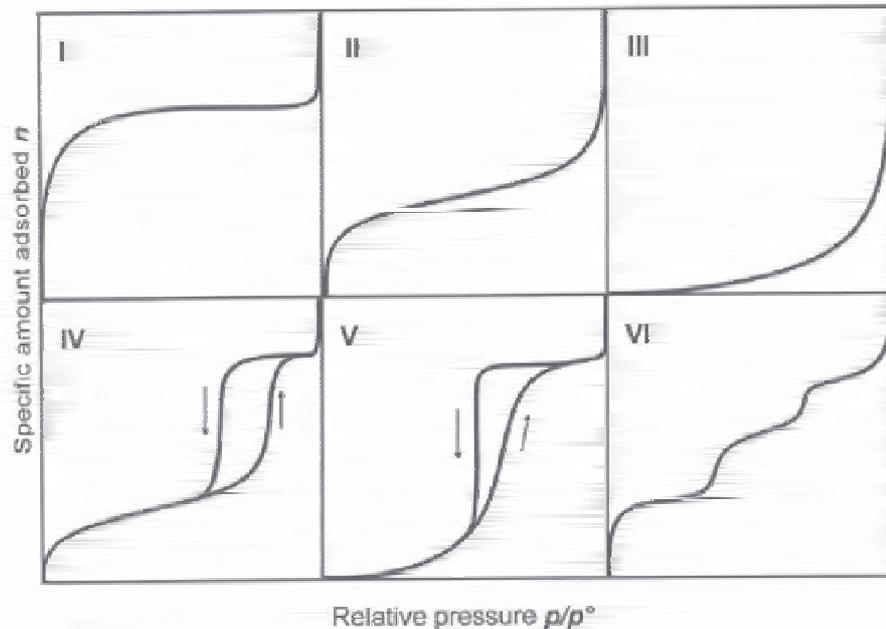


FIGURE 1.14 – Classification des isothermes de sorption/désorption de fluide de différents matériaux, telle que définie par l'I.U.P.A.C en 1985, tiré de [107].

nous focalisons sur les isothermes de sorption/désorption d'eau, sauf mention du contraire.

### Isothermes de sorption

Même si les isothermes d'adsorption (ou sorption) et désorption possèdent une forme similaire, il y a une hystérésis entre eux pour les matériaux cimentaires [25], voir Figure 1.15. Intéressons nous tout d'abord à la sorption (ou adsorption), à partir d'un état sec.

Un exemple d'isotherme de sorption est présenté à la Figure 1.16, pour de la pâte de ciment à base de CEMI, à 28 jours et 295K, pour différents rapports E/C. Quel que soit E/C, l'isotherme présente deux points d'inflexion : l'un est à environ 20%HR, qui est attribué à l'adsorption d'une seule couche d'eau à la surface des pores (adsorption d'eau mono-moléculaire), l'autre est à environ 60%HR, où la condensation capillaire commence ; entre les deux points d'inflexion, c'est le domaine de l'adsorption multi-moléculaire (plusieurs couches d'eau à la surface des pores solides). L'isotherme d'adsorption est prédit par les théories de la diffusion. Dans les matériaux cimentaires, la diffusivité de l'eau et la structure des pores influent beaucoup sur les mécanismes de diffusion. Trois mécanismes distincts de diffusion : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion surfacique, décrivent les différents mécanismes connus [12, 140].

- Diffusion moléculaire :

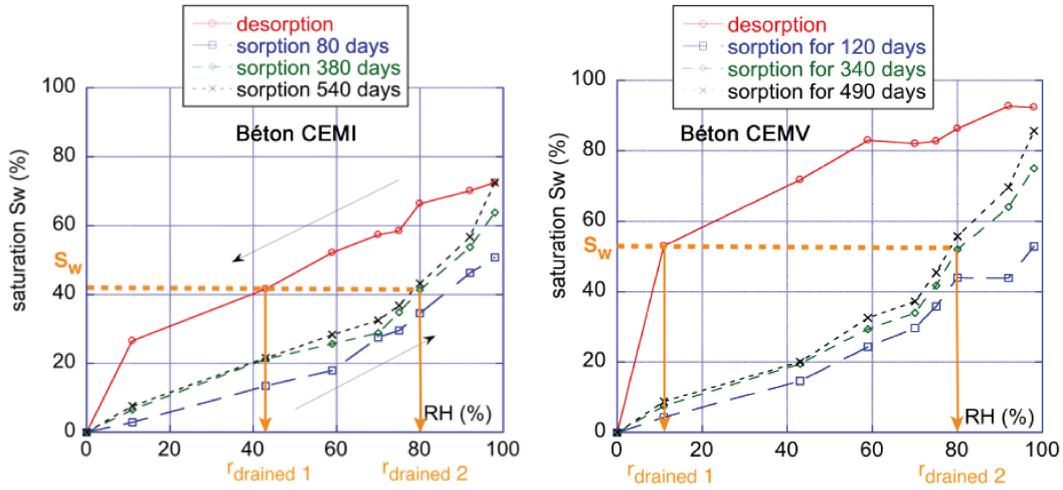


FIGURE 1.15 – Hystérésis des isothermes de sorption/désorption, tiré de [25].

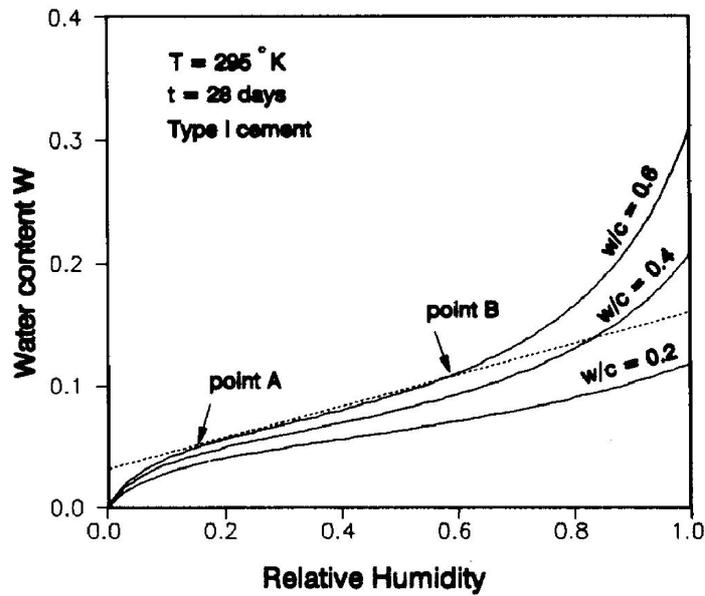


FIGURE 1.16 – Effet du rapport (E/C) sur l'isotherme de sorption, tiré de [140]

La diffusion moléculaire se produit uniquement dans les pores capillaires. À HR faible, la paroi de ces pores adsorbe les molécules d'eau et forme une première couche d'eau adsorbée. Avec l'augmentation de l'HR et de la quantité d'eau adsorbée, il reste moins de l'espace pour l'eau sous forme de vapeur dans les pores. Cela conduit à une diminution de la résistance à la diffusion. Ainsi, avec l'augmentation de l'HR, la paroi des pores adsorbe de plus en plus d'eau jusqu'à une valeur seuil, où le nombre de molécules d'eau est suffisant pour former un ménisque dans la partie la plus étroite du pore. D'un côté du ménisque à l'interface eau liquide/air, la condensation a lieu, et de l'autre côté, l'eau est présente sous forme de vapeur, voir Figure 1.17. Cela accélère le processus de diffusion. Comme les pores capillaires ne sont pas prédominants pour les matériaux cimentaires, la diffusion moléculaire ne joue pas un rôle principal dans la diffusion totale du matériau.

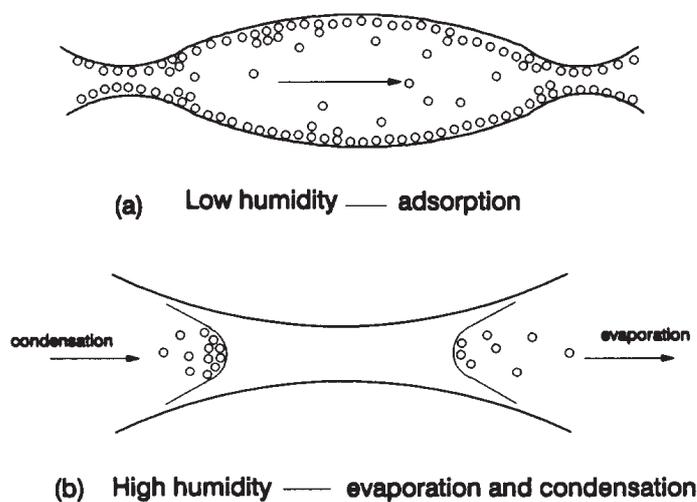


FIGURE 1.17 – Illustration de la diffusion moléculaire, par [140].

- **Diffusion de Knudsen** : La diffusion de Knudsen intervient dès que le libre parcours moyen de la molécule qui diffuse est du même ordre de grandeur que la taille du pore qu'elle traverse : il s'agit d'une diffusion accompagnée de collisions entre les molécules d'eau et les parois du réseau poreux. De ce fait, la dimension des pores l'influence significativement, i.e. les pores plus étroits ont une plus grande résistance à la diffusion. La diffusion de type Knudsen se produit plutôt dans les mésopores et les micropores, qui forment l'essentiel des pores du béton.

- **Diffusion de surface** : La diffusion surfacique se produit dans les mésopores et les micropores. Elle correspond à des "sauts" des molécules d'eau d'un site en surface des pores à l'autre, et elle se produit là où les champs de force surfaciques (Van der Waals, forces électrostatiques, etc.) sont prédominants, voir Figure 1.18. Cette diffusion est d'une amplitude relativement limitée, et se produit essentiellement à des HR où la condensation capillaire n'intervient pas (<60-80 %).

### Isotherme de désorption

Considérons maintenant le cas où le matériau cimentaire est initialement entièrement saturé en eau. C'est souvent le cas au début de leur cycle de vie (premiers mois de maturation). En

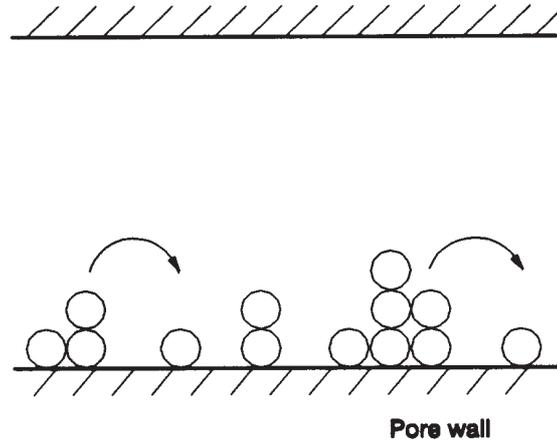


FIGURE 1.18 – Illustration de la diffusion de surface, tirée de [140]

raison de l'environnement plus ou moins sec auquel ils sont exposés, ils subissent une désorption progressive. Sous une HR inférieure à 100%HR, l'eau liquide se transforme en vapeur d'eau : dans les pores des matériaux poreux, coexistent l'eau liquide, la vapeur d'eau, et aussi l'air sec. Dans ce contexte, les principaux mécanismes de transport d'eau sont : 1) l'adsorption et la désorption d'eau sur la surface des paroi solides , 2) l'évaporation et la condensation entre l'eau liquide et la vapeur d'eau, 3) le mouvement darcéen de l'eau liquide et 4) la diffusion de la vapeur d'eau [12].

Ces mécanismes d'évacuation de l'eau dans les matériaux poreux dépendent de l'HR et de la dimension des pores où se trouve l'eau. Baroghel-Bouny [10] représente le séchage comme un processus fait de quatre étapes, voir Figure 1.19. Cette classification est reprise en particulier par Yurtdas [143], Rougelot [107], Brue [18].

A haute HR, le séchage commence à partir de la surface des matériaux, et l'eau reste liquide dans les pores capillaires situés dans le volume. Dans ce contexte, la perméabilité à l'eau est forte, et un flux d'eau continue existe, depuis l'intérieur vers l'extérieur. Le flux de l'eau liquide, lié à l'existence d'un gradient de pression entre l'intérieur et l'extérieur du matériau, suit la loi de Darcy tel qu'elle est décrite dans le cas général (fluide non pesant, liquide ou gazeux) par l'équation 1.17 ci-dessous [10] :

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu} \vec{\text{grad}}P \quad (1.17)$$

où  $\vec{v}$  est la vitesse du fluide (en  $m \cdot s^{-1}$ ) ;  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s) ;  $K$  est la perméabilité au fluide saturant de la matière ( $m^2$ ) ;  $P$  est la pression de fluide (en Pa). Dans ce cas, le fluide considéré pour l'écoulement est l'eau liquide, il y a aussi un peu de vapeur d'eau, mais sa contribution est négligeable en comparaison de l'eau liquide.

A HR intermédiaire, l'eau en phase liquide et l'eau en phase vapeur coexistent dans les pores. L'écoulement darcéen d'eau n'est plus significatif : il est remplacé par l'évaporation de l'eau capillaire dans les petits pores, voir Figure 1.17. Dans les plus grands pores où règne la vapeur d'eau en équilibre avec l'air sec, la diffusion de la vapeur d'eau existe aussi. Les phénomènes d'évaporation de diffusion de la vapeur d'eau sont pilotés par un gradient de concentration de

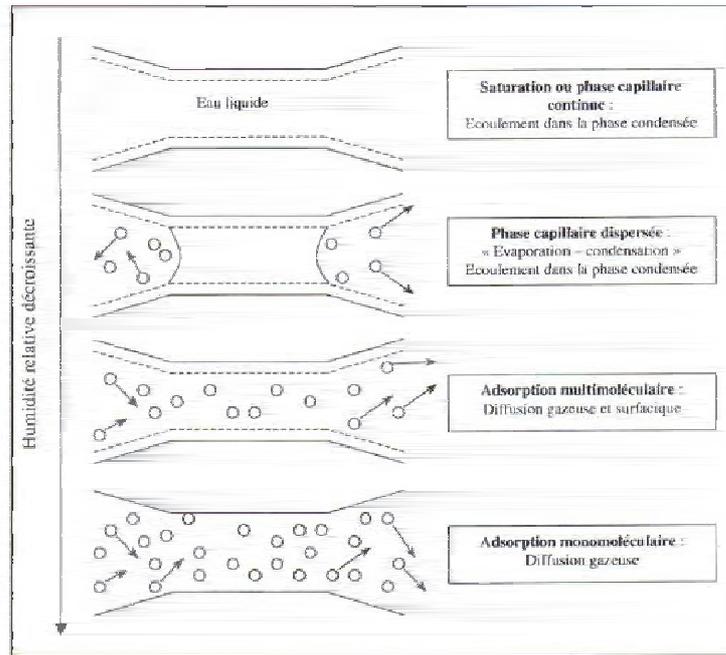


FIGURE 1.19 – Etats de l'eau dans les pores à différentes HR, lors d'un séchage progressif (de haut en bas), tiré de [10].

vapeur d'eau. Ces mouvements sont décrits par la première loi de Fick :

$$J_{\text{vap}} = -D_{\text{vap}} \vec{\text{grad}} C_{\text{vap}} \quad (1.18)$$

où  $J_{\text{vap}}$  est le flux de vapeur d'eau (molécules.m<sup>-2</sup> . s<sup>-1</sup>) ;  $D_{\text{vap}}$  est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau (en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;  $C_{\text{vap}}$  (molécules.m<sup>-3</sup>) est la concentration de la vapeur d'eau.

Quand la dessiccation continue jusqu'à HR inférieure à 50% à 20°C, il n'y a plus d'eau capillaire : le diamètre de pore à l'interface eau liquide/vapeur d'eau est de 3nm, ce qui représente 10 molécules d'eau en parallèle. On atteint alors les limites inférieures de la capillarité [19, 60]. Alors, seule la désorption des molécules d'eau à la surface des pores persiste. L'eau existe comme un film d'eau adsorbée (adsorption mono- ou multi-moléculaire) mais son épaisseur n'est pas uniforme [35]. On peut définir une épaisseur équivalente ( $e$ ) de la couche d'eau adsorbée en supposant que le volume d'eau adsorbé est uniformément réparti sur la surface spécifique des pores :

$$e = \frac{V_{\text{ads}}}{S_{\text{BET}}} \quad (1.19)$$

où  $V_{\text{ads}}$  est la volume d'eau adsorbé ;  $S_{\text{BET}}$  est la surface spécifique des pores.

Le volume d'eau adsorbé est décrit par l'Equation 1.20 :

$$V_{\text{ads}} = \frac{S_w \phi}{\rho_w} \quad (1.20)$$

où  $S_w$  est la saturation en eau ;  $\phi$  est la porosité du matériau poreux ;  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau liquide. Les seules possibilités de transport de l'eau dans ce cas-là se font par diffusion gazeuse et surfacique, voir plus haut.

A très faible HR, quand seulement une couche d'eau est adsorbée sur la surface, la seule possibilité de transfert est la diffusion gazeuse.

Au final, entre les domaines de prédominance de l'eau capillaire et de l'eau adsorbée, il y a un domaine où elles coexistent. C'est dans ce domaine, qu'on est susceptible d'observer les phénomènes d'hystérésis, par lesquels les isothermes de sorption et de désorption sont différents.

### Facteurs influant les isothermes de sorption/désorption

Une grande quantité d'études ont été menées pour étudier les isothermes de sorption/désorption dans les matériaux cimentaires. Les différences observées sont attribuées à la fois au type de ciment, au rapport (E/C), la température, etc.

- **Type de ciment** : Dans [19], on note que pour les bétons à haute performance à base de CEM I et de CEM V, les degrés de saturation en eau sont significativement différents. Le béton CEM V a une saturation en eau supérieur à celle de CEM I à 20°C, 50°C et 80°C, dans tous les domaines d'HR (de HR= 0 à HR= 100%). Bien que le CEM I et le CEM V aient des (E/C) légèrement différents, la principale différence entre le CEM I et le CEM V est liée au ciment utilisé. Le ciment composé CEM V provoque des réactions pouzzolaniques qui produisent davantage de C-S-H : le béton CEM V a une porosité plus fine et tortueuse que le béton CEM I. Cette porosité fine et tortueuse faire perdre plus difficilement de l'eau que pour le béton CEM I.

- **Rapport eau/ciment (E/C)** : L'influence du rapport E/C a été étudié de façon approfondie par [11]. La figure 1.20 représente la première désorption de pâtes de ciment et de bétons de différents (E/C) à 23°C±0,1. On note que le domaine de variation de l'HR est divisé en trois parties, selon l'influence du rapport (E/C).

Pour les HR supérieures à 76%, l'influence prépondérante est le rapport (E/C). Dans ce domaine, les pores perdant de l'eau ont un rayon supérieur à 5 nm, ce qui correspond aux pores capillaires et aux pores inter-feuillets de C-S-H. Le volume des pores capillaires a une forte corrélation avec le rapport E/C, ce qui est confirmé par la relation linéaire entre E/C et la teneur en eau à HR=90,4%, comme présenté à la Figure 1.20(b). En effet, à HR=90,4% et 23°C, la loi de Kelvin-Laplace prédit un rayon de pore à l'interface eau liquide/air d'environ 10nm, ce qui correspond bien aux méso- et macropores capillaires.

Pour HR comprise entre 76% et 50% à 23°C, les pores perdant de l'eau ont un rayon de 1.5nm à 4nm. Dans ce cas-là, le rapport E/C a encore une influence sur la teneur en eau, par contre ce n'est plus l'effet prépondérant : la teneur en eau et le rapport E/C n'ont plus une relation linéaire.

Pour les HR inférieures à 50%, il est clair qu'il n'y pas de différence significative entre les différents bétons et pâtes de ciment. Dans ce domaine-là, ce sont les pores de rayon inférieur à 1.5nm qui perdent de l'eau, et ils correspondent à ceux des C-S-H (pores intra-feuillets). La similarité entre les différents matériaux signifie que le rapport E/C ne provoque pas de différence de porosité accessible à l'eau à l'échelle des C-S-H.

- **Température** : Comme rappelé dans [4, 129], à une température inférieure à 100°C ou 105°C, il n'y que de l'évaporation de l'eau libre, et la perte d'une partie de l'eau liée, mais sans dégradation de la composition chimique des C-S-H.

Par contre, l'isotherme de première désorption des bétons à haute performance CEM I et CEMV à 80°C est significativement différent que celui à 20°C et 50°C [19], voir Figure 1.21. Dans la gamme de 98% HR à 70%HR, la pente de l'isotherme de première désorption à 20 et

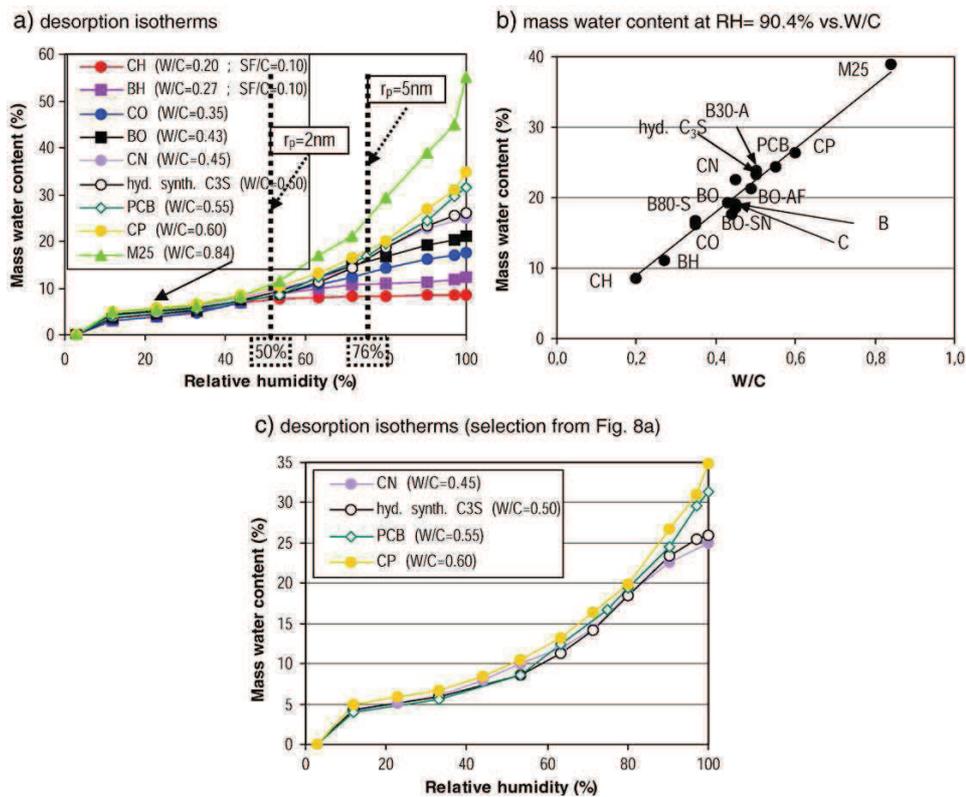


FIGURE 1.20 – Influence du rapport (E/C) sur l'isotherme de première désorption de pâtes de ciment et de bétons : (a) Isotherme de désorption à  $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$  pour différents matériaux, (b) corrélation entre la teneur en eau à  $\text{RH}=90.4\%$  et le rapport E/C, (c) : quelques isothermes de désorption de la figure (a), tiré de V. Baroghel-Bouny [11].

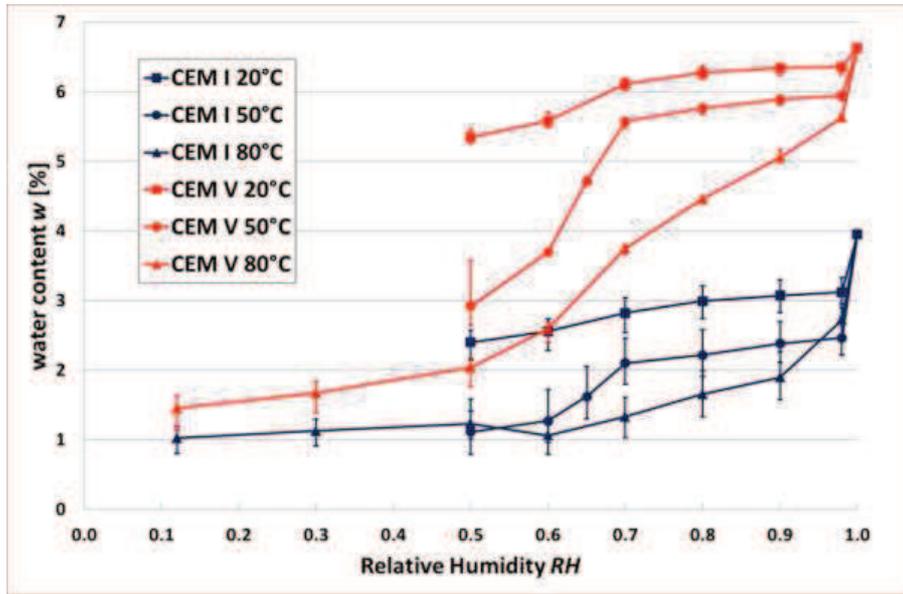


FIGURE 1.21 – Isothermes de première désorption des bétons à haute performance Andra à base de CEM I et CEM V à 20, 50 et 80°C, tirés de [19].

50°C est similaire, et inférieure à celle à 80°C. En outre, le béton CEM V subit une plus grande influence de la température de 80°C dans toute la gamme d'HR. Aucun modèle usuel, issu de la littérature, n'a permis de décrire l'isotherme complet à toutes les températures (20, 50 et 80°C).

- **Variations dues à la mise en oeuvre** : Pour une même formulation, il existe aussi des différences entre les gâchées réalisées en terme d'isotherme de première désorption [19]. Ces différences sont attribuées à la mise en oeuvre, en particulier si elle s'est faite avec ou sans vibration : l'absence de vibration maintient dans le béton de l'air entrainé, i.e. de gros pores.

- **Variations dues à la définition de la masse saturée** : Pour décrire le contenu en eau des bétons, on a vu que le paramètre  $S_w$  nécessite la mesure de la masse saturée des matériaux. Celle-ci peut avoir différentes définitions, qui vont influencer la saturation en eau calculée. Dans certaines études, la masse saturée est la masse stabilisée à 100%HR [94, 95], alors que dans d'autres, il s'agit de la masse après un simple séchage en surface, suite à une maturation sous eau [19].

- **Conditions thermiques et hydriques appliquées** : Dans [11, 25], l'humidité relative imposée était obtenue dans une cloche, au dessus d'une solution saturée en un sel donné, alors que dans [18, 97], une enceinte climatique (Vötsch) était utilisée pour réguler l'HR. Les avantages de l'utilisation de la solution saturée en sel sont le coût réduit, et différentes HR peuvent être imposées simultanément, chacune dans une cloche différente avec une solution saline différente. La enceinte climatique permet de contrôler à la fois la température et l'HR, mais il faut multiplier les enceintes climatiques pour moduler les HR. Les différents auteurs ne donnent pas de mesure de l'HR et/ou de la température réelle imposée à leurs matériaux, ce qui rend la comparaison impossible au delà des arguments déjà évoqués.

## 1.3 Retrait sous température modérée

### 1.3.1 Types de retrait

La variation de volume des matériaux cimentaires est une propriété défavorable dans le Génie Civil : elle peut provoquer des micro-fissures et affecter la durabilité des matériaux. En général, lorsqu'ils sont placés sous eau, les matériaux cimentaires matures gonflent légèrement ; sous un environnement sec ( $HR < 100\%$ ), ils se contractent. La contraction s'appelle retrait. Il y a différentes types de retrait, selon les origines de celui-ci. Les mécanismes de retrait ont été très largement étudiés, mais ils restent controversés pour certains, voir ci-dessous.

#### Retrait chimique

En 1900, Le Châtelier a montré qu'il existe une réduction de volume du matériau cimentaire directement liée aux réactions d'hydratation : le volume total des réactifs est supérieur à celui des produits, voir Figure 1.22. La réduction de volume peut représenter jusqu'à 8 à 12% du volume initial des réactifs. On appelle cette réduction de volume due à l'hydratation, retrait chimique ou retrait Le Chatelier. Tazawa et al. [125] montrent que le retrait chimique est proportionnel au degré d'hydratation du ciment. Selon Neville [81], en conditions étanches (i.e. aucun échange d'eau n'est permis), l'hydratation complète de 40ml de l'eau et 60 ml de ciment engendre 7,4 ml de volume poreux, voir Figure 1.22. Lorsque le degré d'hydratation est de 0,5, il se développe 3,7 ml de volume poreux, ce qui correspond aux résultats de Tazawa et al. [125]. En outre, la valeur du retrait chimique dépend du type de ciment et du rapport E/C.

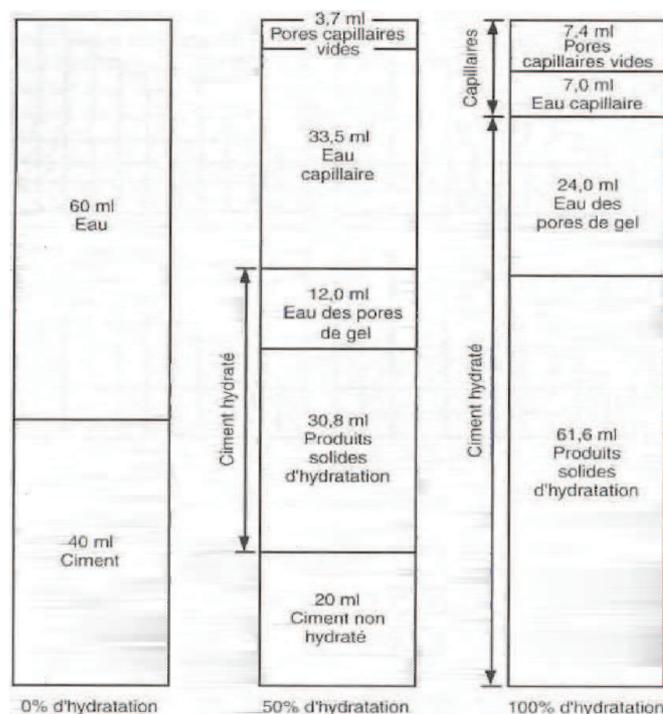


FIGURE 1.22 – Variation de volume d'une pâte de ciment à différents stades d'hydratation, tiré de A. M. Neville [81].

### Retrait endogène

Lorsque l'hydratation se poursuit en conditions étanches (sans échanges d'eau avec l'extérieur), l'eau sert aux réactions d'hydratation pour former un squelette solide. Dès que ce squelette solide est formé et qu'un nombre suffisant de pores remplis d'air existe, la dépression capillaire (correspondant au gradient hydrique entre les pores pleins d'eau et les pores vides) exerce un retrait supplémentaire au retrait chimique : c'est le retrait endogène (*autogenous* ou *endogenous shrinkage*).

### Retrait thermique

L'hydratation est faite d'un ensemble de réactions exothermiques : par exemple, jusqu'à 120 cal/g de chaleur sont libérées lors de la réaction d'hydratation du  $C_3S$  et 62 cal/g pour celle du  $C_2S$ . La chaleur d'hydratation provoque un gonflement thermique, qui ralentit après l'hydratation. Lorsque la température de la pâte cimentaire revient à l'ambiante, elle se contracte. Cette contraction s'appelle le retrait thermique. Le retrait thermique ultime dépend fortement du coefficient de dilatation thermique de la pâte, qui lui-même dépend des conditions d'humidité et de durcissement [132]. L'ordre de grandeur usuel de ce coefficient de dilatation (ou contraction) thermique est de 10 à  $20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ .

### Retrait de carbonatation

Toute pâte de ciment contient de la portlandite CH, ou hydroxyde de calcium, qu'elle soit faite de ciment Portland pur ou de ciment composé. La portlandite est capable de réagir avec le dioxyde de carbone présent dans l'air et dans l'eau (dans ce cas sous forme d'acide carbonique), selon la réaction suivante 1.21 :



Du fait du volume plus faible des produits de la réaction par rapport aux réactifs de départ, cette réaction provoque un retrait, appelé retrait de carbonatation. Jusqu'à aujourd'hui, le mécanisme du retrait de carbonatation n'a pas été complètement élucidé. Powers [93] associe le retrait de carbonatation à la dissolution de l'hydroxyde de calcium. Le retrait de carbonatation est toujours accompagné d'une augmentation de la masse du matériau, et il est affecté par l'HR ambiante, la concentration de  $\text{CO}_2$ , et la porosité [120, 135].

### Retrait de dessiccation

Ce type de retrait est relatif au matériau cimentaire mûré, i.e. considéré plusieurs mois après sa fabrication [18]. Au besoin, si la maturation n'est pas terminée, il convient de soustraire le retrait endogène du retrait total du matériau, pour en isoler le retrait de dessiccation. A température modérée (inférieure à  $105^\circ\text{C}$ ), la dessiccation (ou séchage) ne libère que de l'eau évaporable [4, 84, 129, 146].

Cette perte d'eau diminue le volume de béton, sous l'effet du gradient hydrique entre la surface et le coeur du matériau [92]. Le (ou les) mécanismes du retrait de dessiccation ont été beaucoup étudiés [67], et un relatif consensus existe aujourd'hui : le retrait de dessiccation est le résultat de la coexistence (selon l'HR considérée) des mécanismes de dépression capillaire (i.e. de tension superficielle), de pression de disjonction ou de désorption d'eau (multi- ou mono-moléculaire).

### 1.3.2 Mesure du retrait

Le retrait est la contraction volumique d'un matériau, selon son âge, les capacités d'échanges hydriques avec l'environnement, la température, etc. Il peut être mesuré par différentes méthodes.

Au jeune âge, le retrait d'hydratation et endogène sont mesurés par trois principales méthodes : la mesure volumique [15, 115, 128], la mesure linéaire (suivant une direction donnée seulement) [61, 145] et de façon gravimétrique [78, 99].

La mesure volumique consiste à placer l'échantillon sous l'eau dans un récipient donné. Avant l'essai, l'échantillon est coulé dans une membrane souple étanche à l'air et à l'eau. La diminution volumique de l'échantillon provoque une baisse du niveau de l'eau. On mesure alors soit la baisse du niveau de l'eau, ou la variation de la masse apparente de l'échantillon sous l'eau (ou masse hydrostatique). Dans ce deuxième cas, la poussée d'Archimède varie avec le volume de l'échantillon, et par conséquent, avec la masse hydrostatique.

La mesure linéaire est effectuée suivant deux directions perpendiculaires, l'une verticale et l'autre horizontale. La variation de longueur est détectée par les mouvements des extrémités de l'échantillon. En général, aux deux extrémités de l'échantillon, deux plots mis en place avant le coulage ou deux points sont réalisés avec un marque indélébile (pour assurer la mesure au même endroit d'une fois sur l'autre). En théorie, si le matériau est homogène et isotrope, les résultats de la mesure de longueur verticale et horizontale sont identiques et elles représentent un tiers de la variation relative de volume. Pourtant, Barcelo et al [9] montre que la mesure volumique est plus élevée que trois fois la mesure linéaire. Ce résultat est expliqué par la différence de pression dans les pores du matériau entre les deux méthodes (volumique en sac étanche et linéaire).

Pour étudier le retrait de matériaux à différentes HR correspondant à un séchage, la mesure linéaire est généralement retenue [18, 107, 143]. Dans les études de [107, 143], les échantillons testés sont équipés de deux plots avant le coulage. La longueur est mesurée comme la différence entre celle de l'échantillon et d'une tige de référence en Inver (de coefficient thermique stable) et de longueur connue, par un extensomètre donné (toujours identique au long de l'essai). Dans les travaux de Brue [18], deux marques sont tracées au marqueur aux deux extrémités, et la longueur est mesurée régulièrement à l'aide d'un palmer micrométrique (de précision  $\pm 1\mu\text{m}$ ).

### 1.3.3 Mécanismes du retrait de dessiccation

Dans la littérature, bien que les mécanismes du retrait de dessiccation fassent l'objet d'un relatif consensus, voir Tableau 1.6, on constate qu'il n'est pas possible de recourir à un seul mécanisme sur toute la gamme d'HR et quelle que soit la température : ce retrait est le résultat combiné d'un ou plusieurs mécanismes.

Par ailleurs, on rappelle qu'en présence d'eau liquide et de vapeur d'eau, la loi de Kelvin est valable quelle que soit l'HR et la température, tout particulièrement lorsque l'on considère les phénomènes de pression capillaire ou de pression de disjonction. En effet, la loi de Kelvin décrit seulement l'équilibre thermodynamique eau liquide/vapeur d'eau, indépendamment des forces qui s'exercent sur les molécules d'eau à la surface des pores. Nous décrivons ci-dessous les quatre principaux mécanismes : pression capillaire, pression de disjonction, adsorption (effet de l'énergie de surface) et mouvements au sein des micro-pores des C-S-H.

- **Pression capillaire et tension de surface** : L'eau dans les pores capillaires commence à se retirer par évaporation (désorption). La coexistence de l'eau liquide et de sa vapeur provoque l'apparition d'un ménisque à leur interface. La pression capillaire est alors définie comme la différence de pression entre le gaz (mélange de la vapeur d'eau et de l'air sec) et l'eau liquide :  $P_c = P_{\text{gaz}} - P_{\text{eau}}$ . Son existence est due aux tensions de surface présentes à l'interface liquide/gaz,

TABLE 1.6 – Mécanismes de retrait de dessiccation selon différentes études, d’après [120], cité par [12].

	Humidité relative					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Powers (1956)	← — — — — — Pression de disjonction — — — — — → ← Pression capillaire →					
Ishai (1965)	← Energie surfacique (adsorption) →			← Pression capillaire →		
Feldman & Sereda (1970)	← Eau interfoliaire →		← Pression capillaire & énergie surfacique (adsorption) →			
Wittmann (1968)	← Energie surfacique (adsorption) →			← Pression de disjonction →		

et elle est calculée par la loi de Laplace (Equation 1.9) en fonction du diamètre du pore à l’interface. Avec la diminution de l’HR et à température donnée, la pression capillaire augmente, voir Tableau 1.5.

En outre, la pression capillaire peut se calculer à température  $T$  et HR donnés, selon la loi de Kelvin (Equation 1.10), et la combinaison des relations de Kelvin et Laplace permettent de calculer la rayon critique ( $r_c(HR, T)$ ) situé à l’interface liquide/gaz, et qui correspond au plus petit pore drainé (et également au plus grand pore rempli d’eau). Les pores plus petits que les pores de rayon critique sont remplis d’eau ; les pores plus grands que le rayon critique sont drainés.

En étude à 60/ 65°C, où l’humidité relative HR est de 6%, la pression capillaire est d’environ 425 MPa. Selon [18], la résistance en compression uniaxiale des bétons CEM I et CEM V saturés en eau est de 60 MPa $\pm$ 2 et 78 MPa $\pm$ 3, et ces valeurs sont majorées dans le cas d’un chargement en compression hydrostatique [143] comme celui dû à la pression capillaire. Malgré tout, une pression capillaire de l’ordre de 425 MPa représente une contrainte significative pour ces matériaux.

A partir de plusieurs expérimentations, Wittmann et al [137] montrent que la pression capillaire prédomine seulement dans les pâtes au jeune âge, en cours d’hydratation. Lorsque le squelette solide de la pâte de ciment s’est développé, c’est la pression de disjonction qui explique le retrait, du fait de la petite taille des pores du matériau (micro- et méso-pores).

- **Pression de disjonction et autres interactions de surface** : Lorsque les tensions de surface ne sont plus les seules forces à s’exercer à l’interface eau liquide/gaz, la force par unité de surface qui englobe ces interactions est la pression de disjonction [37, 137]. Elle est prépondérante dans les micro- et mésopores (quelques dizaines de nm ou quelques nm). Elle comprend les forces attractives de Van der Waals, les forces répulsives liées aux phénomènes de double couche, les forces attractives électrostatiques et/ou de structure, liées à la présence de sphères d’hydratation autour des cations adsorbés en surface, etc. Bien que difficiles à modéliser, ces phénomènes sont bien connus et répertoriés dans le cas des argiles [21]. Elles sont similaires aux forces d’adsorption/désorption à la surface des pores, lorsque l’HR est suffisamment faible pour qu’il n’y ait plus de ménisque d’eau.

L’étude expérimentale de Splittgerber [137] confirme l’existence de la pression de disjonction entre deux feuilles minces : elle montre que la pression de disjonction est globalement répulsive, et qu’elle maintient les deux feuillets séparés. Ainsi, avec la diminution de la pression de disjonction, les deux surfaces se rapprochent [10]. Par contre, l’existence et la gamme d’activité de la pression

de disjonction ne fait pas l'objet d'un consensus, voir Tableau 1.6.

La pression de disjonction peut être calculée par la loi de Kelvin. Par ailleurs, comme le montre Derjaguin [37], lorsque seules les forces de Van der Waals sont prises en compte, une expression simplifiée de la pression de disjonction peut être déduite de la relation de Laplace :

$$P_d = \frac{2\gamma}{H - 3h} \quad (1.22)$$

où  $P_d$  est la pression de disjonction ;  $H$  est la distance entre les surfaces planes du pore à l'interface eau liquide/vapeur d'eau ;  $h$  est l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée. D'après [74],  $h$  est de l'ordre de 2nm, ce qui représente environ 5 molécules d'eau en parallèle [86].

- **Adsorption/désorption et énergie de surface** : De façon similaire à la pression de disjonction, les variations de l'énergie superficielle  $\Delta E_s$  (qui englobe les différents types d'interactions de surface susceptible de se produire) expliquent l'adsorption d'eau [66, 133, 134]. Par contre, elle agit à des niveaux d'humidité où il n'existe plus de ménisque entre eau liquide et gaz : les molécules d'eau constituent une couche multi- ou mono-moléculaire à la surface des pores du matériau (micro- et mésopores). Elle s'exprime par :

$$\Delta E_s = RT \int_{P_o}^P h\left(\frac{P}{P_o}\right) d\left(\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)\right) \quad (1.23)$$

où  $h$  est l'épaisseur du film d'eau adsorbé,  $HR = \frac{P}{P_o}$ ,  $R$  est la constante des gaz parfaits, et  $T$  est la température. Ainsi, la valeur de  $\Delta E_s$  est fonction de l'épaisseur du film d'eau adsorbée, et elle diminue lors de l'adsorption et augmente lors de la désorption.

- **Mouvements d'eau entre feuillets de C-S-H** : Comme présenté auparavant (voir section 1.1.3), dans les différents modèles de C-S-H, ceux-ci sont supposés constitués de l'empilement de quelques feuillets où de l'eau peut se loger dans des porosités nanométriques. Ces feuillets ont une surface spécifique élevée et présentent des charges électriques locales. La sorption et la désorption d'eau entre les feuillets change le volume des C-S-H [6], et par conséquent, très probablement le volume macroscopique des matériaux cimentaires. Ce mécanisme de retrait potentiel est valable pour des HR inférieures à 35–40%HR, et s'apparente à la sorption/désorption à la surface externe des micro- et des mésopores [120, 120].

### 1.3.4 Prédiction du retrait de dessiccation

La littérature montre que l'hystérésis existe non seulement pour la rétention d'eau (entre les isothermes de sorption/désorption), mais aussi pour le retrait, dans des gammes d'HR supérieures à 40% [74] : les expérimentations sur des pâtes de ciment formulées à partir de différents ciments (ciment Portland ordinaire, ciments Portland à chaleur modérée et à chaleur faible), pour des rapports E/C variant de 0,55 à 0,40 montrent que le retrait lors de la désorption et lors de la sorption sont distincts pour des HR supérieures à 40%. Cependant, à HR inférieure à 40%, les retraits, comme la rétention d'eau, sont identiques en sorption et désorption, en lien avec le mécanisme de sorption/désorption de surface (multi- ou mono-moléculaire).

Toutefois, Setzer et al. [116] et Maruyama [74] remarquent qu'aucune hystérésis n'existe dans un diagramme qui trace le retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse relative.

Pour des HR supérieures à 50% et à 20°C (domaine de la pression de disjonction), Rougelot et al [108] et Vlahinic et al [130] modélisent le retrait de dessiccation *via* la pression capillaire (ou de disjonction). Dans ce domaine, l'effet de l'énergie de surface est négligeable. Le retrait de

dessiccation est représenté comme la déformation volumique  $\varepsilon_v$  provoquée par une pression  $P_{cap}$  (capillaire ou de disjonction) par l'équation suivante :

$$\varepsilon_v = \frac{b(S_w)P_{cap}}{K_b} \quad (1.24)$$

où  $b(S_w)$  est le coefficient de Biot, qui est supposé dépendre du degré de saturation ;  $K_b$  est le module d'incompressibilité drainé du matériau considéré.

De façon similaire, Vlahinic et al. [130] utilisent l'équation suivante pour le retrait linéaire  $\varepsilon_{sec} = \frac{1}{3}\varepsilon_v$  :

$$\varepsilon_{sec} = -\frac{1}{3} \frac{\rho_{liq}RT \ln(HR)}{M_v} \left( \frac{1}{K_b} - \frac{1}{\bar{K}} \right) \quad (1.25)$$

avec

$$\bar{K} = K_s - \frac{(K_s - K_b)(1 - S_w)}{(1 - S_w\phi)} \quad (1.26)$$

où  $K_s$  est le module d'incompressibilité de la matrice solide (i.e. du soldie considéré sans ses pores connectés),  $S_w$  est le degré de saturation en eau à HR donné, et  $\phi$  est la porosité du matériau.

Dans un domaine compris entre 5 et 40-50% HR où domine l'adsorption multi- ou mono-moléculaire d'eau [67], la relation de Bangham prédit le retrait selon l'équation :

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta E_s \quad (1.27)$$

où  $\frac{\Delta l}{l} = \varepsilon_{sec}$  est la déformation linéaire du matériau ;  $\Delta E_s$  est la variation de l'énergie de surface et  $\lambda$  est un coefficient qui relie linéairement les deux. Son expression dépend notamment de la surface spécifique du matériau, de sa masse volumique, et de l'inverse de son module d'Young.

### 1.3.5 Relation entre retrait de dessiccation et perte de masse

Différentes études présentent la relation entre retrait et perte de masse relative lors de la première désorption. Celle-ci présente généralement trois phases : la première phase est dite dormante, puis vient la phase reliant linéairement retrait et perte de masse [116], et enfin une phase sans retrait notable, où seule la perte de masse progresse lentement, voir Figure 1.23 [12, 52, 143].

La phase dormante correspond à une perte de masse accompagnée d'un retrait très faible : elle est attribuée à l'évaporation de l'eau en surface, et peut s'accompagner d'une micro-fissuration en surface également. La deuxième phase (phase linéaire entre retrait et perte de masse relative), est attribué à la pression capillaire ou de disjonction. La dernière phase est attribuée à de la micro-fissuration localisée entre les granulats et la pâte de ciment [3].

En plus de ces trois premières phases, F. Brue [18] a mis en évidence une quatrième phase dans la relation retrait/perte de masse, lors d'un chauffage à 60 ou à 80°C, voir Figure 1.24. Dans cette phase, un retrait important est mesuré, et il s'accompagne d'une faible perte de masse relative. L'origine de cette quatrième phase n'a pas été encore élucidée, voir Introduction Générale et Chapitre 4 de cette thèse.

## 1.4 Propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz

### 1.4.1 Théorie de la poro-élasticité

Au sens de la théorie poro-mécanique, un matériau poreux est constitué de deux parties : son squelette solide (qui comprend la matrice solide et les pores connectés) et le fluide présent

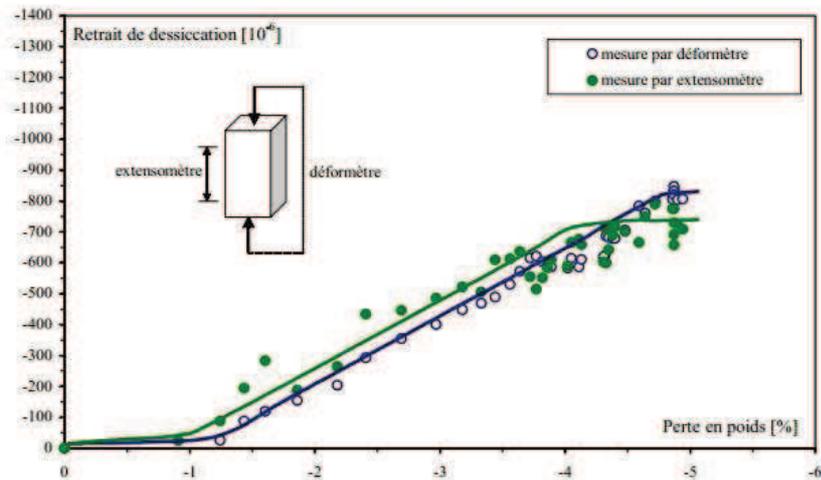


FIGURE 1.23 – Trois phases sont représentées dans la relation entre retrait de dessiccation et perte de masse relative pour un mortier séché à 21°C, tiré de [143]

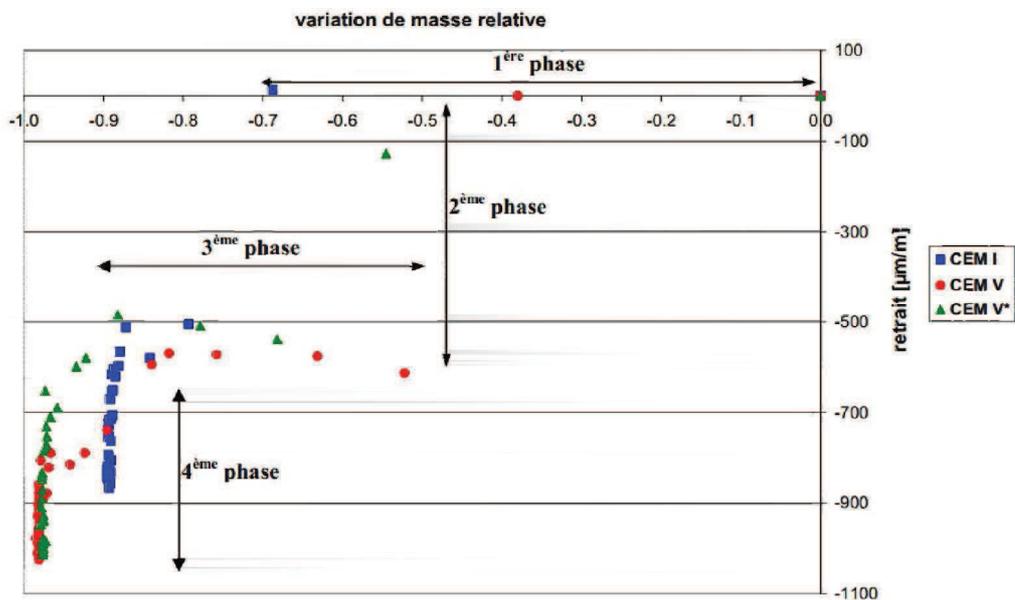


FIGURE 1.24 – Quatre phases sont représentées dans la relation entre retrait de dessiccation et perte de masse relative de trois bétons à haute performance (CEM I, CEM V, CEM V\*) séchés progressivement à 80°C, tiré de [18].

dans la porosité connectée, voir Figure 1.25 [27, 33]. Dans le squelette solide, la matrice solide est constituée des grains solides et de la porosité non connectée (pores occlus). De ce fait, l'estimation des performances mécaniques d'un matériau poreux doivent tenir compte des pores connectés et non connectés, et du ou des fluides présents en leur sein : c'est l'objet de la poro-mécanique. Dans ce qui suit, on se limite à la poro-élasticité linéaire, et on suppose le matériau cimentaire (béton ou mortier) homogène et uniforme à l'échelle macroscopique (échelle d'un échantillon centimétrique, de dimensions supérieures à celles du plus gros granulat).

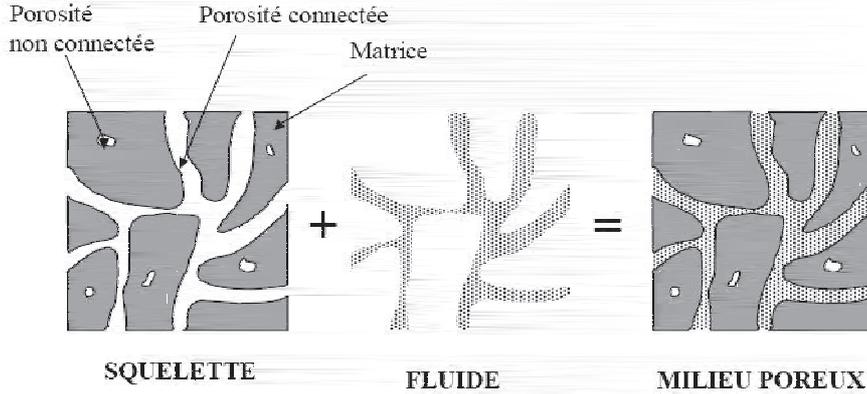


FIGURE 1.25 – Description d'un milieu poreux saturé, tiré de [70].

En 1925, à partir d'observations expérimentales sur les matériaux granulaires (sables, argiles), K. Terzaghi a montré que, pour un sol poreux homogène et isotrope, si la contrainte moyenne (ou contrainte hydrostatique) appliquée  $\sigma_m = -P_{ext} < 0$  varie de la même valeur (en absolu) que la pression de pore  $p$  :  $p = P_{ext}$ , alors le volume de l'échantillon considéré ne varie pas :  $\Delta V = 0$  [127]. Cela signifie que l'on peut définir une notion de contrainte effective, comme suit :

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_m + p \quad (1.28)$$

où  $\sigma_{\text{eff}}$  est la pression effectivement imposée au matériau poreux ;  $\sigma_m$  est la pression hydrostatique (contrainte moyenne) ;  $p$  est la pression au sein des pores. Cela signifie également que le squelette solide d'un sol est incompressible.

Par la suite, M. Biot [13] a généralisé ce comportement aux matériaux poreux élastiques homogènes et isotropes, dont la matrice solide est compressible, en introduisant le coefficient  $b$  (coefficient de Biot) :

$$\sigma_m = K_b \varepsilon_v - b(p - p_0) \quad (1.29)$$

$$\phi - \phi_0 = b \varepsilon_v + \frac{(p - p_0)}{N} \quad (1.30)$$

où  $K_b$  (en Pa) est le module d'incompressibilité drainé (il concerne le squelette solide) ;  $\varepsilon_v$  (sans unité) est la déformation volumique, définie par  $\varepsilon_v = \Delta V/V$  ;  $b$  est le coefficient de Biot ;  $p - p_0$  (en Pa) est la variation de la pression de pores ;  $\phi - \phi_0$  (sans unité) est la variation du volume poreux relatif (porosité) ;  $N$  (en  $\text{Pa}^{-1}$ ) est une constante caractéristique du squelette solide : elle caractérise les variations de porosité et de pression lors d'une expérience où les déformations sont constantes.

L'équation de Terzaghi donnant la contrainte effective peut ainsi être réécrite :  $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_m + p = K_b \varepsilon_v$  soit  $\sigma_m = K_b \varepsilon_v - p$ . On trouve que le coefficient de Biot  $b$  d'un sol vaut 1. Par ailleurs, les deux équations de Biot impliquent que : 1) la déformation volumique du matériau poreux dépend à la fois de la pression macroscopique  $\sigma_{\text{eff}}$  et de la pression de pore  $p$  ; 2) la variation du

volume poreux  $\phi - \phi_0$  est influencée à la fois par la déformation volumique  $\varepsilon_v$  et la pression de pore  $p$ .

Le coefficient de Biot  $b$  peut être relié au module d'incompressibilité drainé  $K_b$  et au module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  [85] par :

$$b = 1 - \frac{K_b}{K_s} \quad (1.31)$$

Coussy-2004 [34] encadre également le domaine de variation du coefficient de Biot  $b$  avec l'équation suivante :

$$3\phi/(2 + \phi) \leq b \leq 1 \quad (1.32)$$

Le coefficient de Biot varie donc entre 0 et 1 (sol de matrice solide incompressible).

### 1.4.2 Mesure des propriétés poro-élastiques

La mesure expérimentale des propriétés poro-élastiques a été effectuée sur une roche calcaire par M. Lion [71] et sur des mortiers après traitement thermique par Chen et al. [29, 119]. Dans les deux cas, une cellule triaxiale est utilisée pour imposer une pression externe  $P_c$  à l'échantillon de matériau considéré.

En se basant sur la Section 1.4.1, on constate que lorsque la variation de pression de pore est égale à 0, le module d'incompressibilité drainé  $K_b$  est calculé par :

$$K_b = -\frac{\Delta P_c}{\Delta \varepsilon_v 1} \quad (1.33)$$

où  $\Delta \varepsilon_v 1$  est la variation volumique mesurée lors de la variation  $\Delta P_c$  à  $p$  constant. Pour assurer que la pression de pore reste constante, le réseau poreux de l'échantillon est connecté à l'air : la pression de pore est égale à tout instant à la pression atmosphérique.

Pour mesurer le module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$ , il faut assurer que la variation de la pression de pore est égale à la pression externe  $P_c$  appliquée (ou confinement). Alors, la variation volumique du matériau est égale à celle de la matrice solide, d'où :

$$K_s = -\frac{(\Delta P_c = \Delta P_i)}{(\Delta \varepsilon_v = \Delta \varepsilon_v^s)} \quad (1.34)$$

Toutefois, il n'est pas facile d'assurer expérimentalement que la pression de pore est strictement égale à la pression externe. Coussy [34] propose une méthode deux étapes successives, comme suit.

D'abord, on mesure le  $K_b$  en conditions drainées (c'est à dire que la pression de pore est égale à la pression atmosphérique). Alors, à pression de confinement constante, une variation de la pression pore  $\Delta p$  est imposée à l'échantillon. Il est très important de noter que la pression de pore reste toujours inférieure à la pression de confinement  $P_c$ , pour garantir qu'il n'y aura pas de fuites du système (huile de confinement dans le réseau poreux du matériau). Cette variation de pression de pore est suivie d'une variation volumique  $\Delta \varepsilon_v 2$ , à partir de laquelle un module  $H$  est calculé :

$$\Delta \varepsilon_v 2 = \frac{\Delta p}{H} \quad (1.35)$$

Une fois  $H$  calculé, on extrapole cette relation au cas où  $\Delta P_c = \Delta p$ . Alors :  $\Delta \varepsilon_v = \Delta \varepsilon_v 1 + \Delta \varepsilon_v 2 = -\frac{\Delta P_c}{K_b} + \frac{\Delta p}{H}$  [29]. Au final, il vient :

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{K_b} - \frac{1}{H} \quad (1.36)$$

Cette méthode, adoptée par [29], est dite indirecte pour déterminer  $K_s$ , puisqu'elle nécessite la mesure de  $K_b$  et  $H$  au préalable. Une méthode alternative est nommée essai "unjacketed" (sans jaquette) : l'échantillon est immergé dans le fluide qui impose la pression externe, de telle façon que  $\Delta P_c = \Delta p$  à stabilisation. Cette méthode est utilisée par Ghabezloo et al [48, 49] et Zhang et al [144]. Elle a le désavantage de ne pas permettre d'autre mesure sur l'échantillon, et de le rendre inutilisable pour d'autres essais ultérieurs.

### 1.4.3 Perméabilité

Pendant de nombreuses années, seule la résistance des bétons était prise en compte pour concevoir les structures, et la durabilité était négligée. Ainsi, de nombreuses structures (ouvrages d'art) ont dû être démantelés ou entretenus à grands frais du fait d'une durabilité réduite, liée à l'existence de désordres structurels dus aux interactions du béton avec son environnement (pluies acides, environnements marins, etc.). La perméabilité du béton a commencé à intéresser les industriels au début des années 1930, lorsque les concepteurs de barrages ou de grands ouvrages hydrauliques désiraient des renseignements sur les taux de fuite de l'eau à travers ces structures à haute pression relative.

La durabilité, considérée comme la capacité d'un matériau à continuer à assurer ses fonctions sur une période de temps donnée, peut être évaluée par des essais accélérés en laboratoire, mais ceux-ci consomment malgré tout beaucoup de temps. Toutefois, un consensus existe sur le fait que la perméabilité est un bon indicateur de la durabilité des matériaux cimentaires et celle-ci est mesurable sur des périodes relativement courtes.

Une relation linéaire décrivant la perméabilité des matériaux poreux aux fluides a été formulée par [36] sur la base d'expériences d'écoulement d'eau à travers des lits de sable. Ceux-ci présentaient une relation proportionnelle entre la moyenne de la vitesse à travers la section d'écoulement et le gradient hydraulique imposé, comme dans l'équation 1.37 :

$$Q = -\frac{kA}{\mu} \times \frac{P_1 - P_0}{L} \quad (1.37)$$

où  $Q$  est le débit volumique ( $m^3/s$ ) ;  $A$  est l'aire de la section de matériau considéré ( $m^2$ ) ;  $k$  est la perméabilité à l'eau du matériau poreux saturé par ce fluide ( $m^2$ ) ;  $\mu$  est la viscosité du liquide (Pa.s) ;  $P_a - P_b$  est la chute de pression ;  $L$  est la longueur de l'échantillon dans la direction d'écoulement du liquide. Le rapport  $\frac{P_1 - P_0}{L}$  représente le gradient de pression entre l'amont (1) et l'aval (0) de l'échantillon, qui pilote l'advection, et dont l'expression est spécifique au cas d'un fluide liquide. Cette expression se généralise pour tout fluide (liquide ou gaz) qui sature le réseau poreux, voir Eq. 1.17 : seule l'expression du gradient de pression change selon la nature du fluide saturant. Pour un gaz, on utilise le gradient de pression en  $x = 0$ , situé aussi près que possible de l'endroit où le débit volumique  $Q$  est mesuré :

$$\left( \frac{dp(x)}{dx} \right)_{\text{gaz}} (x = 0) = -\frac{(P_1^2 - P_0^2)}{2 L P_1} \quad (1.38)$$

Pour un liquide, le gradient est constant quel que soit  $x$  compris entre 0 et  $L$  :

$$\left( \frac{dp(x)}{dx} \right)_{\text{liquide}} = -\frac{(P_1 - P_0)}{L} \quad (1.39)$$

Les recherches ont montré que la relation proportionnelle entre la vitesse du fluide et le gradient de pression n'existe qu'à vitesse relativement faible. Dans ce cas-là, l'écoulement peut

être considéré comme un écoulement laminaire. Lorsque le gradient de pression dépasse une valeur seuil, la vitesse augmente et brise l'écoulement laminaire : un écoulement turbulent se forme. Le nombre de Reynolds est utilisé pour distinguer les deux sortes d'écoulements. Un faible nombre de Reynolds signifie que l'écoulement de fluide est laminaire et le nombre élevé de Reynolds signifie que l'on a affaire à un écoulement turbulent.

**Effet Klinkenberg :** Cet effet est spécifique aux gaz, plutôt qu'aux liquides en écoulement dans un réseau poreux, et s'apparente au phénomène de diffusion de Knudsen, mais pour l'advection : il s'agit de tenir compte du glissement des molécules gazeuses au parois des pores, lorsque ceux-ci sont du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des molécules du gaz considéré [65].

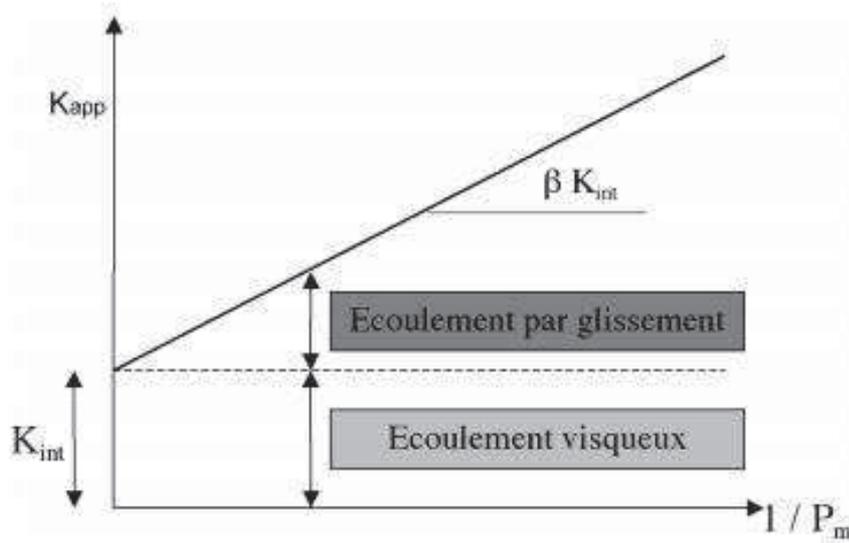


FIGURE 1.26 – Détermination de la perméabilité intrinsèque en tenant compte de l'effet Klinkenberg, d'après [70]

Ainsi, la perméabilité au gaz mesurée à une valeur de gradient de pression imposé est une perméabilité dite apparente  $K_{app}$ . En effet, Klinkenberg [65] rappelle que les molécules de gaz sont susceptibles de glisser à la surface des pores du matériau, et que, de ce fait,  $K_{app}$  varie en fonction de la nature du gaz utilisé et de la pression amont d'injection, voir Figure 1.26. Klinkenberg a proposé que  $K_{app}$  suit une relation linéaire, fonction de l'inverse de la pression moyenne  $P_m = (P_i + P_{atm})/2$  qui s'exerce dans le matériau et d'une perméabilité dite intrinsèque  $K_{int}$ , indépendante de la pression et du gaz utilisés, voir Figure 1.26 à nouveau. On remarquera que  $P_m \neq P_{moy}$  où  $P_{moy}$  est utilisé pour calculer  $K_{app}$  (voir Chapitre 4). La relation de Klinkenberg s'écrit :

$$K_{app} = K_{int} \left( 1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (1.40)$$

où  $K_{app}$  est la perméabilité apparente ;  $K_{int}$  est la perméabilité intrinsèque ;  $\beta$  est le coefficient de Klinkenberg ;  $P_m$  est la pression moyenne dans le matériau.

#### 1.4.4 Etat de l'art

**Couplage poro-élasticité et perméabilité au gaz** Peu de recherches ont été menées sur l'évolution des propriétés poro-élastiques des matériaux cimentaires sous l'effet d'un chargement

mécanique ou hydrique. Une telle étude a été menée par X.T. Chen [29] sur un mortier normalisé de rapport (E/C)=0,5 traité thermiquement à 105, 200, 300 et 400°C. Les paramètres poro-élastiques ont été mesurés à l'état résiduel, en même temps que l'évolution de leur perméabilité au gaz, sous chargement en pression hydrostatique (confinement) croissante. Il a été montré expérimentalement qu'en dessous de 105°C, il n'y a pas de variation significative du module d'incompressibilité drainé  $K_b$  (qui représente la rigidité du squelette solide, considéré avec ses pores connectés), du fait de micro-fissures d'une influence négligeable. Par contre à partir de 200°C, et jusqu'à 400°C, le module d'incompressibilité  $K_b$  diminue significativement avec l'augmentation de  $P_c$ , et il est démontré qu'en parallèle, un grand nombre de micro-fissures se produisent et la perméabilité au gaz devient sensible aux variations de la pression hydrostatique appliquée [28].

**Effet de la dessiccation sur la résistance mécanique et sur les propriétés poro-élastiques** Selon [88], les performances mécaniques d'un matériau cimentaire sont influencées par son degré de saturation en eau. Ainsi, un matériau uniformément séché est plus résistant que lorsqu'il est uniformément humide. Une augmentation de 25% de la résistance est observée après séchage à 110 °C dans [136]. Néanmoins, à l'échelle de la structure, le séchage donne un effet inverse, c'est-à-dire que la résistance à la compression d'un échantillon pluri-centimétrique de matériau cimentaire séché est plus faible que celui du même échantillon saturé. Cela s'explique par l'existence de contraintes internes et de fissures causées par le séchage, qui affaiblissent la tenue de l'échantillon [10].

Pour les propriétés poro-élastiques, Sibai et al. [117] ont montré expérimentalement que pour un grès, le  $K_s$  reste stable même jusqu'à 800 °C, et qu'il s'accompagne d'une diminution peu significative de  $K_b$ . Pourtant, dans [71] le  $K_b$  de la roche calcaire diminue significativement après un traitement thermique à 250 °C, et la même tendance est observée pour  $K_s$ .

## Chapitre 2

# Description des matériaux et des échantillons

Ce chapitre décrit la fabrication des bétons et des échantillons qui permettent de mener les études expérimentales justifiées dans l'Introduction Générale à ce manuscrit.

### 2.1 Matériaux étudiés

Cette thèse concerne deux bétons référencés par l'ANDRA : ils sont nommés CEM I et CEM V à partir du ciment dont ils sont constitués. Leurs compositions et la formulation des deux bétons ont été données au Chapitre I.

Dans cette thèse, nous étudions essentiellement la porosité, la rétention d'eau à haute HR, les propriétés poro-mécaniques et de transfert de gaz et la microstructure associée des bétons CEM I et CEM V. Les propriétés connues de ces bétons, référencées par l'Andra, sont résumés dans le Tableau 2.1 [22, 69].

Pour cette thèse, nous avons réalisé une gâchée de chaque béton CEM I et CEM V (les 24/11/2011 et 05/12/2011 respectivement) : ils ont commencé à être préparés sous forme d'échantillons le 20/07/2012. Des échantillons tirés d'autres gâchées ont également été utilisés :

- pour étudier la rétention d'eau à haute HR, la gâchée de M'Jahad [79] pour le CEM I (date de réalisation 13/05/2009), et la gâchée de V. Leplat pour le CEM V (date de réalisation 25/09/2008). Les matériaux issus de ces gâchées ont été conservés dans l'eau saturée en chaux (à 20°C) depuis leur fabrication (mise dans l'eau quelques jours après le malaxage), et jusqu'au 10/01/2012 (date de préparation des échantillons).
- pour étudier les propriétés poro-élastiques et de transport de gaz, des échantillons du béton CEM I de F. Brue ont été soumis à l'essai couplé. Ces échantillons ont été préparés par F. Brue et ont été séchés pendant près de 5 ans en enceinte climatique à 20 ou 80°C (phase 3 ou 4 dans le diagramme retrait/perte de masse).
- pour étudier le microstructure du béton, des échantillons des gâchées de CEMI et CEMV de Brue, G. Camps [20] et H. Ranaivomana [96, 97] ont été préparés et observés au MEB. Les échantillons de G. Camps et H. Ranaivomanana nous ont été fournis par J. Verdier du LMDC : il s'agissait de prismes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  conservés sous film aluminium et fabriqués au LMDC pour les thèses citées [20, 97].

Le recours à des échantillons issus de différentes gâchées permet une évaluation de l'effet de la gâchée sur les résultats obtenus.

TABLE 2.1 – Propriétés du béton Andra [22, 69]

CARACTERISTIQUES	CEM I	CEM V	Conditions d'essai CEM I [Andra 01a]	Conditions d'essai CEM V [Andra 01b]
Rapport Eau/Ciment	0,43	0,39		
Rapport Gravillons/Sable	1,10	1,23		
Résistance en compression à 28 jours à 20°C	62,5 MPa	55,6 MPa	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406
Résistance en compression à 3 mois à 20°C	65 MPa	68,3 MPa	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406
Mesure de l'affaissement au cône T <sub>0</sub> + 1 heure	23 cm	9,7 cm	Norme NF P 18-451	
Résistance en traction par fendage à 3 mois à 20°C	5,3 MPa	5,0 MPa	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> ; Norme NF P 18-408	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> ; Norme NF P 18-408
Module de Young E à 3 mois	40,9 GPa	41,6 GPa	Recommandations de la RILEM	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406
Coefficient de Poisson $\nu$ à 3 mois	0,15	0,23	Recommandations de la RILEM	Eprouvette 11*22 cm <sup>2</sup> surfacées au lapidaire ; Norme NF P 18-406
Valeur du retrait endogène à 3 mois à 20°C	70 $\mu\text{m/m}$	121 $\mu\text{m/m}$	3 prismes 7*7*28 cm <sup>3</sup> recouverts d'aluminium autocollant ; mesures effectuées dans une salle à 20°C +/- 2°C et HR= 50% +/- 5%	prismes 7*7*28 cm <sup>3</sup> recouverts d'aluminium autocollant ; Recommandations de la RILEM
Valeur du retrait de dessiccation à 3 mois à 20°C	367 $\mu\text{m/m}$	460 $\mu\text{m/m}$	3 prismes 7*7*28 cm <sup>3</sup> ; mesures effectuées dans une salle à 20°C +/- 2°C et HR= 50% +/- 5%	prismes 7*7*28 cm <sup>3</sup> en ambiance dessiccative ; Recommandations de la RILEM
Porosité $\Phi$	13%	13,4%	Mode opératoire de l'AFREM	Mode opératoire de l'AFPC-AFREM
Masse volumique apparente	2465 kg/m <sup>3</sup>	2250 kg/m <sup>3</sup>	Mode opératoire de l'AFREM	Mode opératoire de l'AFPC-AFREM
Valeur de perméabilité à l'eau K à 20°C	9,5 10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup>	1,4 10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup>	Procédure CEBTP N° E-02/278	Eprouvette de diamètre de 11cm et de hauteur de 5cm ; protocole mis au point par le CEMETE
Valeur de perméabilité à l'oxygène Kox à 20°C	6,3.10 <sup>-17</sup> m <sup>2</sup>	4,7.10 <sup>-18</sup> m <sup>2</sup>	Mode opératoire de l'AFREM	Mode opératoire de l'AFPC-AFREM
Coefficient de dilatation thermique	6 10 <sup>-6</sup> /°C	9,5 10 <sup>-6</sup> /°C	3 prismes 7*7*28 cm <sup>3</sup> séchés à masse constante à 80°C et mesures des variations dimensionnelles par paliers de 10°C entre 30°C et 80°C	3 prismes 7*7*28 cm <sup>3</sup> séchés à masse constante à 105°C et mesures des variations dimensionnelles puis même chose à 20°C
Valeur de la conductivité thermique	2,3 W/m.K	1,9 W/m.K	Mesure faite avec le CTMETRE ; perturbation thermique avec une sonde chauffante	Mesure faite avec le CTMETRE ; perturbation thermique avec une sonde chauffante
Valeur de la chaleur volumique	2,640 MJ/m <sup>3</sup> .K	2,615 MJ/m <sup>3</sup> .K	Mesure faite avec le CTMETRE ; perturbation thermique avec un anneau chauffant	Mesure faite avec le CTMETRE ; perturbation thermique avec une sonde chauffante

## 2.2 Fabrication de chaque béton

Le malaxage et le coulage de chaque béton s'est fait en respectant la procédure suivante :

(1) Les quantités de tous les composants ont été préparés pour réaliser chaque gâchée. Pour les granulats, nous avons effectué un étuvage pendant plusieurs jours ou un test à l'alcool à brûler pour assurer qu'ils étaient secs.

(2) Pour la 1ère gâchée, on humidifie le malaxeur (pour qu'il y ait un film d'eau sur le malaxeur pour toutes les gâchées) ;

(3) Introduction des graviers ;

(4) Introduction du sable ;

(5) Introduction du ciment, puis malaxage ;

(6) Ajout de l'eau pour atteindre immédiatement le E/C visé ;

(7) Mesure de la consistance au cône d'Abrams ([42]) ;

(8) Mise en place du béton frais dans les coffrages ;

(9) Vibrage du béton frais à l'aiguille vibrante. Les coffrages utilisés sont des prismes en acier de section  $16 \times 32 \text{ mm}^2$  et de longueur 1m. Juste après le coulage et le vibrage, le béton frais est isolé de l'air ambiant par un film plastique, pour éviter sa dé-saturation en surface, voir Figure 2.1 (a). Après 5 jours, les prismes sont démoulés, puis immergés sous eau saturée en chaux pendant au moins 6 mois de maturation, voir Figure 2.1 (b).



FIGURE 2.1 – Fabrication du béton : (a) coulage dans un coffrage prismatique, avec protection vis-à-vis de l'air par un film plastique en surface, et (b) maturation sous eau saturée en chaux à température ambiante.

## 2.3 Obtention des échantillons

Nos campagnes expérimentales ont été menées sur des cylindres de diamètre 37mm ou 65mm et de longueur variable (entre 3 et 74mm), avec leurs faces inférieure et supérieure rectifiées pour un bon parallélisme. Pour que cela soit possible, les poutres prismatiques ont été carottées sous eau, voir Figure 2.2 (a), puis les cylindres obtenus sont coupés à la longueur requise soit à l'aide de la machine à tronçonner (pour les hauteurs les plus importantes) (Figure 2.2 (b)), soit avec la scie à fil diamanté pour les échantillons les plus fins, voir Figure 2.2 (c). Pour éviter de prélever des échantillons dans les zones hétérogènes situées en haut à la base des prismes, les échantillons

retenus sont situés à au moins 2 cm des deux extrémités des prismes. Pour les essais de retrait et pour les essais couplés en cellule triaxiale, le parallélisme et la planéité des faces supérieure et inférieure des échantillons sont réalisées à l'aide de la rectifieuse, voir Figure 2.2 (d).

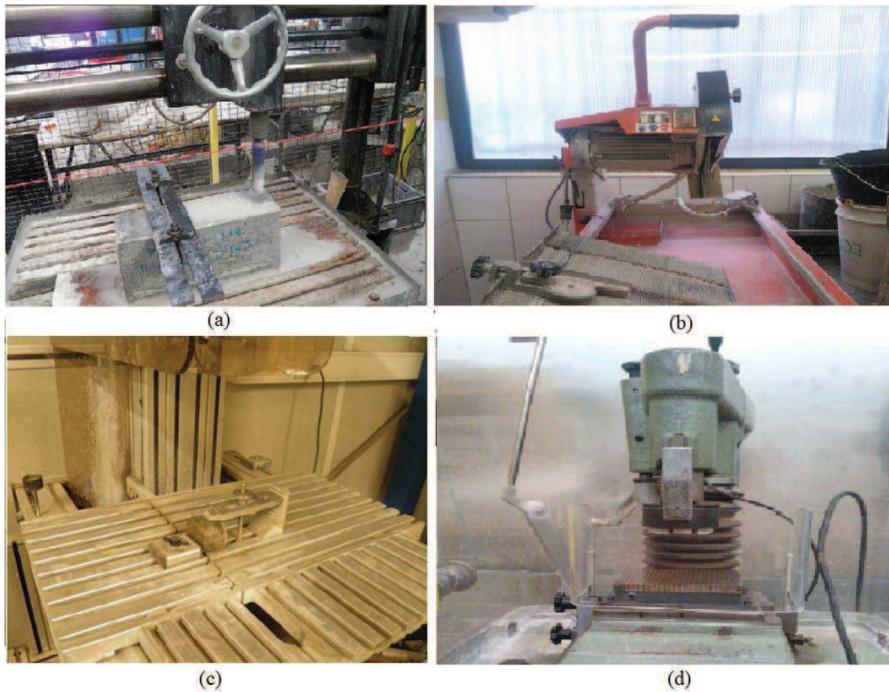


FIGURE 2.2 – Obtention d'échantillons cylindrique à partir des poutres prismatiques réalisées : (a) machine de carottage, (b) tronçonneuse, (c) scie à fil diamanté et (d) machine permettant de rectifier les deux extrémités d'un échantillon cylindrique.

## 2.4 Appareillages expérimentaux de base

Nous avons choisi que la plupart des dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse soient décrits dans des chapitres dédiés, en préalable direct aux résultats obtenus, du fait de la grande diversité de ces moyens et des thématiques abordées.

Ici, nous présentons uniquement les dispositifs qui ont été utilisés dans la plupart des campagnes expérimentales : les mesures de masse et de longueur, et le conditionnement sous vide partiel. La masse est mesurée avec une balance d'une précision de  $\pm 0,001$  g, placée dans une salle climatisée et régulièrement calibrée, voir Figure 2.3 (a). La longueur des échantillons de retrait est mesurée par un micromètre de type Palmer d'une précision de  $\pm 1$  microns. Le Palmer dispose d'un étalon de longueur à 50 mm, utilisé au préalable des essais : c'est la différence entre la longueur de l'échantillon (mesurée entre deux plots toujours identiques) et celle de l'étalon qui permet de lire la longueur de cet échantillon, voir Figure 2.3 (b).

Pour les essais de séchage en étuve à 50 ou 65°C, ou en enceinte climatique à 80°C, les échantillons encore chauds sont placés dans un sac plastique rendu étanche grâce à un dispositif de mise sous vide partiel, voir Figure 2.4. On attend alors plusieurs heures (4h en général) avant de mesurer leur longueur (essai de retrait).



FIGURE 2.3 – Appareillages expérimentaux de (a) pesée (Balance) et (b) mesure de longueur (Palmer).



FIGURE 2.4 – Dispositif de mise sous vide partiel, pour conservation d'échantillon en sac étanche (pour l'essai couplé).

## Chapitre 3

# Rétention d'eau et retrait à haute HR

Plusieurs questions demeurent sur le comportement hydrique des bétons Andra, auxquelles cette thèse doit permettre de répondre : aux hautes HR ( $\geq 92\%$ ), une forte variabilité de la saturation en eau est observée lorsqu'on compare différentes études basées sur la même formulation, voir Figure 3 présentée dans l'Introduction Générale. L'origine de cette variabilité peut être liée notamment :

- à l'échantillonnage,
- à la taille d'échantillon utilisée,
- à la variabilité des conditions thermiques et hydriques exactes (une humidité de 100% étant très délicate à maintenir constante dans le temps avec les inévitables variations thermiques de la salle d'essai ou de la chambre climatique utilisée),
- à la gâchée de béton utilisée (microstructure différente selon les conditions de fabrication),
- à la méthode de mesure de la masse saturée,
- etc.

Pour identifier la (ou les) origine(s) de cette variabilité, nous mettons ici en oeuvre une campagne expérimentale, qui utilise :

- au moins 3 échantillons par béton (issu d'une gâchée donnée) et par taille - pour investiguer l'effet de l'échantillonnage,
- différentes tailles d'échantillons,
- des échantillons issus de deux gâchées différentes par béton,
- des modes d'imposition de l'HR élevée et de la température plus ou moins précis.
- et pour chaque béton, deux cloches différentes sont remplies du même nombre d'échantillons à HR donnée : une cloche est ouverte pour la pesée toutes les deux semaines, et l'autre n'est jamais ouverte jusqu'à ce que la masse des échantillons dans le dessiccateur ouvert régulièrement soit stable. Les échantillons de la cloche "jamais ouverte" sont alors pesés au terme de deux ans en cloche scellée.

La seconde question concerne la mesure conjointe de la saturation en eau  $S_w$  et du retrait à très haute HR (98 %) à température modérée (20, 50 et 80°C), pour laquelle les campagnes expérimentales antérieures ont montré une très grande variabilité également. Celle-ci est attribuée à la faible amplitude du retrait à mesurer, en comparaison de la précision des moyens de mesure usuels (colonne à mesurer), voir les travaux de F. Brue [17, 18].

**Nota :** Pour simplifier l'écriture des dimensions des échantillons cylindriques, on utilisera l'abréviation DXHX, où D est le diamètre (en mm), et H la hauteur (en mm).

On rappelle également que pour les HR supérieures ou égales à 92 %, la relation de Kelvin-Laplace à 20°C prédit que le diamètre de pore dé-saturé (à l'interface eau liquide/gaz) est de 26nm : une dé-saturation pour  $HR \geq 92$  % concerne uniquement les pores capillaires (macro- et mésopores), voir Figure 10 (dans l'Introduction Générale) [75]. Les pores des C-S-H sont entièrement saturés en eau et ne sont pas impliqués dans ces gammes de séchage.

Dans ce qui suit, nous rappelons tout d'abord le mode de calcul du degré de saturation en eau  $S_w$  à HR donnée, et en particulier la méthode de mesure de la masse saturée et de la masse sèche des échantillons nécessaire à ce calcul. Ceci est important, puisqu'en pratique nos échantillons sont placés initialement sous eau, et on ne les sèche pas complètement avant de procéder à la dé-saturation à HR=92, 98 ou 100 %. Dans l'ensemble du chapitre, la stabilisation de la mesure de masse est supposée obtenue lorsque, pendant les trois dernières pesées, la variation de masse est inférieure à 0,1%.

Nous présentons ensuite les principaux résultats : origines de la variabilité de  $S_w(HR)$ , comparaison aux études antérieures et cyclage des matériaux à haute HR. Pour ce dernier point, les échantillons arrivés à stabilisation de leur masse à HR donnée (=92, 98 ou 100 %) sont replacés sous eau saturée en chaux jusqu'à nouvelle stabilisation de leur masse, puis remis à la même HR, et ainsi de suite, pour évaluer la répétabilité de  $S_w$  dans le temps.

La troisième partie du chapitre est dédiée à la mesure couplée de la saturation et du retrait à haute HR (98 %), aux températures de 25 et 50°C.

### 3.1 Définition des paramètres et conditions climatiques imposées

Cette partie présente uniquement le protocole expérimental pour la mesure des isothermes à haute HR. On trouvera le protocole expérimental dédié au retrait couplé à la rétention d'eau en partie 3.3, avec les résultats obtenus.

#### 3.1.1 Définition de la masse saturée

Nous avons recherché un moyen de mesure assurant (1) une bonne répétabilité expérimentale : lors de mesures successives, les résultats doivent rester dans un cadre admissible, i.e. présenter une faible variabilité (généralement mesurée par l'écart type ou par l'écart à la moyenne); et (2) une bonne faisabilité : nous avons une grande quantité de mesures à effectuer, de l'ordre de 180 échantillons à peser pour l'ensemble des cloches (trois valeurs de HR, deux matériaux, une cloche régulièrement ouverte et une cloche jamais ouverte par béton et HR). Pour cela, nous avons comparé différentes méthodes de séchage superficiel, qui, toutes sont suivies par l'enregistrement numérique de la masse donnée par une balance, à une fréquence de l'ordre de la seconde, et avec une précision de  $\pm 0,001$  g. A partir d'un échantillon initialement placé dans l'eau sur-saturée en chaux et supposé entièrement saturé, les 4 méthodes de séchage superficiel testées sont les suivantes :

- 1- l'échantillon est sorti de l'eau, trempé dans l'éthanol pendant un court laps de temps, et pesé
- 2- l'échantillon est sorti de l'eau, trempé dans l'acétone pendant un court laps de temps, et pesé

- 3- l'échantillon est sorti de l'eau, secoué à la main, et pesé
- 4- l'échantillon est sorti de l'eau, ses faces sont posées successivement sur un papier absorbant sec jusqu'à ce qu'il ne fasse plus de marque sur le papier, et pesé ; à titre de comparaison, la méthode de Brue-09[18] consistait à sécher avec du papier absorbant de façon à ce que chaque face ait été posée 4 fois sur le papier sec.

Pour un même échantillon de CEMV (1/4 de disque de 65mm de diamètre et 5mm d'épaisseur), le résultat de la pesée pendant 4 minutes après l'application de chacune des 4 méthodes ci-dessus est donné à la Figure 3.1.

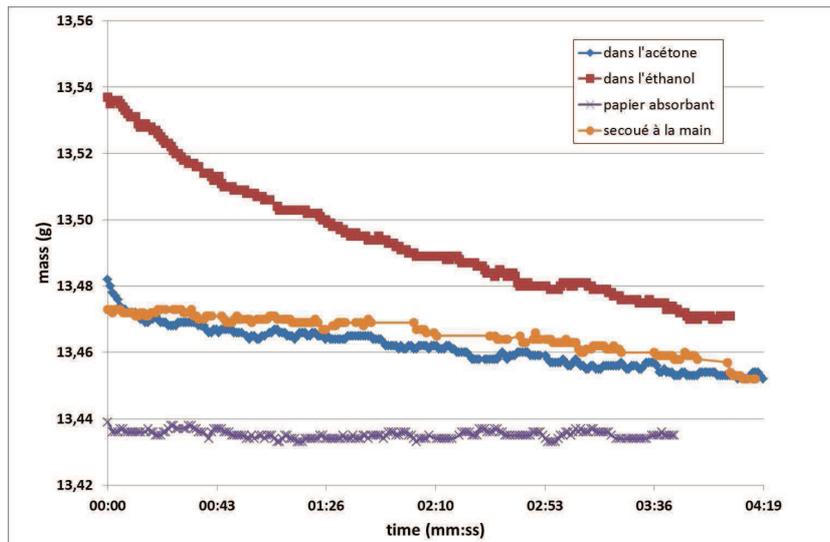
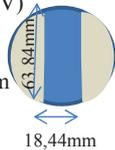


FIGURE 3.1 – Variation de masse au cours du temps du même échantillon initialement sous eau, séché superficiellement de différentes façons. La courbe supérieure correspond à l'échantillon trempé dans l'éthanol, les deux courbes intermédiaires à l'échantillon trempé dans l'acétone (en bleu) ou simplement secoué à la main (en jaune), et la courbe la plus basse (et la plus stable dans le temps) correspond au séchage sur papier absorbant sec.

On constate que la pesée la plus stable est celle de l'échantillon séché au papier absorbant (méthode 4). Après 3 minutes de pesée, la perte de masse est de seulement 0,004g (pour une valeur initiale de 13,439 g, soit une perte relative de 0,03%). Par ailleurs, les masses initiales données par les 2 autres méthodes sont toutes supérieures à celle donnée par la méthode « papier absorbant » : celles-ci ne sèchent pas complètement la surface. Les méthodes à l'acétone et par secouage à la main donnent une masse initiale proche, la méthode à l'éthanol donne la masse initiale la plus importante, et la perte de masse la plus forte en 4 minutes. Au terme de 4 minutes, aucune des 3 premières méthodes ne donne une masse stable : celle-ci continue de chuter, et elle reste au-dessus de la masse donnée par la méthode « papier absorbant ». Il est conclu que les trois premières méthodes ne permettent pas le séchage complet de la surface de l'échantillon dès qu'elles ont été appliquées, ni au terme de 4 minutes. Pour un seul échantillon, cet aspect n'est pas problématique, alors qu'il l'est pour un grand nombre de pesées. A ce stade, nous retenons la 4<sup>ème</sup> méthode de mesure de la masse saturée pour la suite. Vérifions sa bonne répétabilité et sa fiabilité en effectuant des pesées successives sur plusieurs échantillons de dimensions différentes, voir Tableau 3.1.

A partir de la pesée du premier échantillon (voir Figure 3.1), nous retenons une pesée pendant les 30 premières secondes seulement. Par la suite, nous représentons la moyenne des mesures et

TABLE 3.1 – Répétabilité de la méthode de mesure de la masse saturée (séchage superficiel sur papier absorbant) pour quatre échantillons différents.

Echantillon 1 (CEM V)  D :65mm E :5mm		Echantillon 2 (CEM V)  E :6mm 63,84mm 18,44mm		Echantillon 3 (CEM I)  D :65mm E :9mm		Echantillon 4 (CEM V)  D :37mm E :8mm	
Moyenne (g)	écart type	Moyenne (g)	Ecart type	Moyenne (g)	Ecart type	Moyenne (g)	Ecart type
Saturation par mise sous eau avec surface affleurante et vide partiel dans une cloche pendant une heure et demi		Saturation complète sous eau saturée en chaud pendant au moins un mois					
13,436	0,001	17,139	0,001	34,328	0,001	10,349	0,001
Saturation sous l'eau saturée en chaud pendant une nuit complète							
13,437	0,001	17,136	0,001	34,320	0,002	10,347	0,001
Saturation par mise sous eau avec surface affleurante et vide partiel dans une cloche pendant une heure							
13,438	0,001	17,136	0,001	34,320	0,001	10,346	0,001
Saturation par mise sous eau avec surface affleurante et vide partiel dans une cloche pendant deux heures							
13,435	0,001	17,137	0,001	34,318	0,001	10,345	0,001
Saturation après une heure sous vide en la surface d'échantillon touchent à l'air							
13,438	0,007	17,137	0,001	34,321	0,002	10,345	0,001

l'écart type sur ces 30 secondes de mesure.

Nous avons effectué un essai sur quatre échantillons de béton CEMI et CEMV, qui sont initialement dans l'eau sur-saturée en chaud, voir Tableau 3.1 pour leurs dimensions exactes. Les échantillons sont pesés une première fois à la sortie de l'eau (méthode 4 ci-dessus), puis remis dans l'eau pendant un temps variable, et pesés à nouveau avec la méthode 4 ci-dessus, et ainsi de suite pendant cinq fois. Pour assurer leur saturation complète (ou quasi-complète) d'un essai à l'autre, les échantillons ont été soit entièrement immergés dans l'eau pendant une nuit, soit mis dans l'eau, en cloche à vide avec seulement une face affleurante et au contact du vide de l'air de la cloche pendant quelques heures, voir également le Tableau 3.1. Une excellente répétabilité des mesures est obtenue sur ces quatre échantillons : l'écart type varie entre 0,001 et 0,007 pour des masses moyennes de 10,345g à 34,328g. Ceci valide la méthode pour l'ensemble des mesures à venir dans cette thèse.

### 3.1.2 Définition de la masse sèche

Pour estimer le degré de saturation ( $S_w$ ), la masse sèche des échantillons est nécessaire (voir Chapitre 1 ou ci-dessous), mais le séchage complet des échantillons à forte HR risque de les endommager irréversiblement. Cette masse sèche est donc calculée en utilisant des échantillons de bétons dédiés à cette mesure (différents de ceux testés à haute HR), à partir de la méthode de F. Brue [18]. On procède comme suit.

Des échantillons cylindriques de différentes tailles et issus de différentes gâchées (au moins 22 échantillons par gâchée) sont pesés à l'état saturé ( $M_{sat}$ ), puis mis en étuve à 65°C, voir Tableau 3.2. Notre méthode diffère par le fait que Brue sèche à 105°C. Nous séchons à la même

température de 65°C que S. M'Jahad [79]. A stabilisation des mesures (0,1% de différence entre 3 mesures successives), on évalue la moyenne par gâchée de béton des masses sèches de tous les échantillons : c'est le paramètre  $M_{\text{sec}}$ . Le degré de saturation ( $S_w$ ) à HR donné, pour une gâchée donnée, est alors déduit par :

$$S_w = \frac{m_{\text{HR}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sat}} - m_{\text{sec}}} \quad (3.1)$$

où  $m_{\text{HR}}$  est la masse stabilisée à HR donnée (moyenne mesurée sur les échantillons conservés à haute HR, i.e. jamais séchés à 65°C - il y en a toujours au moins trois par taille et par gâchée, voir plus loin) ;  $m_{\text{sat}}$  est la masse saturée moyenne de ces échantillons ; leur masse sèche moyenne  $m_{\text{sec}}$  est déduite des masses saturée et sèche moyennes  $M_{\text{sec}}$  et  $M_{\text{sat}}$  par la relation suivante :

$$m_{\text{sec}} = (1 - \%masse)m_{\text{sat}} \quad (3.2)$$

où  $\%masse = (M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}}) / M_{\text{sat}}$ , comme dans [19].

TABLE 3.2 – Conditions expérimentales des essais de séchage à 65 ou 105°C pour notre étude, ou différentes études antérieures.

Béton	Coulé / mesuré par	Taille (et Quantité)	Conditions du séchage
CEMI	F. Brue /F. Brue	D37,5H20/4	105°C
	S. M'Jahad /Y. Zhang	D65H40 (un quatrième) (8) ; D37H30(3) D37H20(3) ; D37H10(4) ; D37H5(7)	65°C
	Y. Zhang /Y. Zhang	D65H3 (3) ; D65H40 (3) ; D37H74 (12)	
CEMV	F. Brue /F. Brue	D37,5H20/4	105°C
	V. Leplat /Y. Zhang	D65H40 (un quatrième) (8) ; D37H30(4) ; D37H20(3) ; D37H10(4) ; D37H5(8)	65°C
	Y. Zhang /Y. Zhang	D65H3 (3) ; D65H40 (3) ; D37H74 (14)	

### 3.1.3 Protocole expérimental

Le protocole complet permettant d'obtenir l'isotherme de première désorption de chaque béton est décrit à la Figure 3.2. Après quelques mois de maturation sous eau, les poutres de CEMI et CEMV sont carottées et coupées, puis mises sous eau à nouveau jusqu'à six mois de maturation. Leur masse est mesurée régulièrement avec la méthode décrite à la Section 3.1.1, jusqu'à sa stabilisation. Alors, les différents échantillons sont soumis à leur première désorption à haute HR. Pour cela, nous plaçons les échantillons sous cloche au-dessus d'une solution saturée en sel donné (pour imposer l'HR) : l'eau pure permet d'imposer une HR de 100% ; la solution saline de  $K_2SO_4$  apporte une humidité relative de 98%, et pour  $KNO_3$ , l'humidité relative imposée est de 92%.

Pour la série de mesures principale (Y. Zhang-1), les cloches à 100%HR sont conservées en enceinte climatique à 25°C, et les cloches à 92 et 98% HR sont conservées sous une boîte isolante (en polystyrène) dans une pièce climatisée, voir Figure 3.2. Pour la série Y. Zhang-2, les cloches sont seulement scellées (par de la graisse à vide) et placées en salle climatisée. Ces deux séries ont servi à construire les isothermes à haute HR. Pour ces deux séries, à chaque HR, nous avons

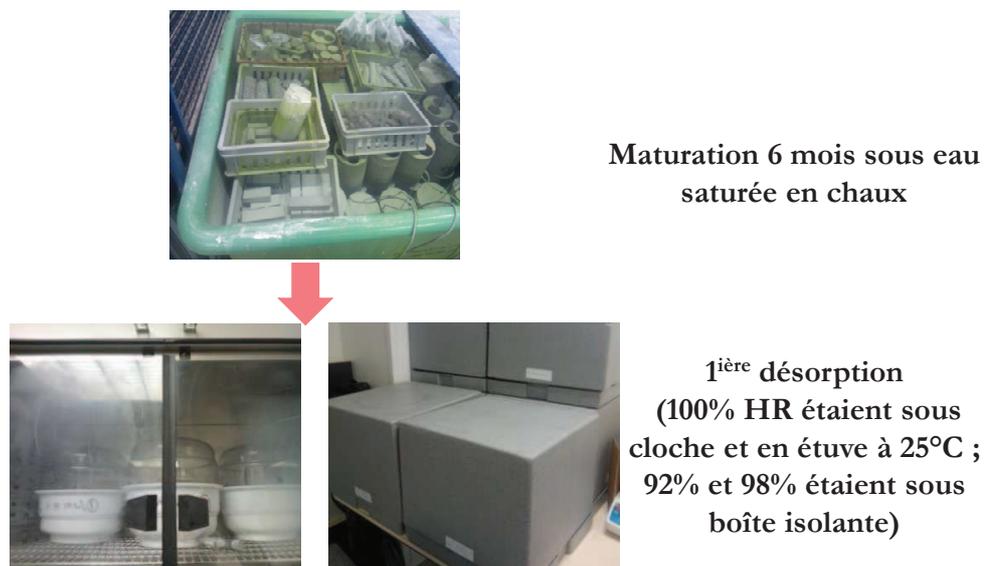


FIGURE 3.2 – Protocole expérimental pour la mesure de l'isotherme de première désorption à haute HR.

rempli deux cloches avec le même nombre et le même type d'échantillons : l'une sera ouverte régulièrement pour les pesées, l'autre n'est ouverte pour la pesée qu'une fois que la masse mesurée dans l'autre cloche à même HR est stabilisée. Cela permettra de mesurer l'effet de l'ouverture de la cloche pour la mesure, sur les valeurs relevées.

Les séries Y. Zhang-3, Y. Zhang-4 et Y. Zhang-5 ont servi à l'évaluation conjointe de la saturation en eau et du retrait de dessiccation à haute HR (98 %), voir Tableau 3.3.

### Taille d'échantillons et effet de la gâchée

Afin d'étudier l'effet de la géométrie des échantillons, nous avons utilisé des cylindres de diamètre 37 mm et de hauteur variant de 3mm à 20mm et des cylindres de diamètre 65 mm et de hauteur variant de 3mm à 20mm, pour la même gâchée d'échantillons de bétons CEM I et CEM V, correspondant à Y. Zhang-1, voir Tableau 3.3.

L'effet de la gâchée est évalué par nos propres mesures, mais uniquement lors du séchage à 65°C sur les gâchées de S. M'Jahad et Yao Zhang pour le CEMI, et sur les gâchées de V. Leplat et Y. Zhang pour le CEMV, voir Tableau 3.2. Les autres comparaisons entre gâchées (à HR donnée) se rapportent à des mesures faites dans des travaux antérieurs (thèses de F. Brue [18], H. Ranaivomanana [97], W. Chen [25] et S. M'Jahad [79]) : à haute HR, nous n'avons testé que des échantillons des gâchées Zhang (CEMI et CEMV). On rappelle ci-dessous les conditions expérimentales de ces études (mesures à l'état sec, ou à HR donnée) dans le Tableau 3.2 : nos comparaisons entre gâchées devront aussi tenir compte des différences de protocoles expérimental avec ces études (différentes méthodes de mesure de la masse saturée et de la masse sèche, différents modes de conditionnement à HR et T donnée, etc.). Ceux-ci sont précisés dans la Section 3.1.3 ci-dessous.

TABLE 3.3 – Conditions expérimentales des essais à HR donnée : pour cette étude (Y. Zhang) et pour différentes études antérieures.

Nom auteur	Taille (Quantité)	Conditions expérimentales	Méthode de mesure de la masse saturée	Masse sèche
Y. Zhang-1 gâchées Zhang	D37H3/10/20 D65H3/20 (3 /par taille /par béton)	- 100%HR : cloche hermétique+étuve - 92% et 98% HR : cloche hermétique en salle climatisée avec boîte isolante	Séchage sur papier absorbant	Non séché à 65°C, mesure indirecte de la masse sèche
Y. Zhang-2 gâchées Zhang	D37H40 (6 /par béton)	cloche hermétique en salle climatisée sans boîte isolante	Séchage sur papier absorbant	Non séché à 65°C, mesure indirecte de la masse sèche
Y. Zhang-3 gâchées Zhang	D37H70 (6 /par béton)	cloche hermétique + étuve	Séchage sur papier absorbant	Non séché à 65°C, mesure indirecte de la masse sèche
Y. Zhang-4 gâchées Zhang	D20H40 (12 /par béton)	enceinte climatique Vötsch	Séchage sur papier absorbant	Non séché à 65°C, mesure indirecte de la masse sèche
Y. Zhang-5 CEMI -gâchée M'Jahad CEMV -gâchée V. Leplat	D37H69 (5) pour le CEMI D37H68 (7) pour le CEMV	cloche +étuve	Séchage sur papier absorbant	Non séché à 65°C, mesure indirecte de la masse sèche
F. Brue	D37H50 (4 /par béton)	enceinte climatique Vötsch	Séchage sur papier absorbant 4 fois /échantillon	Non séché à 105°C, mesure indirecte de la masse sèche
H. Ranaivomanana	Prismes 70x35x5mm <sup>3</sup> (3 /par béton)	cloche hermétique boîte à gant et balayage d'azote	-	Séchés à 105°C après construction de l'isotherme
W. Chen	D37H30 (1 /par béton)	cloche hermétique	Séchage sur papier absorbant 1 fois par face	Séché à 60°C, après isotherme
S. M'Jahad	D37H30 (1 /par béton)	cloche hermétique	-	Séché à 60°C après isotherme

### Contrôle de l'HR et de T

Lorsqu'on veut travailler à haute HR, l'une des difficultés est de maintenir et garantir des valeurs de 92 à 100%, sachant que de faibles variations d'HR entraînent de forts écarts de saturation, et des variations modérées de la température (de quelques degrés) peuvent impacter fortement l'HR. Dans cette thèse, l'HR est obtenue de deux façons : l'une est la solution saline (sel dissous dans de l'eau déminéralisée ou de l'eau pure), et l'autre est la chambre climatique (Vötsch).

Dans le premier cas, la solution saline est placée au fond de la cloche, et les échantillons sont disposés sur une plaque trouée au-dessus de la solution. Pour bien contrôler la concentration de la solution saline, on met du sel jusqu'à assurer sa sur-saturation. L'HR=100% est réalisée avec de l'eau pure,  $K_2SO_4$  pour 98%HR et  $KNO_3$  pour 92%HR. La température affecte la valeur de l'HR théorique, aussi les méthodes de conservation des cloches ont été optimisées, voir Figure 3.3. Nous avons mis en oeuvre différentes méthodes de stockage des cloches, comme suit :

- Dans une pièce climatisée, à environ 20°C. Cette méthode est simple et pratique, et elle permet de stocker plusieurs cloches à différentes HRs en simultanément. Par contre, la fréquence de sortie et l'entrée dans la pièce, et le nombre de personnes qui y sont, provoque des variations de la température, voir ci-dessous.
- Sous boîte isolante dans une pièce climatisée. La boîte sert à améliorer la stabilité de la température dans la cloche. Par contre, chaque boîte occupant un grand volume, le nombre de cloches utilisables simultanément est plus limité.
- En étuve à 25°C. Dans ce cas-là, la température varie très peu, voir ci-dessous. Par contre, le nombre de cloches utilisable est limité à deux ou trois par étuve. Cela n'a pas permis de la mettre en oeuvre pour toutes nos études.

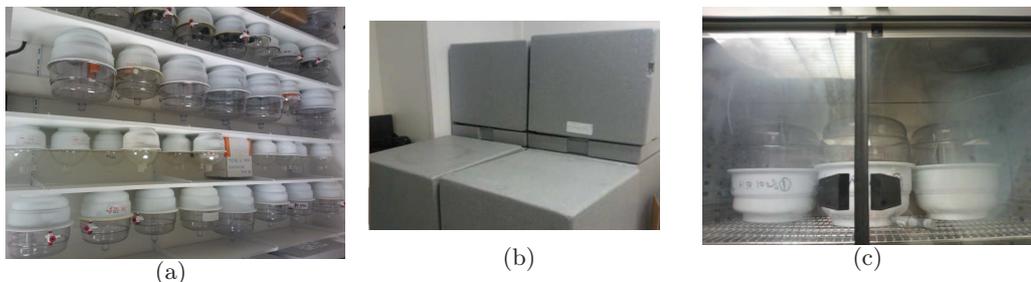


FIGURE 3.3 – Différents modes de conservation des cloches à HR donnée, pour limiter les variations de température (a) : dans une pièce climatisée, (b) : sous boîte isolante (en polystyrène) dans une pièce climatisée et (c) : en étuve à température régulée.

Pour évaluer l'HR et la température réelles au sein des cloches, deux capteurs conjugués d'humidité et de température ont été simplement mis en cloche hermétique dans une salle climatisée à 20°C : il s'agit d'un capteur Vaisala HMT337, et d'un capteur USB (revendeur : National Instruments), voir Figure 3.4. Les mesures ont été faites sans échantillons de béton dans la cloche ; celle-ci est scellée pour empêcher les fuites en présence des capteurs (l'USB est sans fil, mais pas le Vaisala). Les diagrammes temporels des Figures 3.5 (a), 3.5 (b) et 3.6 donnent les mesures de température en rouge pour le capteur Vaisala et en violet pour le capteur USB ; les mesures d'HR sont en bleu pour le capteur Vaisala et en vert pour le capteur USB.

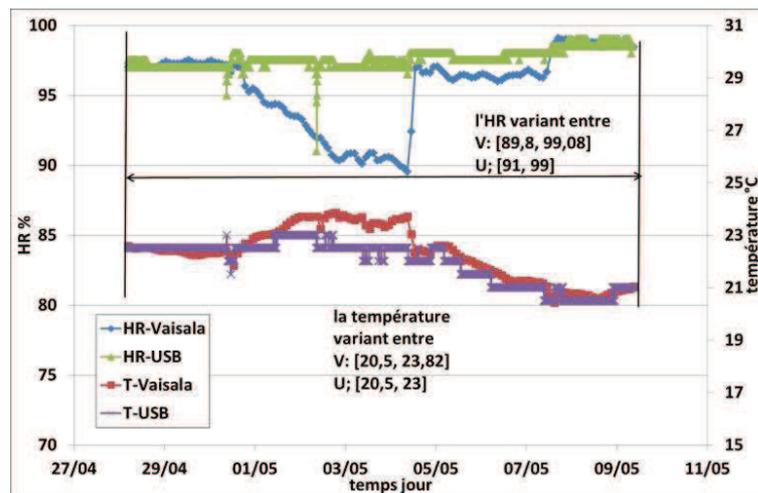


FIGURE 3.4 – Capteurs d’humidité relative Vaisala HMT337 et capteur USB placés en cloche à HR donnée, pour la mesure de HR et T à conditions de stockage de la cloche données.

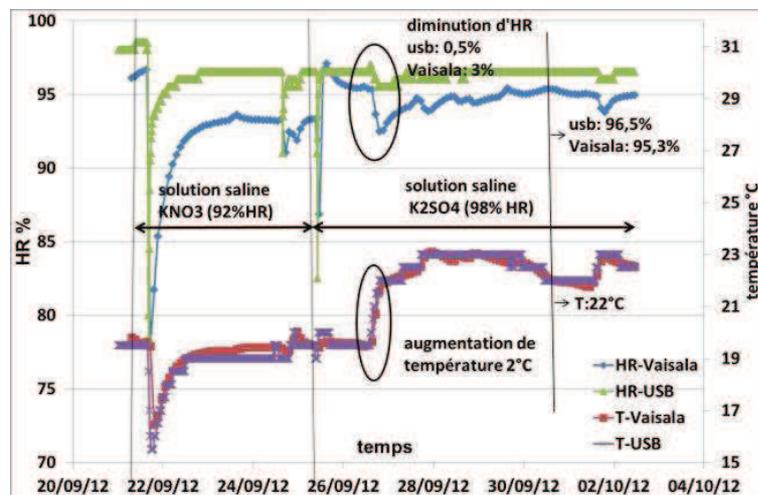
La première série de mesure est faite avec une solution saline de  $K_2SO_4$  prévue pour fournir  $HR=98\%$  à  $20^\circ C$  (aucun changement du sel n’a été effectué), pendant plusieurs jours dans la pièce climatisée, sans boîte isolante, voir Figure 3.5 (a). Sur toute cette période, la cloche est ouverte ponctuellement, à des moments correspondant exactement aux sauts de la mesure d’humidité du capteur USB (courbe verte). Alors que le capteur USB indique une température relativement stable du 28/04 au 5/05 (elle varie entre  $22,5$  et  $23^\circ C$ ) et une HR très stable également sur la même période ( elle varie entre  $96,5$  et  $98\%$ , avec une valeur médiane de  $97,5\%$ ), le capteur Vaisala donne des mesures beaucoup plus variables : sur la même période, la température qu’il indique varie entre  $22,3$  et  $23,8^\circ C$ , et l’HR qu’il mesure est stable du 28/04 au 30/04 à  $97\%$ , puis elle chute régulièrement jusqu’à seulement  $89,8\%$ , alors que la solution saline n’a pas changé. La divergence du capteur Vaisala commence après la première ouverture de la cloche. De ces mesures seules, nous concluons que le capteur USB est robuste (aux ouvertures de la cloche), et fiable (il donne  $97,5\%$  pour  $98\%$  attendus), alors que le capteur Vaisala est plus délicat d’emploi.

Par la suite, les cloches (avec les capteurs toujours placés dedans) ont été mises dans une boîte isolante (en polystyrène), ce qui permet une légère amélioration, voir Figure 3.5 (b). En raison de l’utilisation de la salle (présence d’étudiants), la température dans les cloches n’est pas stable : on a constaté une augmentation de la température de  $2^\circ C$  en 7 heures, correspondant à une diminution d’HR de  $3\%$  (capteur Vaisala). Le changement de la solution saline : d’abord  $KNO_3$  pour  $HR=92\%$ , puis  $K_2SO_4$  pour  $HR=98\%$ , montre que le capteur USB a du mal à modifier sa mesure d’HR : il donne  $96,5\%$  au lieu de  $92\%$  puis il reste à cette valeur lorsque le sel est changé. Le capteur Vaisala passe d’une valeur de  $93,3$  à  $95,4\%$  d’un sel à l’autre : il donne une mesure plutôt proche des  $92\%$  attendus (avec  $93,3\%$  mesurés), mais reste loin des  $98\%$  (avec  $95,4\%$  mesurés).

Enfin, les cloches ont été placées en étuve à  $20^\circ C$ , et c’est dans cette condition que l’HR



(a)



(b)

FIGURE 3.5 – Comparaison des mesures de deux capteurs de température (rouge et violet) & HR (bleu et vert) (Vaisala et USB) en cloche hermétique avec solution saline saturée : (a) dans une salle climatisée ; (b) préservé via une boîte isolante.

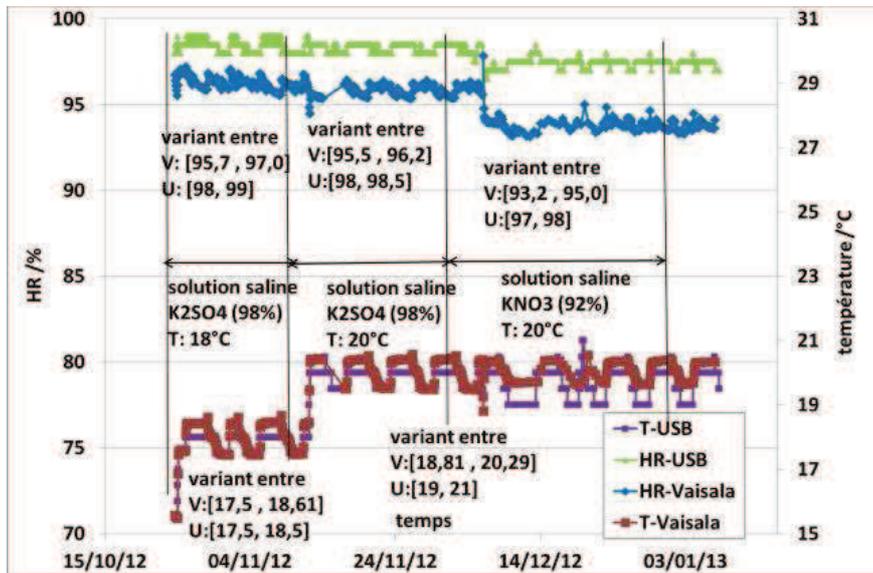


FIGURE 3.6 – Comparaison des mesures de deux capteurs de température (rouge et violet) & HR (bleu et vert) (Vaisala et USB) en cloche hermétique avec solution saline saturée conservée en étuve à 18 puis 20°C.

est la plus stable : par exemple, pour un sel K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pour HR=98%), HR varie entre 95,5 et 96,2% avec le capteur Vaisala et entre 98 et 98,5 % avec l'USB alors que la température varie entre 18,8 et 20,3°C sur une période de 22 jours, voir Figure 3.5 (c). Lorsque l'on passe d'un sel K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pour HR=98%) à KNO<sub>3</sub> (pour HR=92%), le capteur USB indique une humidité très peu variable (elle reste entre 97 et 98 %), et le capteur Vaisala voit sa mesure varier entre 93,3 et 93,9 %, ce qui correspond beaucoup mieux à la valeur attendue.

Nous concluons que l'étuve est la meilleure solution pour garder la cloche à température stable, et donc à une HR élevée la plus stable possible également. On suppose que la présence d'échantillons de béton aurait donné le même type de résultat (mais sur des temps d'équilibrage plus longs). L'utilisation d'un capteur d'HR fiable reste délicate : le Vaisala est très délicat d'emploi et prend de la place dans la cloche (qui doit être percée), le capteur USB est peu sensible aux changements d'HR (il est possible qu'il aie besoin d'une remise à zéro entre deux solutions salines, ce qui a été fait ultérieurement).

Par la suite, pour évaluer l'isotherme de première désorption des bétons Andra à haute HR, en raison de la limitation de volume de l'étuve, seules les cloches à 100% HR (bétons CEM I et CEM V de la gâchée Yao Zhang) sont mises en étuve à 25°C ; les quatre autres cloches (à 92 et 98% d'HR pour les bétons CEMI et CEMV) sont conservées en boîte isolante.

### Procédure de cyclage en désorption/sorption à haute HR

Les mêmes échantillons utilisés pour évaluer la première désorption sont soumis à un cycle de désorption et sorption à haute HR, voir Figure 3.7.

Après la première désorption, les échantillons sont entièrement immergés sous eau saturée en chaux. Leur masse est mesurée régulièrement jusqu'à sa stabilisation. Alors, les échantillons sont remis à l'HR à laquelle ils étaient lors de la 1<sup>ère</sup> désorption : ils subissent leur deuxième désorption. Ce cyclage est réitéré plusieurs fois par HR : saturation sous eau, désaturation à



FIGURE 3.7 – Représentation du protocole expérimental de cyclage en désorption et sorption à haute HR.

HR donnée, saturation sous eau, etc. Contrairement à la première désorption, dans la deuxième désorption et lors des suivantes, les cloches sont toutes conservées en étuve à 25 °C. On rappelle que lors de la première désorption, les échantillons à 100%HR étaient déjà en étuve à 25°C, et ceux à 92 et 98%HR étaient en salle climatisée sous boîte isolante (température 20-23°C). Les degrés de saturation en eau à chaque étape sont tous calculés par rapport à la masse initiale saturée de chaque échantillon (mesurée avant la première désorption).

### 3.1.4 Méthode d'évaluation de l'origine des variations de masse

Notre objectif est de quantifier l'importance de l'échantillonnage, de la taille d'échantillon, de la gâchée, ou des méthodes de mesure utilisées sur la saturation en eau  $S_w$ . Pour cela, on définit différents effets. Il s'agit de calculer la saturation en eau moyenne  $m_i$  et l'écart entre valeurs minimales et maximales  $e_i = (S_{wmax} - S_{wmin})$ , où  $i$  correspond à un effet particulier, et varie de 1 à 3', voir la description détaillée ci-dessous :

- $m_1$  et  $e_1$  correspondent à la moyenne et l'écart min-max entre échantillons de même taille, de même gâchée, soumis aux mêmes conditions expérimentales. La variation  $e_1$  est due à l'échantillonnage seul : c'est l'Effet 1.
- $m_2$  et  $e_2$  correspondent à la moyenne et l'écart min-max entre échantillons de différentes tailles, de même gâchée, soumis aux mêmes conditions expérimentales. La variation  $e_2$  est due à l'échantillonnage et à la taille d'échantillon :  
Effet 2 = Effet 1 + celui de la taille d'échantillon
- $m_2'$  et  $e_2'$  correspondent à la moyenne et l'écart min-max entre échantillons de différentes

tailles, de même gâchée, soumis à des conditions expérimentales différentes (notamment la condition thermique). La variation  $e2'$  est due à la taille d'échantillon, à l'échantillonnage et aux conditions expérimentales :

Effet  $2' = \text{Effets 1 et 2} + \text{celui des conditions expérimentales (T,HR)}$

- $m3$  et  $e3$  correspondent à la moyenne et l'écart min-max entre échantillons de différentes tailles et de différentes gâchées, soumis aux mêmes conditions expérimentales. Les échantillons sont coulés par différents auteurs, mais mesurés par nous. La variation  $e3$  est due à l'échantillonnage, à la taille d'échantillon et à la gâchée :

Effet  $3 = \text{Effets 1 et 2} + \text{celui de la gâchée (mesuré dans cette thèse)}$

- $m3'$  et  $e3'$  correspondent à la moyenne et l'écart min-max entre échantillons de différentes tailles, de gâchées différentes, soumis à des conditions expérimentales différentes. La variation  $e3'$  est due à l'échantillonnage, à la taille d'échantillon, aux conditions expérimentales et à la gâchée :

Effet  $3' = \text{Effets 1 et 2} + \text{celui de la gâchée et des conditions expérimentales (mesures par différents auteurs)}$

Pour chaque couple  $(m_i, e_i)$ , nous calculons le rapport entre  $e_i/m_i$  l'écart min-max et la moyenne : c'est l'écart exprimé en pourcentage de la moyenne, qui est comparable d'un cas à l'autre, et qui permet d'évaluer l'importance respective de chaque effet. Cette méthode est également appliquée au paramètre %masse (et pas seulement à  $\Delta m/m_0$ ).

Lorsqu'on comparera l'Effet  $3'$ , l'influence des conditions expérimentales utilisées sera évaluée, voir Tableau 3.4. Dans les travaux de W. Chen et S. M'Jahad, l'HR est imposée dans des cloches (solutions salines) dans une salle climatisée, mais sans autre précaution. F. Brue a utilisé des enceintes climatiques qui contrôlent l'HR et la température simultanément. H. Ranaivomanana a utilisé des cloches (solutions salines) conservées en enceinte climatique. C'est la même méthode que celle retenue par nous. La définition de la masse sèche diffère également, voir Tableau 3.4. Par exemple, pour W. Chen, S. M'Jahad et H. Ranaivomanana, les échantillons sont séchés après la première désorption (à 105 ou 60°C). Pour F. Brue et Y. Zhang, la masse séchée est évaluée indirectement, à partir du paramètre %masse.

TABLE 3.4 – Conditions expérimentales des différentes études d'identification expérimentale des isothermes de première désorption des bétons CEMI et CEMV.

Auteur Auteur	Dimensions (mm)	Nombre d'échantillons	Obtention de l'HR	Mode de séchage
W. Chen (LML)	Cylindres D37H30	1	Cloche-solution saline et salle climatisée	Oui à 60°C
S. M'Jahad (LML)	Cylindres D37H20-30	1	Cloche-solution saline et salle climatisée	Oui à 60°C
H. Ranaivomanana (LMDC)	Prismes 70*35*5	3	Cloche-solution saline et enceinte climatique	Oui à 105°C
F. Brue (LML)	Cylindres D37H50	4	Enceinte climatique	Non
Y. Zhang (LML)	Cylindres D37H3/10/20 D65H3/20	3/par taille	Cloche-solution saline et enceinte climatique	Non

## 3.2 Résultats expérimentaux de désorption aux hautes HR

### 3.2.1 Variations de masse lors du séchage à 65°C

#### Détermination de %masse

Pour les échantillons séchés à 65°C, la perte de masse  $m_{sat} - m_{sec}$  (en g) à stabilisation est exprimée en fonction de la masse saturée  $m_{sat}$  de chaque échantillon, pour le CEM I et le CEM V issus de gâchées différentes, voir Figure 3.8. La pente de la courbe correspond au

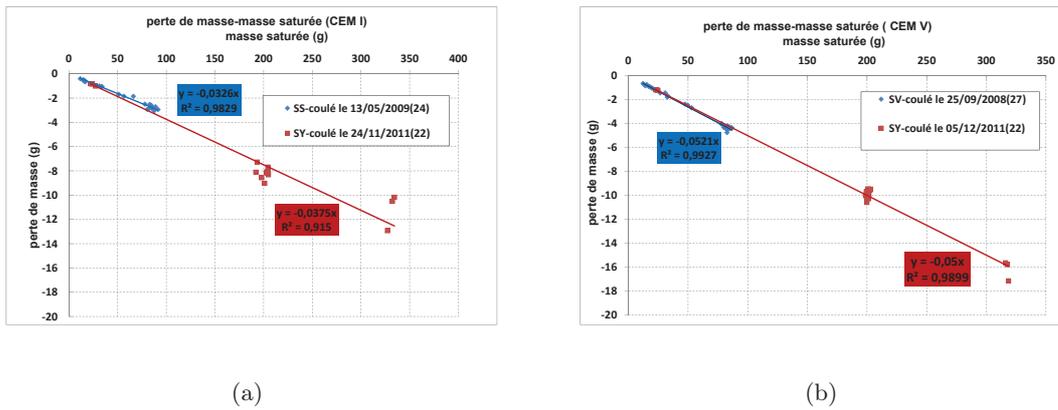


FIGURE 3.8 – Perte de masse en fonction de la masse saturée, lors du séchage en étuve à 65°C d'échantillons de béton (a) CEM I et (b) CEM V (b) de gâchées différentes (M'Jahad et Zhang pour le CEMI et Leplat et Zhang pour le CEMV).

%masse défini plus haut : on a vu que  $m_{sat} - m_{sec} = \%masse m_{sat}$  (cf Equation 3.2). Les valeurs de %masse obtenues par interpolation linéaire au sens des moindres carrés sont données dans le Tableau 3.5 pour les différentes gâchées, avec les valeurs correspondantes du coefficient de Pearson  $R^2$ . Comme attendu, le %masse (qui représente la capacité de rétention d'eau d'un béton) est significativement plus élevé pour le CEMV que pour le CEMI, en bon accord avec leurs porosités respectives (plus élevée pour le CEMV que pour le CEMI) [18].

TABLE 3.5 – %masse pour différentes gâchées. SM = S. M'Jahad (mesuré par Y. Zhang), SZ = Y. Zhang (mesuré par Y. Zhang), SB = F. Brue (mesurées par F. Brue), SL = V. Leplat (mesuré par Y. Zhang).

	%masse	SM	SZ	SB	SL	Moyenne ±écart maximal
CEM I	Moyenne	3,26%	3,75%	3,30%	–	3,44
	Coefficient de Pearson $R^2$	0,98	0,92	–	–	–
CEM V	Moyenne	–	5,00%	4,80%	5,21%	5
	Coefficient de Pearson $R^2$	–	0,99	–	0,99	–

Pour les différentes gâchées, comme attendu, la perte de masse par séchage est d'autant plus importante que la masse saturée (et donc le volume de l'échantillon) est grand, et on constate une excellente linéarité avec des coefficients de Pearson  $R^2$  supérieurs à 90%.

Pour le CEM I, il y a une différence de %masse qui n'est pas significative entre les deux gâchées (3.26%+/-0.74 et 3.75%+/-0.75 respectivement pour les gâchées de M'Jahad et Zhang). Pour l'ensemble des gâchées de CEM I, la moyenne de %masse est de 3,44% et l'écart maximum autour de cette moyenne est faible : il est de  $\pm 0,31$ . Les mesures de Brue (avec une moyenne de 3,3% pour %masse) se situent bien dans cet intervalle 3,44%+/-0,31.

Par ailleurs, pour le CEMV, %masse vaut 5,00% $\pm$ 0,4 (Zhang) et 5,21% $\pm$ 0,59 (Leplat), ce qui donne pour l'ensemble des deux gâchées un intervalle 5,00 $\pm$ 0,21 : l'écart à la moyenne, entre gâchées et au sein d'une gâchée, est plus réduit que pour le CEM I. A nouveau, la valeur de %masse de Brue est dans l'intervalle 5,00% $\pm$ 0,21, avec une valeur de 4,8%. Ce résultat est relativement inattendu, sachant que la température de séchage de Brue est de 105°C, alors que la nôtre est de 65°C : cela signifie que la quantité d'eau perdue par séchage entre 65 et 105°C a une influence négligeable sur la valeur moyenne de %masse par rapport à l'effet de la gâchée et de la variabilité entre échantillons.

### Origine de la variabilité de %masse

Afin de déterminer l'origine de l'écart à la moyenne de %masse, nous l'avons tracé en fonction de la taille d'échantillon, de la gâchée et du béton considéré, voir Figure 3.9.

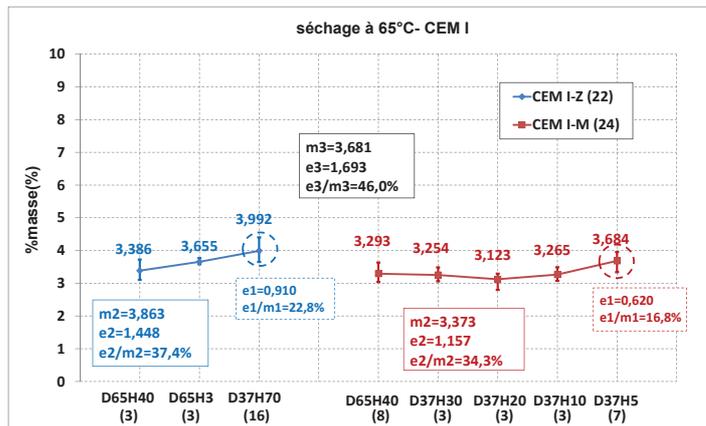
Pour le CEM I, on constate que le plus grand écart à la moyenne dû à l'échantillonnage seul (e1/m1) représente 22,8% (gâchée Y. Zhang) ou 16,8% (gâchée S. M'Jahad) : l'échantillonnage influe significativement %masse. Par contre, (e1/m1) n'est pas corrélé avec la plus petite ou la plus grande taille d'échantillon, voir Fig. 3.9(a). L'écart dû à l'échantillonnage et à la taille d'échantillon (e2/m2) est de 37,4% (gâchée Y. Zhang) ou 34,3% (gâchée S. M'Jahad) : il est significativement plus élevé que l'écart (e1/m1), ce qui signifie que la taille d'échantillon influe significativement sur %masse. L'écart (e3/m3) est, comme attendu, le plus élevé (à 46,0%) puisqu'il prend également en compte l'effet de la gâchée. Nous concluons que l'échantillonnage, la taille d'échantillon et la gâchée ont tous une influence significative sur le paramètre %masse du CEMI.

Pour le CEMV, le même raisonnement montre que pour le CEMV, l'échantillonnage a un effet significatif sur %masse : (e1/m1) vaut au plus 12,7% (gâchée Y. Zhang) et 20,0% (gâchée V. Leplat). Contrairement au CEMI, la taille d'échantillon a une faible contribution : (e2/m2) ne vaut que 1,6% de plus que (e1/m1) (gâchée Y. Zhang) et 2,8% de plus (gâchée V. Leplat). La gâchée a également une contribution mineure par rapport à celle de l'échantillonnage : (e3/m3) ne vaut que 23,3%, ce qui représente 0,5% de plus que (e2/m2) pour la gâchée V. Leplat. Pour le CEMV, l'influence principale sur %masse est l'échantillonnage : %masse est moins sensible à la taille d'échantillon et à la gâchée. Ce résultat est attribué à la plus grande quantité de C-S-H (et donc de pores fins) dans le CEMV par rapport au CEMI.

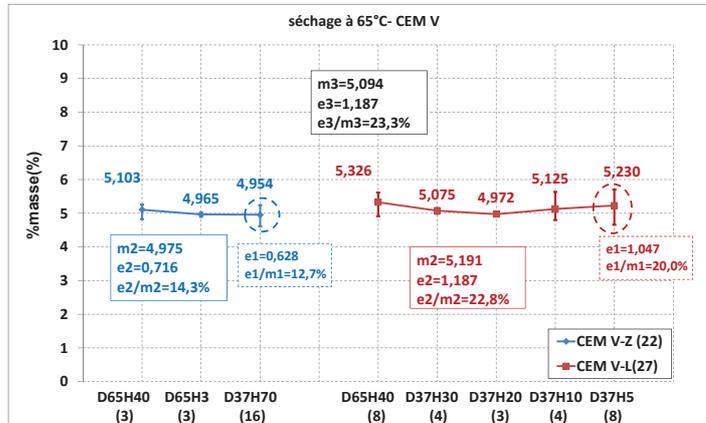
### 3.2.2 Variations de masse relative lors du séchage à HR=92, 98 et 100%

Nous montrons les mesures brutes de perte de masse relative  $\Delta m/m_0 = 100 \times (m_{\text{sat}} - m(t))/m_{\text{sat}}$  (en %) en fonction du temps pour le CEMI et le CEMV (série Y. Zhang-1), à chaque HR imposée : 92%HR dans les Figures 3.10, 98%HR dans les Figures 3.11, et 100%HR dans les Figures 3.12.

Pour le CEMI, aucune corrélation n'existe entre la perte relative de masse  $\Delta m/m_0$  et la taille d'échantillon. Par contre, pour le CEMV, plus l'échantillon est petit, plus sa  $\Delta m/m_0$  est élevée : plus le rapport (surface/volume) est élevé, plus la perte relative de masse est importante. Par ailleurs, à 100% HR, le CEMI gagne de la masse  $\Delta m/m_0 > 0$  jusqu'à 42 jours, puis il y a bien

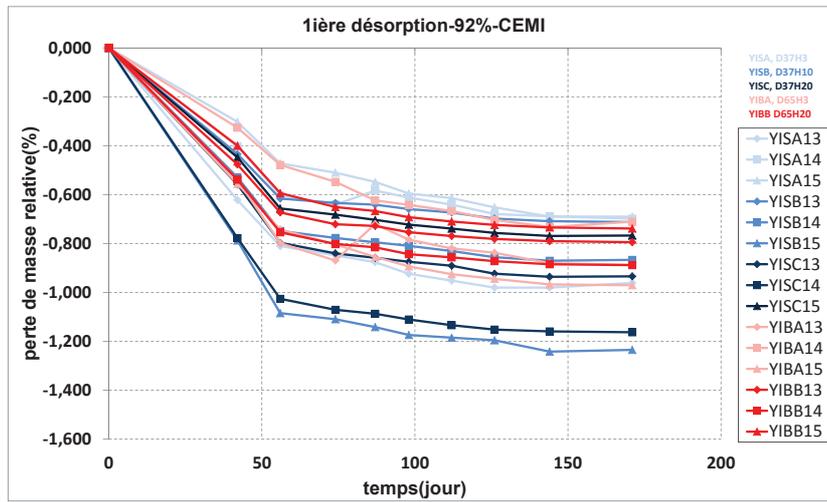


(a) (a)

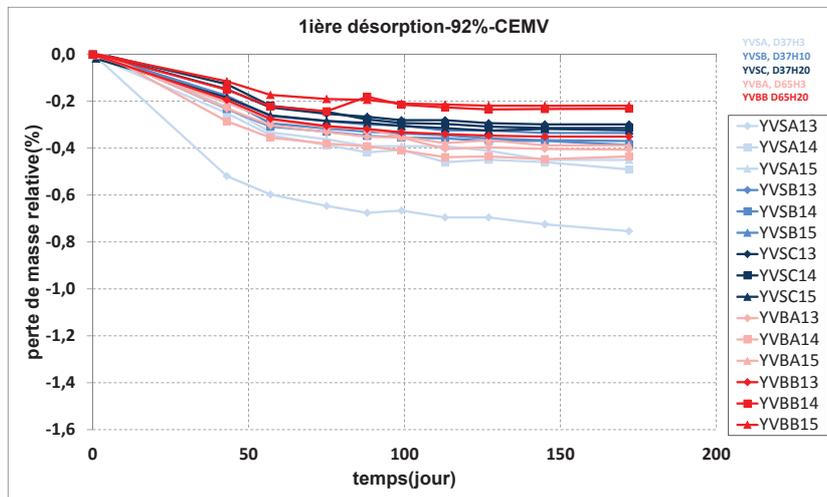


(b) (b)

FIGURE 3.9 – Perte de masse en fonction de la taille d'échantillon, lors du séchage en étuve à 65°C d'échantillons de béton (a) CEM I et (b) CEM V de gâchées différentes (M'Jahad et Zhang pour le CEMI et Leplat et Zhang pour le CEMV). Entre parenthèse est rappelé le nombre d'échantillon testé par gâchée.

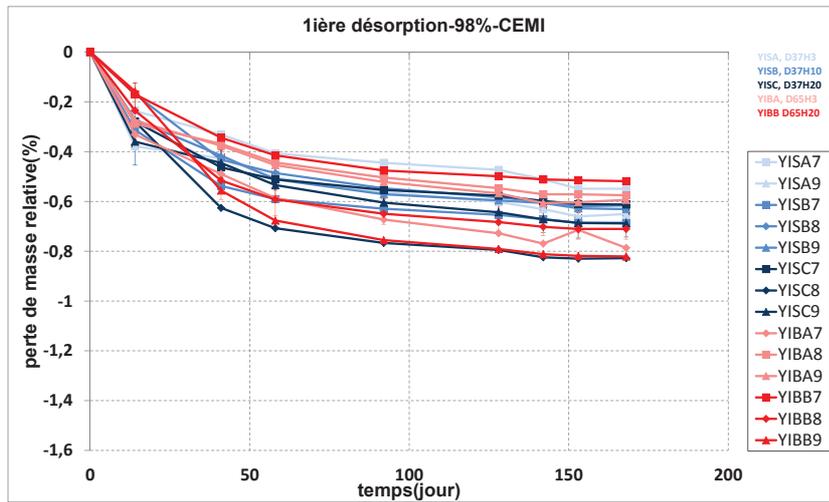


(a)

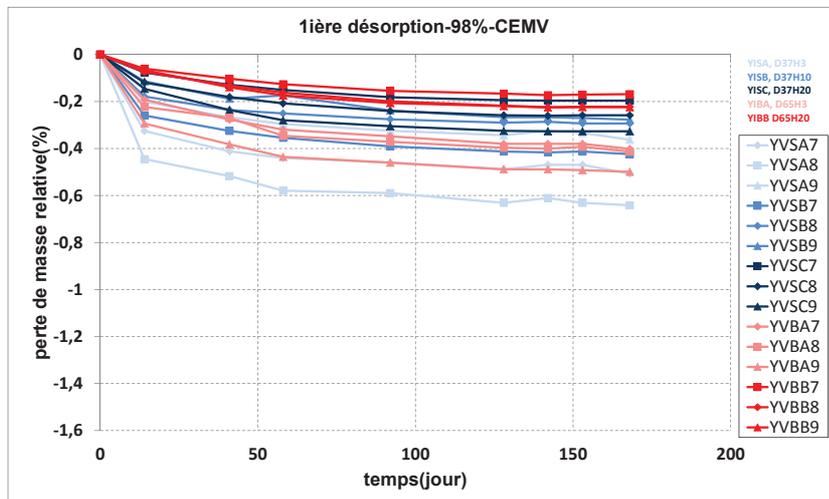


(b)

FIGURE 3.10 – Perte de masse relative en fonction du temps, lors du séchage à 92% d'échantillons de bétons CEM I et CEM V des gâchées Y. Zhang (série Y. Zhang-1).

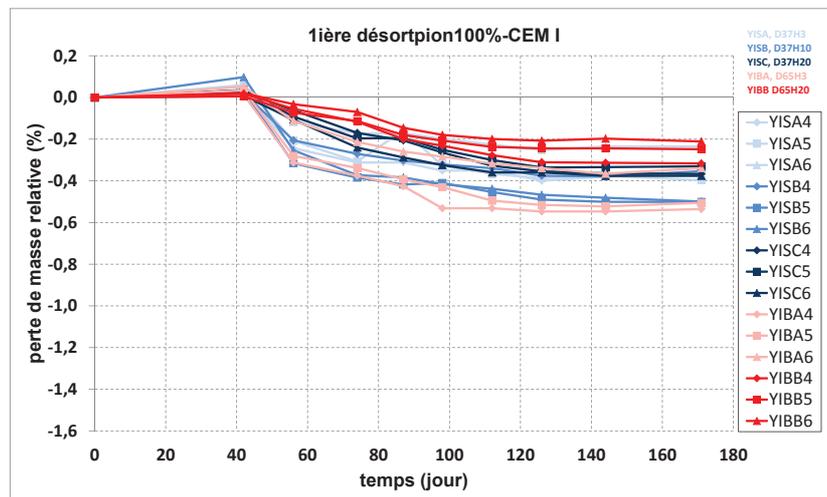


(a)

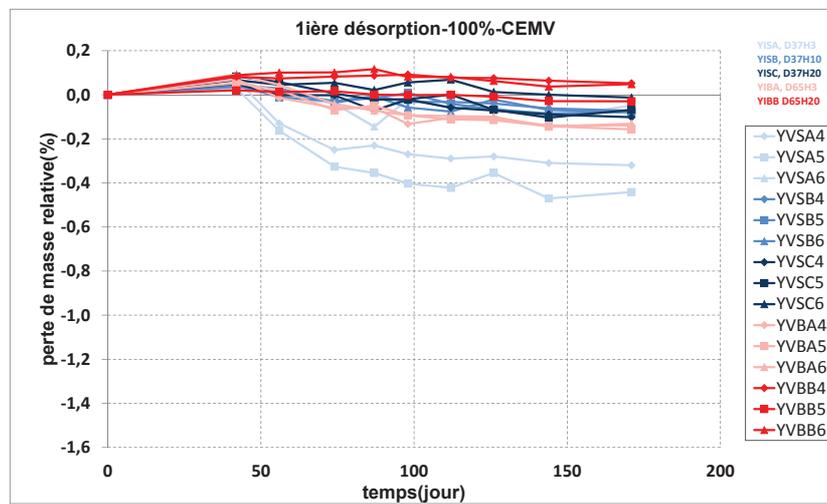


(b)

FIGURE 3.11 – Perte de masse relative en fonction du temps, lors du séchage à 98% d'échantillons de bétons CEM I et CEM V des gâchées Y. Zhang (série Y. Zhang-1).



(a)



(b)

FIGURE 3.12 – Perte de masse relative en fonction du temps, lors du séchage à 100% d'échantillons de bétons CEM I et CEM V des gâchées Y. Zhang (série Y. Zhang-1).

dessiccation pour l'ensemble des échantillons. Pour le CEMV à 100 % HR, le gain de masse se poursuit jusqu'à 170 jours pour certains échantillons, avec une amplitude d'au plus 0,1%, ce qui reste très faible.

### 3.2.3 Origines des variations de masse à HR élevé

Comme pour %masse, à chaque HR imposée de 92, 98 et 100%, on évalue les écarts à la moyenne ( $e_i/m_i$ ) pour le degré de saturation en eau  $S_w$ , voir Figures 3.15 3.14 et 3.13. Comme attendu, le degré de saturation en eau  $S_w$  est toujours supérieur pour le CEMV par rapport au CEMI.

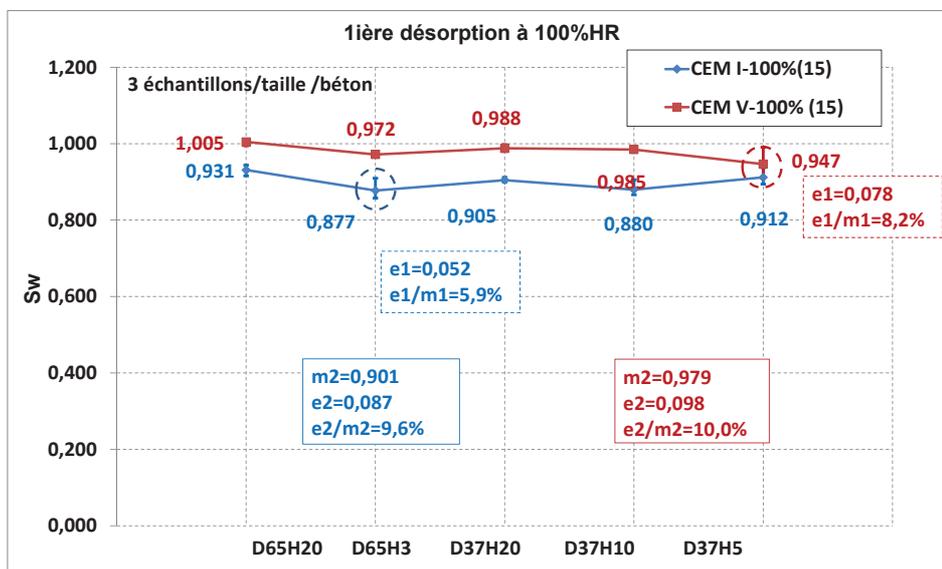


FIGURE 3.13 – Première désorption à 100%HR : degré de saturation en eau  $S_w$  en fonction de la taille d'échantillon considérée, pour le CEMI et le CEMV.

A HR=100 %, l'écart à la moyenne ( $e_1/m_1$ ) dû à l'échantillonnage seul est réduit : il représente au plus 5,9% pour le CEMI et 8,2% pour le CEMV. Comme pour %masse (séchage à 65°C), l'effet de la taille d'échantillon est réduit par rapport à celui de l'échantillonnage pour le CEMV (on passe de 8,2 à 10,0%). Pour le CEMI, l'échantillonnage et la taille d'échantillon influent significativement sur  $S_w$ , avec un ( $e_2/m_2$ ) de 9,6% (alors que ( $e_1/m_1$ ) vaut 5,9%).

A HR=98%, les influences combinées de l'échantillonnage, de la gâchée et des conditions expérimentales (HR,T) sont significatives pour le CEMI : ( $e_1/m_1$ ) vaut 9,8% (Effet 1 de l'échantillonnage seul), ( $e_2/m_2$ ) vaut 9,9% (Effet 2 de l'échantillonnage + taille d'échantillon) et ( $e_3'/m_3'$ ) vaut 17,5% (Effets 1 et 2 + gâchée & conditions expérimentales). L'évaluation de ( $e_3'/m_3'$ ) comprend les gâchées (et études) de Y. Zhang, F. Brue, H. Ranaivomanana, S. M'Jahad et W. Chen. La taille d'échantillon influe peu sur ( $e_i/m_i$ ) : cela signifie que les phénomènes de séchage pilotés par la surface d'échantillon (ou le rapport surface/volume), telle qu'en particulier la désorption, ne sont pas prépondérants sur les valeurs de  $S_w$ .

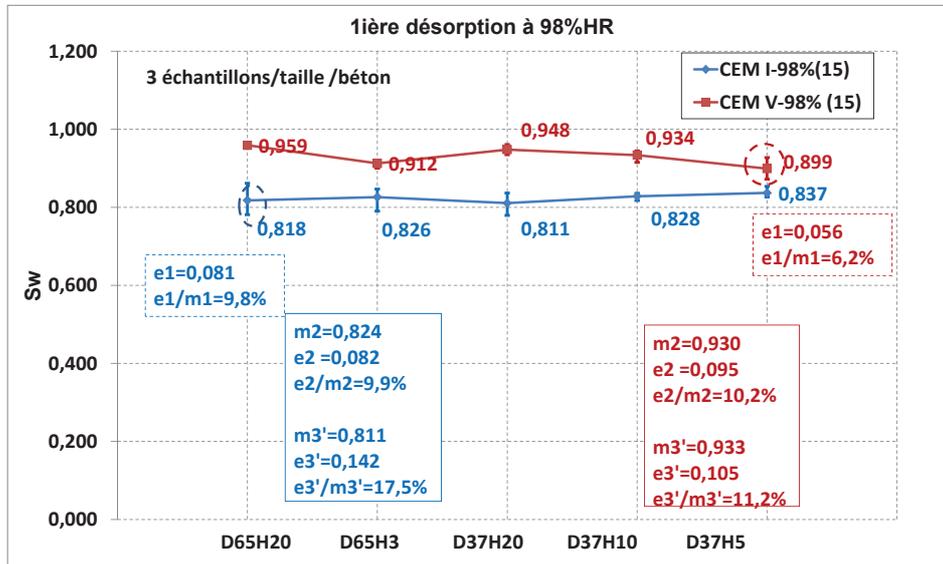


FIGURE 3.14 – Première désorption à 98%HR : degré de saturation en eau  $S_w$  en fonction de la taille d'échantillon considérée, pour le CEMI et le CEMV.

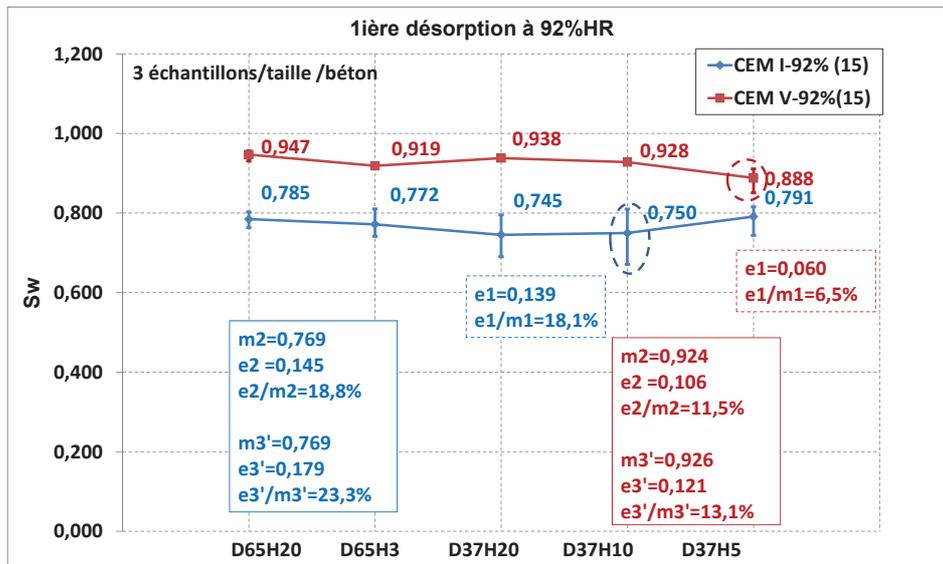


FIGURE 3.15 – Première désorption à 92%HR : degré de saturation en eau  $S_w$  en fonction de la taille d'échantillon considérée, pour le CEMI et le CEMV.

Par contre, pour le CEMV à HR=98%, seuls l'échantillonnage et la taille d'échantillon influent significativement ( $e_i/m_i$ ) : ( $e1/m1$ ) vaut 6,2%, et ( $e2/m2$ ) vaut 10,2%, alors que ( $e3/m3$ ) vaut 11,2% (valeur proche de celle de ( $e2/m2$ )). Ce résultat pour le CEMV est différent de celui obtenu lors d'un séchage à 65°C ou à 100% HR, où l'échantillonnage est la principale source de variabilité. Il est conclu qu'à 98% HR, pour le CEMV, la désorption de surface apporte une source de variabilité sur  $S_w$ , qui n'est pas impliquée à 100% HR ou lors d'un séchage à 65°C. La gâchée (et les conditions expérimentales) n'ont pas plus d'influence que l'échantillonnage et la taille d'échantillons combinés.

A HR=92%, pour le CEMI, les résultats sont similaires à ceux obtenus à 98% : l'échantillonnage, la gâchée et les conditions expérimentales sont les principales sources de variabilité de  $S_w$ . Ce béton est peu sensible à la désorption de surface à ce niveau d'HR également. Comme à 98%HR, l'évaluation de ( $e3'/m3'$ ) comprend les gâchées (et études) de Y. Zhang, F. Brue, H. Ranaivomanana, S. M'Jahad et W. Chen.

Pour le CEMV, les trois facteurs (échantillonnage, taille d'échantillon et gâchée+conditions expérimentales) influent sur  $S_w$ . Le matériau est sensible à l'échantillon considéré (et à son réseau poreux complexe), à sa taille (et donc à la désorption de surface) et aux conditions expérimentales.

Les effets distincts de la gâchée et des conditions expérimentales sont détaillés pour chaque béton à HR=98% *via* le calcul des paramètres ( $e2'/m2'$ ) (échantillonnage + taille + conditions expérimentales) et ( $e3/m3$ ) (échantillonnage + taille + gâchée), voir Figure 3.16.

Les points expérimentaux en noir et en rouge correspondent à des échantillons de taille très proche, soumis aux mêmes conditions expérimentales (cloche conservée en étuve à température régulée) : leur écart ne représente que l'effet de l'échantillonnage et de la gâchée, les points noirs étant obtenus avec des échantillons de la gâchée S. M'Jahad pour le CEMI (ou V. Leplat pour le CEMV). Qu'il s'agisse du CEMI ou du CEMV, les points noirs et rouge sont très proches. Les écarts qui leur sont associés sont très réduits pour le CEMV, et très proches pour le CEMI, de telle façon qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative entre eux. L'effet de la gâchée est donc négligeable devant l'effet de l'échantillonnage ou (pour le CEMV) de la taille d'échantillon. La valeur réduite des écarts est attribuée à la qualité de la régulation des conditions expérimentales (cloche + étuve).

Plus globalement, pour le CEMI, l'effet de la taille d'échantillon est négligeable devant celui de l'échantillonnage : ( $e1/m1$ ) (échantillonnage seul) vaut 9,8% alors que ( $e2/m2$ ) (échantillonnage+taille) vaut 9,9%. La signification concrète du terme "échantillonnage" est illustrée à la Figure 3.17 : certains échantillons de CEMI ont de gros pores apparents (de taille millimétrique), alors que d'autres sont beaucoup plus homogènes en surface. De ce fait, le volume disponible pour la dessiccation à haute HR a une morphologie très variable, qui influe directement sur le  $S_w$  mesuré. Pour ce béton, le second effet prépondérant (après l'échantillonnage) est celui des conditions expérimentales : ( $e2'/m2'$ ) (échantillonnage + taille + conditions expérimentales) vaut 17,8%, et ( $e3/m3$ ) (échantillonnage + taille + gâchée) vaut 17,8% également. La gâchée a une influence négligeable devant l'échantillonnage et les conditions expérimentales. C'est d'ailleurs dans les conditions "cloche + salle climatisée" que l'écart ( $e1/m1$ ) est le plus grand, avec une valeur de 18,0%, bien au-dessus de l'effet de l'échantillonnage mesuré à 9,8% en cloche + boîte isolante + salle climatisée.

Pour le CEMV l'effet des conditions expérimentales (et de l'échantillonnage et de la taille d'échantillon) quantifié par ( $e2'/m2'$ ) est très proche de l'effet de l'échantillonnage et de la taille d'échantillon seuls : ( $e2/m2$ ) vaut 10,2% alors que ( $e2'/m2'$ ) vaut 11,2%. L'effet de la gâchée et des conditions expérimentales (combiné à celui de l'échantillonnage et de la taille d'échan-

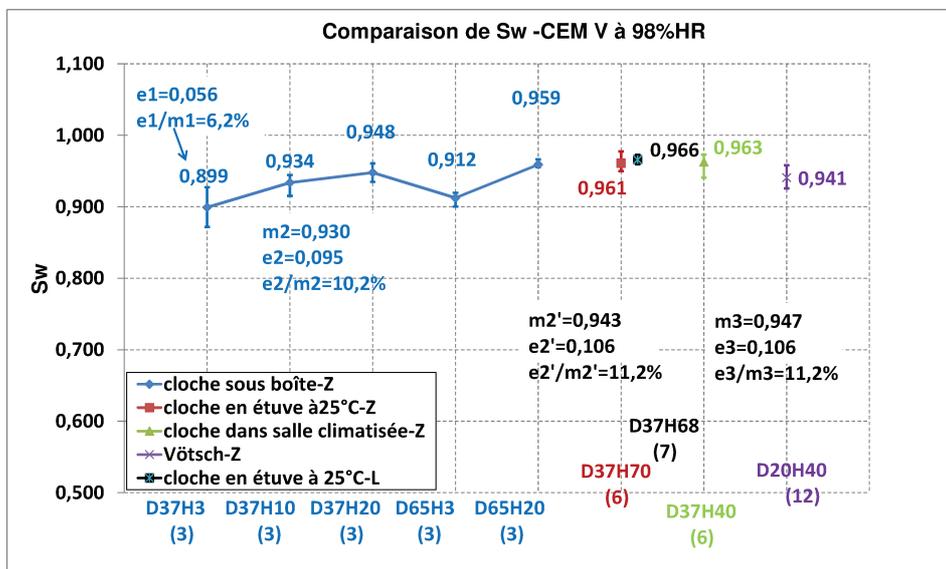
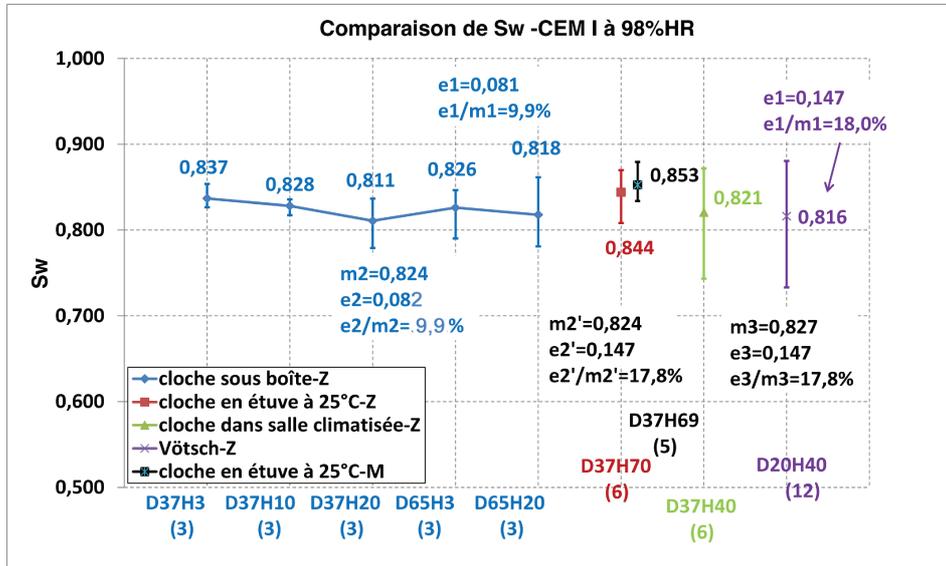


FIGURE 3.16 – Première désorption à HR=98% et ambiante température du béton (a) CEM I et (b) CEM V.



FIGURE 3.17 – Photographies d'échantillons cylindriques de béton de dimensions D20H40, illustrant les variations de leur volume disponible à la dé-saturation : (a) présence de pores millimétriques de béton CEM I, ou (b) homogénéité visible en surface de béton CEM V.

tillon) ( $e3'/m3'$ ) est identique à l'effet ( $e3/m3$ ) (échantillonnage+taille+gâchée) : nos mesures sont dans la même gamme d'erreur que les études antérieures. Pour ce béton (CEMV), les influences prépondérantes sont : l'échantillonnage, la taille d'échantillon, et dans une bien moins grande mesure, la gâchée ou les conditions expérimentales.

En conclusion, à haute HR (92-100%) les deux bétons sont très sensibles à l'échantillonnage. Par contre, seul le CEMV est sensible à la taille d'échantillon, et donc aux échanges en surface (déSORPTION). De son côté, le CEMI est seul à être sensible aux conditions expérimentales, là où le CEMV présente des variations peu significatives. Aucun des deux bétons n'est sensible à la gâchée (devant les deux autres effets mentionnés précédemment).

### Effet de l'ouverture des cloches

Pour la mesure régulière de masse (toutes les deux semaines), les échantillons placés à haute HR voient leurs conditions hydriques (HR,T) perturbées lors de l'ouverture de la cloche. Comme dit plus haut, nous avons utilisé deux cloches identiques, remplies de la même façon (même nombre et taille d'échantillons de la même gâchée, même solution saline), dont l'une n'a été ouverte qu'une fois les masses des échantillons de l'autre cloche étaient stabilisés à l'HR imposée.

Les résultats des degrés de saturation  $S_w$  des échantillons de ces deux cloches sont présentés dans le Tableau 3.6. Comme attendu, les  $S_w$  du CEMV sont systématiquement plus élevés que ceux du CEMI, quelle que soit la cloche considérée.

Quel que soit le béton considéré, à HR= 92 et 98%, les  $S_w$  moyens des échantillons des cloches "jamais" ouvertes sont plus élevés que ceux des cloches ouvertes régulièrement. On observe l'inverse à HR=100% : le  $S_w$  des cloches "jamais" ouvertes est inférieur à celui des cloches ouvertes régulièrement, quel que soit le béton considéré. Toutefois, ces observations ne sont pas significatives d'un point de vue statistique : les intervalles définis par les valeurs moyennes  $\pm$  un écart-type, qui contiennent 70% des données, sont en grande partie confondus quelle que soit l'HR et le béton considéré. Il en est de même pour les intervalles définis par les valeurs moyennes  $\pm$  deux fois l'écart-type, qui contiennent 95% des données : ils sont similaires. Par exemple, pour le CEMI à 92%HR, l'intervalle  $S_w$  moyen  $\pm$  un écart-type est [0,725 ; 0,813] pour la cloche ouverte régulièrement, et il vaut [0,763 ; 0,853] pour la cloche "jamais" ouverte, ce qui représente un recouvrement important du premier intervalle. Pour le même CEMI à 92%HR, l'intervalle  $S_w$  moyen  $\pm$  deux écarts-type est [0,681 ; 0,857] pour la cloche ouverte régulièrement, et il vaut [0,718 ; 0,898] pour la cloche "jamais" ouverte : le recouvrement est également important entre ces deux intervalles, ce qui implique qu'il n'y a pas de réelle différence au sens statistique entre

les deux cas (cloche ouverte régulièrement ou non).

Nous concluons que l'ouverture des cloches ne modifie pas significativement les valeurs de  $S_w$  à stabilisation.

TABLE 3.6 – Comparaison des degrés de saturation  $S_w$  à stabilisation (première désorption), entre les échantillons placés dans une cloche "jamais" ouverte (seulement à stabilisation des masses de la cloche ouverte régulièrement) ou dans une cloche ouverte régulièrement (toutes les deux semaines). Les moyennes concernent 15 échantillons /béton/HR ; l'écart min-max vaut  $S_{wmax} - S_{wmin}/2$ .

CEM I			
HR	92%	98%	100%
$S_w$ moyen de la cloche ouverte régulièrement	0,769	0,824	0,901
écart min-max	0,073	0,041	0,043
écart type	0,044	0,025	0,027
$S_w$ moyen de la cloche "jamais" ouverte	0,808	0,843	0,861
écart min-max	0,082	0,095	0,064
écart-type	0,045	0,049	0,039
CEM V			
HR	92%	98%	100%
$S_w$ moyen de la cloche ouverte régulièrement	0,924	0,93	0,979
écart min-max	0,053	0,047	0,049
écart type	0,025	0,027	0,026
$S_w$ moyen de la cloche "jamais" ouverte	0,932	0,956	0,959
écart min-max	0,050	0,033	0,053
écart type	0,032	0,019	0,033

### 3.2.4 Comparaison des isothermes de première désorption

L'isotherme de première désorption des bétons CEM I et CEM V est comparé entre différentes gâchées, tels que mesurés par différents auteurs, voir Figure 3.18. Les données indiquées "Zhang" sont la moyenne des valeurs des échantillons de différentes tailles de chaque gâchée Y. Zhang (pas S. M'Jahad ou V. Leplat). L'écart min-max est présenté aussi. Pour les autres données, seules celles de F. Brue présentent la moyenne et l'écart min-max, les autres correspondent à la valeur d'un seul échantillon ou à la seule moyenne des échantillons, voir Tableau 3.4 à nouveau.

A part S. M'Jahad [79] et notre étude, l'état initial à 100%HR de W. Chen [25] et H. Rainavomanana [97] était supposé correspondre à l'état initialement saturé en eau, pour lequel la pesée est faite après séchage superficiel. Dans la figure 3.18, nous avons différencié les deux états : initialement saturé en eau et 100 %HR. En effet, nous avons vu, et S. M'Jahad l'a montré également (sur un échantillon), que la désaturation commence dès 100%HR, par rapport à l'état entièrement saturé en eau. Les données des études antérieures ont donc été recalées : un point au-delà de 100%HR a été ajouté pour représenter l'état initialement saturé en eau. Sa position est arbitraire.

Après cette correction, on constate que les données de notre étude (moyenne et intervalle de variation) comprennent quasiment l'ensemble des données des études antérieures : seul le point de W. Chen pour le CEMI à 98%HR, et quelques points de F. Brue à 98% pour le même matériau sortent de notre gamme de résultats. Pour le CEMV, l'ensemble des points expérimentaux des études antérieures sont compris dans notre gamme de résultats de mesure.

Cela signifie que nous avons reproduit les différentes sources de variabilité de ces isothermes à hautes HR, en y apportant l'information sur les influences significatives pour les deux bétons, voir ci-dessus. Pour les quelques points hors de notre gamme, pour le CEMI, ils sont attribués soit à l'effet de l'échantillonnage, soit à celui des conditions de mesure.

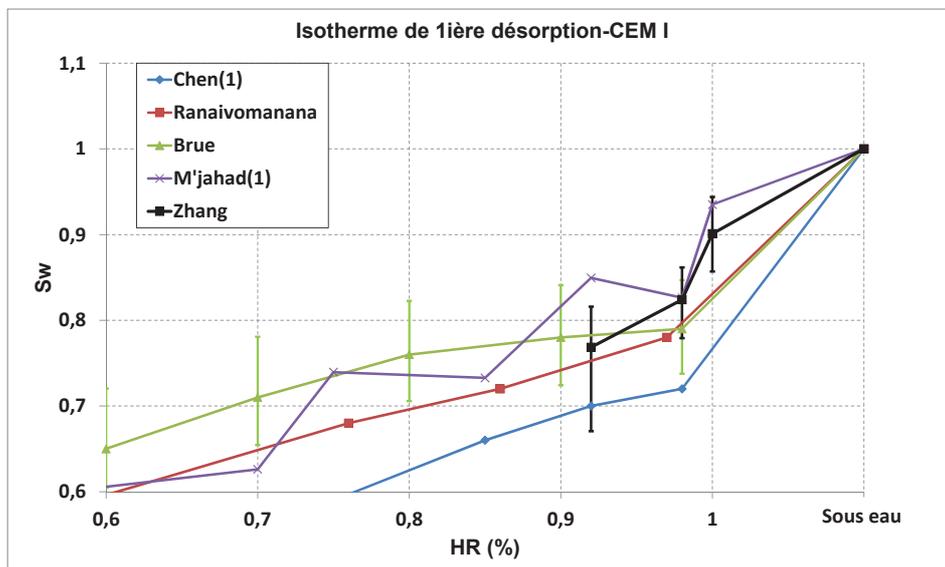
### 3.2.5 Cyclage en désorption et sorption à haute HR

Pour chaque cycle de désorption/sorption, le degré de saturation  $S_w$  à stabilisation de masse est présenté dans les Figures 3.19 et dans le Tableau 3.7. Dans les figures, les colonnes bleues correspondent aux  $S_w$  des échantillons sous eau, et les colonnes oranges correspondent aux  $S_w$  après désorption ; la couleur de plus en plus claire correspond à l'avancement des cycles (le 1<sup>er</sup> cycle étant le plus sombre).

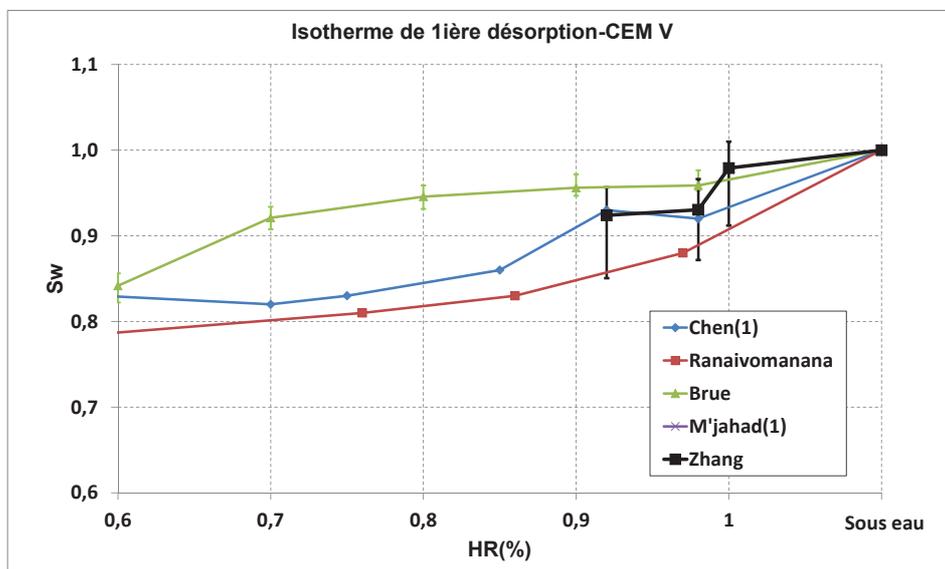
Pour le béton CEMI remis en eau après la première désorption, bien que son degré de saturation  $S_w$  moyen n'atteigne jamais à nouveau 100%, qu'il s'agisse du 2<sup>eme</sup> ou du 3<sup>eme</sup> cycle, l'intervalle de variation de  $S_w$  recouvre la valeur 100% : le CEMI n'est pas significativement dé-saturé à l'issue de sa remise sous eau. Par exemple, pour les échantillons cyclés à 92%HR,  $S_w$  sous eau à stabilisation de la masse vaut  $0,965 \pm 0,065$  au début du 2<sup>eme</sup> cycle, soit un intervalle de variation de  $[0,900 ; 1,030]$ , puis  $0,960 \pm 0,067$  au début du 3<sup>eme</sup> cycle, soit un intervalle de valeurs  $[0,893 ; 1,027]$ .

Par contre, l'écart entre la saturation sous eau et la saturation après désorption diminue avec le nombre de cycles, pour ne plus représenter que -0,173 à l'issue de la 3<sup>eme</sup> désorption (CEMI à 92%HR). Cela signifie que l'hystérésis des isothermes à haute HR entre sorption/désorption diminue avec le nombre de cycles. Des analyses similaires sont faites à 98 et 100%HR. On remarque qu'une stabilisation est atteinte à 100%HR après trois cycles : les degrés de saturation après la deuxième et la troisième désorption sont identiques, et toujours significativement inférieurs à ceux obtenus après sorption sous eau. Comme on l'a vu au Chapitre 1, cette hystérésis est attribuée à la cinétique de re-saturation des matériaux cimentaires, qui est beaucoup plus longue que la cinétique de dé-saturation, surtout en présence du phénomène de "bouteille d'encre" (pores à gorges étroites alternant avec des pores de diamètre significativement plus grand) [38, 56]. Après suffisamment de cycles (ou suffisamment d'attente), pour nos mesures, on s'attend à ce que les  $S_w$  au terme de la sorption et au terme de la dé-sorption deviennent identiques.

Pour le CEM V, la tendance est différente de celle du CEM I : la re-saturation sous eau augmente le  $S_w$  moyen au-delà de 100%, après un à trois cycles. Cette augmentation est toutefois d'une amplitude très faible, avec des valeurs de  $S_w$  moyen de  $1,011 \pm 0,017$  et  $1,035 \pm 0,025$ . Cette mesure est cohérente avec l'adsorption d'eau de quelques échantillons, lors de la première désorption à 100%HR, voir Figure 3.2 (b). Ces observations sont associées à la poursuite de l'hydratation du béton CEMV : il est fait d'un ciment avec additions pouzzolaniques, qui génèrent des réactions d'hydratation différées dans le temps. Par ailleurs, l'amplitude de perte d'eau entre re-saturation et de-saturation est proche quel que soit le cycle considéré. Par exemple, à 92%HR, les trois amplitudes de variation de  $S_w$  (entre chaque cycle subi) sont respectivement de -0,076, -0,078 et -0,066 ; à 100%HR, les amplitudes de variation successives sont -0,021, -0,030 et -0,027.



(a)



(b)

FIGURE 3.18 – Isotherme de première désorption des bétons (a) CEM I et (b) CEM V : comparaison entre notre étude et celles de H. Ranaivomanana, F. Brue, W. Chen et S. M'Jahad.

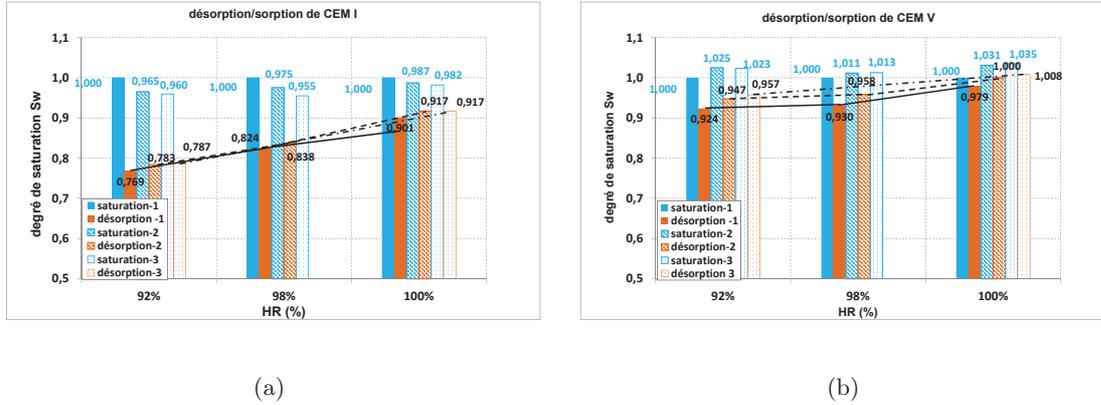


FIGURE 3.19 – Cycles de désorption et sorption du béton (a) CEM I et (b) CEM V

TABLE 3.7 – Décroissance de  $S_w$  lors de cycles de désorption et sorption des bétons (a) CEM I et (b) CEM V à haute HR. l'écart min-max est le maximum de l'écart (moyenne - min) ou (max - moyenne).

(a)

CEM I	92%		98%		100%	
	$S_w$ moyen $\pm$ écart min-max	variation	$S_w$ moyen $\pm$ écart min-max	variation	$S_w$ moyen $\pm$ écart min-max	variation
saturation 1	1,000		1,000		1,000	
désorption 1	0,769 $\pm$ 0,098	-0,231	0,824 $\pm$ 0,045	-0,176	0,901 $\pm$ 0,044	-0,099
saturation 2	0,965 $\pm$ 0,065		0,975 $\pm$ 0,037		0,987 $\pm$ 0,039	
désorption 2	0,783 $\pm$ 0,096	-0,182	0,838 $\pm$ 0,060	-0,138	0,917 $\pm$ 0,049	-0,070
saturation 3	0,960 $\pm$ 0,067		0,955 $\pm$ 0,060	-	0,982 $\pm$ 0,032	
désorption 3	0,787 $\pm$ 0,104	-0,173	-		0,917 $\pm$ 0,051	-0,065

(b)

CEM V	92%		98%		100%	
	$S_w$ moyen $\pm$ écart min-max	variation	$S_w$ moyen $\pm$ écart min-max	variation	$S_w$ moyen $\pm$ écart min-max	variation
saturation 1	1,000		1,000		1,000	
désorption 1	0,924 $\pm$ 0,073	-0,076	0,930 $\pm$ 0,059	-0,070	0,979 $\pm$ 0,067	-0,021
saturation 2	1,025 $\pm$ 0,017		1,011 $\pm$ 0,017		1,031 $\pm$ 0,022	
désorption 2	0,947 $\pm$ 0,050	-0,078	0,958 $\pm$ 0,057	-0,053	1,000 $\pm$ 0,069	-0,030
saturation 3	1,023 $\pm$ 0,019		1,013 $\pm$ 0,019	-	1,035 $\pm$ 0,025	
désorption 3	0,957 $\pm$ 0,049	-0,066	-		1,008 $\pm$ 0,061	-0,027

### 3.3 Expérimentation complémentaire : désorption et retrait à 98% HR

#### 3.3.1 Protocole expérimental

Nous avons testé des échantillons D37H70±2 (séries Y. Zhang-3 et Y. Zhang-5) à HR=98%, imposée en cloche (solution saline) et étuve à 25°C ou en enceinte climatique Vötsch à 50°C, voir Tableau 3.8. Deux gâchées sont utilisées : S. M'Jahad et Y. Zhang pour le CEMI et V. Leplat et Y. Zhang pour le CEMV. Comme les conditions expérimentales et les tailles d'échantillon sont identiques, les variations observées seront dues à l'échantillonnage et à la gâchée.

Les matériaux ayant au minimum 6 mois de maturation sous eau, nous mesurons un retrait total, somme d'un retrait endogène et d'un retrait de dessiccation. Nous savons toutefois que le retrait endogène est limité : F. Brue a évalué un retrait endogène maximum de  $-21 \mu\text{m}/\text{m}$  pour le CEMI et  $-41 \mu\text{m}/\text{m}$  pour le CEMV après six mois de maturation suivie d'une dessiccation sous film étanche, en enceinte climatique à 98%HR et 20°C [17], voir également le Tableau 3.9. Par conséquent, le retrait de dessiccation suit la même tendance que le retrait total, avec un écart limité correspondant au retrait endogène. Dans cette thèse, seul le retrait total est mesuré et discuté, bien qu'il sera qualifié dans toute la suite de retrait de dessiccation. La perte relative de masse  $(m_{sat} - m(t))/m_{sat}$  (en %) est évaluée en même temps que la variation linéaire de longueur suivant l'axe des cylindres, mesurée au Palmer ( $1 \mu\text{m}/\text{m}$  de précision), avec la relation  $(l(t) - l(t = 0))/l(t = 0)$  (en  $\mu\text{m}/\text{m}$ ).

Les échantillons séchés à 50°C, dès leur sortie de la cloche+étuve, sont placés sous vide partiel en sac étanche (voir Chapitre 2), jusqu'à leur complet refroidissement, avant la mesure du retrait.

Coulé par	Température (°C)	Conditions expérimentales	Taille	Nombre
Y. Zhang	25	Cloche +étuve	D37H70	6/par béton
Y. Zhang	50	Vötsch	D37H70	6/par béton
S. M'Jahad / V. Leplat	25	Cloche+étuve	D37H69 D37H68	5 pour CEM I 7 pour CEM V

TABLE 3.8 – Description des échantillons testés pour le retrait et la perte de masse à HR=98%.

#### 3.3.2 Résultats

Les retraits et perte de masse relative des bétons CEM I et CEM V à 25°C et HR=98% sont donnés en fonction du temps à la Figure 3.20. Les données présentent les courbes moyennes pour 3 échantillons par béton. Elles présentent une très grande variabilité, lorsqu'on compare la courbe moyenne (traits gras) aux données de chaque échantillon (trait fin). La variabilité est plus importante pour le retrait que pour la perte de masse. Par exemple, pour le CEMI, la dernière mesure de retrait (à 192 jours) est de  $-321 \mu\text{m}/\text{m} \pm 130$ , alors qu'elle est de  $-0,586\% \pm 0,130$  pour la perte de masse. Pour le CEMV, la dernière mesure de retrait est de  $-236 \mu\text{m}/\text{m} \pm 103$ , alors qu'elle est de  $-0,218\% \pm 0,029$  pour la perte de masse. Ces valeurs de retrait pour les deux bétons sont significativement plus élevées que le seul retrait endogène, voir Tableau 3.9.

En bon accord avec nos autres mesures à haute HR, la perte de masse relative du CEMV est plus faible que celle du CEMI à 98%HR. Ceci est associé à un retrait plus faible pour le CEMV que pour le CEMI, alors que le CEMV a un module d'incompressibilité drainé  $K_b$  (qui représente

### 3.3. EXPÉRIMENTATION COMPLÉMENTAIRE : DÉSORPTION ET RETRAIT À 98% HR85

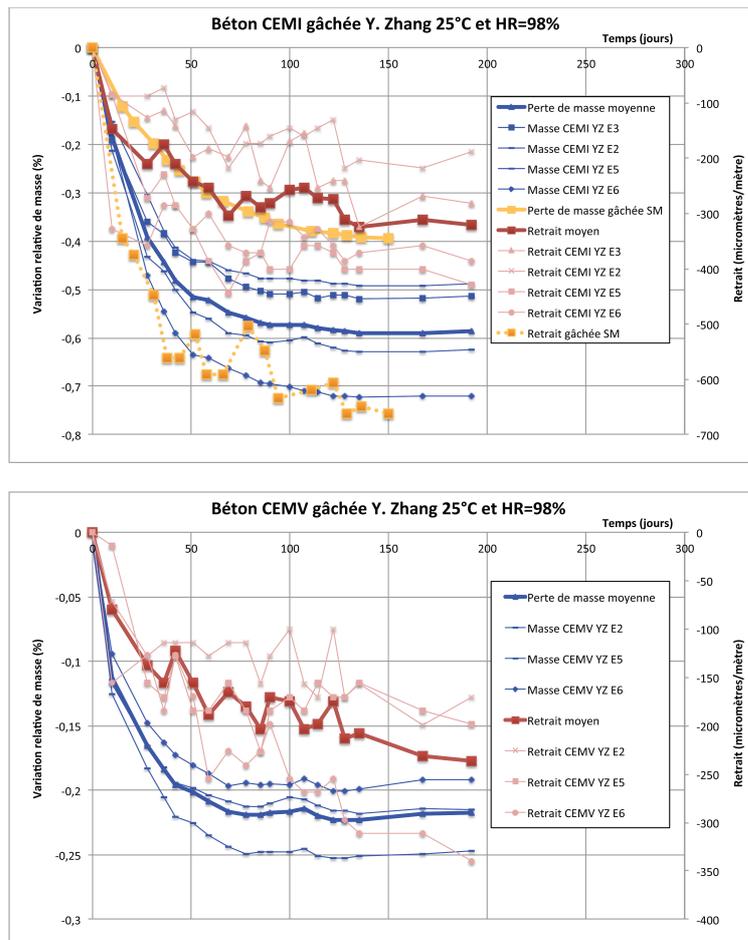


FIGURE 3.20 – Retrait et perte de masse relative en fonction du temps à 25°C et HR=98% pour (a) : le béton CEMI et (b) : le béton CEMV, et pour deux gâchées par matériau.

sa rigidité) significativement plus faible que celui du CEMI (voir Chapitre 4). Le CEMV a beau être moins rigide que le CEMI, comme il perd moins d'eau, il présente un retrait plus faible que le CEMI. C'est le degré de saturation en eau qui pilote le retrait à haute HR, plutôt que la rigidité du béton (et la dépression capillaire de 2,73MPa à 25°C associée à l'HR imposée de 98%).

À 50°C, les résultats ne représentent qu'un seul échantillon par béton, du fait de difficultés expérimentales, voir Figure 3.21. Comme à 25°C, le retrait est plus élevé pour le CEMI (-369µm/m) que pour le CEMV (-209µm/m), en lien avec une perte de masse plus élevée pour le CEMI (-0,666%) par rapport au CEMV (-0,165%). On note également que la perte de masse et le retrait de chaque béton sont légèrement plus élevés à 50°C par rapport à 25°C. Ceci est attendu pour un phénomène activé thermiquement comme le retrait de dessiccation, piloté à 98%HR par le degré de saturation en eau : chaque matériau perdant plus de masse à 50°C qu'à 25°C, il se rétracte davantage.

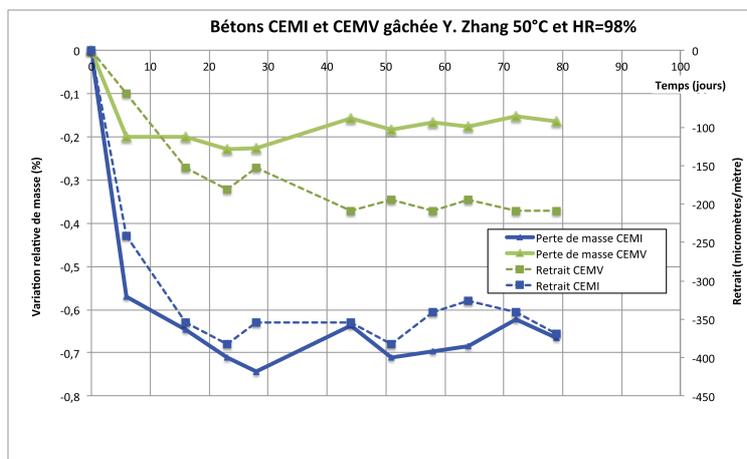


FIGURE 3.21 – Retrait et perte de masse relative en fonction du temps à 50°C et HR=98% pour (a) : le béton CEMI et (b) : le béton CEMV. Un seul échantillon a donné des résultats corrects (retrait négatif) pour chaque béton. Les mesures de retrait sont en pointillés, celles de masse sont en traits pleins.

TABLE 3.9 – Retraits en conditions endogènes mesurés pour les bétons CEMI et CEMV en fonction de la température [17, 18].

Retrait endogène maximal [micromètre/m]	CEM I	CEM V
20°C	-21	-41
50°C	-71	-87
80°C	-112	-133

La Figure 3.20 montre également les résultats pour des gâchées différentes, à 25°C. Pour la gâchée CEMI SM (testée dans cette thèse), les données (en orange) ne représentent qu'un échantillon, alors qu'elles représentent la moyenne de quatre échantillons pour la gâchée CEMV VL.

Pour le CEMI, on constate que la perte de masse de la gâchée SM sort de la gamme de mesures obtenue pour la gâchée YZ : la perte de masse est significativement plus faible, avec une valeur de -0,394. De même, le retrait de la gâchée SM sort de la gamme de mesures de la gâchée YZ, mais cette fois avec une plus grande amplitude pour la gâchée SM, avec une valeur de -663µm/m à 150 jours, contre une amplitude maximale de -429µm/m à 192 jours pour la gâchée

### 3.3. EXPÉRIMENTATION COMPLÉMENTAIRE : DÉSORPTION ET RETRAIT À 98% HR87

YZ. Lorsqu'on compare le retrait du même matériau CEMI, mais d'une gâchée à l'autre, ce n'est plus la perte de masse qui pilote le retrait. Des données complémentaires seraient nécessaires pour conclure sur les raisons de ces différences. Il est en tout cas clair que l'effet de la gâchée (ou de l'échantillonnage) sur le retrait à 98%HR est significatif.

Pour le CEMV, au contraire, les résultats de la gâchée VL (dont la dernière mesure est à 150 jours) s'approchent de la gamme de mesures de la gâchée YZ (dernière mesure à 192 jours) : la perte de masse moyenne à 150 jours pour la gâchée VL est de  $-0,170\% \pm 0,018$  (contre  $-0,218\% \pm 0,029$  pour la gâchée YZ) ; le retrait moyen à 150 jours pour la gâchée VL est de  $-367\mu\text{m}/\text{m} \pm 116$  (contre  $-236\mu\text{m}/\text{m} \pm 103$  pour la gâchée YZ). Toutefois, comme pour la gâchée SM pour le CEMI, la perte de masse de cette seconde gâchée de CEMV a une perte de masse plus faible que la moyenne des valeurs de la gâchée YZ, assortie d'un retrait plus important. Nous concluons que vis-à-vis du retrait de dessiccation à haute HR, la gâchée a une influence non négligeable, sur des mesures dont la variabilité est très forte avec les moyens de mesure utilisés. /

## Chapitre 4

# Retrait - propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz

Cette partie de la thèse consiste à comparer les paramètres poro-élastiques (modules  $K_b$ ,  $K_s$  et coefficient de Biot  $b$ ) entre les phases 3 et 4 définies dans un diagramme retrait/perte de masse, sous contrainte hydrostatique variable, afin de déterminer si une rigidification a eu lieu (voir Introduction Générale). En parallèle, la perméabilité au gaz sous confinement variable permet d'évaluer le degré d'endommagement du béton (phase 3 ou 4).

Dans ce qui suit, nous présentons tout d'abord les essais de dessiccation et les mesures de perte de masse et de retrait associés, lors d'un chauffage modéré à  $65^\circ\text{C}$ . Des essais complémentaires sur pâte de ciment à base de CEMI et CEMV ont été effectués, pour valider (ou non) la présence des 4 phases dans le diagramme retrait/perte de masse dans ce cas également. La méthodologie et les résultats d'essais poro-mécaniques et de perméabilité au gaz sont ensuite présentés dans deux parties successives, et une conclusion est proposée sur la rigidification (ou non) des bétons en phase 4.

### 4.1 Séchage et retrait à $65^\circ\text{C}$

#### 4.1.1 Protocole expérimental

Après maturation sous eau pendant au moins 6 mois, une dizaine d'échantillons de chaque béton est carottée sous forme de cylindres à  $D=37;H=73\text{mm}$ . Leurs deux faces (supérieure et inférieure) sont ensuite rectifiées pour un bon parallélisme (limitation des effets de flexion parasite). Les échantillons sont remis sous l'eau, puis leur masse saturée (dite initiale) et la longueur initiale sont mesurées. Deux points sont tracés au marqueur indélébile sur les surfaces inférieure et supérieure, afin que la mesure de longueur se fasse toujours au même endroit. Les échantillons ainsi préparés sont mis en étuve à  $65^\circ\text{C}$  : ils sont pesés et leur longueur  $l(t)$  est mesurée au Palmer (précision de  $\pm 1\text{micron}$ ) trois fois par semaine pendant les trois premières semaines, puis une fois par semaine au bout de trois semaines. Avant pesée et mesure de longueur, les échantillons sont mis sous vide dans un sac étanche, pour permettre à leur température de décroître jusqu'à la température ambiante, voir Figure 4.1. Cela évite de perturber la mesure de retrait de dessiccation par un retrait thermique dû au refroidissement entre la température de l'étuve ( $65^\circ\text{C}$ ) et la température ambiante (autour de  $20^\circ\text{C}$ ). Les mesures sont traitées régulièrement pour calculer la variation relative de masse  $RMV$  et le retrait de dessiccation (en  $\mu\text{m/m}$ ).

La perte de masse relative  $RMV$  (*Relative Mass Loss*, %) est calculée de la manière suivante :

$$RMV = \frac{(m_{\text{sat}} - m)}{m_{\text{sat}}} \times 100 \quad (4.1)$$

où, pour chaque échantillon considéré,  $m$  est la masse mesurée à l'instant considéré pendant le séchage à 65°C,  $m_{\text{sat}}$  est la masse saturée.  $m_{\text{sat}}$  est obtenue par pesée directe, à l'état initial, qui est supposé entièrement saturé, voir Chapitre 3. On notera que le paramètre de perte de masse  $RMV'$  dans les Figs. 4(a), 4(b), 5(a) et 5(b) (travaux de F. Brue [18]) n'est pas défini comme ici : les données de F. Brue ont été reprises pour calculer le paramètre de l'équation 4.1. Dans [18], le calcul de la masse sèche des échantillons est indispensable, voir Chapitre 1.

Le retrait de dessiccation  $\varepsilon_{\text{sec}}$  est mesuré comme suit :

$$\varepsilon_{\text{sec}} = 10^6 \times \frac{l(t) - l(t=0)}{l(t=0)} \quad (4.2)$$

où  $l(t=0)$  (en mm) est la longueur de l'échantillon à l'instant  $t=0$  (début de l'essai de séchage à 65°C, après 6 mois de maturation sous eau) et  $l(t)$  (en mm) est la longueur de l'échantillon à un instant donné  $t$ .

La relation entre  $RMV$  et retrait est tracée tout au long des mesures : lorsqu'un échantillon est arrivé en 3<sup>ème</sup> ou en 4<sup>ème</sup> phase de retrait/perte de masse, il est sorti de l'étuve, et soumis à l'essai couplé poro-mécanique et de perméabilité au gaz. Dès sa sortie d'étuve, l'échantillon est conservé sous vide en sac plastique étanche, avant les préparations nécessaires à l'essai (bouchage des trous de surface par résine époxy, collage des jauges, ponçage, mise en jaquette Viton) et l'essai proprement dit. Ce conditionnement contribue à dessécher légèrement l'échantillon : nous analysons ci-dessous son effet éventuel sur les paramètres poro-mécaniques.

Ainsi, dans ce qui suit, on distingue les échantillons en phase 4-1 et 4-2, selon le temps que l'échantillon a passé sous vide avant l'essai proprement dit. Pour la phase 4-1, l'échantillon reste sous vide moins de 28 jours, pour la phase 4-2, il est sous vide plus de 78 jours, voir Tableau 4.1. Seul l'échantillon YPI14 est testé en poro-mécanique de telle façon que  $K_s$  est mesuré indirectement, à partir du module  $H$ , et pas par la méthode directe décrite ci-dessous. Une analyse comparative de la méthode de mesure de  $K_s$ , sur le même échantillon, est proposée dans la section Résultats ci-dessous.

**Essai complémentaire sur pâtes de ciment.** Des pâtes de ciment faites avec la même formulation que les bétons CEMI et CEMV (même E/C et même ciment CEM I ou CEM V) sont mûries pendant 6 mois sous eau saturée en chaux, puis séchées en étuve à 60°C après préparation sous forme d'échantillons. En pratique, les pâtes de ciment sont coulées dans des moules cylindriques de diamètre 37mm, et coupées à une longueur initiale de  $64.6 \pm 1.85$  mm pour le CEMI et  $80.6 \pm 5.07$  mm pour le CEMV. Les faces supérieure et inférieure sont simplement polies pour faciliter la mesure, qui est effectuée à l'aide d'une colonne à mesurer Mitutoyo *Linear Height 600*, d'une précision de  $\pm 1 \mu\text{m}$ , voir Fig. 4.1. Pour la mesure, trois points sont tracés sur la surface supérieure, et le palpeur effectue sa mesure systématiquement au même endroit d'une mesure à l'autre. La déformation linéaire est calculée comme la moyenne des trois mesures effectuées, ramenées à la longueur initiale mesurée au même endroit. Pendant la première semaine, la pesée et la mesure de longueur sont effectuées quotidiennement, puis deux fois par semaine.

#### 4.1.2 Résultats expérimentaux

La Figure 4.2(a) représente la relation entre le retrait et la perte de masse relative des bétons CEM I placés en étuve à 65°C. Les courbes bleues correspondent aux échantillons en phase 3, les

TABLE 4.1 – Echantillons soumis à l'essai couplé poro-mécanique et de perméabilité au gaz

Echantillon	Phase	Durée de séchage (jours)	Durée sous vide (jours)	Hauteur (mm)	Colle à jauges utilisée	Nom de la série	
YPI14	4-1	93	36	74,49	Tube 1	CEM I-Z	
YPI2	4-1	170	28	72,56	Tube 1		
YPI8	4-1	205	7	73,88	Tube 1		
YPI17	3	14	8	73,18	Tube 1		
YPI19	3	14	36	72,68	Tube 2		
YPI1	3	14	9	70,96	Tube 2		
YPI3	4-2	205	78	72,47	Tube 2		
YPI7	4-2	205	123	71,97	Tube 2		
YPI10	4-1	305	2	72,76	Tube 2		
YPI13	4-1	332	4	72,81	Tube 2		
FI-phase 4	4	5 ans	–	71,44	Tube 2		CEM I-B
FI-phase 3	4	5 ans	–	71,18	Tube 2		
YPV8	4	430	2 mois	70,96	Tube 2	CEM V-Z	

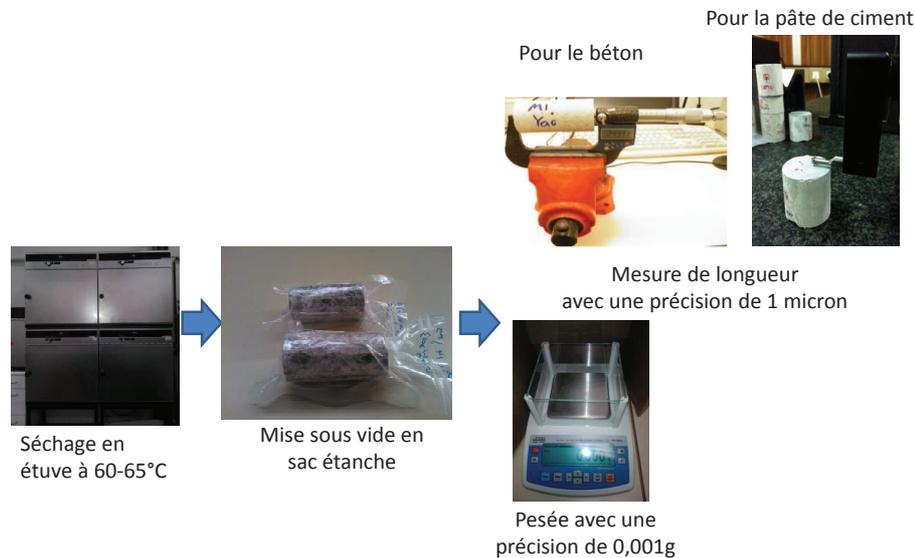
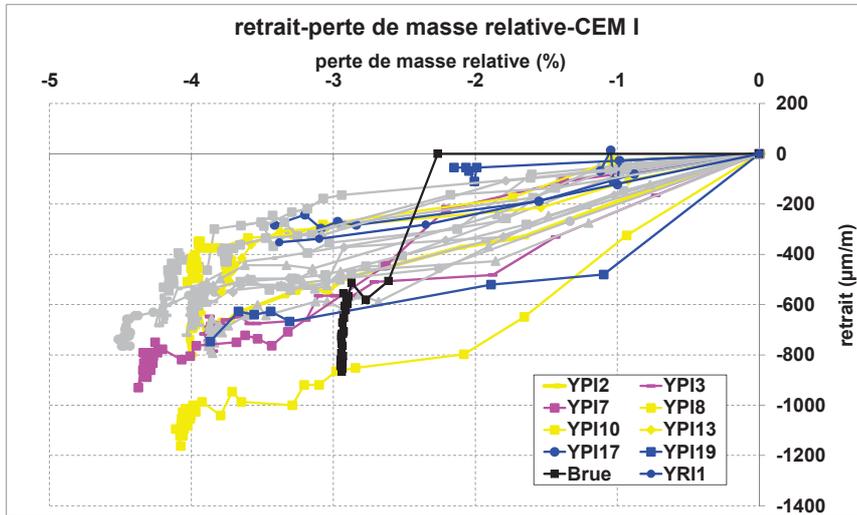


FIGURE 4.1 – Protocole de mesure du retrait lors du séchage à 65°C des échantillons de béton CEMI et CEMV

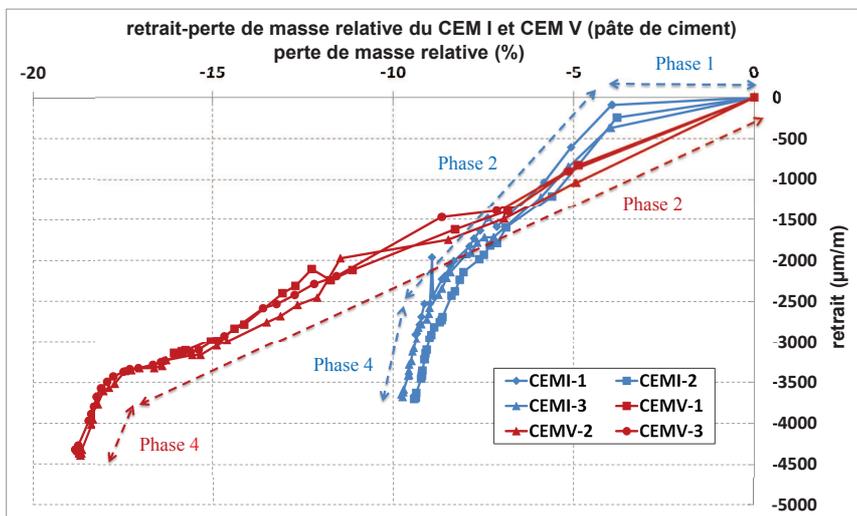
courbes jaunes/oranges correspondent aux échantillons en phase 4-1, et les courbes roses sont les échantillons en phase 4-2, voir Tableau 4.1. La courbe noire représente la moyenne des résultats des échantillons de F. Brue [18], et les courbes en gris correspondent aux échantillons de notre étude qui n'ont pas été testés à ce jour.

La Figure 4.2(a) montre que pour nos échantillons, il n'y a pas de phase 1 (ou phase dormante). Cette observation est expliquée par la méthode de mesure de la masse saturée : dans notre étude, la masse saturée est mesurée après que toute l'eau à la surface de l'échantillon ne fasse plus de trace sur un papier absorbant sec, voir Chapitre 3, contrairement à F. Brue qui mesurait la masse saturée après trois passages sur papier absorbant seulement. Le mode de séchage de surface de F. Brue étant moins poussé que le nôtre, et il est à l'origine d'un séchage en surface (phase 1), que nous n'observons pas. Pour le reste, nos mesures confirment les observations de F. Brue, et la présence de quatre phases dans la relation retrait/perde de masse, lorsque l'échantillon est laissé suffisamment longtemps en étuve à 65°C.

Pour les pâtes de ciment dans les mêmes conditions, les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 4.2(b). Chaque courbe correspond à un échantillon différent. On note que pour le CEM I, il n'y a pas de phase 3. Pour le CEM V, il n'y a pas de phase 1 (phase dormante), ni de phase 3. L'absence de la phase 3 dans les deux pâtes confirme que la phase 3, marquée par un retrait sans perte de masse significative, peut être attribuée à de la micro-fissuration à l'interface pâte/granulat : elle est absente lorsque ces interfaces n'existent pas (i.e. dans la pâte). De plus, on note que le retrait de la pâte de ciment est supérieur à celui du béton fait à partir du même ciment et au même E/C. Comme attendu, les granulats calcaires présents dans le béton diminuent l'amplitude du retrait (grâce à leur absence de variation de longueur lors du séchage).



(a)



(b)

FIGURE 4.2 – Retrait en fonction de la perte de masse relative (a) : du béton CEM I séché en étuve à 65°C; (b) : de trois échantillons de pâtes de ciment CEMI et CEMV séchées en étuve à 60°C.

## 4.2 Protocole expérimental de l'essai couplé

### 4.2.1 Choix des échantillons

Les échantillons soumis à l'essai poro-mécanique couplé sont décrits dans le Tableau 4.1 : la phase indiquée correspond à celle du diagramme de retrait/perte de masse relative. Nous indiquons la durée du séchage en étuve à 65°C ; la durée sous vide est le temps de conservation sous vide partiel, en sac étanche et à température ambiante, après la sortie d'étuve et avant l'instrumentation par des jauges.

Par ailleurs, pour les trois premiers échantillons testés, nous avons utilisé une colle à jauge issue d'un tube entamé, alors que l'ensemble des échantillons suivants a été instrumenté au moyen d'un tube de colle neuf, utilisé spécifiquement pour cette campagne expérimentale.

Nous avons aussi testé deux échantillons de béton CEMI de la gâchée de F. Brue. L'un a été séché à 80°C pendant 5 ans : il est en phase 4 et nommé FI-phase 4. L'autre a été séché à 20°C pendant 5 ans : il est en phase 3 et est noté FI-phase3. Ces essais sur le CEM I de F. Brue permettent la comparaison avec les résultats obtenus sur le béton CEMI de la gâchée de Zhang. Au total, nous avons testé 12 échantillons de béton CEMI.

Nous avons également testé un échantillon de béton CEM V en phase 4 de la gâchée de Zhang, de deux façons différentes. Le premier essai a eu lieu 7 jours après la sortie d'étuve à 65°C, dans la même cellule triaxiale que les échantillons de CEMI (cellule auto-compensée) ; le deuxième essai a eu lieu 2 mois plus tard, dans une cellule hydrostatique dédiée, conçue et réalisée pour cette thèse. Entre ces deux essais, l'échantillon est conservé sous vide en sac étanche à température ambiante. Les deux essais permettent de comparer les résultats donnés par les deux cellules en terme de paramètres poro-élastiques  $K_b$ ,  $K_s$  et  $b$ .

### 4.2.2 Préparation des échantillons

La préparation consiste essentiellement à coller quatre jauges de déformation longitudinales en zone médiane de l'échantillon, situées à 90° les unes des autres, voir Fig. 4.3, et au soudage des fils électriques connectant les jauges au système de conditionnement. La longueur de jauge choisie est de 30mm pour tous les essais, sauf pour YPI14 et YPV8, où on utilise des jauges de 10mm de long. En détail, le procédé de préparation est le suivant :

- on sélectionne la zone médiane où les jauges seront collées, et on bouche les éventuels pores en surface avec une résine époxy.

- lorsque la résine en surface est durcie, la zone où vont être collées les jauges est poncée au papier de verre jusqu'à ce qu'elle soit lisse. La surface est ensuite nettoyée à l'acétone, et les jauges sont collées avec une résine époxy super-fluide. On notera que l'adhérence des jauges à la surface de l'échantillon affecte les valeurs données par les jauges, et par conséquent, les résultats expérimentaux : si la jauge n'adhère pas suffisamment à la surface, la mesure sera différente (et généralement plus faible) par rapport à la déformation réelle du matériau sur lequel elle doit être collée. Pour assurer une bonne adhérence, la surface collée doit être bien lisse : il est important de bien comprimer la jauge dès l'application de la colle pour éviter les surplus.

- on soude les fils électriques aux extrémités des jauges, puis à la prise de connection avec le système de conditionnement. Un isolant électrique est ensuite appliqué à la surface des points de soudage et des jauges pour éviter les courants de fuite.

- au niveau de la cellule d'essai, on nettoie les tuyaux, disques de drainage et tous les passages de gaz à l'aide d'acétone pour éviter la présence d'huile dans les circuits dédiés au gaz. L'échantillon est alors posé sur l'embase inférieure, et entièrement recouvert d'une couche de silicone. Celui-ci remplit l'espace entre l'échantillon et la jaquette (dans laquelle l'échantillon est isolé du

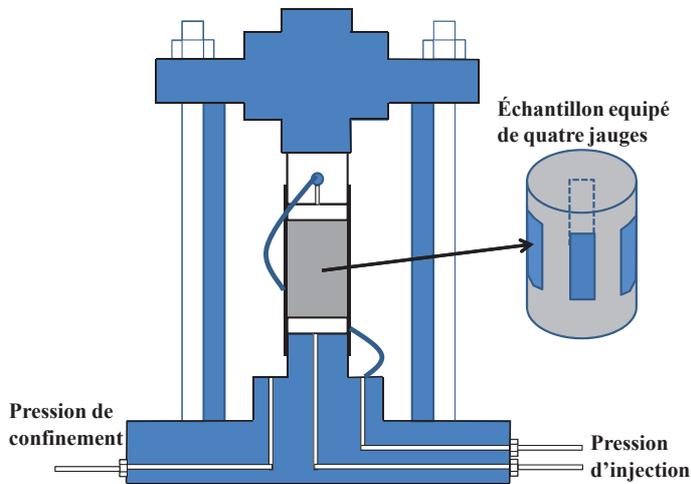


FIGURE 4.3 – Principe de l’essai couplé poro-mécanique et de perméabilité au gaz : cellule auto-compensée seule ; représentation de la position des jauges de déformation.

fluide de confinement), pour éviter les fuites d’huile dans l’échantillon et le cisaillement des fils électriques des jauges.

- après la polymérisation du silicone, l’échantillon est recouvert d’une jaquette en Viton<sup>TM</sup>, serrée à chaque extrémité par des colliers métalliques, qui empêchent l’intrusion d’huile dans celui-ci. Enfin, le fût, les tirants et le bouchon supérieur de la cellule d’essai sont mis en place autour de l’échantillon, voir section suivante et Fig. 4.3.

A confinement (i.e. pression externe ou pression hydrostatique) et pression interstitielle (ou pression de pore) donnés, la déformation volumique  $\varepsilon_v$  est déduite des données de la façon suivante :

$$\varepsilon_v = 3\varepsilon_{moy} = 3 \times ((\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)/4) \quad (4.3)$$

où  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  et  $\varepsilon_4$  sont les déformations données par les quatre jauges (en  $\mu\text{m}/\text{m}$ ),  $\varepsilon_{moy} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)/4$  est leur moyenne et  $3\varepsilon_{moy}$  est la trace du tenseur diagonal des déformations. Dans tout ce qui suit, la contraction est notée négativement.

### 4.2.3 Dispositif expérimental

Dans notre laboratoire, les propriétés poro-mécaniques sont généralement mesurées dans une cellule triaxiale ou dans une cellule hydrostatique (ou auto-compensée), voir Figure 4.3.

Dans cette thèse, on utilise non seulement la cellule auto-compensée, mais aussi une nouvelle cellule, voir Figure 4.4. Dans la cellule auto-compensée, l’échantillon est placé verticalement entre deux embases ; l’embase supérieure est plaquée sur l’échantillon par la pression de confinement appliquée. Ce type de montage peut induire une flexion de l’échantillon, en particulier si ses deux faces (supérieure et inférieure) ne sont pas parfaitement parallèles. Pour éviter cette flexion parasite, une nouvelle cellule a été conçue au laboratoire, où l’échantillon est entièrement immergé dans la cellule et sans contact avec elle, voir Fig. 4.4.

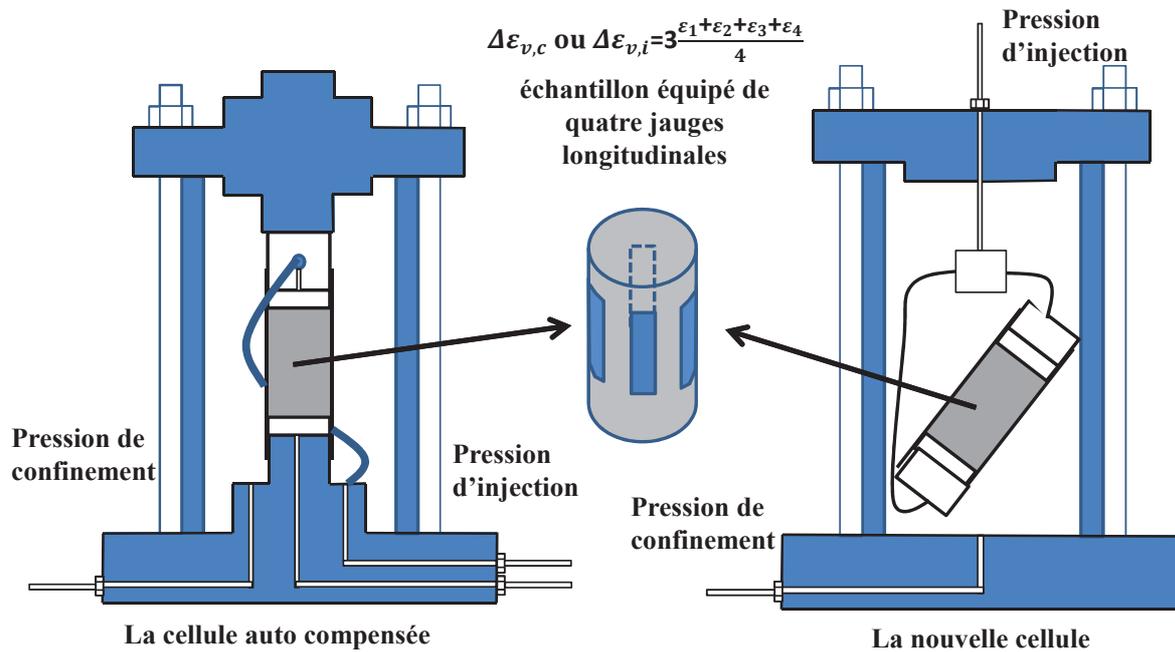


FIGURE 4.4 – Les deux cellules d’essai poro-mécanique : la cellule auto-compensée (à gauche) et la cellule par immersion complète de l’échantillon (à droite).

Il y a une autre différence entre ces deux cellules. Dans la cellule auto-compensée, les deux extrémités de l’échantillon peuvent se connecter soit à l’air ambiant (i.e. à même pression), soit à un tableau de gaz (un gradient de pression est permis par l’application d’une pression différente à chaque extrémité). La cellule auto-compensée permet de réaliser un écoulement de gaz à travers l’échantillon, et par conséquent, l’essai de perméabilité au gaz. Par contre, dans la nouvelle cellule, les deux côtés de l’échantillon sont connectés ensemble, ce qui ne permet pas l’essai de perméabilité au gaz : les deux extrémités de l’échantillon sont systématiquement à la même pression interstitielle.

L’échantillon est mis dans la cellule hydrostatique comme précisé dans la section précédente, et soumis à un confinement ( $P_c$ ) *via* une pression d’huile, régulée par une pompe Gilson<sup>TM</sup> jusqu’à 25 MPa. Chaque extrémité de l’échantillon est connectée, jusqu’à l’extérieur de la cellule, à un circuit d’injection de gaz qui permet d’appliquer soit la même pression ( $P_i$ ) à chaque extrémité (essai poro-mécanique) soit un gradient de pression (pression amont  $P_i$  et pression aval=pression atmosphérique  $P_o$  pour les essais de perméabilité au gaz en régime quasi-permanent), voir Figure 4.7. Les deux pressions (de confinement et interstitielles) sont surveillées directement par deux manomètres de précision  $\pm 0,01$  MPa pour le confinement et 0,001 MPa pour la pression de gaz, voir Figure 4.5.

#### 4.2.4 Méthodes de chargement

Lors de l’essai poro-mécanique, la pression de confinement est augmentée par incréments, de 3 MPa à 25 MPa, avec cinq points de mesure :  $P_c = 5, 10, 15, 20, 25$  MPa, où on conserve  $P_c$  constante pour évaluer  $K_b$ . Pour mesurer  $K_s$ , on utilise les cinq phases de chargement  $P_c = 3 \rightarrow 5$  MPa,  $5 \rightarrow 10$  MPa,  $10 \rightarrow 15$  MPa,  $15 \rightarrow 20$  MPa et  $20 \rightarrow 25$  MPa. Trois confinements servent également à évaluer la perméabilité au gaz  $K_{app}$  :  $P_c = 5, 15$  et 25 MPa, voir Figure 4.3.



FIGURE 4.5 – a) Manomètre à affichage permettant de relever la mesure de pression de confinement et b) affichage du manomètre donnant la pression interstitielle

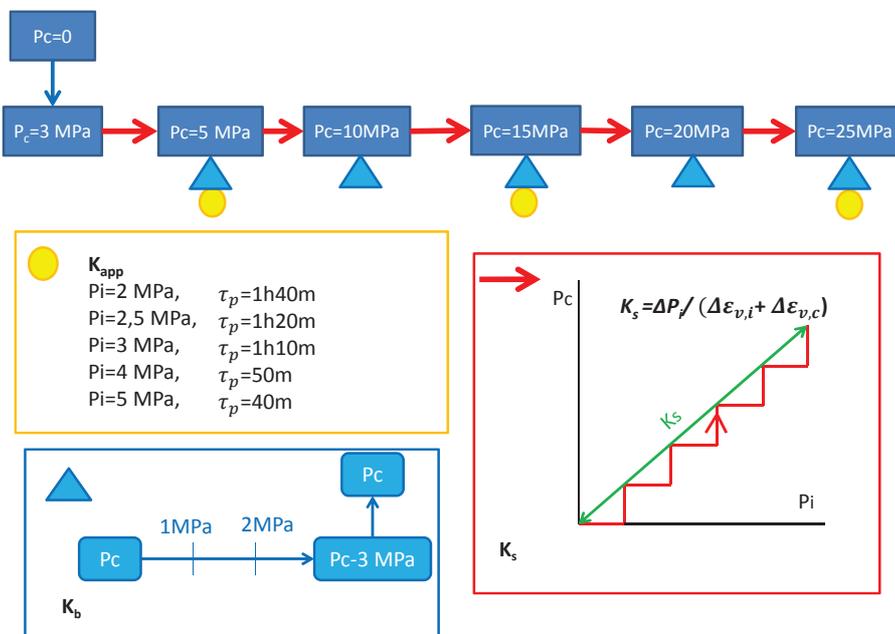


FIGURE 4.6 – Procédure expérimentale de mesure des paramètres poro-élastiques et de la perméabilité au gaz

A confinement donné, on commence par la mesure du module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$ . Pour cela, on charge en pression de pore positive  $p=P_i$  par un incrément  $\Delta P_i$  de 1MPa, puis en pression externe (de confinement)  $\Delta P_c$  de façon que  $\Delta P_c \approx \Delta P_i$ , et on poursuit par un nouvel incrément  $\Delta P_i=1\text{MPa}$  suivi de  $\Delta P_c \approx \Delta P_i$ , jusqu'à 2MPa ou 5MPa d'augmentation, voir Figure 4.6 (flèche rouge). On n'effectue une augmentation de 2MPa qu'au premier confinement de 3MPa (jusqu'à  $P_c=5\text{MPa}$ ), et un incrément de 5MPa pour les confinements supérieurs. A chaque palier de chargement  $\Delta P_i$  ou  $\Delta P_c$ , on attend la stabilisation des valeurs des jauges : cela correspond à une attente d'une demi-heure au moins après chaque  $\Delta P_i$  ou  $\Delta P_c$ . On mesure alors la valeur des jauges et les pressions  $P_i$  et  $P_c$  exactes, et on en déduit la variation de déformation volumique : pour chaque  $\Delta P_i$ , on la note  $\Delta \varepsilon_{v,i}$  ( $>0$  : dilatation) ; pour chaque  $\Delta P_c$ , on la note  $\Delta \varepsilon_{v,c}$  ( $\leq 0$  : contraction). Comme rappelé par O. Coussy [33], pour un matériau poreux homogène et isotrope, si  $\Delta P_i = \Delta P_c = \Delta P$ , la variation de déformation volumique est égale à celle de la matrice solide, c'est-à-dire que  $\Delta \varepsilon_{v,s} = \Delta \varepsilon_v = \Delta \varepsilon_{v,i} + \Delta \varepsilon_{v,c}$ . Alors, le module d'incompressibilité drainé de la matrice solide  $K_s$  est aussi la pente (au signe près) de l'interpolation linéaire des points expérimentaux  $(\varepsilon_{v,s}, P)$  :

$$\Delta P = -K_s \Delta \varepsilon_{v,s} \quad (4.4)$$

Par contre, il n'est pas facile de contrôler la variation du confinement ( $P_c$ ) et de l'injection de gaz ( $P_i$ ) pour qu'elles soient rigoureusement à la même valeur : en pratique,  $\Delta P_c \neq \Delta P_i$  et  $\Delta \varepsilon_{v,i} + \Delta \varepsilon_{v,c} \neq \Delta P/K_s$ . De manière générale, la différence entre  $\Delta P_c$  et  $\Delta P_i$  représente moins de 0,5 bar (0,05MPa). On effectue toutefois la correction suivante.

Aux niveaux de pression imposés, on observe que  $\Delta \varepsilon_{v,i}$  (ou  $\Delta \varepsilon_{v,c}$  et  $\Delta P_i$  (ou  $\Delta P_c$ ) varient linéairement l'un en fonction de l'autre. Pour atteindre exactement  $\Delta P_i = \Delta P_c = \Delta P$ , on suppose qu'en fait on aurait pu imposer  $\Delta P'_c = A \Delta P_c = \Delta P_i$ , où  $A$  est calculé comme  $(\Delta P_i/\Delta P_c)$ .

Dans ce cas :

$$\Delta \varepsilon_{v,s} = \Delta \varepsilon'_v = \Delta \varepsilon_{v,i} + \Delta \varepsilon'_{v,c} \quad (4.5)$$

$$\Delta \varepsilon'_{v,c} = \frac{\Delta P'_c}{K_b} = A \frac{\Delta P_c}{K_b} = A \times \Delta \varepsilon_{v,c} \quad (4.6)$$

$$K_s = \frac{\Delta P_i}{\Delta \varepsilon'_v} = \frac{\Delta P_i}{\Delta \varepsilon_{v,i} + A \times \Delta \varepsilon_{v,c}} \quad (4.7)$$

Alors,  $K_s$  est calculé comme la pente de de l'interpolation linéaire de trois (ou six) points corrigés  $(\varepsilon'_{v,s}, \Delta P_c)$ . On a seulement 3 points à  $P_c=3\text{MPa}$ , mais 6 points pour les confinements supérieurs.

Lors de la première mesure de  $K_s$ ,  $P_c$  augmente de 3 à 5MPa, et la pression d'injection augmente jusqu'à 2MPa. Pour les confinements suivants ( $P_c = 5$  à 25MPa),  $P_i$  augmente jusqu'à 5MPa lors de la mesure de  $K_s$ . Un essai est alors réalisé lors du déchargement de  $P_i$  jusqu'à 0, et le module  $H$  à la décharge est calculé avec la relation suivante :

$$H = \Delta P_i / \Delta \varepsilon_v \quad (4.8)$$

$H$  sert principalement à comparer le calcul de  $K_s$  direct (détaillé ci-dessus) avec le calcul indirect donné par [29] :

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{K_b} - \frac{1}{H} \quad (4.9)$$

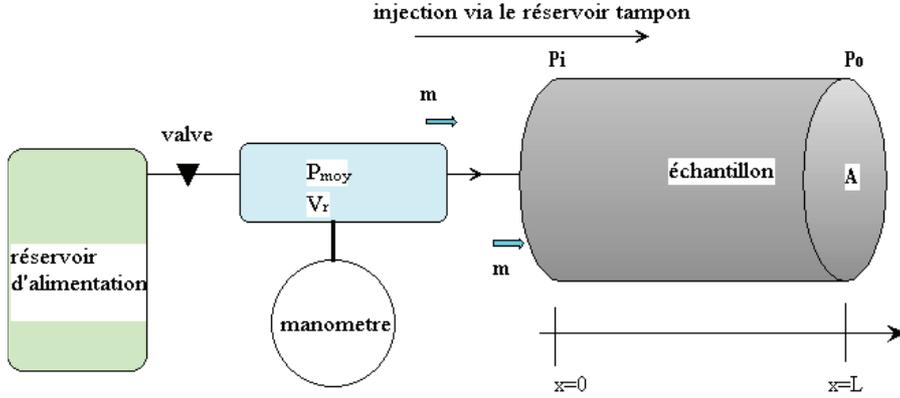


FIGURE 4.7 – Principe de l’essai de perméabilité au gaz en régime quasi-statique d’écoulement

A  $P_c=3\text{MPa}$ , on ne mesure pas de module d’incompressibilité drainé  $K_b$  : cela demande d’effectuer une décharge qui risque alors de faire perdre tout confinement à l’échantillon. Dès que  $K_s$  et  $H$  sont mesurés à  $P_c=3\text{MPa}$ , on augmente  $P_c$  à  $5\text{MPa}$  et on effectue la mesure de  $K_s$  et  $H$ . Alors seulement, quand  $P_i$  est remis à zéro et  $P_c$  est revenu à  $5\text{MPa}$ , on mesure la première valeur du module d’incompressibilité drainé  $K_b$ .

De manière générale, dès que la pression de pore est revenue à zéro et que le confinement est également revenu à la valeur  $P_c$  initiale, on effectue la mesure du module de compressibilité drainé  $K_b$ . Il s’agit d’un essai où la pression de pore  $p=P_i$ =pression atmosphérique, et on effectue une décharge en confinement  $\Delta P_c=1, 2$  puis  $3\text{MPa}$ , que l’on suppose élastique. On déduit alors  $K_b$  avec la relation suivante :

$$\Delta P_c = K_b \Delta \varepsilon_v \quad (4.10)$$

Où,  $\Delta \varepsilon_v$  est la variation de déformation volumique due la variation de confinement ( $\Delta P_c$ ) ;

$K_b$  est la pente de l’interpolation linéaire des points expérimentaux  $(\varepsilon_v, P_c)$ .

Comme on diminue le confinement trois fois d’un  $\Delta P_c$  croissant, on obtient quatre points  $(\varepsilon_v, \Delta P_c)$  qui servent à l’interpolation linéaire (et à l’évaluation du coefficient de corrélation de Pearson  $R^2$ ). Après la décharge jusqu’à ( $P_c=3\text{MPa}$ ), on revient à la valeur de  $P_c$  de départ et on fait éventuellement la mesure de perméabilité au gaz, sinon on augmente  $P_c$  jusqu’au palier suivant pour la mesure du  $K_s$ , voir 4.6.

Le coefficient de Biot  $b$  est simplement déduit des mesures de  $K_b$  et  $K_s$  par la relation suivante [34] :

$$b = 1 - \frac{K_b}{K_s} \quad (4.11)$$

#### 4.2.5 Mesure de la perméabilité au gaz

A  $P_c= 5, 15, 25\text{MPa}$ , on mesure également la perméabilité apparente au gaz  $K_{app}$  de l’échantillon par la méthode quasi-statique, juste après l’essai poro-mécanique donnant  $K_s$ ,  $H$  et  $K_b$ .

Pour cela, une extrémité de l’échantillon (face aval) est connectée à l’air ambiant (pression atmosphérique  $P_0$ ), et l’autre (face amont) est connectée au circuit de gaz (argon) où une pression  $P_i$  est imposée via un réservoir tampon qui garantit une certaine stabilité de la pression, voir Fig. 4.7. Ce gradient de pression d’injection entre les deux extrémités de l’échantillon permet une circulation du gaz par perméation, à un débit volumique  $Q_v$ , qui s’équilibre à une valeur

supposée quasi-constante au terme d'un temps caractéristique (dit de perméation) lié au matériau (perméabilité, longueur, etc, voir ci-dessous). A partir d'une valeur initiale imposée, la pression  $P_i$  chute au cours du temps.

Lorsque le régime d'écoulement est quasi-stationnaire (voir calcul du temps caractéristique ci-dessous), on effectue la mesure du temps  $\Delta t$  nécessaire pour que la pression d'injection chute d'une valeur  $\Delta P_i$  supposée faible par rapport à la valeur de la pression  $P_i$  en amont de l'échantillon. La perméabilité apparente au gaz est alors calculée par les relations suivantes :

$$Q_v = \frac{V_r \Delta P_i}{P_{\text{moy}} \Delta t} \quad (4.12)$$

$$K_{\text{app}} = \frac{\mu Q_v}{A} \frac{2LP_{\text{moy}}}{(P_{\text{moy}}^2 - P_0^2)} \quad (4.13)$$

$$P_{\text{moy}} = P_i - \frac{\Delta P_i}{2} \quad (4.14)$$

où  $V_r$  est le volume du réservoir tampon ;

$P_{\text{moy}}$  est la pression moyenne d'injection ;

$P_i$  est la pression absolue d'injection de gaz mesurée à l'entrée de l'échantillon au début de l'essai ( $t=0$ )  $\Delta P_i$  est la chute de pression d'injection de gaz à partir de la valeur de pression d'injection initiale  $P_i$  ;

$\mu$  est la viscosité du gaz, elle a une valeur de  $2,2 \times 10^{-5}$  Pa.sec à  $20^\circ\text{C}$  pour l'argon ;

$L$  est la longueur de l'échantillon ;

$A$  est l'aire de sa section droite (perpendiculaire au sens d'écoulement) ;

$P_0$  est la pression absolue de sortie, supposé égale à la pression atmosphérique.

Comme le calcul de la perméabilité au gaz suppose que le débit est stabilisé, on détermine un temps caractéristique de perméation  $\tau_p$ , correspondant (au 1er ordre) à cette stabilisation, et on effectue l'essai au terme de ce temps  $\tau_p$ . Il est donné par l'équation suivante [21] :

$$\frac{\tau_p}{L^2} = \frac{\phi \mu}{k_g P_i} \quad (4.15)$$

où  $\phi$  est la porosité de l'échantillon (elle est supposée égale à 0,13 pour le béton CEM I et 0,134 pour le CEM V selon Brue [18]) ;  $k_g = K_{\text{app}}$  est la perméabilité au gaz (son ordre de grandeur attendu est de  $10^{-18} \text{m}^2$ ) ;  $P_i$  est la pression de gaz en face amont de l'échantillon.

Par exemple, pour un échantillon de béton CEM I de longueur 73mm soumis à une pression amont  $P_i=2\text{MPa}$ , le temps caractéristique  $\tau_p$  est de 2h15min. On se reportera également à la Figure 4.6 pour différentes valeurs de ce paramètre.

La perméabilité au gaz mesurée par la méthode quasi-statique ci-dessus est une perméabilité dite apparente  $K_{\text{app}}$ . En effet, comme on l'a vu au Chapitre 1, l'effet Klinkenberg [65] rappelle que les molécules de gaz glissent à la surface des pores du matériau, et que, de ce fait,  $K_{\text{app}}$  varie en fonction de la nature du gaz utilisé et de la pression amont d'injection. Klinkenberg a proposé que  $K_{\text{app}}$  suit une relation linéaire, fonction de l'inverse de la pression moyenne  $P_m = (P_i + P_{\text{atm}})/2$  qui s'exerce dans le matériau et d'une perméabilité dite intrinsèque  $K_{\text{int}}$ , indépendante de la pression et du gaz utilisés. On remarquera que  $P_m \neq P_{\text{moy}}$  où  $P_{\text{moy}}$  est utilisé pour calculer  $K_{\text{app}}$ , voir équations ci-dessus.

En pratique, on mesure  $K_{\text{app}}$  à différentes pressions d'injection  $P_i$ , ce qui permet de déduire  $K_{\text{int}}$  à partir de l'équation 1.40 (écrite au Chapitre 1). Dans nos essais, on utilise trois valeurs de pression de gaz  $P_i$  variant entre 2,5-3MPa et 5MPa.

### 4.3 Résultats de transport de gaz et de de poro-élasticité

#### 4.3.1 Perméabilité intrinsèque au gaz

La perméabilité aux liquides (eau, éthanol, etc.) et la perméabilité au gaz représentent la capacité de pénétration des fluides dans le milieu poreux. En général, la perméabilité à l'eau est plus faible (de plusieurs ordres de grandeurs) par rapport à celle au gaz [122]. Dans cette thèse, seule la perméabilité au gaz  $K_{int}$  est étudiée. En effet,  $K_{int}$  est d'autant plus sensible au confinement que l'échantillon est endommagé, en particulier par des micro-fissures. Celles-ci étant progressivement refermées sous l'effet d'un confinement croissant, la perméabilité au gaz décroît. Un échantillon de béton non endommagé n'a pas une perméabilité au gaz significativement sensible aux variations de confinement.

La Figure 4.8 présente la perméabilité intrinsèque au gaz des échantillons testés en poro-élasticité lors d'un chargement en confinement croissant (de 5 à 25MPa). L'ordre de grandeur de  $K_{int}$  de  $10^{-18}\text{m}^2$  est cohérent avec les résultats de [25]. On note que pour la gâchée Y. Zhang (courbes bleues 3, oranges 4-1 et roses 4-2), les échantillons séchés le plus longtemps (courbes oranges 4-1 et roses 4-2) ont les  $K_{int}$  les plus élevées et qui chutent le plus sous confinement croissant, par rapport aux échantillons séchés en phase 3 (courbes bleues) : les échantillons en phase 4 présentent donc davantage de micro-fissures (dues au séchage) que ceux en phase 3. Aucune différence significative de  $K_{int}$  n'est observée entre les échantillons 4-1 (brièvement sous vide) et 4-2 (longtemps sous vide).

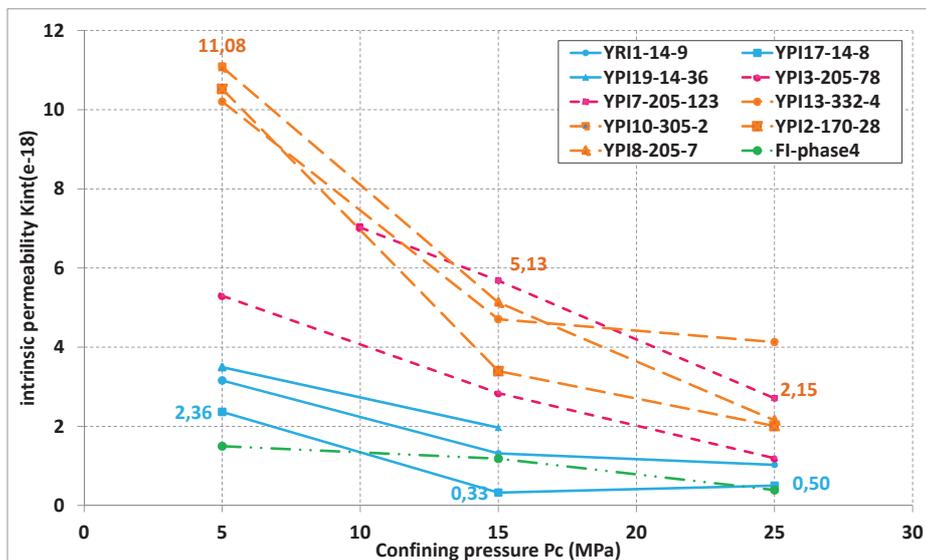


FIGURE 4.8 – Comparaison des perméabilités intrinsèques au gaz des échantillons de béton CEM I en phase 3 ou 4, issus de la gâchée de Brue et de celle de Zhang, lors d'une augmentation monotone de  $P_c$ .

Lorsqu'on compare les perméabilités au gaz d'une gâchée à l'autre, on remarque que l'échantillon de CEMI de la gâchée de Brue séché en phase 4 (FI-phase4) a une perméabilité significativement plus faible que les échantillons de Y. Zhang. Ceci est expliqué par une différence

significative de porosité entre les deux gâchées : plus la porosité est élevée, plus le matériau est perméable au gaz. Pour le CEM I de la gâchée de Brue, la porosité moyenne est de  $8,1 \pm 0,9$  obtenue par séchage en étuve à  $60^\circ\text{C}$ . Pour l'échantillon FI-phase 4 (séché à  $80^\circ\text{C}$ , bien qu'il n'ait pas été séché complètement (i.e. à  $105^\circ\text{C}$ ), sa porosité mesurée est de  $7,9\%$ . La porosité moyenne des neuf échantillons de la gâchée de Zhang est en moyenne de  $10,2\%$ , donc elle est globalement plus élevée que celle de la gâchée de Brue.

L'effet d'un cycle de confinement sur la perméabilité au gaz a également été étudié, voir Figure 4.9, qui représente deux chargements croissants en  $P_c$  successifs ( $K_{int}$  n'a pas été mesuré en décharge de confinement). On constate que pour les trois échantillons testés en phase 4 (YPI8, YPI19 et YPI14) en orange), la perméabilité au gaz est significativement réduite après un premier cycle de confinement, et elle est significativement plus sensible au confinement  $P_c$  que pour l'échantillon en phase 3 (YRI1). Comme dit plus haut, cette sensibilité au confinement, qui produit une diminution irréversible de  $K_{int}$ , est associée à une fermeture irréversible des micro-fissures, due au chargement.

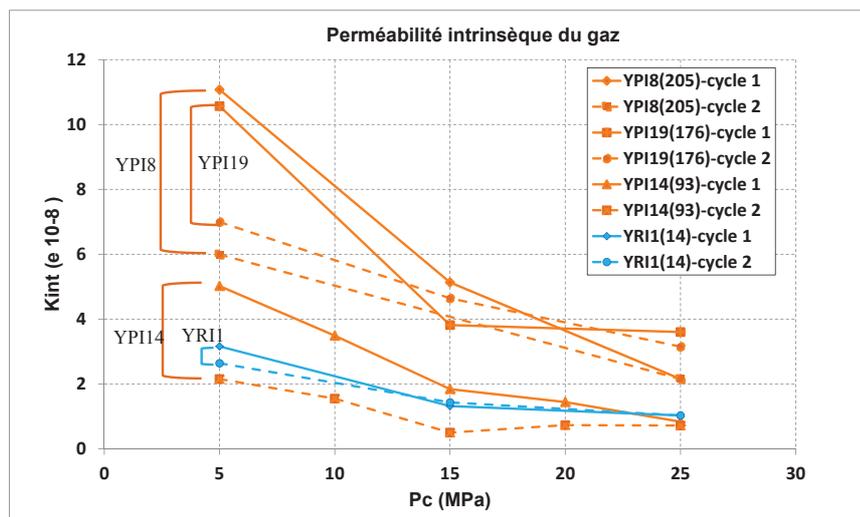


FIGURE 4.9 – Perméabilité intrinsèque au gaz de trois échantillons de CEMI (YPI8 en phase 3 - en bleu ou YPI1 et YPI14 en phase 4 - en orange) lors d'un premier cycle de confinement (mesures par valeurs croissantes de  $P_c$  seulement), et d'un second (par valeurs croissantes de  $P_c$  seulement).

### 4.3.2 Principaux résultats poro-élastiques

#### Exemple de l'échantillon YPI19

Détaillons le cas de l'échantillon YPI19 qui a été séché pendant 7 jours en étuve à  $65^\circ\text{C}$ , pour expliquer le mode d'obtention des modules  $K_b$  et  $K_s$  à partir des mesures brutes des jauges et des pressions imposées (confinement et interstitielle), et pour illustrer des évolutions communes à tous les échantillons.

Pour cela, on trace la pression appliquée en fonction de la déformation volumique : pour mesurer  $K_b$ , lors d'une décharge en  $P_c$ , et pour mesurer  $K_s$  par la méthode directe, lors d'une charge  $\Delta P_1 = \Delta P_c$  (avec la correction détaillée plus haut), voir Figure 4.10. Ces résultats montrent la très bonne linéarité entre pression et déformation, qui justifie l'approche en poro-élasticité retenue.

**Module d'incompressibilité drainé  $K_b$ .** Le module  $K_b$  représente la rigidité de l'ensemble du matériau (squelette solide), i.e. de 1) la matrice solide et 2) des pores connectés et non connectés. Lors de l'augmentation de  $P_c$ ,  $K_b$  augmente de façon monotone, de 26,2 GPa (à  $P_c=5$  MPa) à 33 GPa (à  $P_c=25$  MPa), voir Tableau 4.2. Cette augmentation significative, de 26% (par rapport à la valeur initiale de 26,2 GPa), correspond à une rigidification du squelette (matrice solide + pores) du matériau : elle est associée à la fermeture de micro-fissures et/ou de portions du réseau poreux sous l'effet du confinement, comme mesuré sur mortiers [28, 29], roche calcaire [72] ou grès [14].

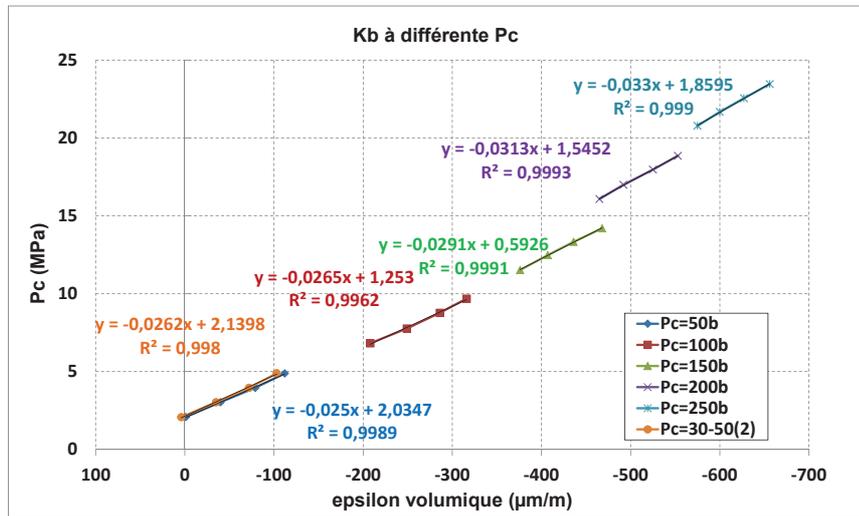
**Module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$ .** Contrairement à  $K_b$ , lors de l'augmentation de  $P_c$ ,  $K_s$  ne suit pas une évolution monotone, mais il diminue globalement jusqu'au confinement maximum appliqué voir Tableau 4.2 et Figure 4.13. Comme l'a montré X.T. Chen [28], toute augmentation du module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  correspond à une rigidification de ce squelette par la diminution du volume de pores occlus (très probablement associé à un effondrement du solide autour de ces pores). Au contraire, une diminution de  $K_s$  correspond au piégeage de pores occlus, dont la présence diminue la rigidité de la matrice solide i.e. de  $K_s$ . Le fait que  $K_s$  varie de façon non monotone est attribué à la fermeture de certaines familles de pores par la micro-fissuration, qui diminuent globalement  $K_s$ , alternées avec des phases où les grains solides s'effondrent et  $K_s$  augmente. Des mesures complémentaires seraient à faire (notamment en faisant subir un deuxième cycle de confinement au même échantillon, avec une mesure du volume de pores sous charge comme dans [28]), pour confirmer ce résultat.

TABLE 4.2 – Valeurs des modules poro-élastiques de l'échantillon de béton CEMI YPI19 (phase 3) lors d'un premier chargement en confinement  $P_c$  (croissant puis en fin de décharge).

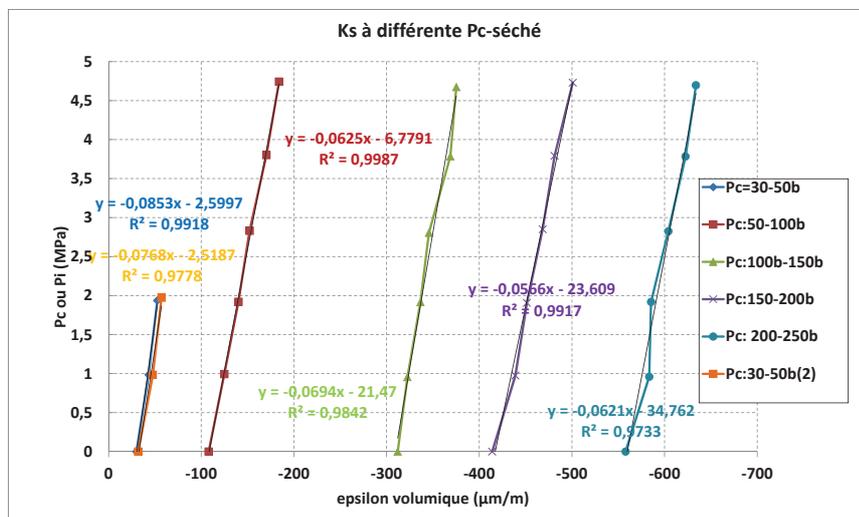
$P_c$ (MPa)	(3-)5	(5-)10	(10-)15	(15-)20	(20-)25	(3-)5
$K_b$ (GPa)	26,2	26,5	29,1	31,3	33,0	25,0
$K_s$ (GPa) direct	85,3	62,5	69,4	56,6	62,1	76,8
$H$ (GPa)	31,2	35,3	49,3	58,0	110	38,7
$K_s$ (GPa) indirect	163,5	106	71,0	68,0	47,1	70,6

**Module  $H$  :** Le calcul du module  $H$  se fait à partir de deux à quatre points expérimentaux seulement, obtenus lors de la décharge en pression interstitielle  $\Delta P_1$  jusqu'à zéro, voir Fig. 4.12. Une excellente linéarité est obtenue, comme pour  $K_b$  et  $K_s$ .

On constate que les valeurs de  $H$  sont du même ordre de grandeur que celles de  $K_b$ , voir Tableau 4.2. Ceci rend le calcul de  $K_s$  par la méthode indirecte (Equation 4.9), très sensible à des variations mineures de  $K_b$  et  $H$ . Ainsi, lorsqu'on compare le  $K_s$  obtenu par la méthode directe à celui obtenu par la méthode indirecte, voir Tableau 4.2 et Figure 4.13, la différence est significative. Par exemple, à confinement faible, de 5MPa, le  $K_s$  varie du simple au double entre les deux méthodes. La méthode indirecte donne des valeurs globalement plus élevées que



(a)



(b)

FIGURE 4.10 – Relation entre pression appliquée et déformation volumique (a) : dans l'état drainé lors d'un déchargement en pression de confinement  $P_c$  pour déduire  $K_b$  (décharge supposée élastique), et (b) : lors du chargement en  $\Delta P_i = \Delta P_c$ , pour déduire  $K_s$  (méthode directe); cas de l'échantillon de béton CEMI YPI19 (phase 3).

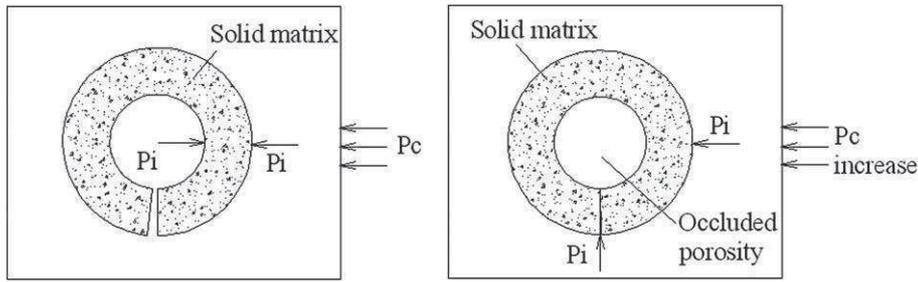


FIGURE 4.11 – Interprétation de l’effet du chargement  $P_c$ , validée expérimentalement par X.T. Chen [28] : la fermeture de micro-fissures lors de l’augmentation de  $P_c$  piège des pores, qui deviennent occlus dans la matrice solide. Celle-ci voit alors sa rigidité, mesurée par  $K_s$ , diminuer.

la méthode directe, et l’écart est d’autant plus important que le confinement est réduit.

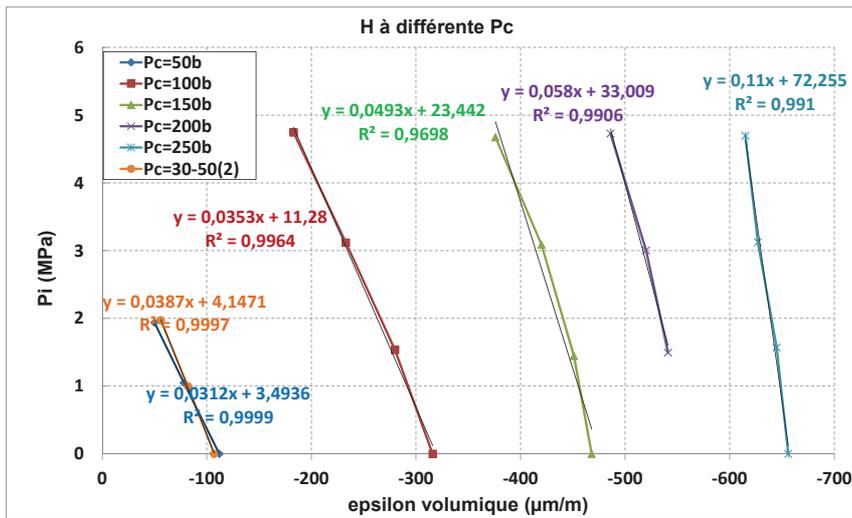


FIGURE 4.12 – Relation entre pression interstitielle et déformation volumique lors de la déchargement en  $\Delta P_i$  jusqu’à zéro, pour déduire le module  $H$  ; cas de l’échantillon de béton CEMI YPI19 (phase 3).

Un autre exemple de comparaison de  $K_s$  obtenu par la méthode directe ou indirecte concerne l’échantillon YPI3, qui est lui phase 4 (contrairement à YPI19 qui était en phase 3), voir Figure 4.14 et Tableau 4.3. On constate que le module  $K_s$  est relativement stable avec la méthode directe : il varie entre 20,6 et 23,9 GPa entre  $P_c=5$  à 25MPa, ce qui représente une variation de 16% par rapport à la plus faible valeur (20,6 GPa). Par contre, avec la méthode indirecte, non seulement  $K_s$  est globalement plus élevé qu’avec la méthode directe, mais il ne suit pas d’évolution monotone (ni croissante ni décroissante sur la gamme de  $P_c$  testé), et il a des valeurs jusqu’à trois fois plus élevées : à  $P_c = 10$  MPa,  $K_s$  vaut 62,8GPa, alors qu’il est estimé à 184,9

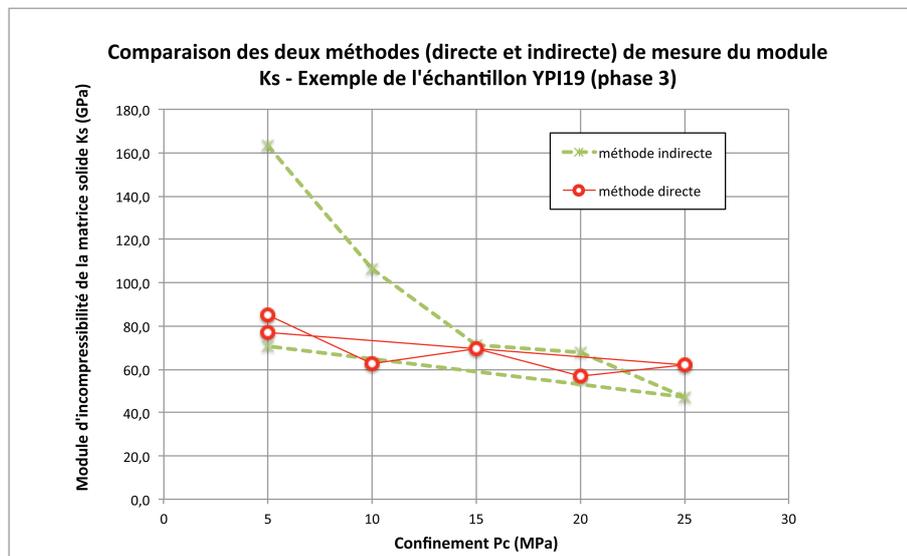


FIGURE 4.13 – Evaluation du module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  par méthode directe ou indirecte (utilisant  $H$ ), pour l'échantillon de béton CEMI YPI19 (phase 3).

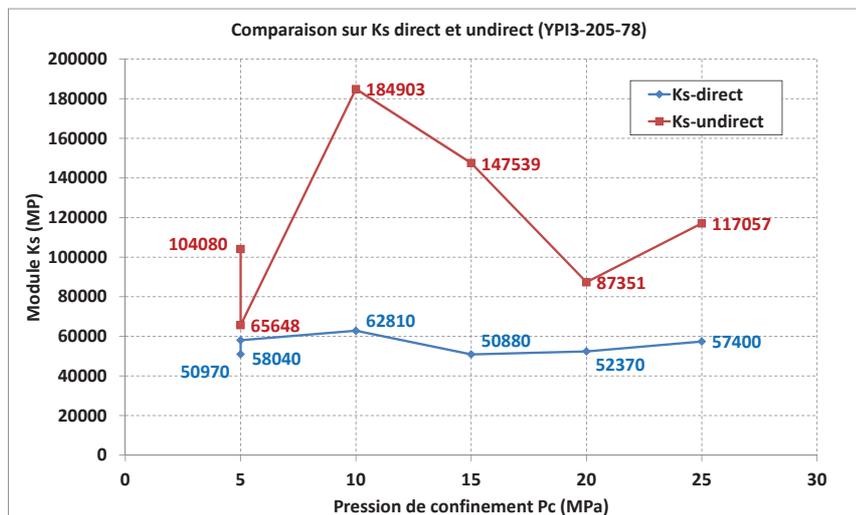


FIGURE 4.14 – Evaluation du module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  par méthode directe ou indirecte (utilisant  $H$ ), pour l'échantillon de béton CEMI YPI3-205-78 (phase 4).

GPa avec la méthode indirecte, soit 2,9 fois plus. Nous concluons que la méthode indirecte n'a pas une précision suffisante pour évaluer le module d'incompressibilité du squelette solide  $K_s$  des bétons à haute performance, et qu'il est indispensable de recourir à la méthode directe.

Une analyse similaire est faite pour le coefficient de Biot  $b$ , qui varie significativement selon qu'il est calculé à partir de  $K_b$  et  $K_s$ , tout deux obtenus par méthode directe, ou à partir de  $K_b$  et  $H$ , voir Tableau 4.3. Par exemple, à  $P_c=25\text{MPa}$ ,  $b$  vaut 0,55 (méthode à partir de  $K_b$  et  $K_s$ ) ou 0,78 (méthode à partir de  $K_b$  et  $H$ ). Dans ce qui suit, les valeurs du coefficient de Biot  $b$  sont obtenues avec la première méthode (à partir de  $K_b$  et  $K_s$ ), mais elles le sont à titre indicatif. Comme pour  $K_b$  et  $K_s$ , il faudrait évaluer  $b$  par une méthode directe, comme dans S. Cariou [21]. Ceci n'a pas été fait dans cette thèse, car l'objectif est de quantifier les variations de  $K_s$  pour les bétons en phase 3 ou 4 de retrait. C'est ce qui est présenté dans la suite de ce chapitre.

$P_c$ (MPa)	5	5 (2 <sup>ème</sup> chargement)	10	15	20	25
$K_s$ direct (GPa)	51,0	58,0	62,8	50,9	52,4	57,4
$H$ (GPa)	25,7	29,0	25,1	28,5	30,8	33,2
$K_b$ direct (GPa)	20,6	20,1	22,1	23,9	22,8	25,8
$b = 1 - \frac{K_b}{K_s}$	0,59	0,65	0,65	0,53	0,56	0,55
$b = \frac{K_b H}{H}$	0,80	0,69	0,88	0,84	0,74	0,78
$K_s$ indirect (GPa)	104,1	65,6	184,9	147,5	87,3	117,0

TABLE 4.3 – Comparaison des méthodes de mesure directe et indirecte de  $K_s$  et du coefficient de Biot  $b$ , calculés par différentes équations, pour l'échantillon de béton CEMI YPI3-205-78 en phase 4.

### 4.3.3 Comparaison entre phases 3 et 4 de séchage/retrait

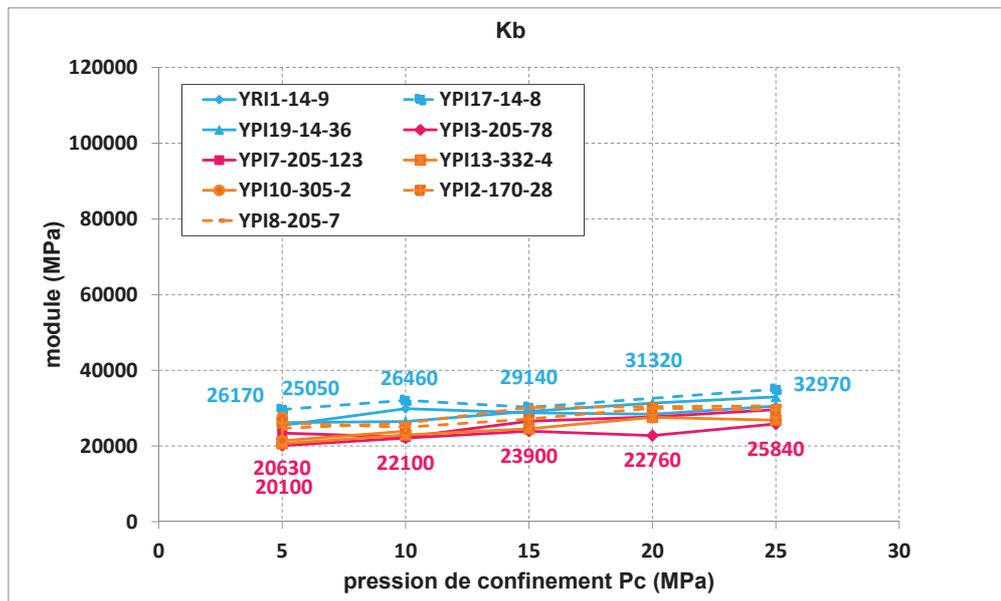
#### Cas de la gâchée de Y. Zhang

Comparons les modules d'incompressibilité  $K_b$ ,  $K_s$  et le coefficient de Biot  $b$  des échantillons de béton CEMI issus de la gâchée Y. Zhang, en phase 3 ou en phase 4, voir Figures 4.15 et 4.16.

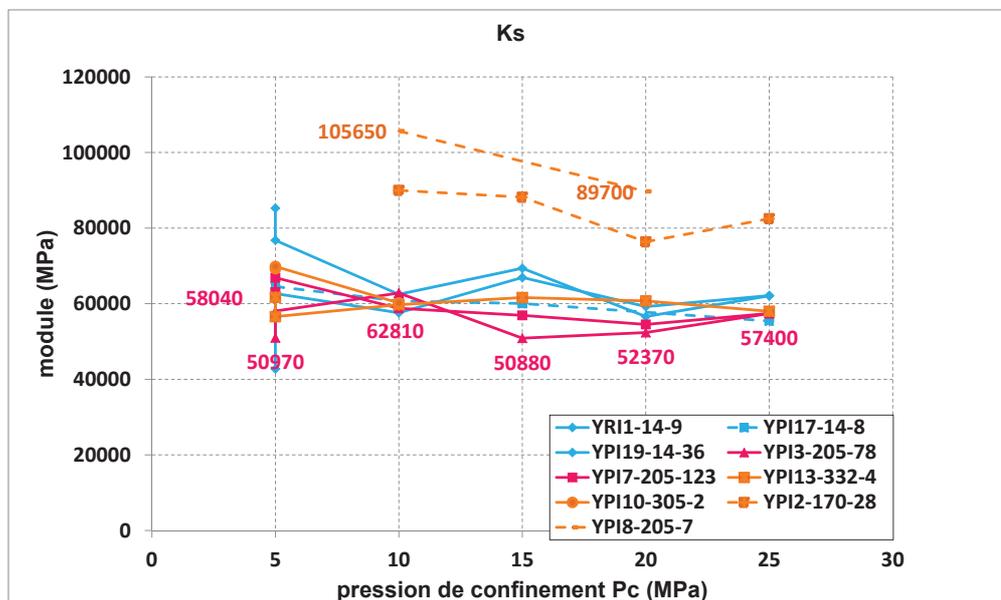
La dénomination de chaque échantillon correspond à, respectivement, le nom de l'échantillon - le temps (en jours) passé en étuve à 65°C - le temps (en jours) passé en sac étanche à température ambiante. Par exemple, YPI2-170-28 se nomme YPI2, il a été mis en étuve pendant 170 jours, et il est resté en sac étanche à température ambiante pendant 28 jours. Les neuf échantillons présentés sont groupés en trois catégories : ceux en phase 3 sont représentés par des courbes bleues, ceux en phase 4 et testés rapidement après sortie d'étuve (phase 4-1) sont représentés par des courbes oranges, et ceux en phase 4 mais restés longtemps en sac étanche (78 jours pour YPI3 et 123 jours pour YPI7) (phase 4-2) sont représentés par des courbes roses.

On rappelle également que les échantillons YPI2, YPI8 (phase 4-1) et YPI17 (phase 3) ont été testés avec des jauges collées avec un tube de colle déjà employé auparavant, ce qui est susceptible d'influencer les résultats obtenus : un collage imparfait peut (partiellement) désolidariser la jauge de l'échantillon, d'où une sous-estimation des déformations, et une sur-estimation des rigidités associées. Dans les figures 4.15 et 4.16, les échantillons instrumentés avec le tube de colle entamée (tube n.1) sont représentés en traits pointillés, et ceux testés avec le tube de colle neuf (tube n.2) sont en traits pleins.

Pour l'ensemble des échantillons testés (et comme vu précédemment sur le cas de YPI19), on constate une augmentation de  $K_b$  avec l'augmentation du confinement  $P_c$ , qui est attribuée à



(a)



(b)

FIGURE 4.15 – Comparaison des propriétés poro-élastiques (a) : module d’incompressibilité drainé  $K_b$ , (b) : module d’incompressibilité du squelette solide  $K_s$  d’échantillons de béton CEM I en phases 3 (en bleu), en phase 4-1 (en orange) ou en phase 4-2 (en rose), tous issus de la gâchée de Y. Zhang.

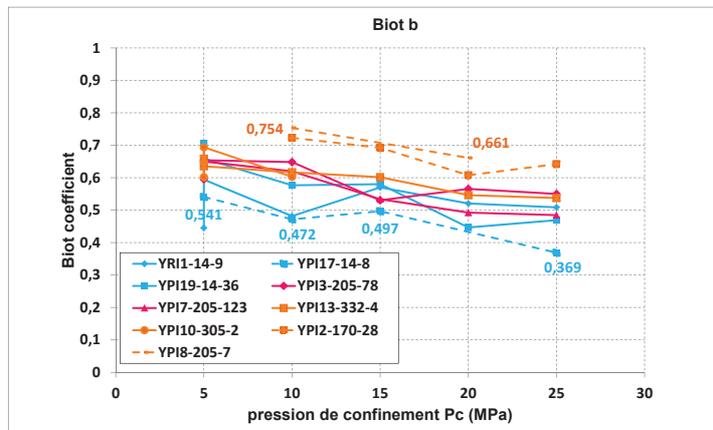


FIGURE 4.16 – Comparaison des propriétés poro-élastiques : coefficient de Biot  $b$  d'échantillons de béton CEM I en phases 3 (en bleu), en phase 4-1 (en orange) ou en phase 4-2 (en rose), tous issus de la gâchée de Y. Zhang.

une diminution du volume poreux, et en particulier des micro-fissures. A  $P_c$  donné, l'échantillon séché le plus longtemps (comme YPI3) a le plus petit  $K_b$ , et inversement l'échantillon le moins séché (YPI17) a le plus grand  $K_b$ . On observe également que les échantillons 4-1 et 4-2 sont dans des gammes de  $K_b$  similaires (pas de différence significative). En d'autres termes, le temps d'attente en sac étanche (à température ambiante) n'a pas d'influence significative sur l'évolution de  $K_b$ , même s'il en a potentiellement sur la perméabilité au gaz, voir ci-dessus.  $K_b$  dépend essentiellement du temps de séchage en étuve à 65°C, i.e. de la quantité de micro-fissures créées par le séchage.

Par ailleurs, les modules  $K_s$  des échantillons en phases 3 (en bleu), en phase 4-1 (Tube de colle neuf n.2, en jaune pointillés) et 4-2 (en rose) sont proches, et significativement plus petits que ceux de la phase 4-1 (Tube de colle entamée n.1, en jaune traits pleins). Avant le changement de tube de colle, nos premiers essais montraient une différence significative du  $K_s$  entre la phase 3 et la phase 4, qui n'est finalement pas observée lors des essais ultérieurs avec tube de colle neuf (n.2). Nous avons conservé l'essai sur l'échantillon YPI17 (phase 3, Tube de colle entamée n.1), car il donne des résultats proches de l'essai sur l'échantillon YPI19, en phase 3 également mais avec un collage de jauges via un tube neuf (n.2). Nous concluons qu'avec nos moyens de mesure, aucune différence significative de module  $K_s$  n'est observée entre phase 3 et phase 4 de la relation retrait/perte de masse. Enfin, on constate que globalement, les deux essais sur échantillons (4-2, en rose) séchés longtemps (205 jours) jusqu'en phase 4 et conservés longtemps en sac étanche (78 à 123 jours) sont ceux qui ont un module  $K_s$  plus faible que les autres. Cet effet reste néanmoins très limité.

Le coefficient de Biot  $b$  présente la même tendance que  $K_s$  : il décroît quand  $P_c$  augmente, ce qui est attribué à une amélioration de sa cohésion (on s'éloigne de plus en plus du matériau granulaire). Par rapport à l'ensemble des échantillons en phase 4, une légère infériorité de  $b$  pour les échantillons en phase 3 est observée, mais elle n'est pas observée à tous les confinements testés (eg. à 15MPa), et ne semble pas significative.

Pour déterminer s'il y a une différence significative des modules  $K_b$ ,  $K_s$  ou du coefficient de

Biot  $b$  entre phase 3 et phase 4 du CEM I de la gâchée Y. Zhang, nous effectuons une évaluation statistique simple. Elle consiste à évaluer l'intervalle de confiance  $[X-\text{std}(X) ; X+\text{std}(X)]$ , où  $X$  est la valeur moyenne de  $K_b$ , ( ou de  $K_s$ , ou de  $b$ ) en phase 3 ou en phase 4, et  $\text{std}(X)$  représente l'écart type de chaque moyenne. Cet intervalle de confiance comprend 70% des réalisations du paramètre considéré, alors qu'un intervalle défini par  $[X-2 \text{std}(X) ; X+2\text{std}(X)]$  comprend 95% des réalisations [2]. Si les intervalles de confiance relatifs aux phases 3 et 4 ne se chevauchent pas, cela signifie qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative entre elles pour les paramètres considérés. Les résultats statistiques pour les échantillons de béton CEMI de la gâchée Y. Zhang sont donnés dans le Tableau 4.4.

On constate que les intervalles de confiance  $[K_s-\text{std}(K_s) ; K_s+\text{std}(K_s)]$  se chevauchent pour les phases 3 et 4 dans toute la gamme de confinement testé  $P_c$  : aucune différence n'existe au sens statistique. La rigidité de la matrice solide du béton CEM I en phase 4 ne change pas par rapport à celle en phase 3. Pour le module d'incompressibilité drainé  $K_b$ , les intervalles de confiance  $[X-\text{std}(X) ; X+\text{std}(X)]$  ne se chevauchent pas pour trois valeurs du confinement (5, 10 et 25MPa) ; les intervalles  $[X-2 \text{std}(X) ; X+2\text{std}(X)]$  se chevauchent, sauf pour  $P_c=5\text{MPa}$ . Pour le coefficient de Biot  $b$ , il n'y a un écart significatif des intervalles  $[b-\text{std}(b) ; b+\text{std}(b)]$  qu'à  $P_c=10 \text{ MPa}$  ; par contre, tous les intervalles de confiance  $[b-2\text{std}(b) ; b+2\text{std}(b)]$  se chevauchent. de manière générale, les trois paramètres poro-élastiques se comportent de façon similaire, sans différence significative entre phase 3 et phase 4. Ce résultat concerne des échantillons testés soit en phase 3, soit en phase 4 : à ce stade, aucun échantillon n'a été testé en phase 3 puis en phase 4. Les mesures effectuées, et nos conclusions, ne sont pas affranchies de l'effet de l'échantillonnage par rapport à l'effet du séchage seul.

#### Cas d'un échantillon testé en phase 3 puis en phase 4 (gâchée Y. Zhang)

On a vu au Chapitre 3 que l'échantillonnage a un effet très important sur la rétention d'eau à haute HR. Afin de s'affranchir de cet effet, l'échantillon YPI19 a été soumis à l'essai couplé en phase 3, puis il a été remis en étuve pendant 176 jours supplémentaires, jusqu'à atteindre la phase 4, et il a été à nouveau soumis à l'essai couplé. De nouvelles jauges ont été collées à sa surface pour ce nouvel essai. Les résultats sont donnés dans les Figures 4.17 pour la perméabilité au gaz, puis 4.18 et 4.19 pour les propriétés poro-élastiques.

La Figure 4.17 montre que la perméabilité augmente significativement entre la phase 3 et la phase 4 : à un confinement de 5MPa,  $K_{int}$  passe de 3,5 à  $10,6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ . En phase 4,  $K_{int}$  montre une plus grande sensibilité au confinement : elle descend à une valeur de  $3,8 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  à  $P_c=15\text{MPa}$ , soit une chute d'un facteur 2,8, alors qu'en phase 3, la chute de perméabilité représente un facteur 1,8 entre 5 et 15MPa de confinement. Ces différences sont attribuées à la création de micro-fissures entre les phases 3 et 4.

Pour les paramètres poro-élastiques, on constate une différence significative entre phase 3 et phase 4. Le module  $K_b$  est systématiquement plus faible en phase 4 par rapport à la phase 3, quel que soit le confinement considéré, voir Figure 4.18 : il est plus faible (par rapport à la valeur en phase 3 à même confinement) d'au moins 7,7% à  $P_c=15\text{MPa}$ , et d'au plus 19%, à  $P_c=25\text{MPa}$ . De même, le module  $K_s$  est systématiquement plus élevé pour YIP19 entre phase 4 et phase 3, ce que l'effet d'échantillonnage masquait lors des essais précédents. Ainsi, la variation du module  $K_s$  entre phase 3 et 4 varie entre 2,2% à  $P_c=10\text{MPa}$  et 10,3% à  $P_c=25\text{MPa}$ . Il y a donc bien une rigidification de la matrice solide entre phases 4 et 3 de séchage, mais elle reste d'une ampleur relativement limitée en comparaison de l'effet d'échantillonnage (voir Section précédente).

Au final, le coefficient de Biot, qui dépend à la fois de  $K_b$  et  $K_s$ , augmente également, voir Figure 4.19 : son augmentation est comprise entre 4% et 27% de la valeur en phase 3 au même

(a)  $K_s$ 

$K_s$	Pc(MPa)	5	5	10	15	20	25
phase 3	moyenne	61240	62838	72862	64400	66736	63830
	std	7600	6531	20001	16452	15904	12436
	Intervalle de confiance	[53640,68839]	[56306,69368]	[52860,92862]	[47948,80851]	[50831,82640]	[51393,76266]
phase 4	moyenne	64180	69715	60267	65450	57905	59887
	std	21262	9963	2475	4833	1860	3860
	Intervalle de confiance	[42917,85442]	[59751,79678]	[57791,62741]	[60616,70283]	[56045,59764]	[56026,63746]

(b)  $K_b$ 

$K_b$	Pc(MPa)	5	5	10	15	20	25
phase 3	moyenne	23528	21383	23707	26466	27672	28482
	std	2979	1452	1547	2474	3036	2034
	Intervalle de confiance	[20549,26507]	[19930,22834]	[22159,25253]	[23991,28940]	[24636,30707]	[26448,30515]
phase 4	moyenne	26137	25805	29463	29380	29860	32833
	std	3106	516	2826	759	2065	2228
	Intervalle de confiance	[23030,29242]	[25288,26321]	[26637,32289]	[28620,30139]	[27795,31924]	[30605,35061]

(c) b

$b$	Pc(MPa)	5	5	10	15	20	25
phase 3	moyenne	0,630	0,658	0,661	0,589	0,575	0,553
	std	0,037	0,025	0,063	0,076	0,064	0,065
	Intervalle de confiance	[0,593,0,667]	[0,633,0,683]	[0,598,0,724]	[0,513,0,665]	[0,511,0,639]	[0,488,0,618]
phase 4	moyenne	0,564	0,627	0,510	0,549	0,483	0,449
	std	0,132	0,046	0,058	0,046	0,052	0,072
	Intervalle de confiance	[0,432,0,696]	[0,581,0,673]	[0,452,0,568]	[0,503,0,595]	[0,431,0,535]	[0,377,0,521]

TABLE 4.4 – Comparaison statistique des modules (a)  $K_s$ , (b)  $K_b$  et (c) du coefficient de Biot  $b$  entre phase 3 et phase 4 du béton CEMI. L'intervalle de confiance calculé est  $[X\text{-std}(X); X\text{-std}(X)]$  : il correspond à 70% des réalisations.

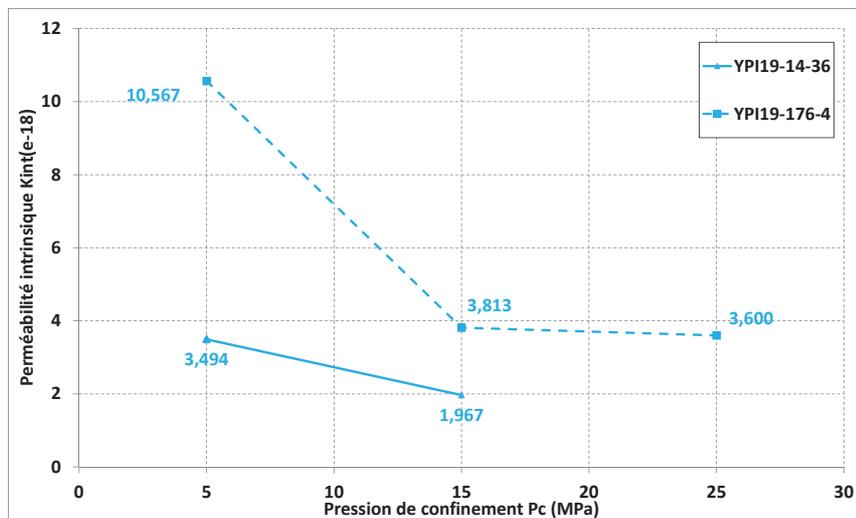


FIGURE 4.17 – Comparaison de la perméabilité au gaz du même échantillon YPI19 testé en phase 3 (séchage pendant 14 jours, courbes en traits continus) puis en phase 4 (séchage pendant 176 jours supplémentaires en phase 4, courbe en pointillés).

confinement (à 10 et 25MPa de confinement, respectivement). Ainsi, c'est au confinement le plus élevé (de 25MPa), que les paramètres poro-élastiques sont le plus sensibles à la phase de séchage (3 ou 4) considérée.

### Cas de la gâchée de F. Brue

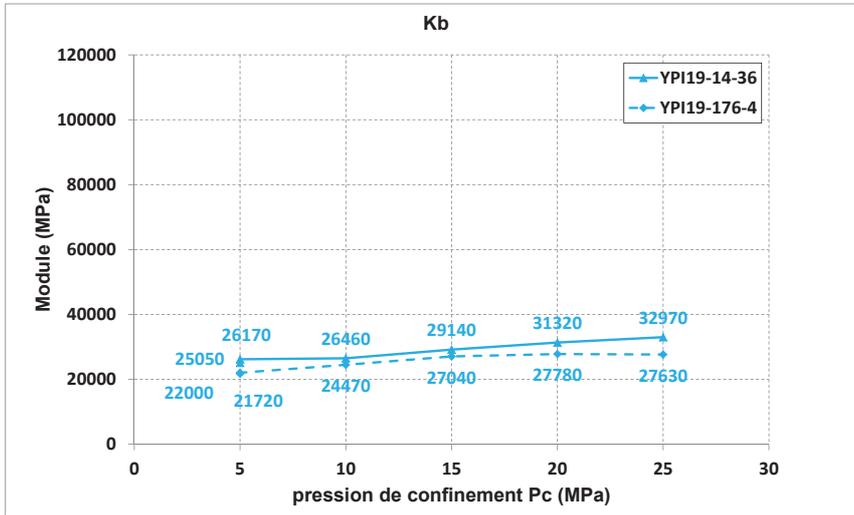
Après l'effet du séchage seul, de l'échantillonnage, analysons l'effet de la gâchée sur  $K_b$ ,  $K_s$  et  $b$ . Nous présentons ici les résultats de deux échantillons de la gâchée de F. Brue [18] de béton CEMI : l'un a été séché à 20°C pendant 5 ans (FI-phase 3), et l'autre est resté à 80°C pendant 5 ans (FI-phase 4). Les résultats pour les trois paramètres sont présentés à la Figure 4.20 : les traits pleins correspondent à l'échantillon en phase 3, et les traits en pointillés à l'échantillon en phase 4.

Comme précédemment, on constate une tendance de  $K_b$  (en vert) à augmenter avec le confinement, et des valeurs légèrement inférieures pour l'échantillon en phase 4 par rapport à celui en phase 3. De même,  $K_s$  et  $b$  sont globalement plus faibles en phase 4 par rapport à l'échantillon en phase 3. La diminution des trois paramètres en phase 4 par rapport à la phase 3 est l'effet conjoint (et inséparable) du séchage et de l'échantillonnage.

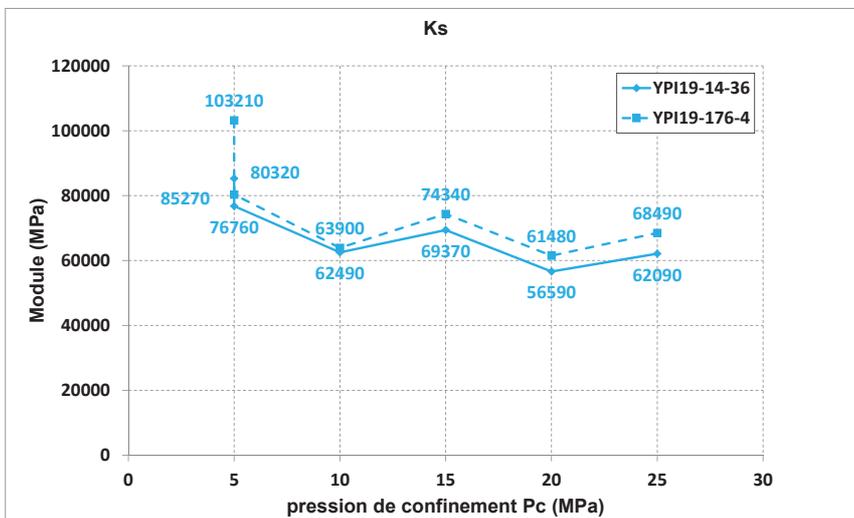
Par ailleurs, calculons la porosité  $\phi$  des deux échantillons FI-phase 3 et FI-phase 4 au moyen de la relation suivante :

$$\phi = \frac{(m_{sat} - m_{sec})}{\rho_{eau} V_t} \quad (4.16)$$

où  $V_t$  est le volume total de l'échantillon, et  $m_{sec}$  est la masse au terme du séchage en phase 3 (ou en phase 4). On obtient des valeurs de 5,5% pour FI-phase 3 et 7,9% pour FI-phase 4. La porosité moyenne du CEM I de la même gâchée (mesurée à 60°C sur des échantillons différents de ceux-ci) est de  $8,1 \pm 0,9\%$  [19]. L'échantillon FI-phase 4 est donc quasiment complètement



(a)



(b)

FIGURE 4.18 – Comparaison des modules d'incompressibilité  $K_b$  et  $K_s$  du même échantillon YPI19 testé en phase 3 (séchage pendant 14 jours, courbes en traits continus) puis en phase 4 (séchage pendant 176 jours supplémentaires en phase 4, courbe en pointillés).

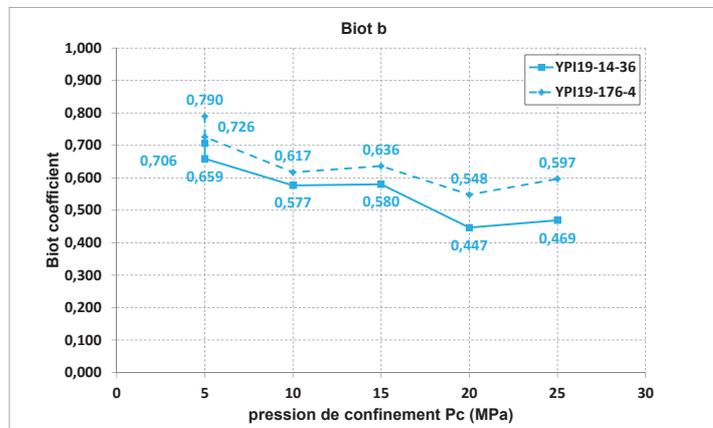


FIGURE 4.19 – Comparaison du coefficient de Biot  $b$  du même échantillon YPI19 testé en phase 3 (séchage pendant 14 jours, courbes en traits continus) puis en phase 4 (séchage pendant 176 jours supplémentaires en phase 4, courbe en pointillés).

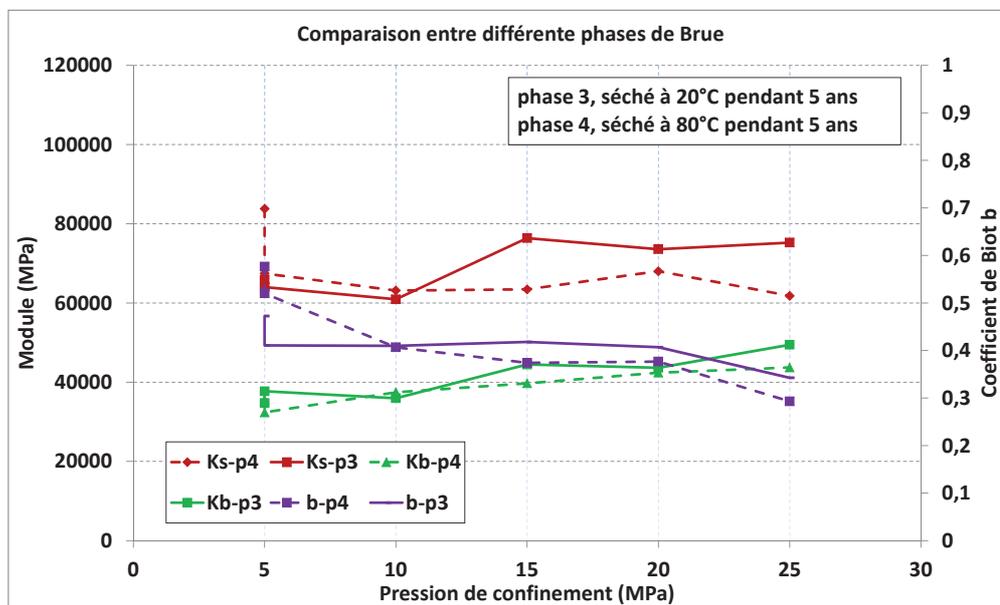


FIGURE 4.20 – Comparaison des paramètres poro-élastiques  $K_b$ ,  $K_s$  et  $b$  entre phases 3 (traits pleins) et 4 (traits pointillés) de deux échantillons de béton CEM I de F. Brue [18].

sec, alors que FI-phase 3 comprend une plus grande proportion d'eau. Il est pourtant difficile de justifier par une plus grande teneur en eau les plus grandes valeurs de  $K_b$ ,  $K_s$  et  $b$  de l'échantillon en phase 3 par rapport à celui en phase (c'est l'inverse qui est attendu) : on considère que l'effet prépondérant est celui de l'échantillonnage. Pour conclure sur l'effet de la teneur en eau, il faudrait tester l'échantillon FI-phase 3 après séchage prolongé jusqu'en phase 4.

#### 4.3.4 Comparaison des propriétés poro-élastiques du béton CEM I entre phases et entre gâchées

L'ensemble des résultats sur échantillons de béton CEMI (formulation Andra) sont représentés dans les Figures 4.21 et 4.22. Les mesures de porosité (selon l'Equation 4.16 ci-dessus) donnent une moyenne pour les neuf échantillons de Y. Zhang testés de 10,2%, ce qui est supérieur à la porosité des échantillons de F. Brue (5,5 et 7,9% respectivement).

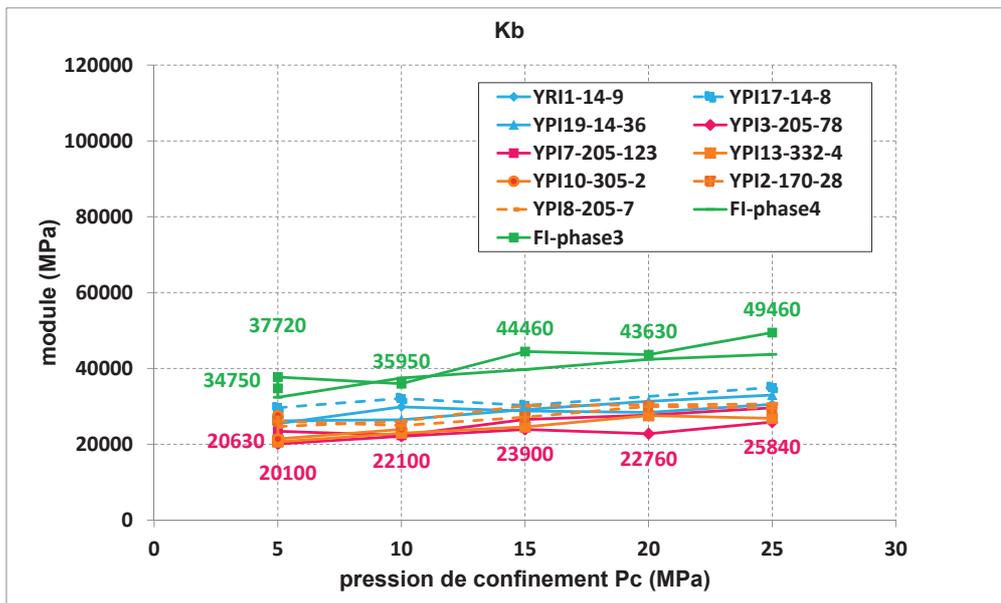
On constate que le module  $K_b$  des échantillons de la gâchée de F. Brue sont significativement plus élevés que ceux de la gâchée Y. Zhang. Ce résultat est attribué à la plus grande porosité des échantillons de la gâchée Y. Zhang : plus le volume poreux est élevé, moins le squelette solide est rigide. Par contre, quelle que soit la gâchée considérée, le module  $K_s$  est comparable, sauf pour les échantillons en phase 4 instrumentés avec une colle à jauges issue d'un tube entamé (Tube 1). Du fait d'un module d'incompressibilité drainée  $K_b$  plus élevé, les échantillons de la gâchée F. Brue ont un coefficient de Biot plus faible que ceux de la gâchée Y. Zhang, voir Figure 4.22. Nous concluons que les effets de l'échantillonnage et de la gâchée sont plus importants que les effets de la phase de séchage (3 ou 4) sur les propriétés poro-élastiques du béton CEMI.

#### 4.3.5 Influence de la cellule de confinement

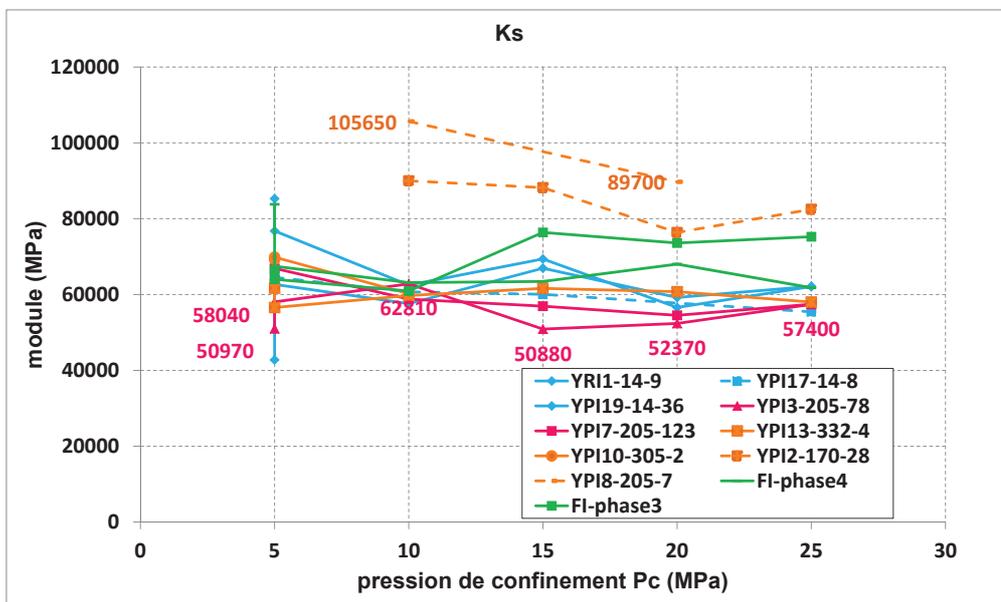
TABLE 4.5 – Mesure des paramètres poro-élastiques de deux échantillons de béton CEM V : dans deux cellules de confinement différentes (échantillon YVP8-430 en phase 4) ou en phase 3 (YVP3).

YVP8-430 (phase 4)						
$P_c$ (MPa)	5 (1)	5 (2)	10	15	20	25
$K_b$ -V (GPa)	14,58	14,31	15,57	17,59	19,43	21,66
$K_b$ -N (GPa)	15,65	16,32	16,37	17,80	20,32	21,01
$K_s$ -V (GPa) direct	74,49	65,75	46,54	46,96	42,22	40,75
$K_s$ -N (GPa) direct	31,75	53,75	46,54	53,19	48,15	47,34
$H$ -V (GPa)	18,20	19,50	18,77	20,83	25,31	28,66
$H$ -N (GPa)	19,69	21,31	20,07	21,40	23,48	27,06
$b$ -N	0,507	0,696	0,648	0,665	0,578	0,556
$b$ -V	0,804	0,782	0,665	0,625	0,539	0,468
YVP3 (phase 3)						
$P_c$ (MPa)	5	5 (2e chargement)	10	15	20	25
$K_b$ -V (GPa)	29,50	28,75	32,67	37,04	36,10	34,30
$K_s$ -V (GPa) direct	103,18	55,41	56,46	63,95	48,86	42,57
$H$ -V (GPa)	49,83	50,75	50,71	65,90	63,02	93,11
$b$ -V	0,714	0,481	0,421	0,421	0,261	0,194

Un échantillon de béton CEM V de la gâchée de Y. Zhang (nommé YVP8-430) a été soumis à l'essai poro-mécanique dans deux cellules différentes : d'abord la cellule qui consiste à immerger



(a)



(b)

FIGURE 4.21 – Comparaison des paramètres poro-élastiques (a) :  $K_b$  et (b) :  $K_s$  entre échantillons de béton CEM I des gâchées de Y. Zhang et F. Brue. Les échantillons Y. Zhang sont représentés en bleu (phase 3) et en rose et orange (phase 4-1 et 4-2), alors que les échantillons F. Brue sont en vert (phases 3 et 4).

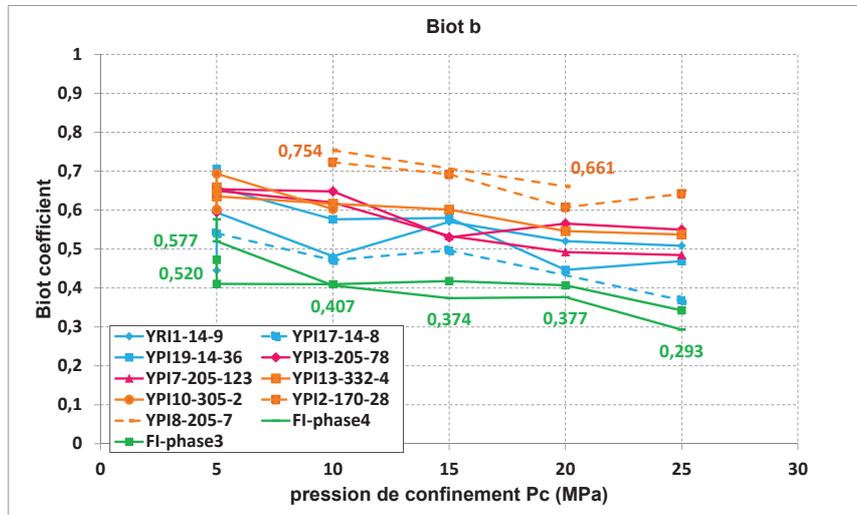


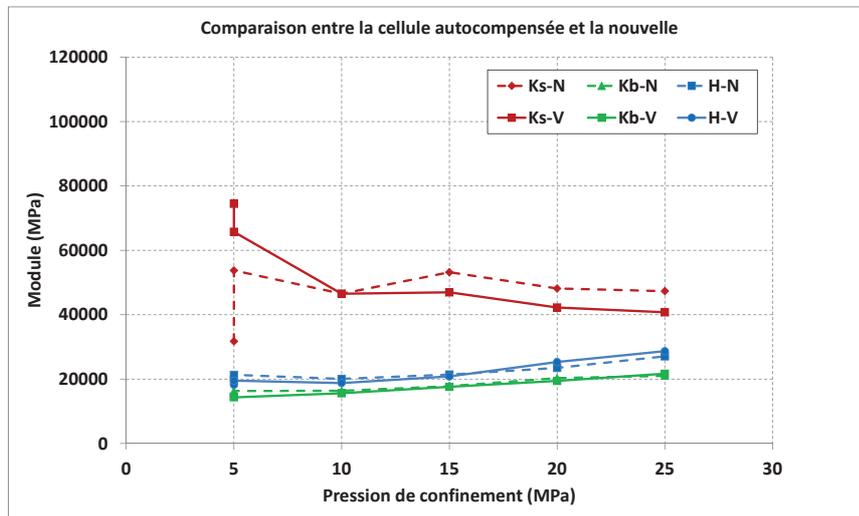
FIGURE 4.22 – Comparaison coefficient de Biot  $b$  entre échantillons de béton CEM I des gâchées de Y. Zhang et F. Brue. Les échantillons Y. Zhang sont représentés en bleu (phase 3) et en rose et orange (phase 4-1 et 4-2), alors que les échantillons F. Brue sont en vert (phases 3 et 4).

complètement l'échantillon, puis la cellule auto-compensée, voir Figure 4.4. C'est un échantillon en phase 4, séché pendant 430 jours à 65°C, et instrumenté avec des jauges de longueur 10mm. Il s'agit de comparer les valeurs des paramètres poro-élastiques d'une cellule à l'autre, afin d'évaluer la contribution d'éventuels effets de flexion parasite.

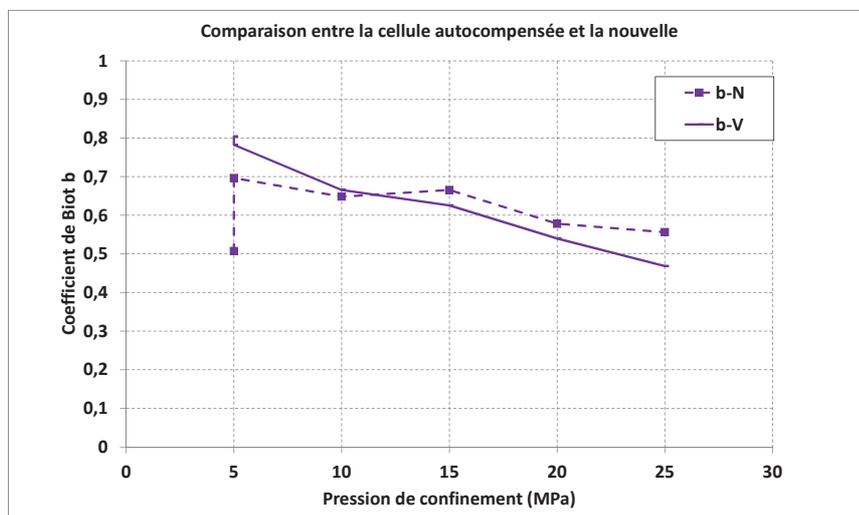
Les résultats sont présentés à la Figure 4.23 : les courbes en traits pleins correspondent à la cellule par immersion (ou nouvelle cellule N), et les essais dans la cellule auto-compensée sont en traits pointillés (cellule V). Pour illustrer complètement les différences obtenues, nous avons même tracé le module  $H$ . On constate des valeurs très proches des modules  $K_b$  et  $H$  entre les deux cellules, voir Tableau 4.5. En particulier, pour  $K_b$ , la différence entre les deux cellules à même confinement (au-delà de 5MPa) varie entre 1,2 et 5,1% de la plus faible des deux valeurs mesurées. Par contre, le module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  varie davantage : il est compris entre 0 et 16% de la plus faible valeur mesurée, à  $P_c$  donné au-delà de 5MPa. Le plus gros écart est mesuré lors du chargement  $P_c=5$  MPa (qui a été répété deux fois successivement) :  $K_s$  varie d'un facteur 2,3 lors du premier chargement (entre les deux cellules), puis de 22% (entre les deux cellules) lors du second chargement. Ce résultat illustre la grande sensibilité du module  $K_s$  aux paramètres expérimentaux (effets de flexion parasite, etc.), qui sont moins important pour les modules  $K_b$  ou  $H$ . Toutefois, si l'on se limite aux confinement supérieurs à 5MPa, les valeurs de  $K_s$  sont très comparables d'une cellule à l'autre pour le même échantillon, ce qui assure la fiabilité des valeurs mesurées.

#### 4.3.6 Effet de la phase de séchage sur le béton CEMV

La cellule auto-compensée a également été utilisée pour tester un second échantillon de béton CEMV, mais en phase 3, voir Tableau 4.5 et Figures 4.24 et 4.25. On constate que le module



(a)



(b)

FIGURE 4.23 – Comparaison des propriétés poro-élastiques du même échantillon de béton CEM V testé successivement dans deux cellules de confinement : (a) modules  $K_b$ ,  $K_s$  et  $H$  et (b) : coefficient de Biot  $b$ .

d'incompressibilité drainée  $K_b$  est plus élevé pour l'échantillon YVP3 (phase 3) que pour l'échantillon YVP8 (phase 4), quel que soit le confinement imposé. C'est un résultat similaire à ceux sur béton CEMI, qu'il s'agisse de la gâchée Y. Zhang (Figure 4.15), du même échantillon (4.18) ou de la gâchée de F. Brue (Figures 4.20 et 4.21).

Pour le module  $K_s$ , hormis lors du second chargement à  $P_c=5\text{MPa}$ , toutes les valeurs mesurées sont supérieures pour l'échantillon YVP3 (phase 3) par rapport à l'échantillon YVP8 (phase 4). La différence représente entre 4,4 et 36% de la plus faible des valeurs, à confinement donné supérieur à 5MPa. En l'absence d'essai en phases 3 et 4 sur le même échantillon, cette différence est attribuée à la fois à l'échantillonnage et au séchage. Enfin, le coefficient de Biot est significativement plus faible pour l'échantillon YVP3 (phase 3) par rapport à l'échantillon YVP8 (phase 4), du fait d'un module  $K_b$  significativement plus élevé.

#### 4.3.7 Comparaison entre bétons

Les résultats poro-élastiques sur béton CEM V de la gâchée de Y. Zhang (cellule auto-compensée) sont comparés avec ceux du béton CEM I de Y. Zhang et F. Brue, voir Figures 4.24 et 4.25.

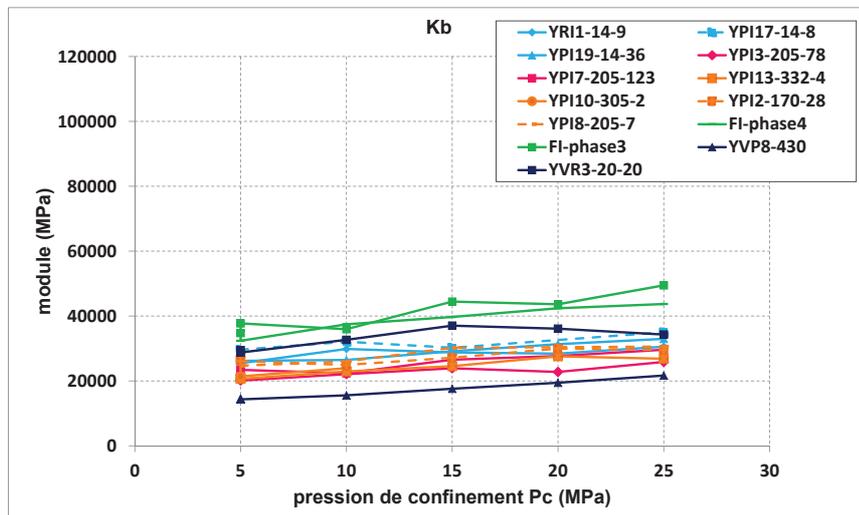
Pour le module  $K_b$ , les valeurs les plus élevées sont obtenues pour la gâchée de CEMI F. Brue, et les plus basses pour l'échantillon YVP8-430 (CEMV de la gâchée de Y. Zhang en phase 4). Il y a davantage d'effet de la gâchée et de l'échantillonnage que d'effet du séchage : il n'est pas possible de différencier les échantillons en phase 3 ou 4 sur la base de ce seul module.

Lorsqu'on compare le module  $K_s$ , il est significativement inférieur pour le béton CEMV (phases 3 ou 4) par rapport aux bétons CEMI : la rigidité de la matrice solide du CEMV est significativement plus faible que celle du CEMI. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de F. Brue [17, 18]. Par contre, comme pour  $K_b$ , l'effet de l'échantillonnage et de la gâchée est plus important que celui du séchage. De ce fait, la conclusion concernant le coefficient de Biot est similaire.

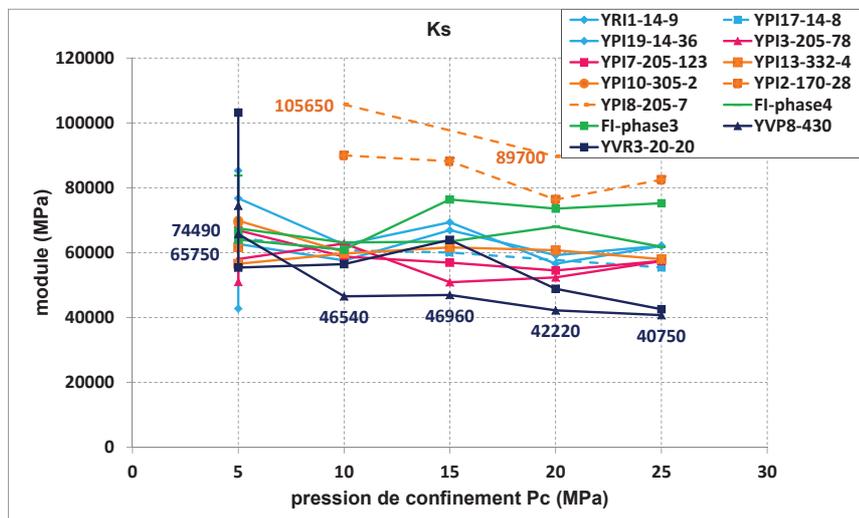
La différence significative de module  $K_s$  entre les deux bétons est attribuée à une microstructure différente. En effet, la nano-indentation des phases homogènes de la pâte de ciment donne les valeurs suivantes pour la portlandite, les C-S-H de basse densité, et les C-S-H de haute densité : respectivement 32 GPa, 14 GPa et 19 GPa. Le module  $K_s$  des grains de ciment anhydrides varie entre 104 GPa à 121 GPa [49]. On sait que la réaction pouzzolanique diminue la quantité disponible de portlandite. Ainsi, par homogénéisation depuis l'échelle des phases individuelles jusqu'à l'échelle macroscopique, en supposant le squelette granulaire (agrégats calcaires) équivalents, on comprend que le module macroscopique diminue du fait de la diminution de la quantité portlandite. Par ailleurs, la porosité contribue également de façon significative aux différents modules poro-élastiques, et elle est plus importante pour le CEMV que pour le CEMI.

#### 4.3.8 Conclusion partielle

Notre étude expérimentale couplant poro-élasticité et perméabilité au gaz a montré une sensibilité du béton CEMI à la phase de séchage 3 ou 4 : le module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$  est plus élevé en phase 4 par rapport à la phase 3. Il est plus élevé entre 2,2% à  $P_c=10\text{MPa}$  et 10,3% à  $P_c=25\text{MPa}$  (par rapport à la valeur en phase 3 au confinement considéré). Ce résultat est obtenu sur le même échantillon testé en phase 3 puis en phase 4. En effet, si l'on teste différents échantillons en phase 3 ou en phase 4, l'effet d'échantillonnage et l'effet de la gâchée sont prépondérants sur l'effet du séchage, et le masquent complètement, qu'il s'agisse du CEMI ou du CEMV.



(a)



(b)

FIGURE 4.24 – Comparaison des propriétés poro-mécaniques sur échantillons de béton CEM I et CEM V de Zhang : modules d'incompressibilité  $K_b$  et  $K_s$ .

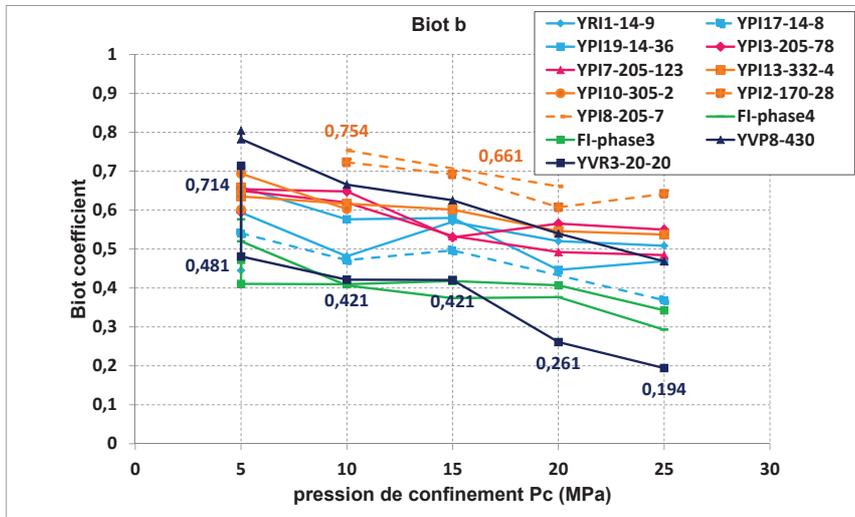


FIGURE 4.25 – Comparaison des propriétés poro-mécaniques sur échantillons de béton CEM I et CEM V de Zhang : coefficient de Biot  $b$ .

Par ailleurs, la perméabilité au gaz augmente significativement et est plus sensible au confinement en phase 4 de séchage, par rapport au séchage en phase 3.

## Chapitre 5

# Microstructure des bétons CEMI et CEMV

Comme on l'a vu aux Chapitres 3 et 4, les bétons CEM I et CEM V se comportent différemment en terme de rétention d'eau à haute HR, et de propriétés poro-élastiques lors d'un séchage modéré. En particulier, les thèses de F. Brue [18], W. Chen [25] et H. Ranaivomanana [97] ont montré que le béton CEM V a une résistance en compression  $f_c$  plus élevée que le béton CEMI, tout en ayant une plus grande porosité. Par exemple, W. Chen a montré qu'à l'état saturé en eau, après 6 mois de maturation,  $f_c = 60\text{MPa}\pm 2$  pour le béton CEMI, et  $f_c = 78\text{MPa}\pm 3$  pour le béton CEMV ; la porosité mesurée par saturation à l'eau et séchage à  $60^\circ\text{C}$  (jusqu'à stabilisation de la masse) est de 8.3% pour le CEMI et 10.3% pour le CEMV. Malgré ces différences significatives de porosité, W. Chen montre également que les deux bétons ont des perméabilités au gaz à l'état sec très similaires, de l'ordre de  $5\times 10^{-18}\text{ m}^2$ . A HR donnée, le béton CEM V a une meilleure capacité de rétention d'eau que le CEMI, mais il a besoin de davantage de temps pour arriver à stabilisation de sa masse. Ceci est attribué à la présence de petits pores (au sein des C-S-H de la pâte) en plus grande quantité que dans le CEMI. Ceux-ci ne peuvent pas être observés en Microscopie Electronique à Balayage (MEB), mais les pores capillaires, d'une taille d'au moins plusieurs centaines de nanomètres, le sont, ainsi que les compositions moyennes des phases solides présentes : rapport (C/S), etc.

Dans cette partie, trois gâchées de chaque béton ont été observées au MEB. Deux gâchées viennent du LMDC (Toulouse), et sont tirées des thèses de G. Camps [20] et H. Ranaivomanana [97]. Les troisièmes gâchées (CEMI et CEMV) sont celles de la thèse de F. Brue [18] : les échantillons ont été prélevés après 5 ans en étuve à  $80^\circ\text{C}$  : ils sont en phase 4 de retrait/perte de masse. Dans ce qui suit, sans indication spécifique, nous analysons les échantillons issus des gâchées de F. Brue.

### 5.1 Préparation d'échantillons pour le MEB

La Microscopie Electronique à Balayage exige que tout échantillon observé soit au minimum conducteur des électrons du faisceau incident. Pour l'analyse chimique par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), il doit également être poli finement, et placé à une distance donnée du détecteur de photons de l'EDS. En vue de ce polissage, l'échantillon ne doit pas être trop fragile et se déliter sous le papier abrasif. Dans le cas des bétons, qui comportent des agrégats calcaires significativement plus durs que la pâte de ciment, un mode de polissage spécifique doit

être employé, qui évite de creuser la pâte de ciment (plus fragile) avec les débris du polissage de l'ensemble [64]. Ce sont les modes de préparation d'échantillon, qui permettent d'éviter ces défauts, qui sont détaillés dans ce qui suit.

### 5.1.1 Imprégnation par une résine stabilisatrice

Généralement, c'est la résine époxy qui est retenue pour l'imprégnation d'échantillons [138]. Wong et al. (2006) [138] ont proposé une procédure d'imprégnation adaptée aux matériaux cimentaires, voir Figure 5.1. La première phase consiste à protéger les parties latérales et inférieures de l'échantillon (toutes les surfaces, hormis celle d'intérêt) des échanges hydriques, puis à imprégner la face d'intérêt pour la stabiliser lors du polissage fin. Pour cela, l'échantillon est séché et placé dans un moule en silicone, avec la face d'intérêt placée vers le bas. La résine époxy (kit Epofix, de marque Struers) est coulée dans le moule, autour de l'échantillon. Après le durcissement de la résine, la surface inférieure est polie (à sec) jusqu'à avoir une surface propre. Alors, l'échantillon est placé sous vide pendant plusieurs heures pour évacuer l'air (ou la vapeur d'eau s'il en reste) des pores accessibles. Toujours sous vide partiel, une résine époxy fluorescente est alors déposée à la surface de la zone d'intérêt, afin d'améliorer la pénétration par rapport à une imprégnation à l'air ambiant. Peu après l'apport de résine, le vide est enlevé et remplacé par une pression de 2,5 bars (0.25MPa) pendant 30 minutes. La polymérisation est terminée à l'air ambiant, pendant plusieurs heures (voire 24h), avant le polissage.

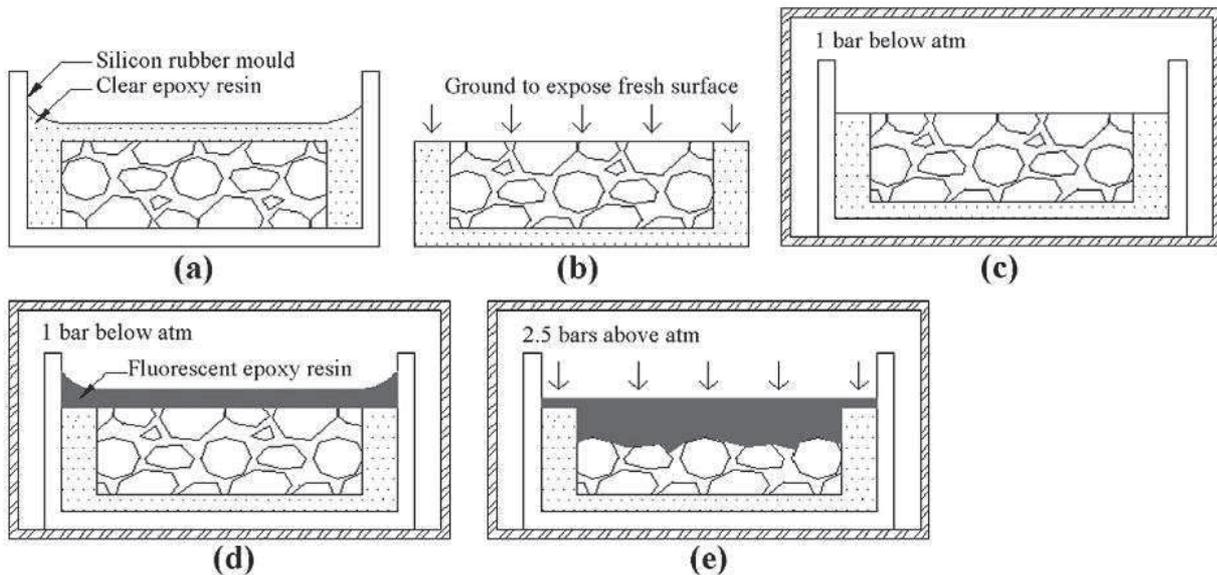


FIGURE 5.1 – Représentation du procédé d'imprégnation par résine époxy fluorescente, tiré de (Wong et al. 2006) [138].

A partir de la méthode de Wong et al. (2006) [138], nous avons réalisé une imprégnation suivant les étapes suivantes :

(1) Polir l'échantillon sec jusqu'à avoir une surface lisse. Pour cela, on utilise des disques abrasifs composés de plots résinoïdes chargés de particules de diamant synthétique, de marque Escil (modèle Vito). Quatre disques de finesse de plus en plus importante sont utilisés, chacun à une vitesse de rotation donnée (de plus en plus réduite), pendant 30 secondes à une minute selon les disques. Le protocole exact a été fixé en collaboration avec Escil (France).

(2) Mélanger doucement la résine époxy (kit Epofix, de marque Struers sauf mention du contraire) et la poudre fluorescente (pour éviter de faire des bulles d'air dedans), puis mettre sous vide pendant 15 minutes pour ôter les bulles.

(3) Mettre l'échantillon dans un moule en silicone avec la face d'intérêt vers le bas (posée sur le fond du moule), puis verser la résine fluorescente dedans, autour de l'échantillon, jusqu'à le recouvrir entièrement.

(4) faire le vide autour du moule, en le plaçant dans une cellule étanche spécifique, reliée à une pompe à vide, pendant 12h au moins. Cette phase permet d'éliminer les bulles d'air présentes dans la résine, lors du début de sa polymérisation (tant qu'elle est encore suffisamment visqueuse).

(5) Attendre au moins 24h avant le polissage de la surface d'intérêt, tout d'abord avec un disque abrasif classique de granulométrie 400 à 600 (papier émeri), puis avec la même méthode qu'en (1).

Avec cette méthode, nous avons préparé différents matériaux poreux : la craie d'Haubourdin séchée en étuve à 105°C, différents mortier normalisés (E/C)=0.3 et 0.5 séchés à HR=11% ou traités thermiquement à 400°C, et les bétons CEMI et CEMV (séchés à 20, 50 et 80°C pendant 5 ans), en faisant varier les paramètres du protocole, voir Tableau 5.2. Les quatre façons de varier les paramètres sont les suivantes :

- Méthode 1 : La pression imposée à l'échantillon lors de la polymérisation de la résine est d'environ 2,5 bars.
- Méthode 2 : La pression imposée à l'échantillon lors de la polymérisation de la résine est de 3 bars.
- Méthode 3 : La résine utilisée est diluée avec de l'éthanol à 5% en poids (pour la fluidifier davantage) et la pression lors de la polymérisation de la résine est de 3 bars.
- Méthode 4 : Une nouvelle résine d'imprégnation est utilisée (marque Escil), dont la viscosité est beaucoup plus faible, et elle est mélangée avec 5% en poids d'éthanol (pour la fluidifier encore davantage).

Avec la même résine époxy (non diluée), la profondeur d'imprégnation de Wong et al. (2006) [138] était de 7 mm au maximum pour un mortier de rapport eau/ciment (E/C)=0.6. Malheureusement, notre profondeur d'imprégnation n'a pas atteint cette valeur, quels que soient les paramètres utilisés. Les profondeurs maximales de nos quatre imprégnations, évaluées visuellement avec le microscope optique du laboratoire, sont beaucoup plus basses, voir Tableau 5.2.

La meilleure profondeur d'imprégnation est obtenue pour la craie (porosité de l'ordre de 40%) avec la Méthode 2, et elle vaut 2 mm. Pour les mortiers et les bétons, la profondeur d'imprégnation est inférieure à 1 mm, même pour ceux qui ont été traités thermiquement. Il est conclu que les tailles de pores de ces différents matériaux (excepté la craie) sont trop petites pour permettre une bonne pénétration de la résine, contrairement au mortier (E/C)=0.6 de Wong et al. (2006) [138]. Toutefois, la couche d'imprégnation n'est pas facile à identifier visuellement, voir Figure 5.3 : ceci explique les valeurs sans doute sous-estimées du Tableau 5.2.

En raison des faibles profondeurs d'imprégnation obtenues, les échantillons de béton CEM I et CEM V de F. Brue, H. Ranaivomanana et G. Camps ont été envoyés à l'Université de Poitiers qui dispose d'un laboratoire maîtrisant l'imprégnation thermique sous vide par résine PMMA (Poly-Méthyl MéthAcrylate) (laboratoire Hydrasa). Il s'agit d'une résine de viscosité inférieure à celle de l'eau, qui pénètre dans des pores significativement plus petits que les résines époxy. Après polymérisation à 60°C pendant 16h, les échantillons sont récupérés au LML puis polis par nos soins avec les disques résinoïdes du laboratoire (voir ci-dessus), jusqu'à un polissage miroir,

FIGURE 5.2 – Profondeur des imprégnations de résine époxy réalisées dans notre laboratoire (LML) par Y. Zhang.

Méthode 1			Méthode 2		
Type d'échantillon	Nom d'échantillon	Profondeur (μm)	Type d'échantillon	Nom d'échantillon	Profondeur (μm)
béton	CEM I-20-3	380	mortier	Mo400°C	70
	CEM I-50-2	85		MoE1	40
	CEM I-80-1	127		MoH1-3	40
	CEM V-20°C	702		MoH2-2 4	20
	CEM V-80°C	350	Pâte de ciment	Pdc E/C =0.5 RH=11%	1200
				Pdc E/C =0.3 RH=11%	30
	craie			Craie 1	2 mm
				Craie 2	1.5mm
Méthode 3			Méthode 4		
Type d'échantillon	Nom d'échantillon	Profondeur (μm)	Type d'échantillon	Nom d'échantillon	Profondeur (μm)
craie	Craie	3000	béton	CEM I-20-3	0
mortier	H2-3	350		CEM I-50-2	0
	H2-1	700		CEM I-80-1	0
	I-20-1	100		CEM V-20°C	0
				CEM V-80°C	0
mortier			Mo H2-2	0	
			Mo E1	0	
			Mo 400 °C	0	

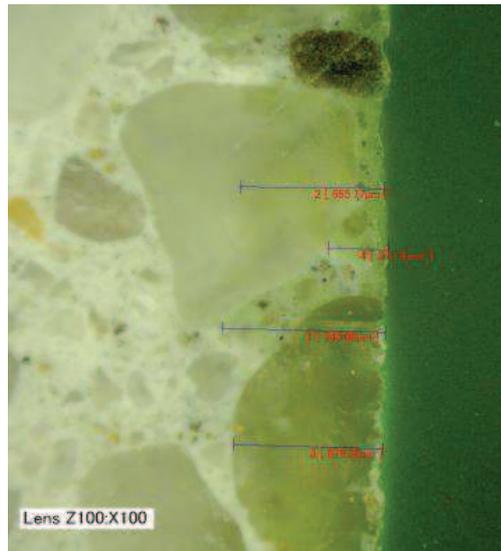


FIGURE 5.3 – Photographie d'un mortier imprégné avec une résine fluorescente (verte) dans notre laboratoire, et observé au microscope optique qui permet la mesure de profondeur d'imprégnation en surface.

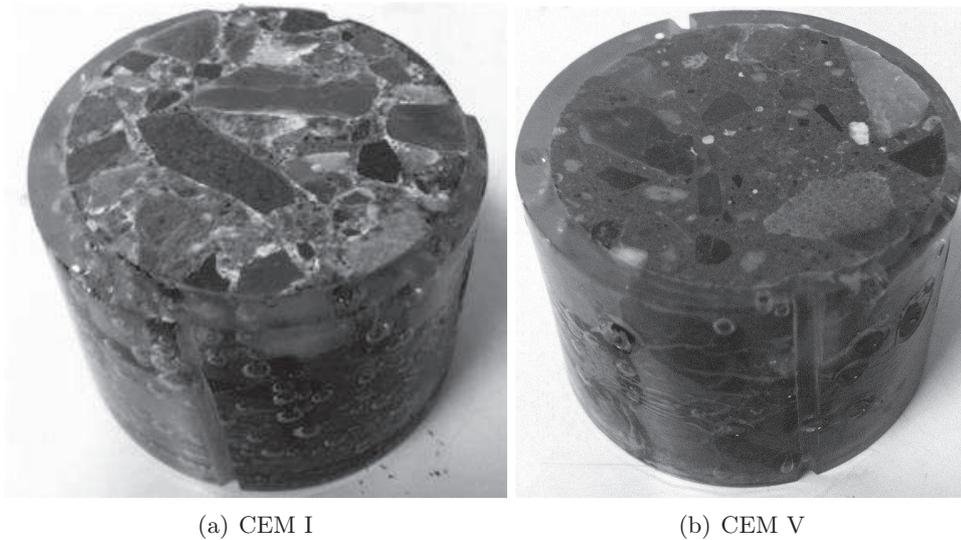
et on dépose une couche de particules d'or à leur surface pour permettre la conduction électrique et éviter les phénomènes de charge lors de l'application du faisceau d'électrons du MEB, voir Figure 5.4.

### 5.1.2 Vérification de la qualité de l'imprégnation et de l'état de surface

Vérifions tout d'abord la qualité du polissage après imprégnation PMMA. A titre de comparaison, la figure 5.5 montre les états de surface obtenus sur ces matériaux dans les études antérieures. Cette méthode est utilisée par Kjellsen et al. [64], et reprise par nous telle quelle dans cette thèse, voir Figure 5.6. La Figure 5.7 montre la même zone d'un échantillon de béton CEMI observé suivant différents modes disponibles au MEB : à gauche, on observe le mode avec contraste de composition avec le détecteur BSE (BackScattered Electron, ou électrons rétro-diffusés) ; au milieu, la zone est observée en mode topographique BSE, qui permet vérifier l'absence de relief de surface : les zones plus sombres, correspondent à des trous et les zones plus claires à des zones en sur-épaisseur. A droite, l'image représente le mode SE (Secondary Electron), qui donne une photographie de la surface (avec des contrastes topographiques plus importants qu'en mode topographique BSE, du fait qu'on utilise des électrons qui ont très peu pénétré sous la surface des échantillons). L'image centrale, en contraste topographique BSE, montre la bonne qualité de l'état de surface.

Par ailleurs, la Figure 5.8 permet d'observer la qualité de pénétration du PMMA au sein du CEMI, et la figure 5.9 celle pour le CEMV. Pour le béton CEMI, l'imprégnation est bonne loin de la surface : aucun trou non imprégné n'est observé, sauf à proximité des bords, où subsistent quelques zones non imprégnées. Ces zones non imprégnées sont très localisées à proximité de la surface, et elles n'ont pas été utilisées pour les analyses qui suivent.

Par contre, pour le CEMV, l'imprégnation est excellente partout : seuls quelques trous subsistent, mais ils correspondent à des cénosphères de cendre volante, dont la paroi empêche la pénétration de résine. Celles-ci sont très localisées.



(a) CEM I

(b) CEM V

FIGURE 5.4 – Echantillons de bétons de F. Brue imprégnés au PMMA : (a) CEM I (b) CEM V.

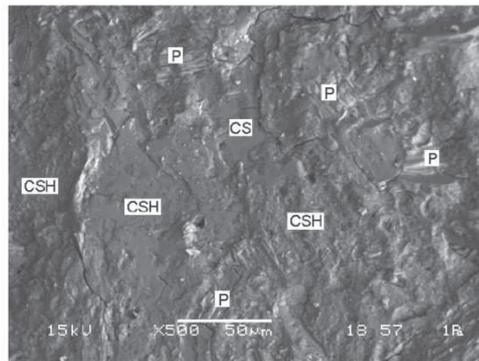


Figure 4.39 : MEB : Echantillon initial – Pâtes CEM I – âgé d'un an, grossissement : 500 fois (CSH : silicates de calcium hydratés, P : portlandite, CS : silicates de calcium).

(a)

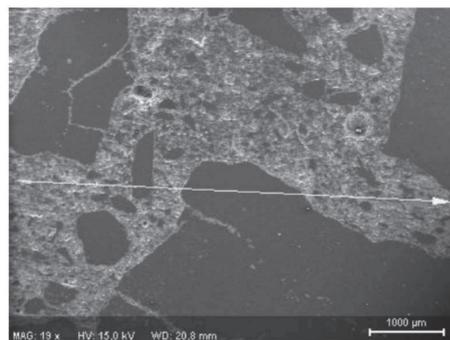


Figure III-12 : Observation au MEB d'un CEM V

(b)

FIGURE 5.5 – Images MEB obtenues lors des thèses de (a) : T. S. Nguyen [82] sur pâtes de ciment polies aux disques abrasifs (grossissement x500), et (b) : G. Camps [20] sur béton CEMV lixivié, poli mais non imprégné (grossissement x19).

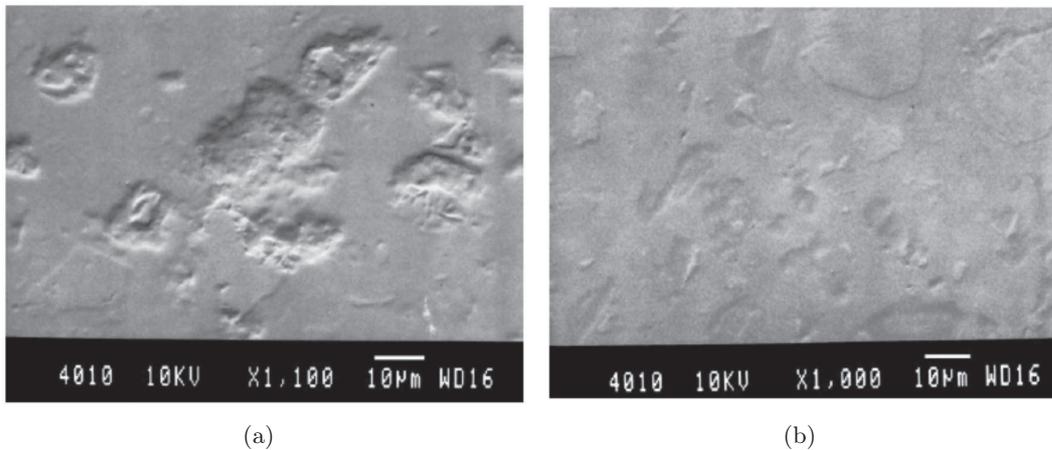


FIGURE 5.6 – Images de deux zones différentes obtenues en mode BSE topographique, permettant de mettre en évidence la qualité du polissage : mauvais (à gauche), bon (à droite), tiré de Kjellsen et al. [64].

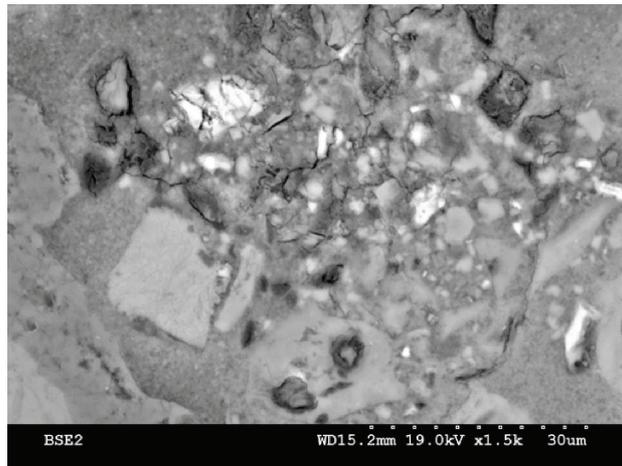
### 5.1.3 Vérification de la quantification chimique donnée par l'EDS

Pour vérifier la précision des données du détecteur EDS du MEB de l'EC Lille, nous avons analysé trois échantillons témoins : le quartz  $\text{SiO}_2$ , l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , qui est un feldspath sodique, et l'orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , qui est un feldspath potassique. Ils sont tous de composition chimique connue, certifiée par Micro-analysis Consultants Ltd par mesure à la microsonde. Chacun est placé sous le faisceau électronique, et leur analyse chimique en surface, à la distance constante de travail de 15mm, est faite par EDS, à une tension d'accélération de 15kV : on observe des surfaces faisant jusqu'à 10 microns de côté, pour moyenner les résultats d'analyse chimique, voir figure 5.10 : c'est à partir des spectres tel que celui présenté sur cette figure que sont calculés les pourcentages massique et atomique des atomes détectés (selon les valeurs des pics énergétiques, propres à chaque atome). Les grossissements utilisés varient entre x800 et x2500 pour le  $\text{SiO}_2$  et ils valent x80 pour l'albite et l'orthose.

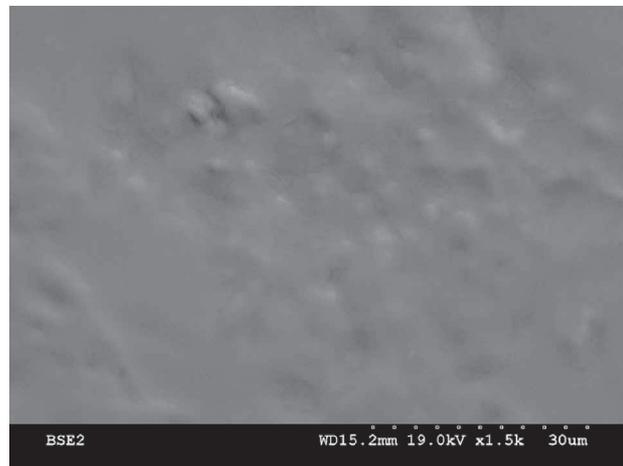
Le tableau 5.1 compare les pourcentages atomiques mesurés pour chaque atome présent (C, O, Si, Mo, Na, Al, Ca, K selon les échantillons), en fonction du grossissement pour le  $\text{SiO}_2$  et à grossissement plus faible (x80) pour l'albite et l'orthose ; on donne également les valeurs de la certification par microsonde. Différents rapports entre éléments chimiques sont aussi donnés. Pour tous les témoins, une quantité non négligeable de carbone C est mesurée, qui correspond à la résine d'enrobage de ces échantillons. Par convention, les pourcentages atomiques inférieurs à 1% sont considérés associés à des éléments chimiques en quantité négligeable dans le pointé.

Pour le  $\text{SiO}_2$ , on constate que les valeurs mesurées par l'EDS dépendent du grossissement, de telle façon qu'un grossissement x800 ne donne un rapport atomique (Si/O) que de 0.53 au lieu de 0.5 comme attendu. Au-delà de ce grossissement, à x1800 ou x2500, les résultats sont très similaires, avec un rapport (Si/O) identique à 0.52. Cela signifie que pour de tels grossissements, l'analyse par EDS est très proche de celle obtenue par microsonde, et correspond également très bien à la valeur théorique attendue et donnée par la formule chimique  $\text{SiO}_2$ .

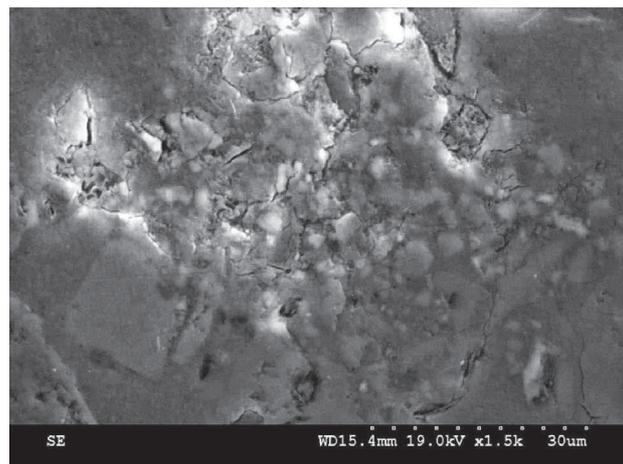
Par contre, pour l'albite et l'orthose, des grossissements significativement plus faibles (de x80) ont été appliqués. On constate dans le tableau 5.1 que les mesures sont relativement éloignées des mesures à la microsonde : un grossissement de x80, bien que faisant une moyenne sur une plus grande zone qu'à x800, x1800 ou x2500, n'est pas suffisant pour obtenir des analyses chimiques



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.7 – Images d’une même zone obtenues par différents modes disponibles au MEB : (a) : mode BSE avec contraste de composition, (b) : mode BSE topographique et (c) : mode SE.

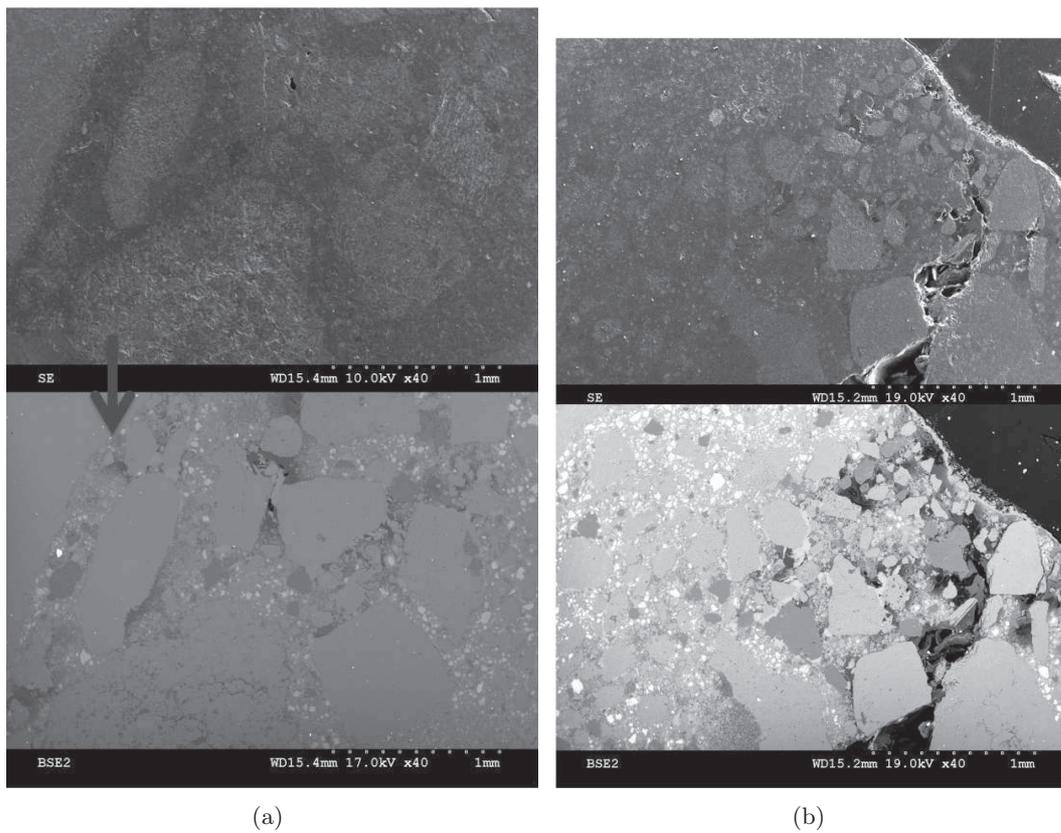


FIGURE 5.8 – Images de deux zones différentes obtenues en mode SE (en haut) et BSE (en bas), permettant de mettre en évidence la qualité de l'imprégnation du béton CEMI (a) : loin de la surface de l'échantillon ; (b) : au niveau de cette surface.

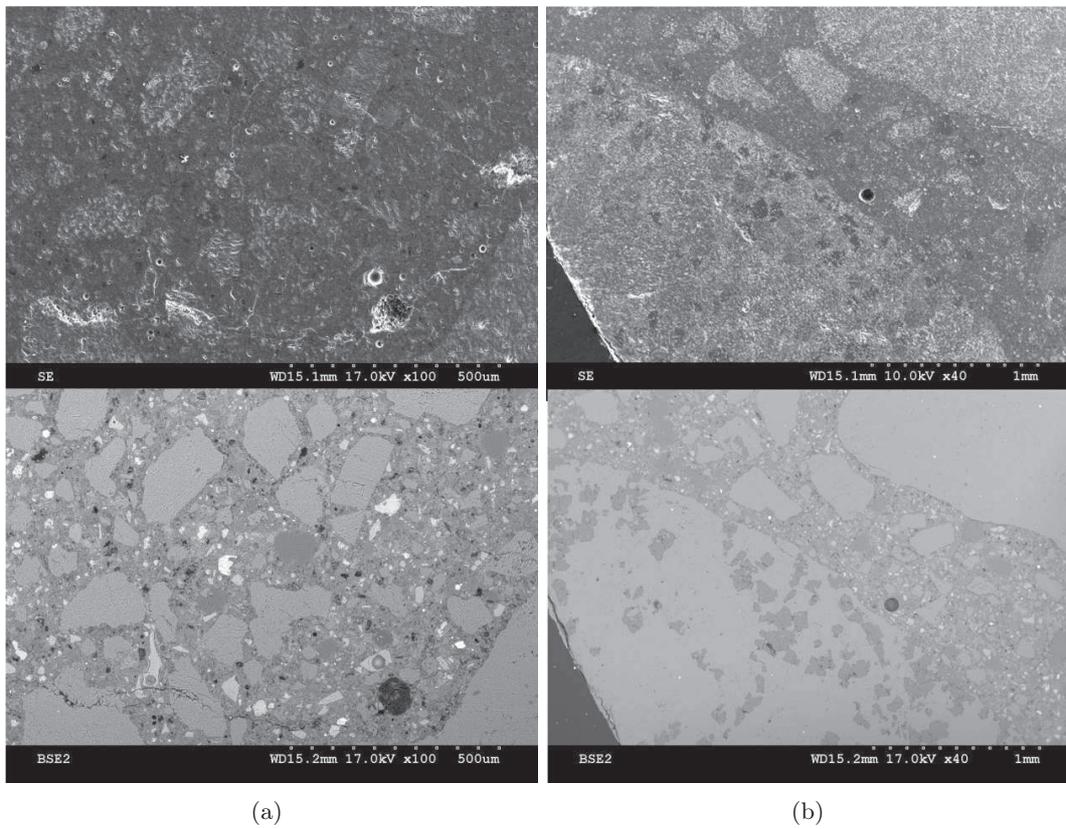


FIGURE 5.9 – Images de deux zones différentes obtenues en mode SE (en haut) et BSE (en bas), permettant de mettre en évidence la qualité de l'imprégnation du béton CEMV (a) : loin de la surface de l'échantillon ; (b) : au niveau de cette surface.

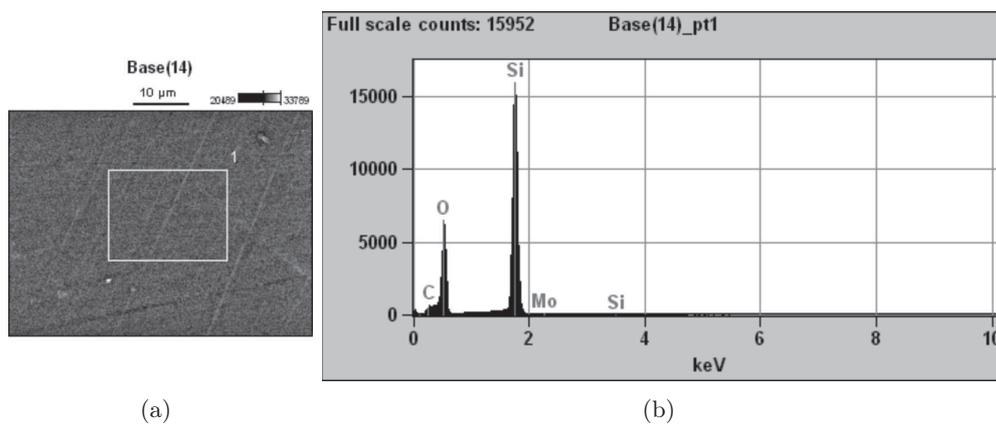


FIGURE 5.10 – Exemples d'analyses chimiques par EDS sur échantillon témoin de  $\text{SiO}_2$  à un grossissement  $\times 2500$  : (a) : surface d'analyse, (b) : spectre EDS donnant le nombre de photons détectés (ou count number) en fonction de l'énergie du photon (en keV).

fiables. Dans la suite, pour les analyses chimiques par EDS présentées (sur les grains de ciment anhydre et sur les bétons), nous n'utilisons pas de grossissements inférieurs à x700-x800. Des observations complémentaires de ces échantillons témoins sont à effectuer pour 1) déterminer si l'EDS donne des valeurs proches de la microsonde pour l'albite et l'orthose à plus fort grossissement, et 2) évaluer la gamme de grossissement où les analyses chimiques sont peu sensibles aux changements de ce grossissement : on suppose que c'est simplement le cas au-delà de x700-x800 dans ce qui suit. Il serait également utile d'optimiser la taille de la zone d'observation (on n'utilise jamais de pointé, seulement des rectangles de taille choisie par l'utilisateur pour moyenniser les mesures et accroître les nombres de coups - ou de photons - mesurés), plutôt que de prendre la surface la plus grande possible dans une seule phase (niveau de gris uniforme), comme fait dans ce qui suit (sauf mention du contraire).

TABLE 5.1 – Pourcentage atomiques des différents éléments chimiques détectés par EDS, et comparaison avec les valeurs certifiées par microsonde (Micro-analysis Consultants Ltd) pour différents matériaux : a) quartz SiO<sub>2</sub>, b) albite ; c) orthose. Les valeurs entre parenthèses après les noms des témoins représentent la quantité de zones analysées pour construire les valeurs moyennes.

(a)

silice (3)	C	O	Si	Mo	Si/O
Témoin (microsonde)	N/A	66.67	33.33	N/A	0.5
Point 1 (15kV-×800)	25.83	48.59	25.53	0.05	0.53
Point 2 (15kV-×1800)	26.09	48.58	25.29	0.03	0.52
Point 3 (15kV-×2500)	26.45	48.45	25.07	0.03	0.52
Mesure moyenne	26.12	48.54	25.3	0.04	0.52

(b)

Albite (3)	C	O	Na	Al	Si	Ca	K	Si/Na	Si/Al
Témoin (microsonde)	N/A	61.5	8.3	5.3	24.6	0.195	0.04	2.96	4.64
Mesure moyenne (grossissement x80)	26.54	43.95	6.51	6.01	16.82	0.17	N/A	2.58	2.8

(c)

Orthose (4)	C	O	Na	Al	Si	Ca	K	Si/Na	Si/Al
Témoin (microsonde)	N/A	61.57	2.76	5.38	24.59	0.14	5.56	8,91	4.57
Mesure moyenne (grossissement x80)	24.49	44.14	2.53	6.31	18.76	N/A	3.78	7.45	2.97

## 5.2 Observation des grains de ciment anhydre

En préalable à l'observation et à l'analyse chimique des phases solides des bétons, nous avons effectué l'observation et l'analyse chimique par EDS des grains de ciment anhydre. Cela nous permettra en particulier de comparer les rapports atomiques Ca/Si (aussi nommés C/S dans la suite) dans les silicates de calcium, avant et après hydratation de la pâte.

Pour cela, le ciment CEMI ou CEMV est soit 1) pris directement d'un sac neuf de ciment (avant une gâchée) et placés dans le MEB après collage sur un scotch carbone et métallisation (pour la conduction), soit 2) mélangé à de la résine époxy (Epofix, Struers) puis poli jusqu'à avoir une surface bien plane, donc à la bonne distance du capteur de l'EDS (contrairement à la poudre de ciment observée sans imprégnation, cas 1)). Aucune précaution particulière n'a été prise vis-à-vis de la carbonatation : nous avons supposé qu'aucune phase présente dans le ciment anhydre n'y était sensible.

Les différentes préparations fournissent des images d'aspect relativement différent, voir Figure 5.11 pour le CEM I et Figure 5.12 pour le CEM V. Sur les deux types d'images, les zones les plus sombres représentent le support carbone ou la résine d'imprégnation : les grains sont les particules de formes et tailles variées en gris clair. En effet, la préparation sans résine (type poudre) induit un relief de surface significatif, qui rend les analyses chimiques délicates : les électrons sont renvoyés sur une plus grande gamme d'angles solides après avoir tapé sur la surface courbée des particules de poudre, et on peut récupérer beaucoup moins de photons pour l'EDS qu'avec une surface bien plane. Ce défaut n'existe pas avec la poudre incluse dans la résine, mais dans ce cas, la densité surfacique de particules est bien plus faible qu'en absence de résine. Dans les deux cas et également pour les bétons, nous ne retenons comme valables que les analyses EDS donnant des spectres faits de pics d'au moins 1000 coups. Ce critère est considéré suffisant pour donner des analyses fiables à 1-3% près [43].

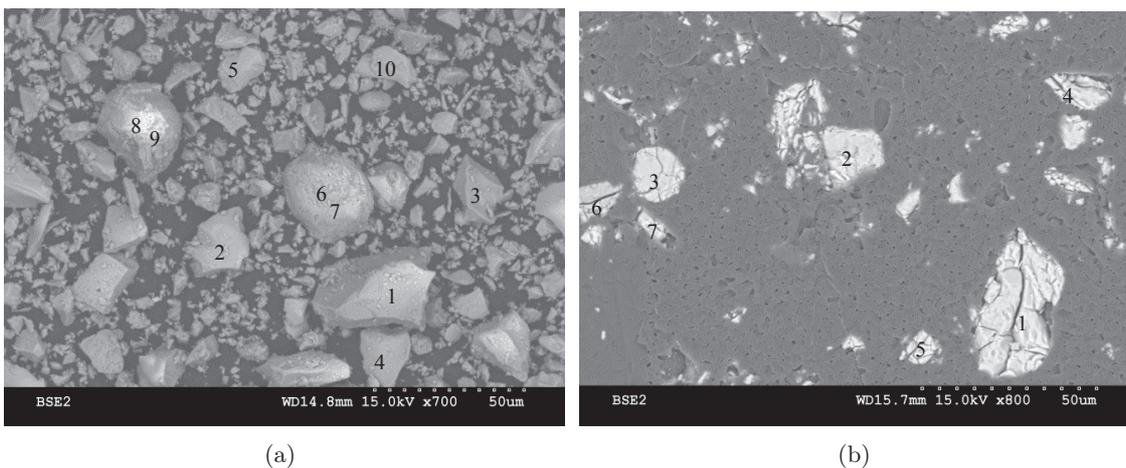


FIGURE 5.11 – Images MEB (détecteur BSE) de poudre de ciment Portland pur CEM I : (a) poudre collée directement sur scotch carbone; (b) poudre imprégnée dans une résine époxy et polie.

### 5.2.1 Analyse chimique semi-quantitative du ciment CEM I

Nous avons effectué un total de 21 pointés sur le ciment non imprégné de résine, et 36 pointés sur le ciment inclus dans la résine époxy. Les résultats sont analysés comme suit.

A partir des pointés effectués sur les grains non imprégnés (Figure 5.11(a)), deux sortes de particules sont identifiées. Le premier type de particules présente uniquement du Ca, du Si, du O et du carbone (et d'autres atomes en pourcentages atomiques inférieurs à 1%), et sont identifiées comme du  $C_2S$  ou du  $C_3S$  ou un mélange des deux. Le second type de particules est constitué de Ca, Si, O, de carbone, et également d'aluminium et/ou de fer Fe : il s'agit *a priori* de mélanges

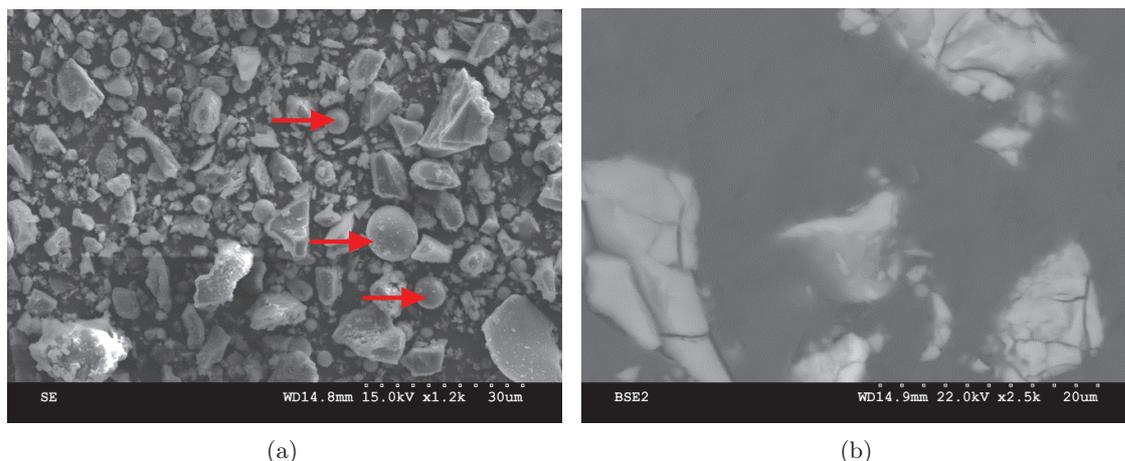


FIGURE 5.12 – Images MEB (détecteur SE à gauche et BSE à droite) de poudre de ciment Portland pur CEM V : (a) poudre collée directement sur scotch carbone; (b) poudre imprégnée dans une résine époxy et polie.

de  $C_2S$  et de  $C_3A$  (ou de  $C_2S$ ,  $C_3A$ , et  $C_4AF$ ), éventuellement mélangés avec du  $C_3S$ . Alors que des particules avec seulement (Ca, Si, O, C, Al) ont été identifiées, aucune particule contenant uniquement (Ca, Si, O, C, Fe) n'ont été observées : la présence de  $C_4AF$  est toujours associée à celle de  $C_3A$  (mais pas l'inverse). Une particule contenant (Ca, Si, O, C, Al, Fe, Mg) a été observée, où Mg est en quantité très limitée : il représente 1.82%, et pour le même pointé %Ca = 18.66, %Si = 5.87, %Al = 4.53 et %Fe = 2.01.

Pour les particules sans Al et Fe, les rapports atomiques (C/S) varient dans un intervalle compris entre [2,58 ; 3,26], avec une moyenne de 2,87 et un écart type de 0,25. Ces grains sont identifiés majoritairement comme du  $C_3S$ , dont le rapport (C/S) théorique est de 3, ou comme des mélanges de  $C_3S$  et  $C_2S$  du fait d'un rapport (C/S) < 3 : il faudrait pouvoir analyser l'intérieur des particules, à une échelle inférieure, pour conclure sur le fait qu'il s'agit de mélanges de  $C_3S$  et  $C_2S$ , ou  $C_3S$  seul.

Les points mesurés sur des particules additionnées d'Al (ou d'Al et de Fe) ont un rapport (C/S) brut qui varie entre [1,98 ; 3,18], avec une moyenne de 2,39 et un écart type de 0,55. Le pourcentage d'Al varie entre 1.06 et 4.53% (alors que celui de Ca varie entre 16.17 et 21.53%, et celui de Si entre 5.87 et 9.57%), et le pourcentage de Fe est de l'ordre de 2% quand il est présent.

Lorsque les points analysés présentent du Ca et du Si mélangés avec du Al et du Fe, i.e. quand il s'agit de mélanges de  $C_2S$  (et/ou  $C_3S$ ) avec  $C_3A$  et  $C_4AF$ , le rapport (C/S) est recalculé en tenant compte de la présence de  $C_3A$  et  $C_4AF$ , *via* les étapes suivantes. Tout d'abord, on suppose que toute la quantité  $n_{Fe}$  de Fe vient du  $C_4AF$  : cela implique que cette phase comporte également l'équivalent (en % atomique) de la quantité de Fe en Al et deux fois cette quantité en Ca. Alors, la quantité de Al mesurée moins celle présente dans le  $C_4AF$ , égale à  $n_{Al}$ , donne la quantité d'Al dans le  $C_3A$  : le  $C_3A$  comporte également une fois et demi la quantité  $n_{Al}$  en Ca. Ainsi, on ôte à la mesure de pourcentage atomique de Ca les quantités présentes dans le  $C_3A$  et le  $C_4AF$  : il s'agit de retrancher  $2*n_{Fe}$  et  $1.5*n_{Al}$ . Au final, le rapport (C/S) corrigé par la présence de  $C_3A$  et le  $C_4AF$  en mélange est donnée par :

$$(C/S) = \frac{(\%Ca - (2\%Fe) - (1.5(\%Al - \%Fe)))}{\%Si} \quad (5.1)$$

où %Ca est le pourcentage atomique mesuré de Ca, %Fe est le pourcentage atomique mesuré de

Fe, %Al est le pourcentage atomique mesuré de Al et %Si est le pourcentage atomique mesuré de Si. Ce rapport corrigé n'est pas celui utilisé pour mesurer le rapport (C/S) des C-S-H des bétons : dans leur cas, on tient plutôt compte de la substitution du Si par Al et Fe, voir plus loin [124].

Pour la poudre de CEMI non imprégnée, les rapports (C/S) corrigés des pointés présentant (Ca, Si, O, Fe, Al) varient entre 1.78 et 1.89, avec une moyenne de 1.84. Bien que cette moyenne soit inférieure à 2 (qui est la valeur théorique du rapport (C/S) du  $C_2S$ ), nous estimons que le rapport (C/S) corrigé coïncide avec l'hypothèse d'un mélange de  $C_2S$  avec du  $C_3A$  et éventuellement du  $C_4AF$ . La présence de  $C_3S$  n'est pas possible puisqu'elle signifierait un rapport (C/S) supérieur. Nous en concluons que le  $C_3S$  est présent de façon majoritaire (16 pointés sur 21), il est pur (non additionné d'autres phases). Par contre, le  $C_2S$  est observé uniquement dans des grains où il est mélangé avec du  $C_3A$  (et éventuellement du  $C_4AF$ ).

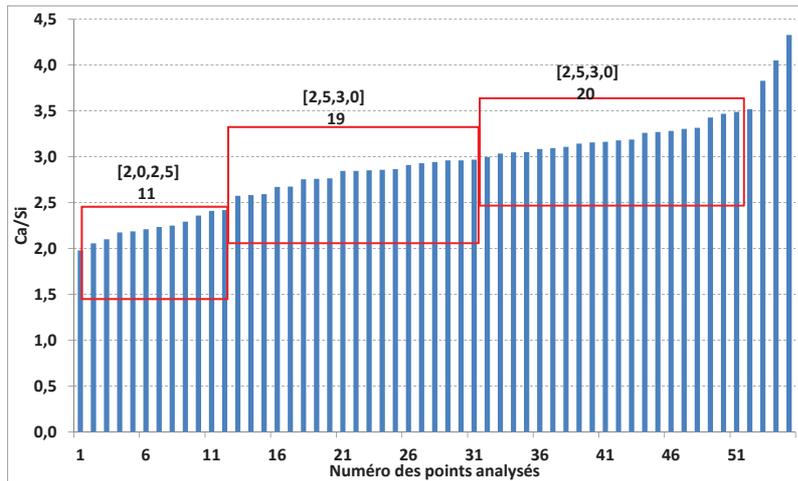
Analysons maintenant la poudre imprégnée. Du fait de la présence de résine d'imprégnation (figure 5.11(b)), le pourcentage d'oxygène est partagé à la fois entre les phases du ciment et cette résine : il n'est pas pris en compte dans les quantifications qui suivent, à la fois pour le ciment anhydre et pour les bétons. Contrairement à la poudre non imprégnée, nous avons mesuré dans celle-ci 4 points (sur 36) riches en soufre S, accompagnés d'une quantité très proche de Ca : par exemple, l'un de ces points donne un pourcentage atomique de S de 14,43%, alors que le % atomique de Ca vaut 14,2% (i.e; une valeur très proche de celle de S), et le pourcentage de silicium % Si vaut seulement 0,04%. Ces points sont attribués à du gypse  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Hormis ces points, 19 points sur 36 sont attribués à du  $C_3S$  pur, 7 particules sont identifiées comme du  $C_2S$  pur, le reste étant constitué de particules de mélanges de  $C_2S$  ou  $C_3S$  avec du  $C_3A$  et éventuellement du  $C_4AF$ . Quelques particules ont des rapports (C/S) corrigés supérieurs à 3, et sont identifiées comme des mélanges de  $C_2S$  ou  $C_3S$  avec du CaO.

Au final, nous avons tracé la répartition des rapports (C/S) non corrigés, puis corrigés, en fonction du numéro de point considéré, voir Figure 5.13. On constate, comme dit plus haut, que le  $C_3S$  est majoritaire, avec 34 points sur 50 dont le (C/S) non corrigé est compris entre 2.75 et 3.0, et 30 points sur 50 dont le (C/S) corrigé est au-dessus de 2.75. Il existe une relative continuité dans les rapports (C/S) non corrigés et corrigés, et pas une rupture nette entre un (C/S) centré sur 2 et un (C/S) centré sur 3.

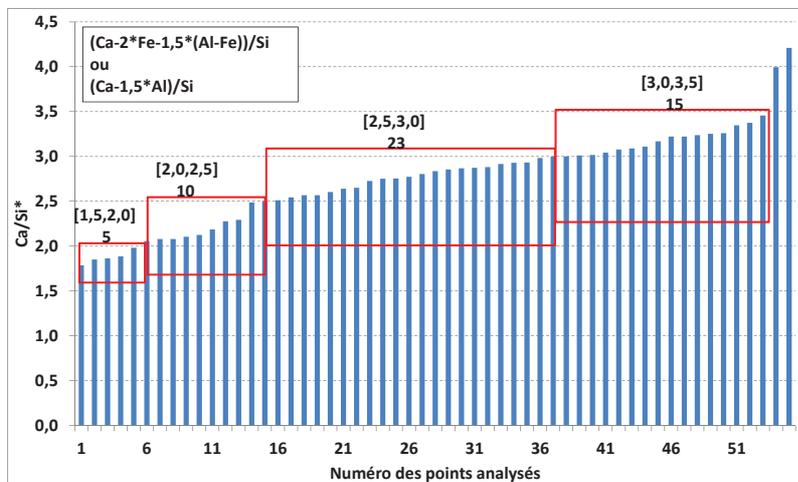
### 5.2.2 Analyse chimique semi-quantitative du ciment CEM V

Par rapport au CEMI, la poudre de CEMV a été peu analysée, avec seulement 16 pointés. Contrairement au CEMI, on observe la présence de sphères ou cénosphères, de cendre volante. Celles-ci sont faites de mélanges de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$ , avec le  $SiO_2$  comme composant majoritaire, et l' $Al_2O_3$  comme composant secondaire, ce qui est en bon accord avec la littérature [124]. Les particules de laitier n'ont pas été mesurées, du fait d'une faible quantité de mesures plutôt que du fait de leur absence. Comme dans le CEMI, les phases minoritaires  $C_3A$  et  $C_4AF$  sont présentes uniquement en mélange avec le  $C_2S$  et le  $C_3S$ .

Comme précédemment, nous avons tracé la répartition des rapports (C/S) non corrigés et corrigés, voir Figure 5.14. Contrairement au CEMI, le CEMV présente une distribution clairement bimodale, avec deux valeurs principales : l'une majoritaire (avec 13 points sur 16) centrée sur 3.0 (avec une variation très faible autour de cette valeur), et une autre valeur légèrement supérieure à 2.0.

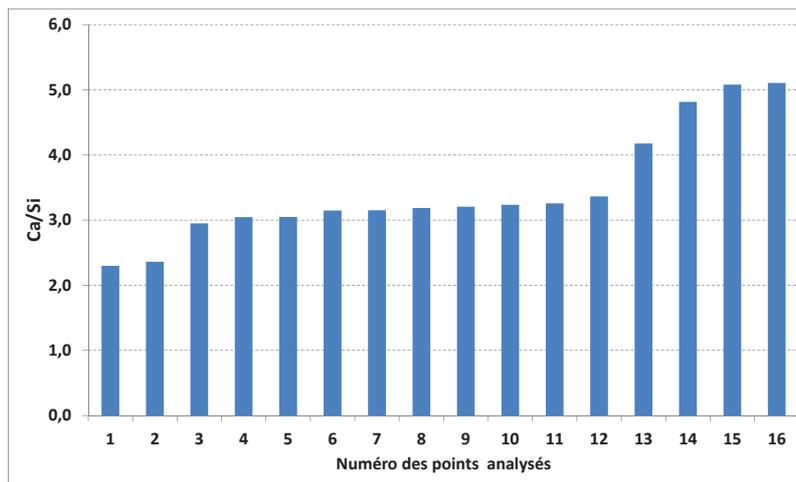


(a)

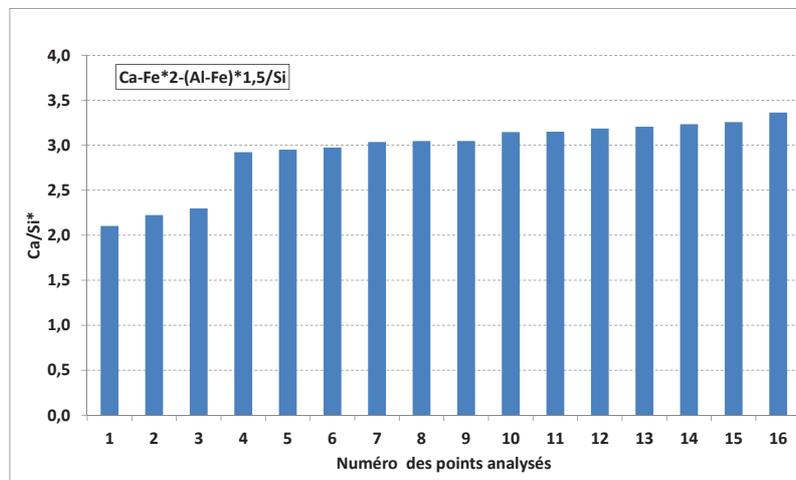


(b)

FIGURE 5.13 – Rapports (C/S) mesurés sur la poudre de ciment CEM I (hors gypse) : (a) rapport calculé directement, et (b) rapport corrigé en tenant compte du mélange avec  $C_3A$  et  $C_4AF$ .



(a)



(b)

FIGURE 5.14 – Rapport de Ca/Si sur le clinker CEM V : (a) rapport calculé directement, et (b) rapport corrigé en tenant compte du mélange avec  $C_3A$  et  $C_4AF$

## 5.3 Microstructure des bétons

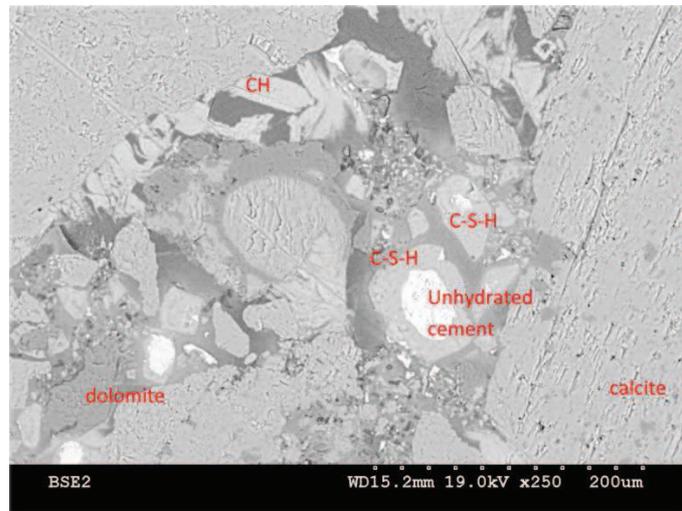
**Nota.** Dans ce qui suit, toutes les analyses chimiques par EDS ont été réalisées à une tension d'accélération de 15kV, même si certaines images sont prises à des tensions d'accélération différentes (jusqu'à 19kV).

### 5.3.1 Observations d'ensemble

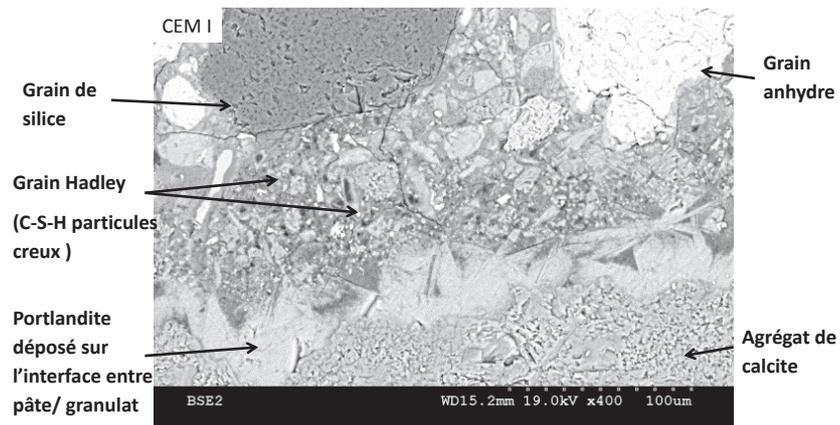
La figure 5.15 donne un aperçu général de la microstructure de chaque béton CEMI et CEMV (gâchées de F. Brue), à un grossissement  $\times 400$ , avec une distance de travail  $15.1 \pm 0.1$  mm. Ces images permettent d'identifier les principales phases présentes par leur niveau de gris et par leur morphologie.

Tout d'abord, dans les deux bétons, les granulats sont faits majoritairement de  $\text{CaCO}_3$ , de dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , ou même de silice  $\text{SiO}_2$ . Les granulats de  $\text{CaCO}_3$  apparaissent comme des portions de surface anguleuses, texturées (pas uniformes), de couleur gris moyen, alors que la dolomite est légèrement plus sombre, et la silice encore plus sombre. La couleur la plus claire et constituée par les grains de ciment anhydre,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et/ou  $\text{C}_4\text{AF}$ . Dans le ciment CEMV, les céosphères de cendre volantes apparaissent parfaitement rondes (ou presque), souvent faites d'une paroi poreuse et d'un cœur creux. Les particules de laitier sont présentes, sous forme très anguleuse ou sous forme de particules très poreuses, et riches en Mg et Al. Pour le CEMI, la pâte de ciment présente des cristaux de portlandite dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de microns : ils sont généralement localisés à l'interface avec les granulats, mais pas seulement, et ils sont d'une couleur grise uniforme, légèrement plus claire que les granulats. La portlandite est présente à la fois dans le CEMI, mais aussi, en moins grande quantité, dans le CEMV. Les C-S-H, localisés tout particulièrement au contact des grains anhydres, sont d'une couleur gris uniforme, très proche de celle de la portlandite : sauf au contact du ciment anhydre, l'analyse chimique est indispensable pour les caractériser avec certitude. Des grains de Hadley [111], correspondant à des grains de ciment de taille inférieure à 15 microns, entièrement hydratés et devenus creux à la suite de l'hydratation, sont également présents dans le CEMI. D'autres phases solides ont également été observées, riches en soufre (ettringite ou mono-sulfo-aluminates) notamment. Enfin, les pores apparaissent systématiquement avec la couleur la plus sombre, voire noire, et ils sont de forme variée (parfaitement ronde dans les céosphères de cendre volante ou beaucoup plus tortueux ailleurs). Les plus gros pores sont observés à l'interface pâte/granat ou sous forme de bulles d'air entraîné (Ranaivomanana et Camps), et au sein des céosphères de cendre volante. Ces différentes observations sont détaillées et précisées dans ce qui suit.

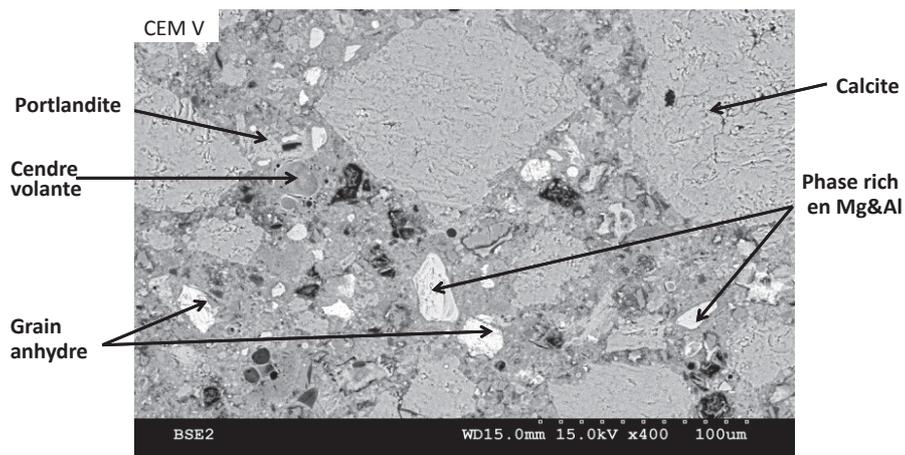
**Cas particulier de la gâchée F. Brue de CEMI.** La figure 5.16 présente trois vues d'ensemble du béton CEMI de F. Brue [18]. Contrairement aux autres gâchées, toutes imprégnées au PMMA comme celle-ci, de très grands pores (jusqu'à plusieurs mm de long) sont observés à l'interface pâte/granat. Il s'agit d'une spécificité de cette gâchée, que l'on n'observe pas sur celles de CEMI de Ranaivomanana ou Camps, ni sur le CEMV des trois gâchées Brue, Ranaivomanana, et Camps. Leur présence est attribuée à un excès de super-plastifiant, utilisé pour formuler le béton. La présence de ces pores a permis le développement de polycristaux de portlandite de très grande taille, jusqu'à plusieurs centaines de microns de long, qui ne sont pas présents dans les autres gâchées. A titre de comparaison, on trouvera des images typiques de la microstructure des bétons CEMI de Ranaivomanana et Camps, imprégnés au PMMA, et préparés et observés par nous aux figures 5.17 et 5.18. Ces bétons, comme celui de F. Brue, présentent des porosités significativement plus élevées que dans la pâte et localisés à l'interface pâte/granat, où se dé-



(a)

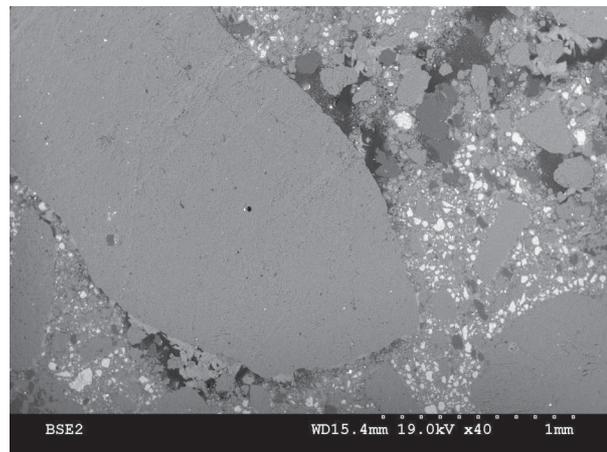


(b)

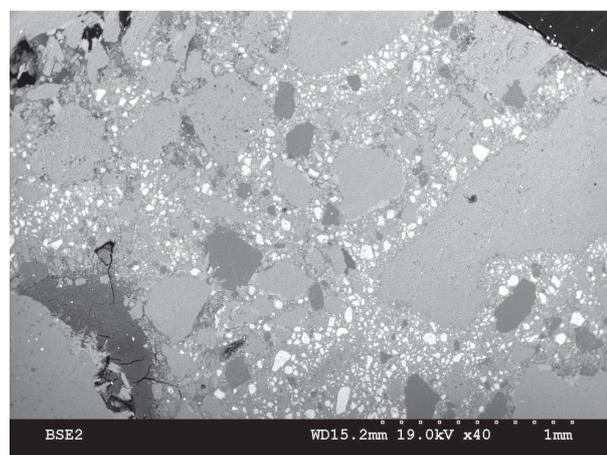


(c)

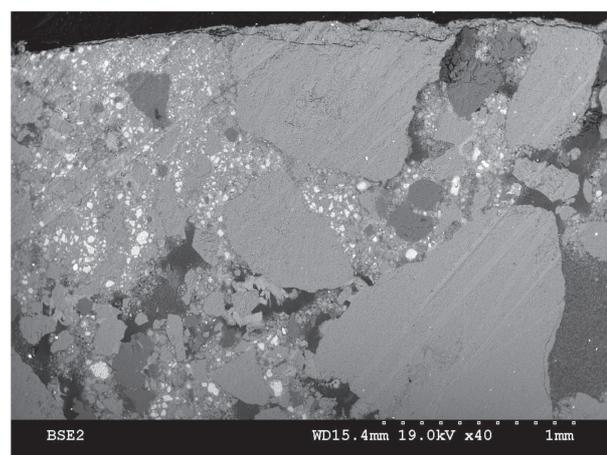
FIGURE 5.15 – Images BSE des bétons de F. Brue (a) et (b) : CEM I et (c) : CEM V.



(a)



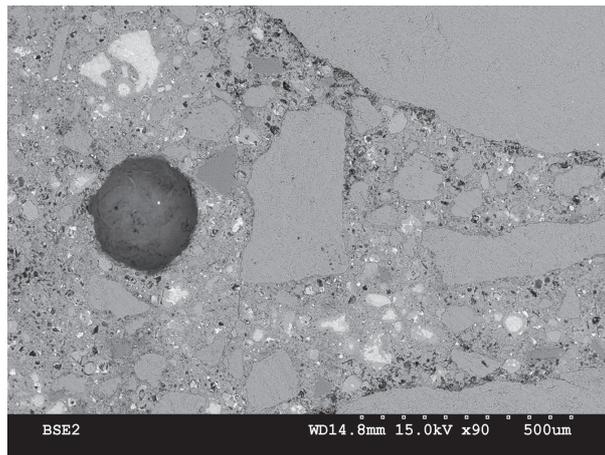
(b)



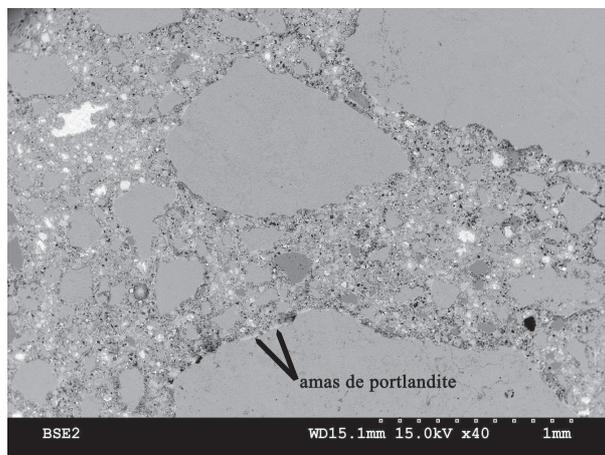
(c)

FIGURE 5.16 – Vues d'ensemble du béton CEMI imprégné au PMMA de la gâchée de F. Brue, observé en mode BSE.

veloppent des polycristaux de portlandite : ces pores sont toutefois d'une taille significativement plus petite que dans le CEMI de F. Brue, et ils sont mieux répartis, sous forme de pores relativement ronds de quelques dizaines de microns, distribués à proximité des interfaces. Les bétons de Camps et Ranaivomanana présentent également des bulles d'air entraîné de plusieurs centaines de microns, qui persistent lors de la mise en œuvre du fait qu'ils sont peu vibrés. Nous concluons que la présence d'interfaces pâte-granulats très poreuses, comportant des cristaux de portlandite de grandes dimensions est une caractéristique commune du béton CEMI.



(a)



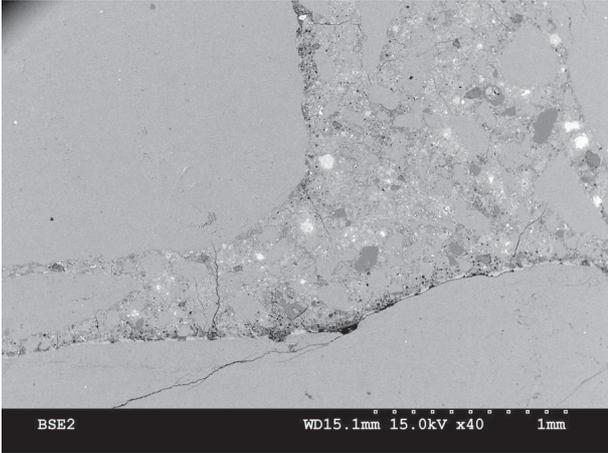
(b)

FIGURE 5.17 – Vues d'ensemble du béton CEMI imprégné au PMMA de la gâchée de G. Camps, observés en mode BSE.

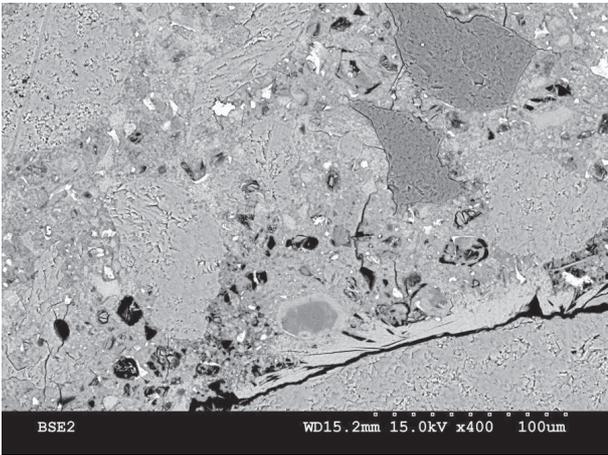
### 5.3.2 Comparaison phase solide par phase solide

#### Portlandite et calcite

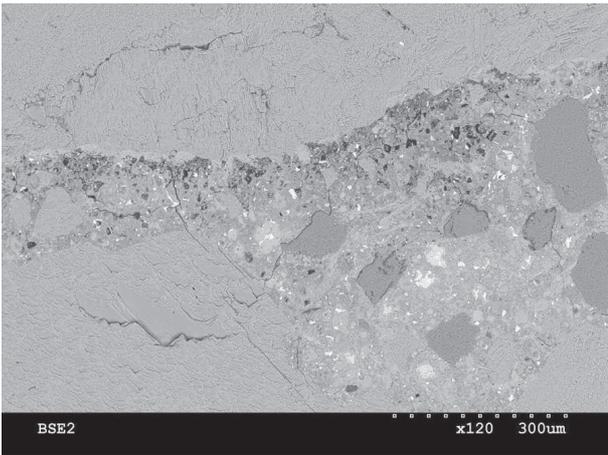
Il est aisé de différencier les gros granulats de  $\text{CaCO}_3$ , grâce à leur texture spécifique, voir Figure 5.15, de la portlandite CH ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , d'une couleur uniforme, sous forme de cristaux caractéristiques, et présente à l'interface pâte/granulat. Il n'en est pas de même au sein de la pâte, où certains grains de calcite et de portlandite sont de même couleur, et d'une taille tellement



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.18 – Vues d’ensemble du béton CEMI imprégné au PMMA de la gâchée de H. Ranaivomanana, observés en mode BSE.

réduite que leur texture ne permet pas de les différencier avec certitude. Le niveau de gris de la portlandite, de la calcite et des C-S-H sont réellement très proche, voir Figure 5.19.

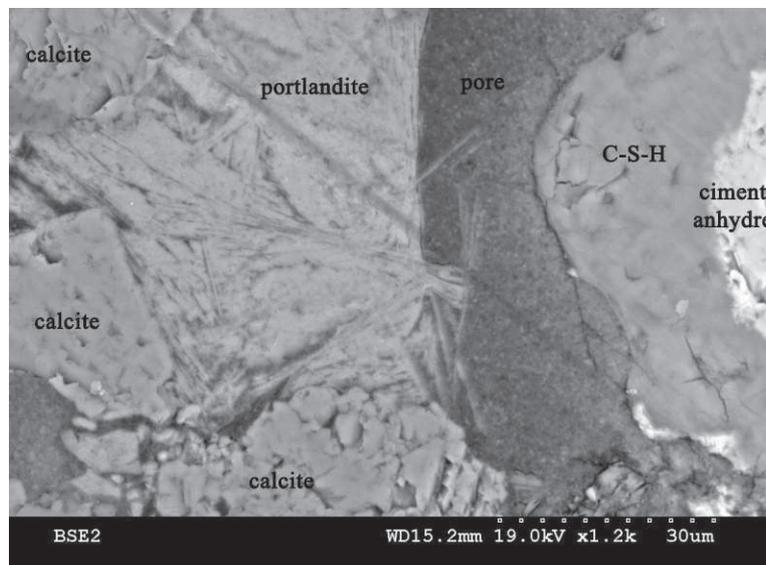


FIGURE 5.19 – Image du CEMI de F. Brue en mode BSE, mettant en évidence la similitude de niveau de gris et de texture de la calcite, de la portlandite et des C-S-H, qui doivent alors être différenciées par leur position (pour les C-S-H au contact avec le ciment anhydre) ou par l'analyse chimique par EDS.

Autant les C-S-H présentent des quantités significatives de Si à l'analyse chimique qui permet de les différencier de CH et  $\text{CaCO}_3$ , autant la calcite et la portlandite sont toutes deux constituées des mêmes atomes détectés par l'EDS : Ca, O, C ; les atomes d'hydrogène sont trop légers pour être détectés (pics de dispersion des photons caractéristiques situés à des valeurs trop faibles). Ainsi, sur les trois gâchées de CEMI et CEMV analysées, le tableau 5.2 donne les pourcentages atomiques de calcium %Ca aux zones pointées, attribuées à la calcite ou au CH. Comme attendu, les valeurs moyennes de %Ca de  $\text{CaCO}_3$  et CH sont significativement différentes : pour le CEMI, %Ca varie entre 31.76 et 36.87% pour la portlandite, et entre 24.72 et 25.45% pour la calcite ; pour le CEMV, %Ca varie entre 26.71 et 36.67% pour la portlandite, et entre 23.68 et 25.98% pour la calcite. Les gammes de %Ca de la portlandite et de la calcite ne sont pas significativement différents entre le CEMI et le CEMV : on constate seulement la présence d'éléments chimiques minoritaires (Mg, Al, S et K) en plus grande quantité dans le CH du CEMV par rapport à celui du CEMI. Par contre, les intervalles min-max des valeurs mesurées se chevauchent, ce qui signifie qu'il existe des zones pointées difficiles à identifier comme de la portlandite ou de la calcite. Par exemple, pour le CEMI de F. Brue, la valeur maximale de %Ca mesurée pour la calcite est de 27.98%, et cette valeur est comprise dans l'intervalle des mesures attribuées à la portlandite [24.34 ; 39.98] %.

Par ailleurs, la portlandite du CEMI est présente, comme déjà dit, en grande quantité aux interfaces pâte/granulat : il en existe également, mais de façon beaucoup moins sporadique, dans le CEMV, voir Figure 5.20. Cette différence de quantité de portlandite est liée à sa consommation par les réactions pouzzolaniques des additifs (cendres volantes, laitiers), qui consomment le CH pour former des C-S-H supplémentaires [124].

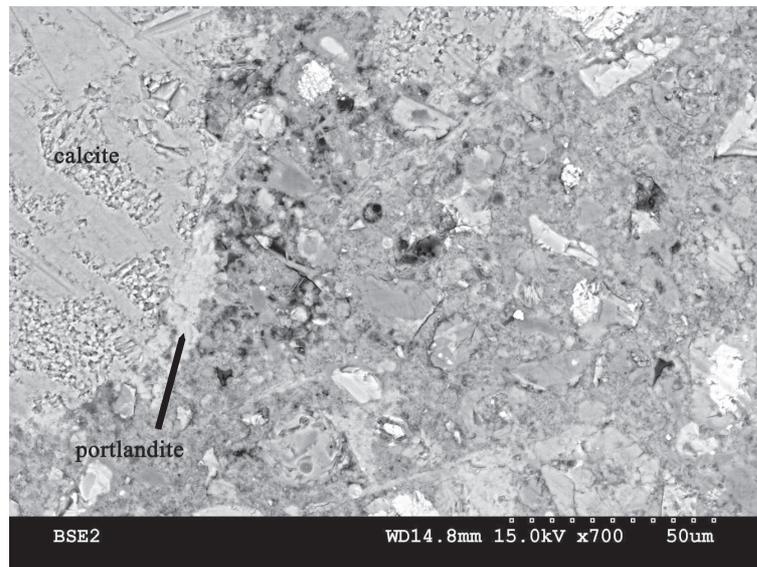


FIGURE 5.20 – Image du CEMV de G. Camps en mode BSE, mettant en évidence la présence de portlandite à l'interface pâte/granulat, identifiée par analyse chimique EDS (6307 coups, %atomique de Ca=38.03; % atomique Si=0.38, % atomique O = 52.25, % atomique C = 9.33.

TABLE 5.2 – Comparaison des pourcentages atomiques de Ca dans les zones attribuées à la calcite et à la portlandite CH dans le béton : (a) CEM I et (b) CEM V.

(a)

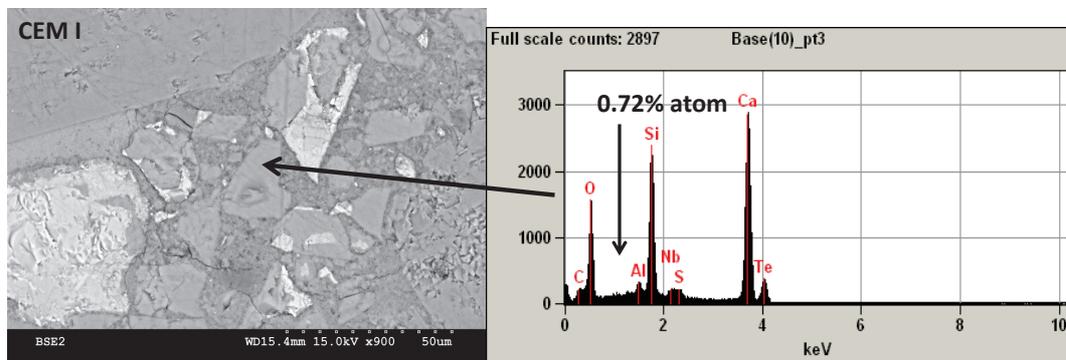
CEM I					
%Ca Calcite	n. points	Moy.	E.T.	min	max
Brue	25	25.45	1.47	24.00	27.98
Camps	5	24.72	1.11	23.8	26.65
Ranaivomanana	20	25.10	1.37	23.1	28.47
%Ca CH	n. points	Moy.	E.T.	min	max
Brue	58	31.76	4.03	24.34	39.98
Camps	11	36.87	5.57	28.75	44.34
Ranaivomanana	42	35.27	3.08	28.71	49.04

(b)

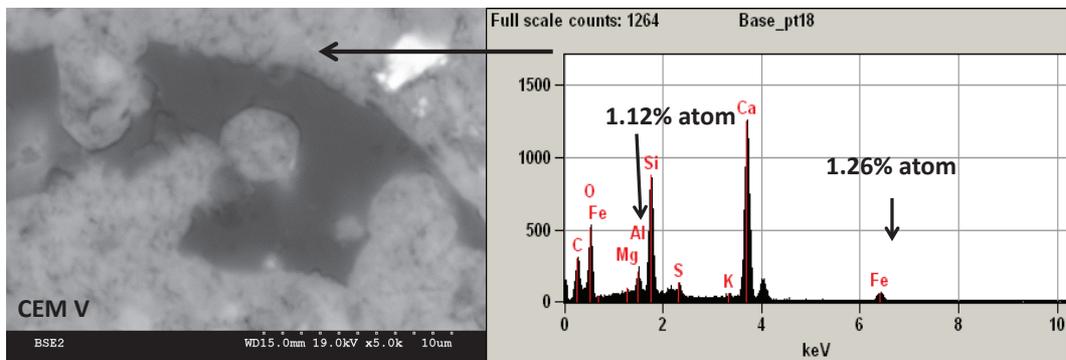
CEM V					
Calcite	n. points	Moy.	E.T.	min	max
Brue	22	23.85	4.58	13.36	28.36
Camps	17	25.98	1.79	22.14	29.90
Ranaivomanana	9	23.68	0.93	22.12	24.80
CH	n. points	Moy.	E.T.	min	max
Brue	46	26.71	2.58	19.77	33.80
Camps	29	36.67	3.65	28.43	44.14
Ranaivomanana	11	35.49	3.32	31.06	41.32

### Silicates de calcium hydratés ou C-S-H

Comme évoqué précédemment, les C-S-H du béton CEMI sont aisés à identifier, voir Figure 5.21 (a) : ils se forment autour des grains de ciment anhydre, encore présents lors des observations menées ici (tout le ciment n'est pas hydraté). Il s'agit alors de C-S-H denses (ou "inner"). Les C-S-H du béton CEMV sont plus difficiles à caractériser par analyse chimique EDS, du fait qu'ils sont généralement combinés à d'autres phases : en particulier, on trouve de nombreuses zones présentant à la fois du Si, du Ca, du O, mais aussi de l'aluminium Al, même autour des grains de ciment anhydre. Les C-S-H, phase ne contenant que du Si, Ca et O à l'EDS et d'une couleur gris moyen (pas gris très clair comme les grains anhydres) sont identifiés sans éléments chimiques minoritaires à proximité de la surface des pores capillaires, voir Figure 5.21 (b). C'est ainsi que la plupart des C-S-H analysés dans le tableau qui suit 5.3 ont été reconnus.



(a)



(b)

FIGURE 5.21 – Analyse EDS des C-S-H (a) dans le béton CEM I et (b) dans le béton CEM V, gâchées de F. Brue.

Reprenons les exemples de la figure 5.21. Dans les C-S-H du béton CEM I, le pourcentage atomique d'Al est de 0,72% et il n'y a pas de Fe, alors que dans le béton CEM V, le pourcentage atomique de Al et de Fe est respectivement de 1,12% et 1,26%. Cela s'explique par le fait que non seulement des silicates de calcium hydratés C-S-H se forment, mais aussi des hydrates où le  $\text{SiO}_2$  est substitué par de l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [124]. En présence des additifs pouzzolaniques du CEMV, on forme également des Mg-S-H [98] : cet aspect n'est pas

pris en compte dans ce qui suit. Par contre, les substitutions de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont prises en compte sous forme d'un rapport corrigé (C/S) écrit de la façon suivante :

$$(C/S) = \frac{Ca}{Si + (0,5 \times Al) + (0,5 \times Fe)} \quad (5.2)$$

Le tableau 5.3 donne les résultats moyens du rapport (C/S) des C-S-H ainsi identifiés sur trois gâchées différentes de chaque béton. Les quantités de points d'analyse sont également indiquées. Ainsi, il y a au moins 23 pointés pour le CEM I et 25 pointés pour le CEM V. Selon Richardson [103], la gamme de (C/S) s'étend de 0.5 à 3.0. A part plusieurs valeurs de (C/S) non corrigé du CEMV de F. Brue, les autres valeurs mesurées sont bien dans cette gamme : après correction, l'ensemble de nos mesures de (C/S) sont dans la gamme proposée par Richardson [103].

On constate également que pour le CEMI, la différence entre le (C/S) non corrigé et le (C/S) corrigé est d'au plus 0.14, soit 6,7% du rapport non corrigé. Les valeurs moyennes, d'une gâchée à l'autre, sont remarquablement similaires, avec des valeurs variant de 2.06 à 2.1 (non corrigé) ou 1.95 à 1.98 (corrigé) : à l'échelle des C-S-H, la gâchée n'a pas d'influence significative sur leur composition moyenne. Par contre, pour le CEMV, la différence entre (C/S) non corrigé et (C/S) corrigé est plus importante : l'écart maximum est de 0.24, soit 13% du rapport non corrigé. Cette importance de la correction pour le CEMV, par rapport au CEMI, signifie que les C-S-H du CEMV sont davantage substitués que ceux du CEMI. Comme pour le CEMI, le rapport (C/S) du CEMV est remarquablement stable quelle que soit la gâchée considérée, avec des valeurs moyennes comprises entre 1.8 et 1.9 (non corrigé) et 1.52 et 1.6 (corrigé).

Ainsi, le rapport (C/S) (corrigé ou non) est significativement plus faible pour le CEMV par rapport au CEMI, que l'on considère seulement les valeurs moyennes ou les intervalles min-max. Par exemple, pour le CEMV de la gâchée de Ranaivomanana, le (C/S) corrigé varie entre 1.09 et 1.95, alors qu'il varie entre 1.77 et 2.65 pour le CEMI de Ranaivomanana également. Un rapport (C/S) plus faible pour le CEMV par rapport au CEMI est lié à la plus grande stoechiométrie des C-S-H dans le CEMV, du fait des réactions pouzzolaniques [124] : les C-S-H formés à partir de portlandite et d'additifs pouzzolaniques (cendres volantes, laitier) ont un (C/S) généralement plus faible que celui des C-S-H formés à partir de  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ .

### Grains de ciment anhydre

Même s'ils ont plus de 5 ans, il reste dans les bétons de F. Brue, de Ranaivomanana et de Camps, des grains de ciment anhydre, partiellement ou pas du tout hydratés, voir par exemple la figure 5.22. Comme mesuré sur le ciment, les grains de  $\text{C}_2\text{S}$  sont associés au  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Dans le béton CEM I de Brue, 74 points relatifs aux grains de ciment anhydre ont été analysés à l'EDS, en considérant toutes les zones les plus claires des images BSE. La moyenne du rapport (C/S) est de 2.75 avec un intervalle de variation compris entre 1,96 et 3,74. Cela correspond aux phases anhydres  $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$  identifiées sur la poudre de ciment anhydre.

Pour CEM V de Brue, le rapport (C/S) des grains de ciment anhydres est proche de celui du CEM I, avec une moyenne de 2,56 et un intervalle de variation [2,11, 3,77]. Ces grains sont présents en moins grande quantité que dans le CEMI, du fait d'un degré d'hydratation plus élevé, qu'il resterait à quantifier à partir des images disponibles.

### Phases riches en soufre

A partir du gypse (ou de l'anhydrite) ajouté au clinker dans les ciments CEMI et CEMV, le  $\text{C}_3\text{A}$  réagit préférentiellement pour former de l'ettringite  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$  (ou tri-sulfo-aluminate), qui elle-même se transforme en mono-sulfo-aluminate  $3 \text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaOSO}_3(\text{OH})_{12}$ .

TABLE 5.3 – Rapports atomiques brut et corrigé (C/S) des C-S-H du béton (a) CEM I et (b) CEM V, selon la gâchée considérée.

(a)

(C/S)	n. points	moyenne	écart type	min	max
Ranaivomanana	43	2,08	0,107	1,86	2,75
Camps	23	2,1	0,15	1,83	2,46
Brue	75	2,06	0,19	1,79	2,57
Ca/(0.5Al+0.5Fe+Si)	n. points	moyenne	écart type	min	max
Ranaivomanana	43	1,98	0,17	1,77	2,65
Camps	23	1,96	0,13	1,74	2,31
Brue	75	1,95	0,18	1,65	2,44

(b)

(C/S)	n. points	moyenne	écart type	min	max
Ranaivomanana	25	1,8	0,23	1,44	2,38
Camps	26	1,84	0,31	1,48	2,86
Brue	88	1,9	0,41	0,63	3,4
Ca/(0.5Al+0.5Fe+Si)	n. points	moyenne	écart type	min	max
Ranaivomanana	25	1,52	0,2	1,09	1,95
Camps	26	1,6	0,28	1,22	2,43
Brue	88	1,65	0,28	1,09	2,41

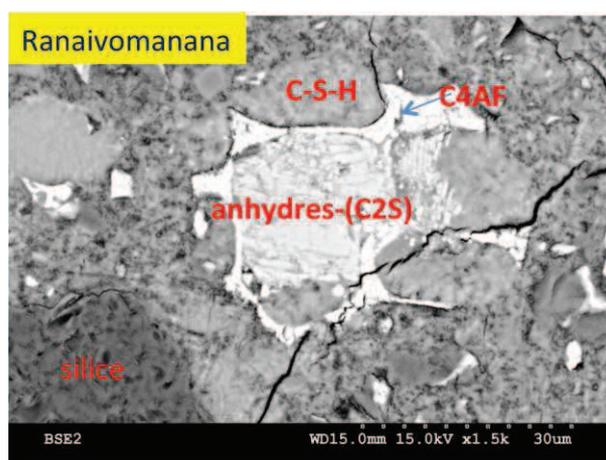


FIGURE 5.22 – Observation d'un grain de ciment anhydre, partiellement hydraté dans le béton CEMI de Ranaivomanana.

Ce sont les deux principales phases hydratées du ciment, qui contiennent du soufre S. Leur morphologie est proche, et a été identifiée en imagerie MEB BSE par Diamond [39] : l'ettringite a une morphologie en "rayures de tigre" (tiger stripes) alors que le mono-sulfo-aluminate a une morphologie présentant des clivages (cleavage-like), voir figure 5.23. Leurs spectres EDS sont également différents : le pic principal du soufre est plus important que celui d'Al pour l'ettringite, mais il est plus petit que celui de l'Al pour le mono-sulfo-aluminate. Dans nos images BSE, on observe des zones qui ont une morphologie proche de celles proposées par Diamond [39], mais avec des quantités de S bien plus faibles, voir figure 5.24 et 5.25.

Dans les analyses effectuées sur les six gâchées, nous avons observé des inclusions dont la morphologie rappelle celle du mono-sulfo-aluminate tel que décrit par Diamond, voir Figures 5.23 et 5.24, 5.25, avec des quantités de soufre S différentes de la proportion théorique  $\text{Ca/S} = 4$  : pour le CEMI de Ranaivomanana, le pointé donnant la plus grande quantité de S est à 4.90% atomique, et  $\% \text{Ca} = 14.01$ , soit  $\text{Ca/S} = 2.85$ ; pour le CEMV de Brue,  $\% \text{S} = 1.08\%$  et  $\% \text{Ca} = 12.80\%$ , soit  $\text{Ca/S} = 11.8$ . Nous concluons que l'ettringite n'est pas présente sous forme d'inclusions visibles à l'échelle du MEB, et que le mono-sulfo-aluminate de calcium est dégradé lors de son observation apr EDS.

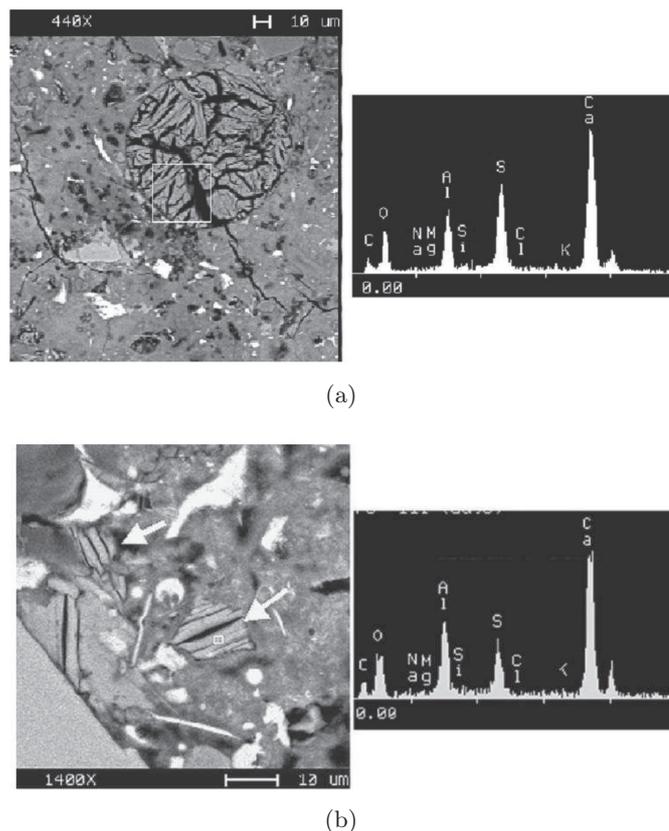
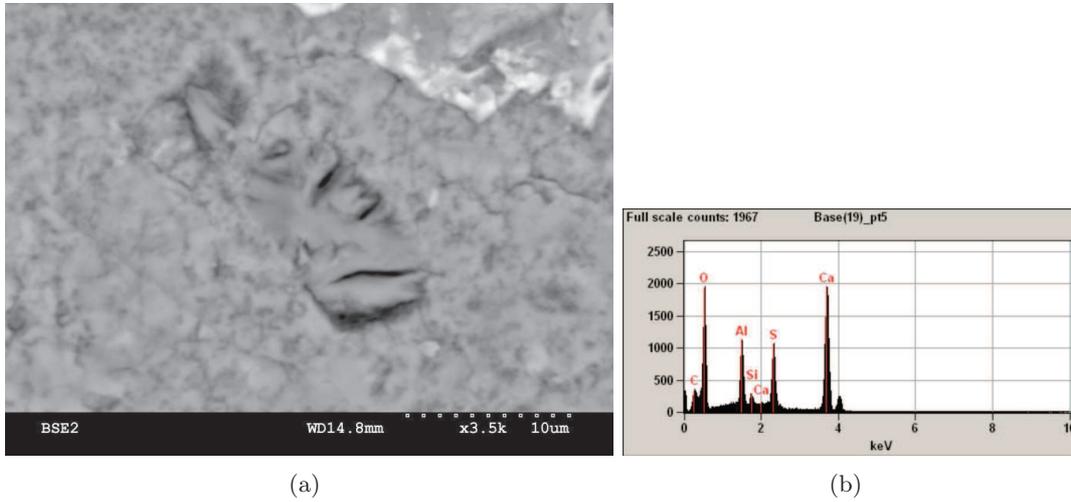


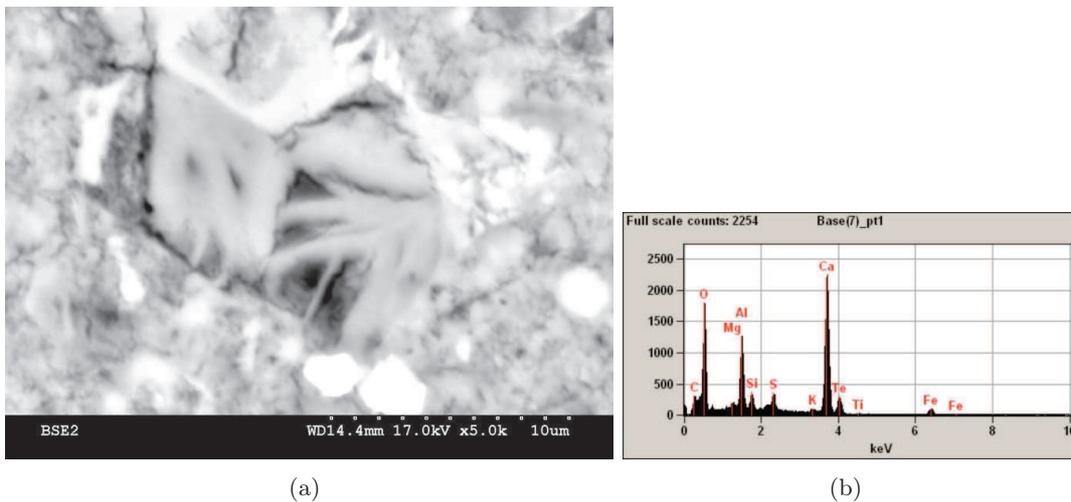
FIGURE 5.23 – Morphologie des phases solides contenant du soufre présentes dans les bétons : (a) : l'ettringite ou tri-sulfo-aluminate  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  et (b) : le mono-sulfo-aluminate  $3\text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaOSO}_3(\text{OH})_{12}$ , tiré de [39].



(a)

(b)

FIGURE 5.24 – Béton CEMI (gâchée de Ranaivomanana) : morphologie et spectre EDS d'une zone présentant du soufre S en quantité non négligeable, attribuée à du monosulfo-aluminate de calcium.



(a)

(b)

FIGURE 5.25 – Béton CEMV (gâchée de Brue) : morphologie et spectre EDS d'une zone présentant du soufre S en quantité non négligeable, attribuée à du monosulfo-aluminate de calcium.

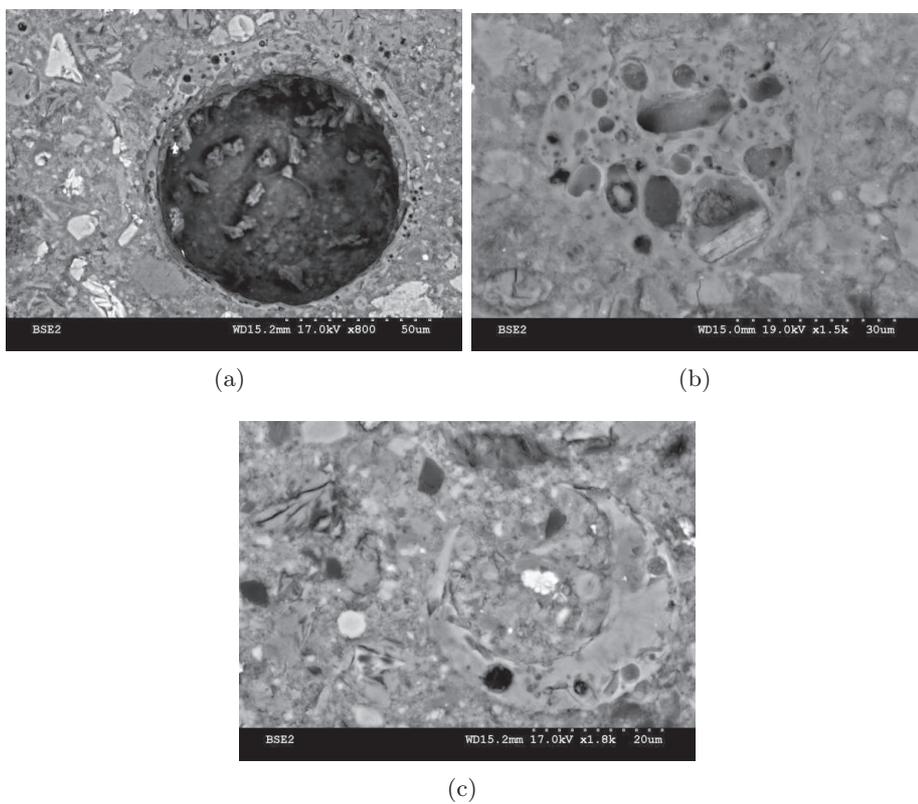


FIGURE 5.26 – Trois principales morphologies des cénosphères ou des particules de cendres volantes dans le béton CEM V.

### Cendres volantes

La morphologie des cendres volantes est de trois types différents, voir Figure 5.26 : la plupart des particules de cendres sont sous forme de cénosphères creuses, comme dans le cas (a), ou elles sont partiellement consommées par les réactions pouzzolaniques, comme dans le cas (c) ; le cas (b) correspond à des particules poreuses qui ne présentant pas de forme réellement sphérique ni de creux de grande dimensions, elles sont faites de nombreux pores occlus.

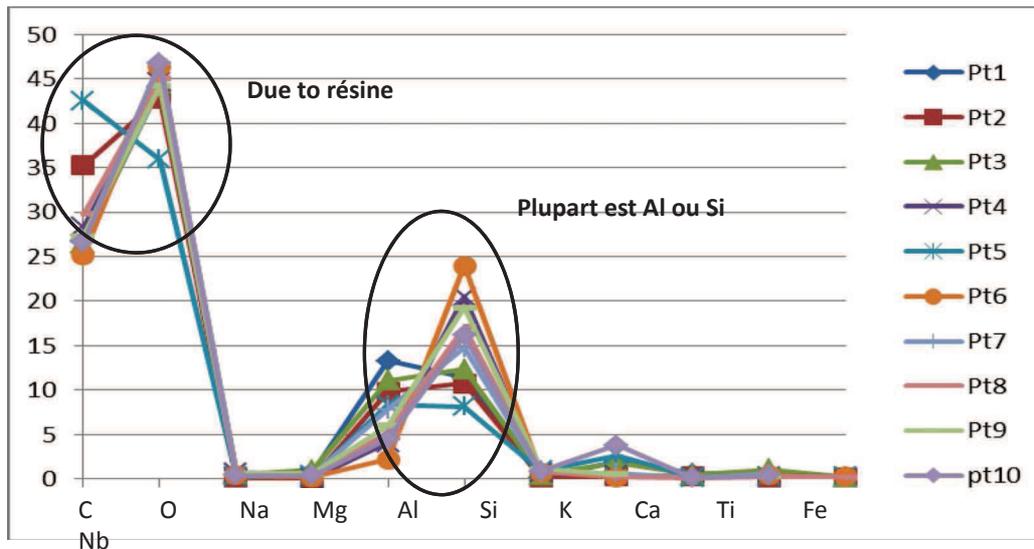


FIGURE 5.27 – Pourcentage atomique des différents éléments chimiques identifiés au sein des cendres volantes du béton CEM V de Brue.

Selon l'origine des cendres, leur composition varie de façon significative, mais elles sont faites majoritairement de  $\text{SiO}_2$  amorphe (réactif), ou cristallin (en moins grandes proportions), d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) et d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pour le béton CEMV de Brue, nous avons tracé les pourcentages atomiques des éléments chimiques identifiés par EDS pour 10 pointés d'analyse situés dans les cénosphères, voir Figure 5.26. Il est clair que les principaux éléments chimiques sont O, C, Si, Al. Alors que C et O correspondent à la résine d'imprégnation PMMA, la quantité de Si est majoritaire, suivie de celle de Al.

Afin d'évaluer la nature des phases au contact des particules de cendre volante, et en particulier afin de déterminer s'il s'agit de C-S-H formés à leur surface, nous avons effectué (à deux reprises) une série de pointés suivant une ligne droite, commençant dans la particule de cendre, et allant jusque dans la pâte qui l'entourne, voir 5.28(a). La première ligne est numérotée de 1 à 10, et la seconde de 11 à 15. Sur chaque ligne, le rapport C/S augmente de 0,02 à 1,69 et de 0,23 à 1,9 respectivement. Cette croissance du rapport (C/S) implique que le produit d'hydratation (C-S-H) se forme autour de la particule de cendre. La faiblesse du rapport (C/S) du produit d'hydratation à 1.69 (première ligne) est liée à la présence d'Al en substitution, non pris en compte dans le calcul du C/S présenté. Ceci est plus clair à la figure 5.28(b), où la proportion d'Al a été également tracée : elle augmente lorsqu'on passe à l'extérieur de la particule de portlandite, en même temps que le rapport (C/S) atteint une valeur légèrement supérieure à 2, caractéristique des C-S-H.

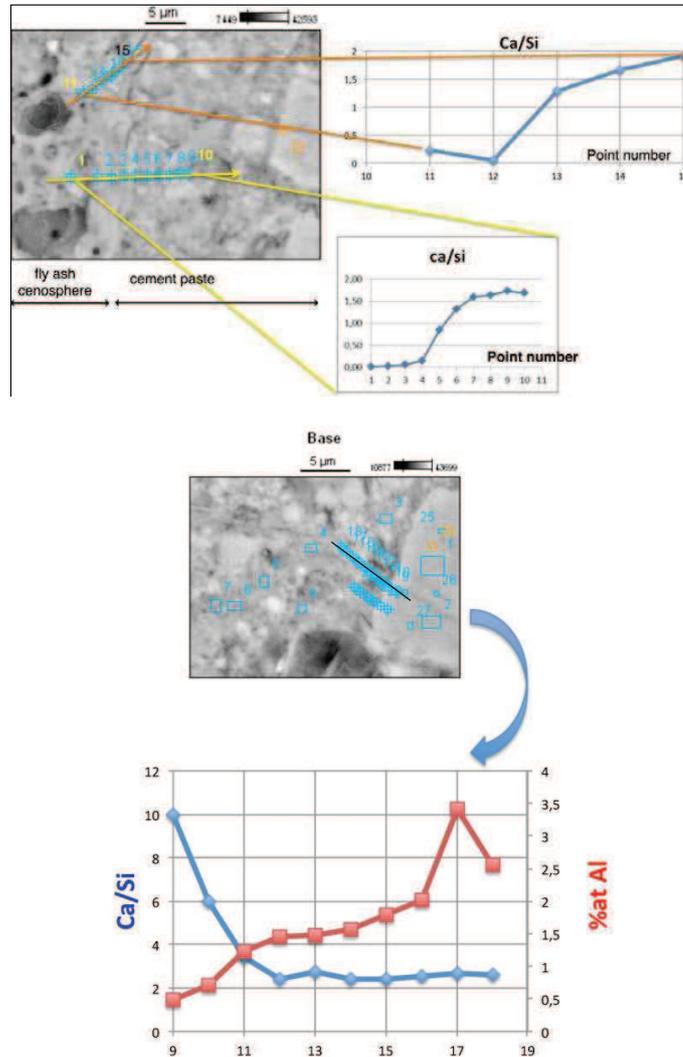


FIGURE 5.28 – Béton CEMV de Brue : (a) deux séries de pointés suivant une ligne droite commençant dans une particule de cendre volante, et allant jusque dans la pâte qui l’environne, et tracé du rapport  $(Ca/Si)=(C/S)$  correspondant. La particule visible en haut à droite est constituée de portlandite; (b) : série de pointés à partir d’une particule de portlandite.

**Phases mineures, riches en Mg & Al ou en fer**

Dans le CEM V, on observe une phase solide présente sous forme de particules (grains) d'un niveau de gris proche de celui des C-S-H, de forme anguleuse, et riche en Mg et Al, voir Figure 5.29. Pour le point d'analyse de la figure, le pourcentage atomique de Mg et Al est de 3,83% et 3,81% respectivement. Plus généralement, les pourcentages atomiques de cette phase, pour les trois gâchées de CEMV, ont été comparés à ceux mesurés sur la poudre seule, voir Tableau 5.4. Des différences non significatives sont observées entre les mesures sur la poudre de ciment et sur les bétons, quelle que soit la gâchée considérée. Cela signifie qu'il s'agit de la même phase, qui ne s'est pas significativement altérée ou hydratée dans le béton, par rapport au ciment de départ. Il s'agit d'une des phases solides apportées par le laitier de haut fourneau [124].

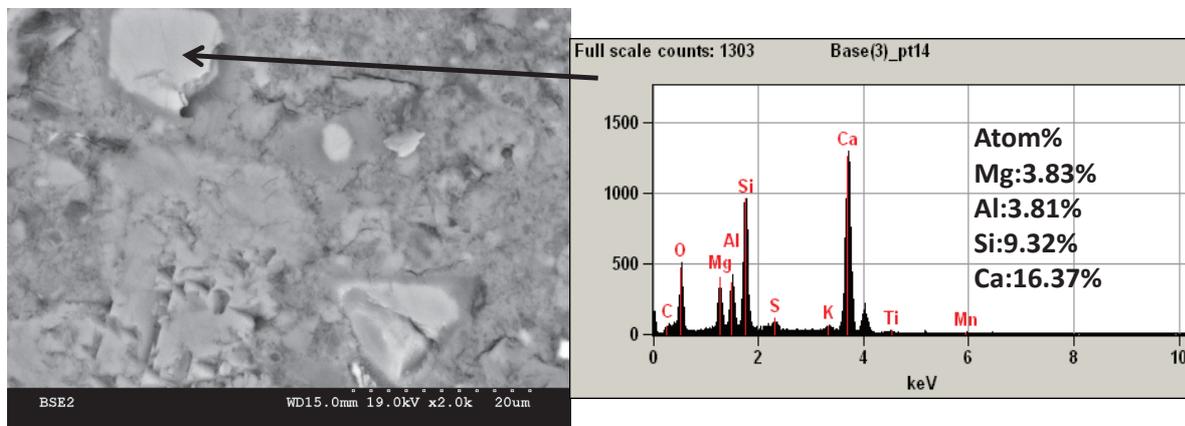


FIGURE 5.29 – Phases riches en Mg & Al dans le béton CEM V, liées à l'ajout de laitier dans le ciment composé.

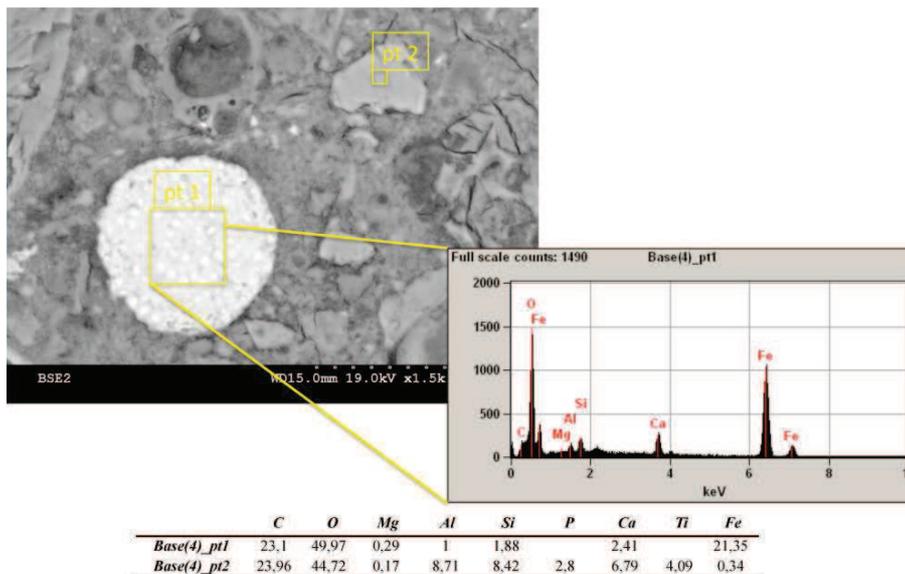


FIGURE 5.30 – Béton CEMV de Brue : observation de phases riches en fer et en titane, liées à l'ajour pouzzolanique de laitier de haut fourneau. Ces phases ne sont pas décomposées.

TABLE 5.4 – Pourcentage atomique des phases riches en Mg & Al dans le ciment et le béton CEM V de différentes gâchées. Les nombres de pointés sont indiqués entre parenthèses.

Poudre (6)	Ca	Si	Al	Mg
Moyenne	13,59	11,03	4,02	3,26
Ecart type	1,53	0,96	0,46	0,38
min	11,15	9,4	3,12	2,54
max	15,66	11,92	4,41	3,63
Bétons				
Brue (55)	Ca	Si	Al	Mg
Moyenne	16,1	12,58	4,53	3,84
Ecart type	2,03	2,24	0,74	0,43
min	10,74	6,48	2,62	2,62
max	22,11	17,01	6,57	4,88
Camps (36)	Ca	Si	Al	Mg
Moyenne	17,03	13,23	4,99	3,79
Ecart type	3,59	1,94	0,82	0,74
min	9,31	8,4	3,46	2,77
max	31,63	16,82	8,48	7,05
Ranaivomanana (13)	Ca	Si	Al	Mg
Moyenne	15,08	12,03	4,83	3,8
Ecart type	3,27	2,14	0,62	0,58
min	9,42	7,37	3,96	3,32
max	20,54	15,35	6,6	5,3

Enfin, le béton CEMV comporte des phases riches en fer et même en titane, voir figure 5.30, liées à l'ajout de laitier de haut fourneau dans le ciment composé. Les autres composés principaux de ces inclusions sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et  $\text{CaO}$ .

### 5.3.3 Identification des pores au MEB

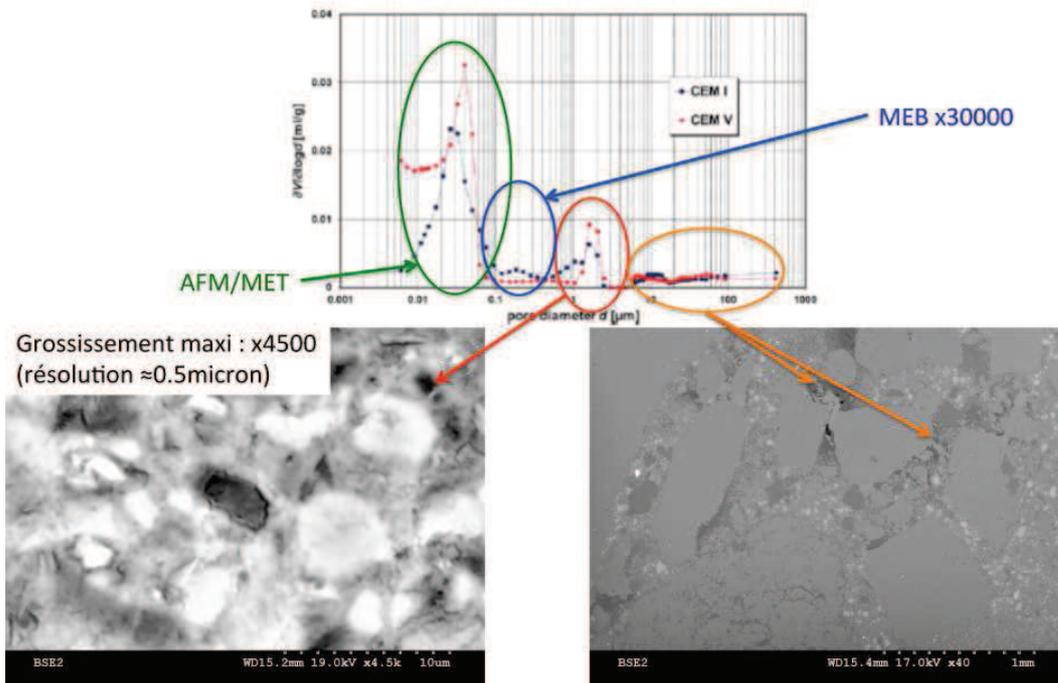
Brue et al [19] ont mesuré la distribution de taille des pores de deux échantillons de bétons CEM I et CEM V par PIM (porosimétrie au mercure). Il est possible de relier une partie de ces mesures à nos observations des pores des bétons au MEB.

Pour les deux bétons, bien qu'avec des amplitudes différentes, voir figure 5.31, il y a quatre pics dans la distribution de taille de pores donnée par la PIM : le premier pic est situé entre 5 et 11 microns, et correspond aux bulles d'air entraîné et/ou à des microfissures. Le deuxième pic, situé entre 1 et 3 microns, correspond à des pores capillaires, ainsi que le troisième pic situé entre 0,1 et 0,4 microns. Contrairement aux trois premiers pics, le quatrième est situé en dessous de 0.1 microns, et ne peut être observé au MEB. Les quelques images MEB fournies dans les figures 5.31 illustrent les tailles de pores correspondant aux différents pics de la PIM. On constate qu'il n'y a pas de connectivité en 2D entre les différents pores observés, mais il est possible de segmenter les images pour obtenir les caractéristiques géométriques des pores (distribution de taille en 2D notamment). Pour les pores inférieurs à 100nm (ou 0.1 microns), on a vu au chapitre 1 qu'il est possible de les observer au FIB/MEB ou au MET, ou encore à l'AFM (Microscope à Force Atomique), mais cela sort du cadre de ce doctorat.

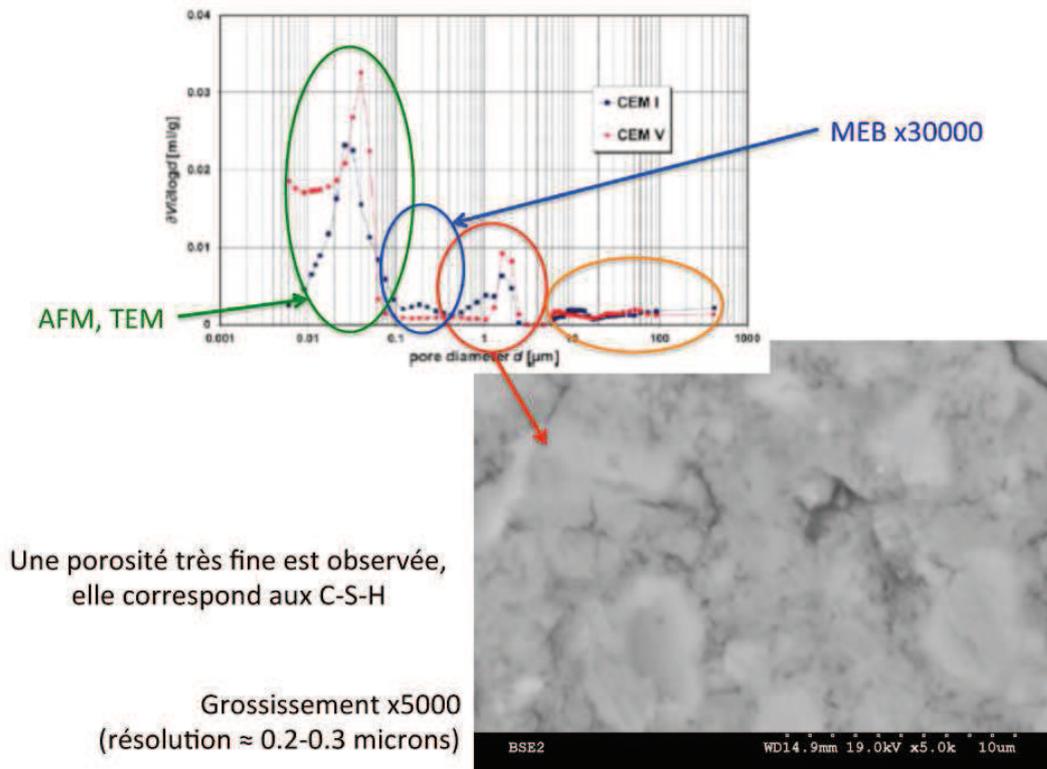
La loi de Kelvin-Laplace appliquée à 20°C et pour des HR supérieures à 92% (qui est la gamme des HR étudiées au chapitre 3 sur la rétention d'eau), prédit une taille de pores à l'interface air/eau de diamètre 25,772 nm : tout pore de taille inférieure à cette taille critique est rempli d'eau, et tous les pores plus grands sont remplis d'air. Pour les observations MEB de cette thèse, il s'agit de pores que nous sommes en mesure d'observer et de quantifier, afin d'avoir des arguments liés à la microstructure pour comprendre les différences des isothermes de première désorption à haute HR.

Une première quantification des tailles des pores observés au MEB a été effectuée sur les images présentées dans les Figures 5.32, 5.33 et 5.34, à un grossissement de  $\times 40$ . Il s'agit de visualiser la morphologie et la connectivité des pores correspondant au premier pic de la PIM (de l'ordre de quelques Dizaines de microns). Toutes ces mesures n'ont été faites que sur très peu d'images, mais elles donnent des ordres de grandeur et la morphologie des pores qui contribuent à la rétention d'eau à haute HR. Pour le béton CEMI de Brue, les pores à l'interface pâte/granulat peuvent être présents sur des longueurs allant jusqu'à 1,834 mm, avec des zones plus étroites et des zones plus larges, voir figure 5.32 (a). Le pore le plus long entre deux gorges étroites sur cette image se trouve sur la gauche : il est de forme elliptique avec un grand axe de 0,574 mm. De tels pores, bien plus grands que ceux mesurés par la PIM, ne sont pas observés sur le CEMV de Brue. A ce type de grossissement ( $\times 40$ ), pour les zones observées, le CEMV de Brue ne présente qu'un seul pore de forme ronde, de diamètre 92 microns, voir figure 5.32(b). Cela signifie qu'avec les seuls pores visibles à cette échelle, le CEMI perd significativement plus d'eau que le CEMV : c'est bien ce qui est mesuré par Brue et al. [19], avec une chute du degré de saturation  $S_w$  de 0.21 pour le CEMI et de 0.04 pour le CEMV.

Comme on l'a montré plus haut, les plus gros pores visibles à l'interface pâte/granulat à un grossissement  $\times 40$  ne sont pas présents dans les gâchées de Camps et Ranaivomanana. Ces bétons présentent une plus grande densité de pores à l'interface pâte/granulat qu'ailleurs dans la pâte, d'une taille de l'ordre de quelques dizaines de microns, qui contribuent à la rétention d'eau à  $\text{HR} > 92\%$ , et correspondent bien au premier pic de la PIM. Quelques pores de très grande



(a)



(b)

FIGURE 5.31 – Relation entre distribution de taille de pores donnée par la Porosimétrie au Mercure (PIM) et les observations au MEB pour le béton (a) CEM I et (b) CEM V de la gâchée de Brue.

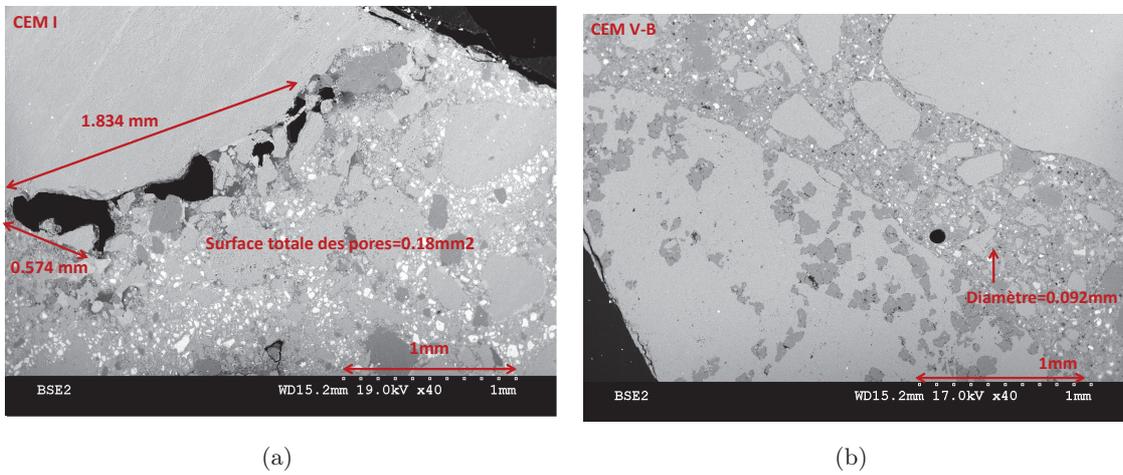


FIGURE 5.32 – Pores dans les images MEB BSE des bétons (a) CEM I et (b) CEM V des gâchées de Brue.

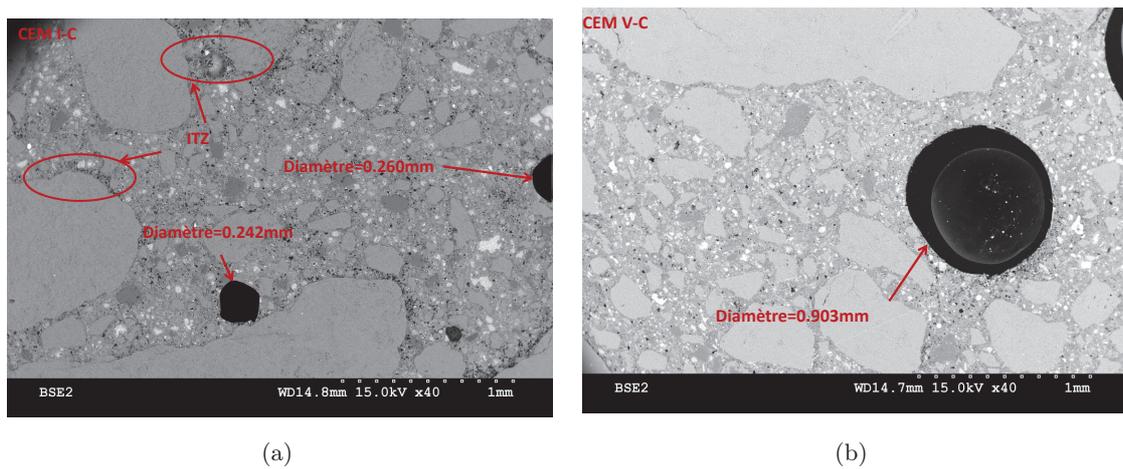


FIGURE 5.33 – Pores dans les images MEB BSE des bétons (a) CEM I et (b) CEM V des gâchées de Camps.

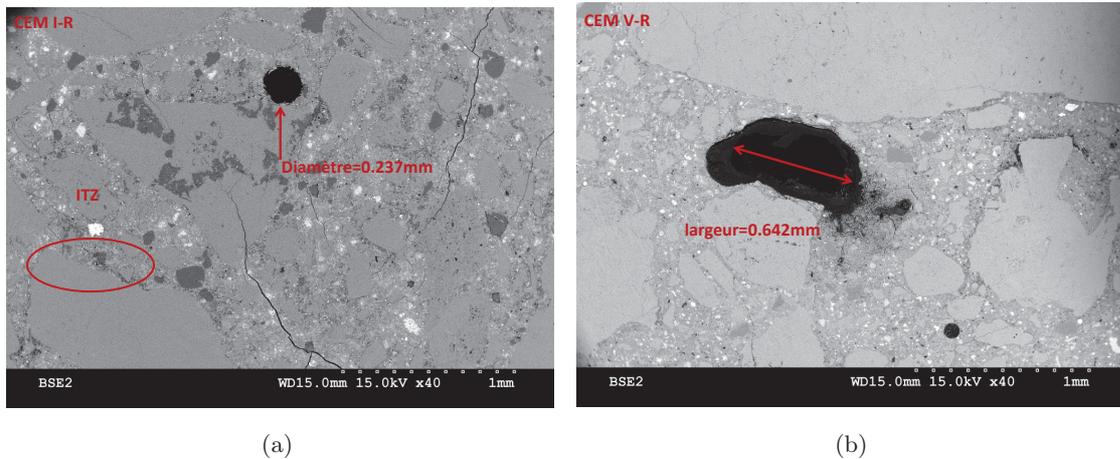
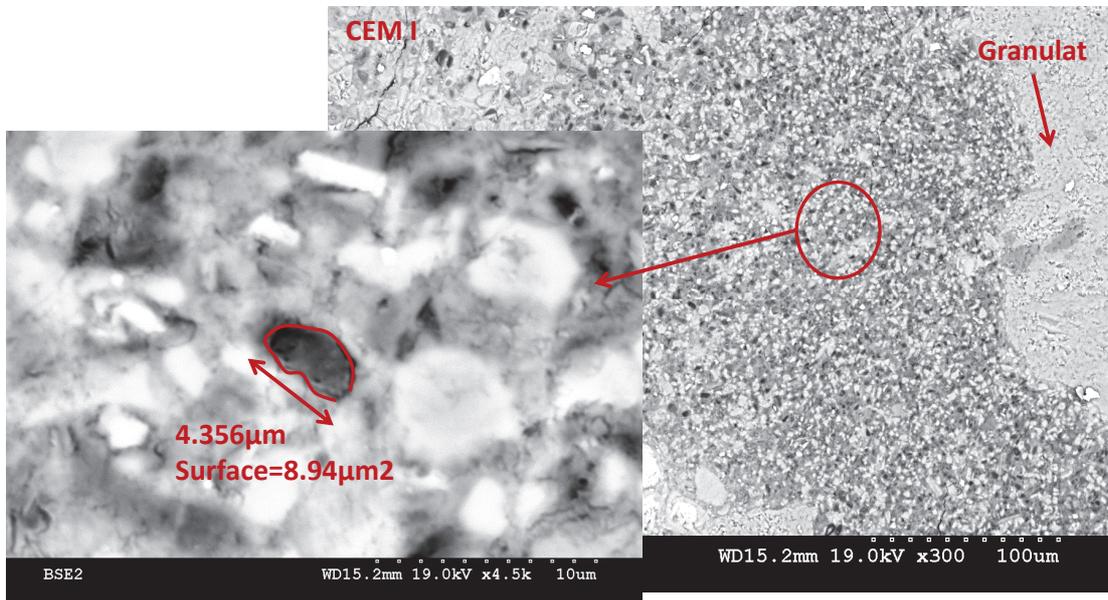


FIGURE 5.34 – Pores dans les images MEB BSE des bétons (a) CEM I et (b) CEM V des gâchées de Ranaivomanana.

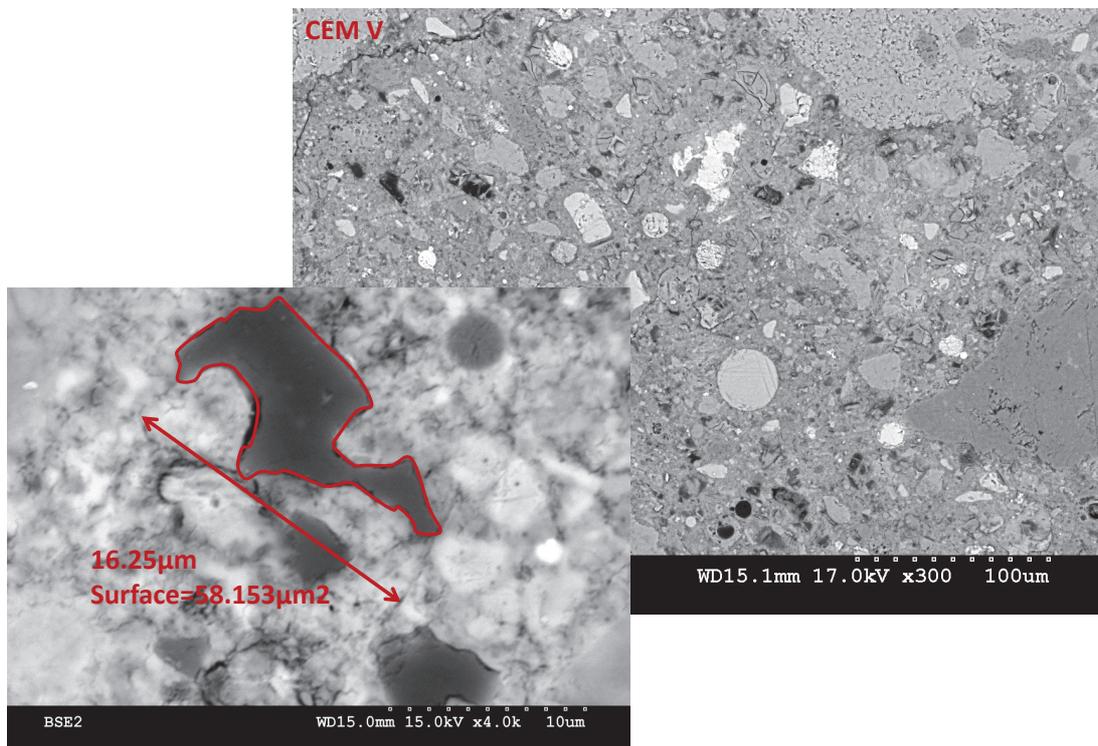
taille, attribués à des bulles d'air entraîné non enlevées lors de la mise en oeuvre des bétons, sont également observés : ils font entre 242 et 260 microns pour le CEMI de Camps et 903 microns pour le CEMV de Camps, voir figure 5.33, et des tailles très similaires pour les gâchées de Ranaivomanana, voir figure 5.34, avec des tailles de pores de 237 microns pour le CEMI et de 642 microns pour le CEMV. Ces pores ne sont pas observés par la PIM.

A de plus forts grossissements, de l'ordre de  $\times 300$  à  $\times 4000-4500$ , des pores sont également observés, de l'ordre de quelques microns, voir 5.35 : il s'agit des pores correspondant au deuxième pic de la PIM, voir 5.31. Pour le CEMI de Brue, l'ordre de grandeur des pores observés est bien celui du pic de la PIM : la figure 5.35(a) montre un pore elliptique dont le grand axe est de 4,356 microns, qui ne correspond pas à un grain de Hadley (et qui serait dans ce cas potentiellement non connecté au reste du réseau poreux). Malheureusement, comme à plus fort grossissement, la connectivité de ces pores en 2D n'est pas aisément mesurable. Pour le CEMV de Brue, on observe bien des pores capillaires de l'ordre de quelques dizaines de microns, avec par exemple à la figure 5.35(b) un pore de 16.25 microns de grand axe. Pour les bétons CEM I et CEM V de Camps et Ranaivomanana à ces échelles ( $\times 300$  à  $\times 4000-4500$ ), des images présentant des pores de taille similaire sont observés, dont la connectivité avec le reste du réseau poreux n'est pas mesurable en 2D.

Nous n'avons pas poursuivi ces observations au MEB à de plus forts grossissements. En effet, la caractérisation de la distribution spatiale des pores des trois premiers pics de la PIM n'est possible qu'en 2D, et ne donne pas accès à une mesure fiable de leur connectivité, qui permettrait d'évaluer la rétention d'eau et la perméabilité aux fluides à partir d'un réseau poreux réaliste (i.e. différent d'un ensemble de pores cylindriques débouchant de diamètre variable, comme dans la plupart des modèles du réseau poreux).



(a)



(b)

FIGURE 5.35 – Pores observés dans les images MEB BSE à plus fort grossissement (x300 à x4500) des bétons (a) CEM I et (b) CEM V des gâchées de F. Brue.

# Conclusions générales et perspectives

Cette thèse suit les recherches antérieures faites notamment par W. Chen [25], S. M'Jahad [79], H. Ranaivomanana [97], G. Camps [20] et F. Brue [18], et approfondit l'étude du comportement des bétons CEM I et CEM V utilisés par l'ANDRA. Elle est centrée sur la rétention d'eau à haute HR, sur le retrait, les propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz, et aussi la microstructure, au moyen de méthodes expérimentales différentes. Selon ces thèmes différents (mais complémentaires), nos conclusions sont résumées comme suit.

## Rétention d'eau

La rétention d'eau des bétons CEM I et CEM V à haute HR (HR=92, 98 et 100%) est étudiée sur des échantillons de même taille, puis de différentes tailles, sous différentes conditions expérimentales et pour différentes gâchées. Ces échantillons ne sont pas initialement séchés, et leur masse sèche est calculée avec un paramètre %masse, obtenu à partir d'autres échantillons de la même gâchée, mais différents de ceux pour l'essai de désorption et sorption à haute HR. Cette méthode permet de ne pas endommager les échantillons et de les soumettre à des cycles de haute HR (croissante ou décroissante).

L'objectif est de mesurer le degré de saturation en eau  $S_w$  et d'étudier l'origine des variations de ce paramètre : soit l'effet de l'échantillonnage (variations d'un échantillon à l'autre de la même gâchée, de même taille), soit l'effet de la taille de l'échantillon, soit celui de la gâchée, ou des conditions expérimentales (HR,T) appliquées, soit une combinaison de ces effets possibles.

Nous montrons que l'origine des variations de  $S_w$  n'est pas la même à HR=100% et HR=92 ou 98%. A HR=100%, le degré de saturation  $S_w$  du CEM I et du CEM V est influencé par les mêmes effets : l'effet de l'échantillonnage en premier lieu, et l'effet de la taille comme second paramètre, ce dernier étant très limité pour le CEMV.

Cependant, à 92 et 98%HR, le CEM I et le CEM V ont des variations d'origine différente. A 98% HR, les influences combinées de l'échantillonnage, de la gâchée et des conditions expérimentales (HR,T) sont significatives pour le CEMI, et il n'est pas sensible à l'effet de la taille d'échantillon (dans la gamme de tailles utilisée). Par contre, pour le CEMV, seuls l'échantillonnage et la taille d'échantillon influent significativement les variations de  $S_w$  : la gâchée (et les conditions expérimentales) n'ont pas plus d'influence que l'échantillonnage et la taille d'échantillons combinés. A 98% HR, pour le CEMV, la désorption de surface apporte une source de variabilité sur  $S_w$ , qui n'est pas impliquée à 100% HR, et à laquelle le CEMI n'est pas réellement sensible : il n'est en effet pas sensible à l'effet de taille d'échantillon, contrairement au CEMV.

A HR=92%, pour le CEMI, les résultats sont similaires à ceux obtenus à 98% : l'échantillonnage, la gâchée et les conditions expérimentales sont les principales sources de variabilité de  $S_w$ . Ce béton est peu sensible à la désorption de surface à ce niveau d'HR également. Pour le CEMV, les trois facteurs (échantillonnage, taille d'échantillon et gâchée+conditions expérimentales) influent sur  $S_w$ . Le matériau est sensible à l'échantillon considéré (et à son réseau poreux

complexe), à sa taille (et donc à la désorption de surface) et aux conditions expérimentales.

Plus globalement, les variations de  $S_w$  sont plus réduites pour le CEMV par rapport au CEMI, lorsqu'on considère l'effet d'échantillonnage, de taille, de conditions climatiques (HR,T) et de gâchée. Lorsque l'on trace nos données dans un diagramme (HR,  $S_w$ ) (isotherme de première désorption), avec leur intervalle de variation (min-max) et en y ajoutant les données des études antérieures, on constate que (quasiment) l'ensemble des données est compris dans notre gamme de valeurs, ce qui signifie que notre étude explique bien les variations observées jusqu'à présent.

Nous avons comparé l'effet de l'ouverture des cloches où sont imposées les HR élevées, en utilisant une cloche ouverte toutes les 2 semaines, et une cloche ouverte seulement lorsque les échantillons de la première cloche sont stabilisés en masse : nous montrons que l'ouverture des cloches ne modifie pas significativement les valeurs de  $S_w$  à stabilisation.

Plusieurs échantillons ont été soumis à un cyclage en désorption et sorption, en étant remis en eau jusqu'à stabilisation de leur masse puis remis à 14HR où ils étaient précédemment. L'effet sur le début de l'isotherme (HR, $S_w$ ) est significativement différent pour le CEM I et le CEM V. Pour le béton CEMI remis en eau après la première désorption, bien que son degré de saturation  $S_w$  moyen n'atteigne jamais à nouveau 100%, qu'il s'agisse du 2<sup>ème</sup> ou du 3<sup>ème</sup> cycle, l'intervalle de variation de  $S_w$  recouvre la valeur 100% : le CEMI n'est pas significativement dé-saturé à l'issue de sa remise sous eau. Par contre, l'écart entre la saturation sous eau et la saturation après désorption diminue avec le nombre de cycles, pour ne plus représenter que -0,173 à l'issue de la 3<sup>ème</sup> désorption (CEMI à 92%HR). Cela signifie que l'hystérésis des isothermes à haute HR entre sorption/désorption diminue avec le nombre de cycles. Des analyses similaires sont faites à 98 et 100%HR.

Pour le CEM V, au contraire, la re-saturation sous eau augmente le  $S_w$  moyen au-delà de 100%, après un à trois cycles. Cette augmentation est toutefois d'une amplitude très faible, avec des valeurs de  $S_w$  moyen de  $1,011 \pm 0,017$  et  $1,035 \pm 0,025$ . Ces observations sont associées à la poursuite de l'hydratation du béton CEMV. Par ailleurs, l'amplitude de perte d'eau entre re-saturation et de-saturation est proche quel que soit le cycle considéré.

Enfin, des mesures combinées de perte de masse et de retrait ont été entreprises à  $T=25^\circ\text{C}$  et  $\text{HR}=98\%$  : pour les deux bétons, les mesures présentent une très grande variabilité d'un échantillon à l'autre, et elles sont significativement plus élevées que le seul retrait endogène (mesuré par F. Brue). Le retrait globalement plus faible pour le CEMV par rapport au CEMI, alors que le CEMV a un module d'incompressibilité drainé  $K_b$  (qui représente sa rigidité) significativement plus faible que celui du CEMI. Le CEMV a beau être moins rigide que le CEMI, comme il perd moins d'eau, il présente un retrait plus faible que le CEMI. C'est le degré de saturation en eau qui pilote le retrait à haute HR, plutôt que la rigidité du béton.

## Retrait, propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz

Deux gâchées de béton CEM I (gâchée de Y. Zhang et gâchée de Brue [18]) ont été utilisées pour effectuer les essais couplés de poro-mécanique et de transport de gaz. Les matériaux sont testés après séchage à la température modérée de  $65^\circ\text{C}$ , lorsqu'ils arrivent en phase 3 (de stabilisation du retrait) ou en phase 4 (où le retrait croît continûment) dans la relation retrait/perte de masse. A ce jour, un seul échantillon est testé en phase 3 puis en phase 4, dans les autres cas il s'agit d'échantillons différents en phases 3 et 4. Nous avons aussi testé quelques échantillons de béton CEM V de la gâchée de Y. Zhang, à titre de comparaison.

Tout d'abord, nous avons mis en oeuvre une mesure originale et directe du module d'incompressibilité de la matrice solide  $K_s$ , qui permet une bien meilleure stabilité et fiabilité de la mesure. Nous avons également testé le même échantillon dans deux cellules différentes, l'une maintenant l'échantillon à ses deux extrémités et risquant de provoquer de la flexion parasite, et nous avons abouti à des mesures très proches. On constate tout d'abord que la durée de séchage a une influence importante sur la perméabilité au gaz, qui devient sensible aux variations de confinement en phase 4, alors qu'elle l'est beaucoup moins en phase 3. Par contre, pour les échantillons de même gâchée testés soit en phase 3, soit en phase 4, aucune différence significative de propriétés poro-élastiques (module d'incompressibilité drainé  $K_b$ ,  $K_s$  ou coefficient de Biot  $b$ ) ne sont observées : l'essentiel des variations de ces paramètres avec les variations du confinement appliqué sont dues à l'échantillonnage.

Par contre, pour l'échantillon testé en phase 3 puis en phase 4, on mesure une légère augmentation du paramètre  $K_s$ , signalant une rigidification de la matrice solide entre les deux phases, et également une diminution du paramètre  $K_b$  (signe d'une fissuration plus avancée). Ce résultat est à confirmer sur davantage d'échantillons.

## Microstructure

La rétention d'eau, les propriétés poro-mécaniques et de transport de gaz sont liés à la microstructure du béton. Celle-ci a été observée au MEB, afin de caractériser ses phases solides, et son réseau poreux visibles aux échelles permises par ce moyen d'imagerie (jusqu'à plusieurs centaines de nm). Nous avons utilisé trois gâchées différentes de chaque béton CEMI et CEMV, issus des thèses de F. Brue, H. Ranaivomanana et G. Camps, i.e. fabriqués dans deux laboratoires différents. Nous les avons imprégnés d'une résine très fluide (PMMA) afin de stabiliser la microstructure pour les polissages préalables aux observations. L'analyse chimique semi-quantitative est effectuée par EDS, dont la fiabilité a été vérifiée sur trois échantillons témoins proches des phases attendues dans le béton. Au préalable, les poudres de ciment anhydre sont observées sans imprégnation en résine, puis avec une résine, ce qui permet de mettre en évidence la prépondérance du  $C_3S$  dans le CEMI et le CEMV, avec une plus grande variété de phases présentes dans le ciment composé CEMV, qui comporte également des cendres volantes (généralement sous forme de cénosphères creuses et peu poreuses), et du laitier, riche en Mg et Fe.

Les deux types de béton, quelle que soit la gâchée, comportent des grains de ciment anhydres en proportion variable : il y en a davantage dans le CEMI que dans le CEMV. Les granulats, comme attendu, sont constitués majoritairement de  $CaCO_3$ , de dolomite et même de silice. La portlandite est présente dans les deux bétons, en plus grande quantité dans le CEMI où elle n'est pas consommée par les réactions pouzzolaniques. Les C-S-H présentant davantage de substitution du  $SiO_2$  par  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  dans le CEMV par rapport au CEMI. De ce fait, nous effectuons une correction du rapport (Ca/Si) atomique, ou (C/S), mesuré pour les C-S-H, tenant compte des substitutions du  $SiO_2$  par  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ . On constate alors que ce rapport (C/S) n'est pas significativement différent d'une gâchée à l'autre, et qu'il est significativement plus faible pour le CEMV par rapport au CEMI. Ceci est attribué à une stoechiométrie plus variée dans le CEMV, grâce aux réactions pouzzolaniques, par rapport au CEMI. Le CEMV présente enfin des phases spécifiques : les cendres volantes sont en partie consommées par les réactions pouzzolaniques, et présentent d'ailleurs des C-S-H à leur surface ; les phases liées au laitier, riches en Mg et Al, ou en fer (et même en titane), restent au contraire très peu hydratées.

Au final, nous avons été en mesure d'observer au MEB trois des quatre pics d'une distribution de taille de pores typique pour les bétons CEMI et CEMV : le premier pic est situé entre 5 et 11 microns, et correspond aux bulles d'air entraîné et/ou à des microfissures. Le deuxième pic,

situé entre 1 et 3microns, correspond à des pores capillaires, ainsi que le troisième pic situé entre 0,1 et 0,4 microns. Contrairement aux trois premiers pics, le quatrième est situé en dessous de 0,1microns, et ne peut être observé au MEB. On constate qu'il n'y a pas de connectivité en 2D entre les différents pores observés. Le béton CEMI de Brue est le seul à présenter des porosités de l'ordre du millimètre, sinon les bétons CEMI de Ranaivomanana et Camps sont similaires, avec des pores de l'ordre de la dizaines de microns davantage concentrés à l'interface pâte/granulat, et des bulles d'air entraînées, que la mise en oeuvre n'a pas enlevé. Pour le CEMV, les trois gâchées montrent des morphologies de pores similaires, avec quelques bulles d'air entraînées également dans les trois gâchées. Les pores sont globalement plus fins (moins de gros pores millimétriques ou de l'ordre de la centaines de microns) pour le CEMV par rapport au CEMI.

# Bibliographie

- [1] D. A. Lange A. B. Abell, K. L. Willis. Mercury intrusion porometry and image analysis of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, pages 39–44, 1999.
- [2] Milton Abramowitz and Irene A Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 55. Tenth Printing.* ERIC, 1972.
- [3] P Acker et al. Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms. *Creep, Shrinkage, and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-Brittle Materials,” Proceedings of ConCreep-6*, 2001.
- [4] Lucia Alarcon-Ruiz, Gerard Platret, Etienne Massieu, and Alain Ehlacher. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35(3) :609–613, 2005.
- [5] Kalliopi K Aligizaki. *Pore structure of cement-based materials : testing, interpretation and requirements.* CRC Press, 2006.
- [6] Aali R. Alizadeh. Nanostructural studies of c-s-h systems. In *A presentation to the Lafarge Research Center.* Institute for Research in Construction, National Research Council of Canada, 2011.
- [7] Référentiel ANDRA. Dossier 2005 tome argile -tome architecture and management of a geological repository. Technical report, Rapport Technique Andra, 2005.
- [8] Perla B Balbuena and Keith E Gubbins. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. *Langmuir*, 9(7) :1801–1814, 1993.
- [9] L Barcelo, S Boivin, S Rigaud, P Acker, B Clavaud, and C Boulay. Linear vs. volumetric autogenous shrinkage measurement : material behaviour or experimental artefact. *Self-Desiccation and Its Importance in Concrete Technology*, pages 109–125, 1999.
- [10] Véronique Baroghel-Bouny. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances.* PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
- [11] Véronique Baroghel-Bouny. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials : part i : essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :414–437, 2007.

- [12] Farid Benboudjema. *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires*. PhD thesis, Université de Marne la Vallée, 2002.
- [13] M. A. Biot. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, 12 :155–164, 1941.
- [14] Guido Blöcher, Thomas Reinsch, Alireza Hassanzadegan, Harald Milsch, and Günter Zimmermann. Direct and indirect laboratory measurements of poroelastic properties of two consolidated sandstones. *International Journal of Rock Mechanics et Mining Sciences*, 2013.
- [15] S Boivin, P Acker, S Rigaud, and B Clavaud. Experimental assessment of chemical shrinkage of hydrating cement pastes. In *Proceedings of the International Workshop on “Autogenous Shrinkage of Concrete” AUTOSHRINK*, volume 98, pages 81–92, 2003.
- [16] PA Bonnaud, Q Ji, B Coasne, RJ-M Pellenq, and KJ Van Vliet. Thermodynamics of water confined in porous calcium-silicate-hydrates. *Langmuir*, 28(31) :11422–11432, 2012.
- [17] F. Brue, Y. Zhang, C.A. Davy, N. Burlion, F. Skoczylas, and X. Bourbon. Effects of temperature and cement-type on the drying shrinkage of high performance concretes. *Cement and Concrete Research*, submitted, 2014.
- [18] Flore Brue. *Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lille et Université de Lille 1, 2009.
- [19] Flore Brue, Catherine A Davy, Frédéric Skoczylas, Nicolas Burlion, and Xavier Bourbon. Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes. *Cement and Concrete Research*, 42(2) :384–396, 2012.
- [20] Guillaume Camps. *Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d’un élément de stockage en béton*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [21] Sophie Cariou. *Couplage hydro-mécanique et transfert dans l’argilite de Meuse/Haute-Marne : approches expérimentale et multi-échelle*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2010.
- [22] CEBTP. Choix des formulations de référence : ciment cpa-cem i, caractéristiques mécaniques et de durabilité. Technical report, document interne Andra n°C RP CTP 01-002/A, 2001.
- [23] R Černý. Powder pattern decomposition with the aid of preferred orientation-experimental test. In *Materials Science Forum*, volume 321, pages 22–27. Trans Tech Publ, 2000.
- [24] RA Chalmers, AW Nicol, and HFW Taylor. The composition of nekoite. *Mineral. Mag*, 33 :70–71, 1962.

- [25] Wei Chen. *Etude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables*. PhD thesis, Ecole centrale de Lille, 2011.
- [26] Wei Chen, Jian Liu, Flore Brue, Frédéric Skoczylas, Catherine A Davy, Xavier Bourbon, and Jean Talandier. Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes. *Cement and Concrete Research*, 42(7) :1001–1013, 2012.
- [27] Xiao-Ting Chen. *Effet du chauffage sur le comportement mécanique et poromécanique de matériaux cimentaires : propriétés hydrauliques et changements morphologiques*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lille, 2009.
- [28] Xiao-ting Chen, Grégory Caratini, Catherine A Davy, D Troadec, and Frédéric Skoczylas. Coupled transport and poro-mechanical properties of a heat-treated mortar under confinement. *Cement and Concrete Research*, 49 :10–20, 2013.
- [29] Xiao-Ting Chen, Catherine A Davy, Frédéric Skoczylas, and Jian-Fu Shao. Effect of heat-treatment and hydrostatic loading upon the poro-elastic properties of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 39(3) :195–205, 2009.
- [30] AW Coats and JP Redfern. Thermogravimetric analysis. a review. *Analyst*, 88(1053) :906–924, 1963.
- [31] Frank Collins and JG Sanjayan. Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(9) :1401–1406, 2000.
- [32] Georgios Constantinides and Franz-Josef Ulm. The effect of two types of c-s-h on the elasticity of cement-based materials : Results from nanoindentation and micro-mechanical modeling. *Cement and Concrete Research*, 34(1) :67–80, 2004.
- [33] Olivier Coussy. *Mécanique des milieux poreux*. Editions Technip, 1991.
- [34] Olivier Coussy. *Poromechanics*. Wiley. com, 2004.
- [35] Jean-François Daïan. *Equilibre et transferts en milieux poreux*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2012.
- [36] Henry Darcy. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application...* Victor Dalmont, 1856.
- [37] BV Derjaguin and NV Churaev. Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(2) :157–175, 1976.
- [38] Sidney Diamond. Mercury porosimétrie an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 :1517–1525, 2000.
- [39] Sidney Diamond. The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement and Concrete Composites*, 26(8) :919–933, 2004.
- [40] Sidney Diamond and David Bonen. Microstructure of hardened cement paste—a new interpretation. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(12) :2993–2999, 1993.

- [41] Jean-Marie Dorlot, Jean-Paul Baïlon, and Jacques Masounave. *Des matériaux*. Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 1999.
- [42] Raymond Dupain, Roger Lanchon, and Jean-Claude Saint-Arroman. *Granulats, sols, ciments et bétons : caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire, terminale STI, Génie civil, BTS Bâtiment, BTS Travaux publics, DUT Génie civil, MST Génie civil, Ecoles d'ingénieurs*. Éd. Casteilla-Éducative, 2000.
- [43] GN MEBA Groupe et F. Brisset (Eds.). *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2006.
- [44] R. F. Feldman and P. J. Sereda. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 1(6) :509–520, 1968.
- [45] R. F. Feldman and P. J. Sereda. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Eng. Jnl (Canada)*, 53(8/9) :53–59, 1970.
- [46] Orazio Ferro, Ermanno Galli, PAPP Gábor, Simona Quartieri, Sándor Szakáll, and Giovanna Vezzalini. A new occurrence of katoite and re-examination of the hydro-grossular group. *European journal of mineralogy*, 15(2) :419–426, 2003.
- [47] JA Gard and HFW Taylor. Okenite and nekoite (a new mineral). *Mineral. Mag*, 31 :5–20, 1956.
- [48] Siavash Ghabezloo. Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste. *Cement and Concrete research*, 40(8) :1197–1210, 2010.
- [49] Siavash Ghabezloo, Jean Sulem, Sylvine Guédon, François Martineau, and Jérémie Saint-Marc. Poromechanical behaviour of hardened cement paste under isotropic loading. *Cement and Concrete Research*, 38(12) :1424–1437, 2008.
- [50] A. Gmira. *Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2003.
- [51] Sara Goñi and Ana Guerrero. Sem/edx characterization of the hydration products of belite cements from class c coal fly ash. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12) :3915–3922, 2007.
- [52] Laurent Granger. *Comportement différé du béton dans les enceintes de centrales nucléaires : analyse et modélisation*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- [53] PE Grattan-Bellew. Microstructural investigation of deteriorated portland cement concretes. *Construction and Building Materials*, 10(1) :3–16, 1996.
- [54] Geoffrey W Groves. Tem studies of cement hydration. In *MRS proceedings*, volume 85, page 3. Cambridge Univ Press, 1986.
- [55] GW Groves, PJ Sueur, and W Sinclair. Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(4) :353–356, 1986.

- [56] T. Ishida, K. Maekawa, and T. Kishi. Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history. *Cement and Concrete Research*, 37 :565–578, 2007.
- [57] H. M. Jennings, J. J. Thomas, D. Rothstein, and J. J. Chen. *Chapter 6.11- Cements as porous materials*. Handbook of Porous Solids, Ed. by Prof. Dr. F. SchuTH, Prof. Dr. K. S. Sing and Prof. Dr. J. Weitkamp, Published by Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [58] Hamlin M Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1) :101–116, 2000.
- [59] Hamlin M Jennings. Refinements to colloid model of c-s-h in cement : Cm-ii. *Cement and Concrete Research*, 38(3) :275–289, 2008.
- [60] O. Kadlec and M. M. Dubinin. Comments on the Limit of Applicability of the Mechanism of Capillary Condensation. *J. Colloid and Interf. Sci.*, 31(4) :479–489, 1969.
- [61] Ali Kheirbek. *Influence des paramètres de formulation sur les retraits endogène et de dessiccation de la pâte de ciment*. PhD thesis, Université de Cergy Pontoise, 1999.
- [62] GA Khoury. Compressive strength of concrete at high temperatures : a reassessment. *Magazine of concrete Research*, 44(161) :291–309, 1992.
- [63] Knut O Kjellsen, Hamlin M Jennings, and Björn Lagerblad. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. *Cement and concrete research*, 26(4) :593–599, 1996.
- [64] KO Kjellsen, A Monsøy, K Isachsen, and RJ Detwiler. Preparation of flat-polished specimens for sem-backscattered electron imaging and x-ray microanalysis—importance of epoxy impregnation. *Cement and Concrete Research*, 33(4) :611–616, 2003.
- [65] LJ Klinkenberg. The permeability of porous media to liquids and gases. *Drilling and production practice*, 1941.
- [66] K. Kovler and S. Zhutovsky. Overview and future trends of shrinkage research. *Materials and Structures*, 39(9) :827–847, 2006.
- [67] Konstantin Kovler and Semion Zhutovsky. Overview and future trends of shrinkage research. *Materials and structures*, 39(9) :827–847, 2006.
- [68] JA Larbi. Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete. *NASA STI/Recon Technical Report N*, 94 :19322, 1993.
- [69] LERM. Choix des formulations de bétons de référence. Technical report, document interne Andra n°C RP 0 LER 01-004/A, 2001.
- [70] Maxime Lion. *Influence de la température sur le comportement poromécanique ou hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier. Etudes expérimentales*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lille et Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I, 2004.

- [71] Maxime Lion, Frédéric Skoczylas, and Béatrice Ledésert. Determination of the main hydraulic and poro-elastic properties of a limestone from bourgogne, france. *International journal of rock mechanics and mining sciences*, 41(6) :915–925, 2004.
- [72] Maxime Lion, Frédéric Skoczylas, and Béatrice Ledésert. Effects of heating on the hydraulic and poroelastic properties of bourgogne limestone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42(4) :508–520, 2005.
- [73] Jian Liu. *Etude expérimentale de la perméabilité relative des matériaux cimentaires et simulation numérique du transfert d'eau dans le béton*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lille, 2011.
- [74] Ipei Maruyama. Origin of drying shrinkage of hardened cement paste : Hydration pressure. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 8(2) :187–200, 2010.
- [75] P Kumar Mehta. *Concrete. Structure, properties and materials*. Prentice-Hall. Inc Englewood cliffs, NJ07632, 1986.
- [76] PK Mehta. Scanning electron micrographic studies of ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 6(2) :169–182, 1976.
- [77] Povindar K Mehta and Paulo JM Monteiro. *Concrete : microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill New York, 2006.
- [78] Habib-Abdelhak Mesbah. *Amélioration du comportement des mortiers à base de granulats recyclés par adjonction de fibres*. PhD thesis, Université d'Artois, Béthune, 1997.
- [79] Sofia M'Jahad. *Impact de la fissuration sur les propriétés de rétention d'eau et de transport de gaz des géomatériaux : Application au stockage géologique des déchets radioactifs*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lille, 2012.
- [80] P. Mounanga. *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 2003.
- [81] Adam M Neville. *Properties Of Concrete, 4/E*. Pearson Education, 1996.
- [82] Than Son Nguyen. Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. Technical report, INSA de Toulouse, LMDC, Thèse de doctorat, 2006.
- [83] Emmanuel Nonnet, Nicolas Lequeux, and Philippe Boch. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600 c. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(8) :1575–1583, 1999.
- [84] A Noumowé. Effet des hautes températures (20 c–600 c) sur le béton. *Cas particulier des bétons à*, 1995.
- [85] Amos Nur and J\_D Byerlee. An exact effective stress law for elastic deformation of rock with fluids. *Journal of Geophysical Research*, 76(26) :6414–6419, 1971.
- [86] J. A. Odutola and T. R. Dyke. Partially deuterated water dimers : Microwave spectra and structure. *J. Chem. Phys.*, 72 :5062–5070, 1980.

- [87] RA Pierotti and J Rouquerol. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*, 57(4) :603–619, 1985.
- [88] SE Pihlajavaara. A review of some of the main results of a research on the ageing phenomena of concrete : Effect of moisture conditions on strength, shrinkage and creep of mature concrete. *Cement and Concrete Research*, 4(5) :761–771, 1974.
- [89] A. Valori P.J. McDonald, V. Rodin. Characterisation of intra- and inter-c-s-h gel pore water in white cement based on an analysis of nmr signal amplitudes as a function of water content. *Cement and concrete research*, 40(12) :1656–1663, 2010.
- [90] G Platret. Suivi de l’hydratation du ciment et de l’évolution des phases solides dans les bétons par analyse thermique. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. Méthodes de mesure et d’essai de laboratoire, Méthodes d’essai*, 58, 2002.
- [91] Sandor Popovics. Analysis of concrete strength versus water-cement ratio relationship. *ACI Materials journal*, 87(5), 1990.
- [92] TC Powers. The thermodynamics of volume change and creep. *Matériaux et Construction*, 1(6) :487–507, 1968.
- [93] Treval Clifford Powers. A hypothesis on carbonation shrinkage. Technical Report 146, Portland Cement Association, USA, 1970.
- [94] Stéphane Poyet. Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. *Cement and Concrete Research*, 39(11) :1052–1059, 2009.
- [95] Stéphane Poyet and Sébastien Charles. Temperature dependence of the sorption isotherms of cement-based materials : Heat of sorption and clausius–clapeyron formula. *Cement and Concrete Research*, 39(11) :1060–1067, 2009.
- [96] H Ranaivomanana, J Verdier, A Sellier, and X Bourbon. Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption–desorption process for cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 41(8) :817–827, 2011.
- [97] Harifidy Ranaivomanana. *Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonation*. PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 2010.
- [98] Alaa M Rashad, Sayieda R Zeedan, and Hassan A Hassan. A preliminary study of autoclaved alkali-activated slag blended with quartz powder. *Construction and Building Materials*, 33 :70–77, 2012.
- [99] M Rey. Nouvelle méthode de mesure de l’hydratation des liants hydrauliques. *Publication technique du CERILH*, 31, 1950.
- [100] Steve Reyntjens and Robert Puers. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(4) :287, 2001.

- [101] Nathalie Richard. *Structure et propriétés élastiques des phases cimentières base de mono-aluminate de calcium*. PhD thesis, Université de Paris 6, 1999.
- [102] IG Richardson. The nature of c-s-h in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8) :1131–1147, 1999.
- [103] IG Richardson. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2) :137–158, 2008.
- [104] IG Richardson and GW Groves. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary portland cement pastes. *Journal of materials science*, 28(1) :265–277, 1993.
- [105] Romano Rinaldi, Michele Sacerdoti, and Elio Passaglia. Straetlingite; crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite. *European Journal of Mineralogy*, 2(6) :841–849, 1990.
- [106] H. Roper. Dimensional change and water sorption studies of cement paste. In *in Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete*, pages 74–83. Washington, D.C., 1966.
- [107] Thomas Rougelot. *Etude expérimentale multi-échelles des couplages hydriques, mécaniques et chimiques dans les matériaux cimentaires*. PhD thesis, Lille 1, 2008.
- [108] Thomas Rougelot, Frédéric Skoczylas, and Nicolas Burlion. Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes : experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 39(1) :36–44, 2009.
- [109] Kurt Sahl. Refinement of the crystal structure of bicchulite,  $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_6](\text{OH})_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 152(1-2) :13–21, 1980.
- [110] H Sarp and Donald R Peacor. Jaffeite, a new hydrated calcium silicate from the kombat mine, namibia. *American Mineralogist*, 74(9-10) :1203–1206, 1989.
- [111] Karen L Scrivener. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26(8) :935–945, 2004.
- [112] Karen L Scrivener, Alison K Crumbie, and Peter Laugesen. The interfacial transition zone (itz) between cement paste and aggregate in concrete. *Interface Science*, 12(4) :411–421, 2004.
- [113] Karen L Scrivener and Kamran M Nemati. The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(1) :35–40, 1996.
- [114] Karen L Scrivener, HH Patel, PL Pratt, and LJ Parrott. Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis. *Microstructural Development During the Hydration of Cement*, pages 67–76, 1987.
- [115] E Sellevold, O Bjøntegaard, H Justnes, and PA Dahl. High performance concrete : early volume change and cracking tendency. In *RILEM PROCEEDINGS*, pages 229–229. CHAPMAN & HALL, 1995.

- [116] Max J Setzer, Christian Duckheim, Alexander Liebrecht, and Jens Kruschwitz. The solid-liquid gel-system of hardened cement paste. In *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Two Volume Set : Proceedings of the CONCREEP 8 conference held in Ise-Shima, Japan, 30 September-2 October 2008*, page 237. CRC Press, 2008.
- [117] Malek Sibai, Luc Dormieux, Vincent Pensée, and Djimédo Kondo. Effets de la microfissuration en poroélasticité des roches : étude expérimentale et analyse théorique. In *Proc. French Congress of Mechanics XVI*, 2003.
- [118] R. Sierra. *Contribution a l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques*. Rapport de recherche N 39, Laboratoire des Ponts et chaussées, France, 1974.
- [119] Frédéric Skoczylas, Nicolas Burlion, and Ismael Yurtdas. About drying effects and poro-mechanical behaviour of mortars. *Cement and Concrete Composites*, 29(5) :383–390, 2007.
- [120] Itzhak Soroka. *Portland cement paste and concrete*. Macmillan London, 1979.
- [121] sous la direction de J. Baron et M. Sauterey. *Le béton hydraulique - Connaissance et pratique*. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- [122] W Tanikawa and T Shimamoto. Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 3(4) :1315–1338, 2006.
- [123] JH Taplin. A method for following the hydration reaction in portland cement paste. *Australian Journal of Applied Science*, 10(3) :329–345, 1959.
- [124] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.
- [125] Ei-ichi Tazawa, Shingo Miyazawa, and Tetsurou Kasai. Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste. *Cement and concrete research*, 25(2) :288–292, 1995.
- [126] P. D. Tennis and H. M. Jennings. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6) :855–863, 2000.
- [127] K. Terzaghi. Principles of soil mechanics, a summary of experimental results of clay and sands. *Eng. News Rec.*, pages 3–98, 1925.
- [128] Philippe Turcry, Ahmed Loukili, Laurent Barcelo, and Jean Michel Casabonne. Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age ? *Cement and Concrete Research*, 32(9) :1443–1450, 2002.
- [129] Neven Ukrainczyk, Marko Ukrainczyk, Juraj Šipušić, and Tomislav Matusinović. Xrd and tga investigation of hardened cement paste degradation. In *Proceedings of the Conference on Materials, Processes, Friction and Wear (MATRIB'06)*, pages 22–24, 2006.

- [130] Ivan Vlahinić, Hamlin M Jennings, and Jeffrey J Thomas. A constitutive model for drying of a partially saturated porous material. *Mechanics of Materials*, 41(3) :319–328, 2009.
- [131] Edward W Washburn. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 7(4) :115, 1921.
- [132] F Wittmann and J Lukas. Experimental study of thermal expansion of hardened cement paste. *Matériaux et Construction*, 7(4) :247–252, 1974.
- [133] F. H. Wittmann. Heresies on shrinkage and creep mechanisms. In *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures - Tanabe et al. Eds.*, Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-48508-1, pages 3–9, 2009.
- [134] F. H. Wittmann, F. Beltzung, and T. J. Zhao. Shrinkage mechanisms, crack formation and service life of reinforced concrete structures. *Int. J. Structural Engineering*, 1(1) :13–28, 2009.
- [135] FH Wittmann. Creep and shrinkage mechanisms. *Creep and shrinkage in concrete structures*, pages 129–161, 1982.
- [136] FH Wittmann, PE Roelfstra, H Mihashi, Yiun-Yuang Huang, Xin-Hua Zhang, and N Nomura. Influence of age of loading, water-cement ratio and rate of loading on fracture energy of concrete. *Materials and Structures*, 20(2) :103–110, 1987.
- [137] Folker H Wittmann, Françoise Beltzung, and Tie-Jun Zhao. Shrinkage mechanisms, crack formation and service life of reinforced concrete structures. *International Journal of Structural Engineering*, 1(1) :13–28, 2009.
- [138] HS Wong and NR Buenfeld. Patch microstructure in cement-based materials : Fact or artefact ? *Cement and concrete research*, 36(5) :990–997, 2006.
- [139] HS Wong, M Zobel, NR Buenfeld, and RW Zimmerman. Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying. *Magazine of Concrete Research*, 61(8) :571–589, 2009.
- [140] Yunping Xi, Zdeněk P Bažant, Larissa Molina, and Hamlin M Jennings. Moisture diffusion in cementitious materials moisture capacity and diffusivity. *Advanced Cement Based Materials*, 1(6) :258–266, 1994.
- [141] NA Yamnova, Kh Sarp, Yu K Egorov-Tismenko, D PUSHCHAROVSKI, and G Dasgupta. Crystal structure of jaffeite. *Crystallography reports*, 38(4) :464–467, 1993.
- [142] I. Yurtdas, N. Burlion, and F. Skoczylas. Experimental characterization of the drying effect on uniaxial mechanical behaviour of mortar. *Materials and Structure*, 37(267) :170–176, 2004.
- [143] Ismail Yurtdas. *Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire : étude expérimentale sur mortiers*. PhD thesis, Université de Lille 1, 2003.

- [144] Chun-Liang Zhang and Tilmann Rothfuchs. Damage and sealing of clay rocks detected by measurements of gas permeability. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33 :S363–S373, 2008.
- [145] MH Zhang, CT Tam, and MP Leow. Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(10) :1687–1694, 2003.
- [146] Q Zhou and FP Glasser. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at  $< 120$  °C. *Cement and concrete research*, 31(9) :1333–1339, 2001.

## **Comportement hydrique et poro-mécanique des bétons à hautes performances Andra - influence de la microstructure**

Cette thèse étudie la rétention d'eau à haute humidité HR (92-100%) et le retrait sous température modérée (60-80°C) des bétons à haute performance CEMI et CEMV de l'Andra, en lien avec leur microstructure. Pour étudier l'origine des variations de la saturation  $S_w$  à haute HR, différents échantillons de béton sont séchés à HR= 92, 98 et 100% à partir de l'état saturé en eau. Pour les deux bétons, l'échantillonnage influe significativement sur  $S_w$ . Pour le CEMI, à HR=100%, la taille d'échantillon fait également varier  $S_w$ , en lien avec un mécanisme de séchage par désorption de surface ; à HR=92 et 98%, ce béton n'est plus sensible aux effets de surface ; il est par contre sensible aux conditions expérimentales (HR,T). Pour le CEMV, l'effet de la taille d'échantillon existe quelle que soit l'HR, mais il est peu sensible aux conditions expérimentales. A partir de 60°C, le retrait de dessiccation présente quatre phases dans un diagramme exprimé en fonction de la perte de masse relative. Pour le béton CEMI séché à 65°C en étuve jusqu'en phase 3 ou 4, la possible rigidification de la matrice solide est investiguée par un essai couplé de poro-élasticité et transport de gaz. Pour un même échantillon en phase 3 puis en phase 4, on mesure une légère augmentation du module d'incompressibilité  $K_s$  ; la perméabilité au gaz est significativement plus sensible au confinement. Par contre, la rigidification du matériau est limitée en comparaison de l'effet d'échantillonnage. Au Microscope Electronique à Balayage, les phases et la morphologie des bétons CEMI et CEMV sont quantifiées. Le CEM I et le CEM V ont des phases solides identiques, y compris la portlandite, mais le CEM V comprend des phases spécifiques (ajout de laitiers et cendres volantes). Les C-S-H du CEM V ont un rapport (C/S) globalement plus bas que le CEM I. Ce rapport (C/S) reste similaire pour trois gâchées différentes. Par contre, l'occurrence de pores millimétriques varie significativement, du fait de modes de mise en oeuvre sensiblement différents.

Mots-clés : rétention d'eau ; retrait de dessiccation ; poro-élasticité ; perméabilité au gaz ; bétons à haute performance ; microstructure.

## **Hydric and poro-mechanical behaviour of high performance Andra concrete - Effect of microstructure**

This thesis focuses on water retention at high relative humidity (RH) (92-100%) and desiccation shrinkage under moderate temperature (60-80°C) for two high performance concretes CEMI and CEMV (from Andra), in relation with their microstructure. To investigate the origins of the variations in water saturation degree  $S_w$  at high RH, both concretes are dried at RH=92, 98 and 100%, from the fully saturated state. For both concretes, sampling affects significantly  $S_w$ . For CEMI at 100%RH, sample size also affects  $S_w$ , due to surface drying (desorption) ; at 92 and 98%RH, CEMI is no longer sensitive to surface drying effects ; it is sensitive to experimental conditions (RH, T). CEMV is affected by sample size whatever the RH, but not by experimental conditions. From 60°C drying temperature, the relationship between shrinkage and relative mass loss presents four distinct phases. CEMI concrete is dried at 65°C until phase 3 or 4, and then submitted to a coupled poro-mechanical and gas permeability test. For the same sample tested in phase 3 and then 4, a difference in solid skeleton incompressibility modulus  $K_s$  is measured, which is significantly lower than the differences in  $K_s$  due to sampling. With the Scanning Electron Microscope, the solid phases and morphology of both concretes are quantified. CEM I and CEM V comprise identical phases, even portlandite, yet CEM V concrete has some specific phases, owing to the addition of slag and fly ash. The C-S-H in CEM V have a lower C/S ratio than in CEM I. The (C/S) ratio remains similar when comparing between three different batches. Besides, millimetric pores vary significantly, owing to differences in manufacturing.

Keywords : water retention ; drying shrinkage ; poro-elasticity ; gas permeability ; high performance concrete ; microstructure.