



**HAL**  
open science

# Développement de nouveaux composites cimentaires à bas module d'élasticité : propriétés mécaniques et durabilité vis-à-vis des sollicitations environnementales

Gaël Blanc

► **To cite this version:**

Gaël Blanc. Développement de nouveaux composites cimentaires à bas module d'élasticité : propriétés mécaniques et durabilité vis-à-vis des sollicitations environnementales. Architecture, aménagement de l'espace. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30038 . tel-01811167

**HAL Id: tel-01811167**

**<https://theses.hal.science/tel-01811167>**

Submitted on 8 Jun 2018

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Université Toulouse III Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

---

Présentée et soutenue par

*Gaël BLANC*

Le 14 mars 2017

**Titre :**

Développement de nouveaux composites cimentaires à bas module d'élasticité : propriétés mécaniques et durabilité vis-à-vis des sollicitations environnementales

---

### JURY

*M. Nicolas BURLION*  
*M. Geert DE SCHUTTER*  
*M. Karim AIT MOKHTAR*  
*Mme Sabine DARSON-BALLEUR*  
*M. Jean Louis GALLIAS*  
*Mme Ariane ABOU-CHAKRA*  
*M. Gilles ESCADEILLAS*  
*M. Anaclét TURATSINZE*  
*M. Benoit QUANDALLE*

*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Co-Directeur de thèse*  
*Co-Directeur de thèse*  
*Co-Directeur de thèse*  
*Invité*

*Professeur - Polytech'Lille*  
*Professeur - Ghent University*  
*Professeur - Université La Rochelle*  
*Ingénieur de recherche - Solétanche-Bachy*  
*Professeur - Université Cergy-Pontoise*  
*Maître de Conférence - INSA Toulouse*  
*Professeur - Université Toulouse III*  
*Professeur - Université Toulouse III*  
*Ingénieur de recherche - Menard*

---

**Ecole doctorale :** *Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGEP)*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)*



# Remerciements

Ce manuscrit de thèse représente l'aboutissement de trois années de doctorat et marque la fin de mes études universitaires entamées en 2008. Toute cette aventure n'aurait pas été possible sans le soutien et les encouragements de nombreuses personnes que je me dois de remercier le plus sincèrement possible.

Tout d'abord, je souhaite adresser mes premiers remerciements à mes trois encadrants au sein du Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions : Gilles Escadeillas, Anaclet Turatsinze et Ariane Abou-Chakra. Trois personnes aux profils différents, mais toutes d'une grande aide au quotidien. Gilles, malgré son expérience et ses grandes connaissances scientifiques, démontre toujours une curiosité et un intérêt de chaque instant sur tous les aspects de la thèse, en allant du fondamental à l'industriel. Ses remarques, toujours pertinentes, ont permis de soulever de nouvelles perspectives d'études que je n'avais pas entrevues. Je l'en remercie chaleureusement. Anaclet, de son côté, m'a fourni de nombreux conseils sur les différentes campagnes expérimentales menées durant ces trois années, en particulier sur les essais mécaniques. Je retiendrais également son humour omniprésent et sa Ferrari rouge... J'en viens maintenant à Ariane qui a su m'encourager suffisamment pour arriver à finaliser la partie modélisation de ce manuscrit, et ce n'était pas gagné ! Merci à elle pour sa patience, son investissement et ses analyses bienvenues.

Je souhaiterais également remercier l'entreprise Menard pour avoir financé ce travail, pour la confiance qu'ils nous ont accordée ainsi que pour la grande liberté d'action qu'ils nous ont laissée. Je tenais à remercier particulièrement Benoit Quandalle, Sabine Darson-Balleur et Stéphane Brûlé pour leurs intérêts dans mes travaux et pour les discussions passionnantes que nous avons pu avoir.

De sincères remerciements à M. Jean Louis Gallias, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Ses remarques et ses conseils m'ont touché et j'en ferai bon usage. Je tiens également à remercier M. Geert De Schutter, Professeur à l'Université de Ghent et M. Nicolas Burlion, Professeur à Polytech'Lille, qui ont accepté de rapporter ce travail de thèse. Les observations et remarques qu'ils m'ont adressées ont, sans nul doute, permis l'amélioration de ce manuscrit aussi bien au niveau de l'interprétation des résultats que de la compréhension globale des phénomènes en jeu. Un grand merci à M. Karim Ait-Mokhtar, Professeur à l'Université de La Rochelle pour ses questions judicieuses qui ont permis de lever certaines imprécisions.

Ces travaux n'auraient pas pu être menés à bien sans l'aide des techniciens et ingénieurs du LMDC que je remercie chaleureusement : Maud pour les analyses chimiques, Vanessa pour le MEB, David pour la porosité et la perméabilité, Guillaume pour la DRX et la microscopie-vidéo, Marc pour la porosité mercure, René pour le carottage et le sciage des éprouvettes et enfin Yann, Frédéric et Sylvain pour leurs aides sur la préparation de mes mortiers. Je tiens

également à remercier spécifiquement Catherine Noiriel, Maître de Conférences au Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, pour son aide et son engagement sur les campagnes d'analyses par microtomographie réalisées dans mes travaux de thèse.

Sur un point de vue plus personnel maintenant, je souhaiterais remercier mes parents qui m'ont toujours poussé à aller plus loin dans mes études et sans qui je me serais arrêté au DUT. J'espère que le travail accompli les rend fiers aujourd'hui. Ma compagne, Léa, qui m'a soutenu dans les moments difficiles et qui m'a supporté toutes ces années (j'ai conscience de ne pas être un cadeau...). Sans elle, je n'en serais pas là aujourd'hui. Je remercie également mes beaux-parents qui m'ont été d'un grand support tout au long de cette aventure.

Il me semble également essentiel d'évoquer mes collègues de bureau sans qui ces trois ans n'auraient pas eu la même saveur. Les anciens tout d'abord : Saïd, Djin, Peter, Tito et la Cagnonite. Les nouveaux aussi : Bernardhino, Pierrot, Poupougnette, Long et Malika Chantal. On peut ajouter également Zboobix qui, même s'il n'en fait pas officiellement partie, est plus présent dans le bureau que certains membres officiels. Merci pour les bons moments passés ensemble, les parties de tarot le midi (Internationnal Upsidian Tarot Association), brofoooooorce, la nintendo switch et zelda, sans oublier bomberman !

Une pensée également à tous les autres doctorants que j'ai pu croiser ces dernières années : Youssef, Belal, Thierry, Ilgar, Khadim, Thomas, Carolina, Buchette, Elie, Guillaume, Sophie, Pham, Pablo, Aurélie, Billy, Rudy, Nuraziz, Célimène, Célestine, Laurent, Ludovic, Julie, Assad, Kahina, Babacar, ...

Je terminerai cette longue série de remerciements en mentionnant Alex et Glad, qui m'ont fourni une aide précieuse durant leurs stages de fin d'études et sans qui les résultats de tomographie n'auraient sans doute pas été inclus dans le manuscrit.

**Titre en français :** Développement de nouveaux composites cimentaires à bas module d'élasticité : propriétés mécaniques et durabilité vis-à-vis des sollicitations environnementales

**Mots clés :** Colonnes à Module Contrôlé, bas module d'élasticité, indicateurs de durabilité, attaque sulfatique externe, attaque acide, cristallisation de sels, modélisation multi-échelle, propriétés de transferts

### **Résumé en français**

Cette thèse, menée dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) avec l'entreprise MENARD, est consacrée à l'étude de la durabilité d'un procédé particulier de renforcement de sol appelé Colonnes à Module Contrôlé (CMC). Cette application consiste en la mise en place d'un réseau d'inclusions verticales semi-rigides dans un sol afin d'améliorer les caractéristiques globales du terrain avant construction. Ces travaux font suite aux travaux de thèse de François Duplan (2011-2014) sur le développement de nouveaux composites cimentaires destinés à cette application. Dans ce but, il avait optimisé des compositions de mortiers incorporant des granulats spéciaux tels que des billes d'argile expansée ou des granulats en caoutchouc issus du broyage de pneus usagés.

Les effets de l'introduction de ces granulats dans les composites ont été analysés aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci et complètent les précédentes analyses de F. Duplan, notamment en termes d'indicateur de durabilité (perméabilité aux gaz, diffusion aux ions chlorures) et de comportement mécanique à long terme (retrait et fluage).

A l'issue d'une analyse environnementale de l'application, trois mécanismes potentiels de dégradation ont été sélectionnés pour des investigations sur la durabilité des CMC : l'attaque acide, l'attaque sulfatique externe et la dégradation par cristallisation de sels. La réalisation d'essais accélérés en laboratoire a permis de mettre en évidence la pertinence du ciment CEM III/C, utilisé actuellement par MENARD, dans la majorité des cas. La faible teneur en  $C_3A$  de ce liant permet en effet de limiter la production d'éléments expansifs dans le cas d'une attaque sulfatique externe et sa proportion limitée en hydrates du clinker (en particulier en portlandite) ainsi que le faible rapport C/S des C-S-H assurent une meilleure tenue aux attaques acides. La dégradation par remontée capillaire et cristallisation de sels dépendant avant tout des caractéristiques du réseau poreux et des conditions d'évaporation et beaucoup moins du type de ciment, l'utilisation du ciment CEM III/C présente moins d'intérêt. L'incorporation de granulats en caoutchouc ou de billes d'argile expansée dans les composites ne modifie qu'à la marge leur tenue aux mécanismes de dégradations testés.

La majorité des phénomènes de dégradation de l'application étant liée à la pénétration d'agents agressifs au cœur des composites cimentaires, la prédiction des propriétés diffusives du matériau est essentielle dans l'estimation des risques encourus par l'application. Un nouveau modèle prédictif est proposé et comporte deux échelles d'homogénéisation : la première au niveau de la pâte de ciment et la deuxième au niveau du mortier. Les résultats obtenus par ce modèle sont fidèles aux résultats expérimentaux avec des erreurs relatives inférieures à 15%. L'estimation du coefficient de diffusion est globalement plus précise pour les composites incorporant des billes d'argile expansée que pour ceux incorporant des granulats en caoutchouc, une conséquence de la forme sphérique de ces billes mieux en accord avec les hypothèses du modèle mis en œuvre.



**Title in English:** Development of new low-modulus cementitious composites: mechanical properties and durability towards environmental solicitations

**Keywords:** Controlled Modulus Columns, low elastic modulus, durability indicators, external sulphate attack, acid attack, salt crystallization, multi-scale modeling, transfer properties

### **Abstract in english**

This CIFRE PhD-thesis carried out within the framework of Convention Industrielle de Formation par la REcherche (CIFRE) with the company MENARD, focuses on the durability of a specific soil-reinforcement system called Controlled Modulus Columns (CMC) which consists in a network of semi-rigid vertical inclusions cast into the ground in order to enhance its global characteristics before building. This study comes after the PhD work conducted by François Duplan (2011-2014) on the design of new cementitious composites intended for the CMC application and incorporating innovative aggregates like expanded clay grains or rubber aggregates obtained by grinding end-of-life tyres.

The effects of addition of such aggregates into the composites have been studied both at fresh and hardened states and complete Duplan previous findings in particular with regards durability indicators (gas permeability, chloride diffusion) and mechanical long-term behaviour (creep and shrinkage).

Three potential degradation mechanisms have been selected for the CMC system after an environmental analysis: acid attack, external sulphate attack and salt crystallisation. Laboratory accelerated tests highlighted that CEM III/C cement, actually used by MENARD, is suitable in most of the cases. The low  $C_3A$  content of this binder reduces the production of expansive products in the case of external sulphate attack and its limited clinker hydrates proportions (in particular in portlandite), along with the low  $C/S$  ratio of the C-S-H enhance the resistance to acid attack. Salt crystallisation through capillary rise primarily depends on the porous network characteristics and less on the cement ones, meaning that CEM III/C cement is less relevant in that specific case. Based on the tested degradation mechanisms, incorporating rubber aggregates or expanded clay ones into the cementitious composites does not significantly affect their durability.

Most of the application degradation phenomenon being linked to the ingress of aggressive agents into the composites; the prediction of their diffusive properties is crucial to assess the risks involved for the application. A new predictive model is proposed with a dual homogenisation process: the first one at the cement paste level and the second one on the mortar level. Predicted results are in agreement with ones from experimental tests with a relative error less than 15%. Diffusion coefficient estimates are globally better for composites that contain expanded clay aggregates than those incorporating rubber aggregates due to spherical shape of the first in accordance with the model hypotheses.





# Table des matières

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale .....</b> | <b>25</b> |
|------------------------------------|-----------|

|                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CHAPITRE 1 : Caractérisation des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé.....</b> | <b>29</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| <b>Introduction .....</b> | <b>29</b> |
|---------------------------|-----------|

|          |                                                                                          |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>LES COLONNES À MODULE CONTRÔLÉ.....</b>                                               | <b>30</b> |
| 1.1      | LE PROCEDE CMC .....                                                                     | 30        |
| 1.1.1    | <i>L'entreprise Menard : inventeur du procédé CMC.....</i>                               | <i>30</i> |
| 1.1.2    | <i>Le fonctionnement du procédé.....</i>                                                 | <i>30</i> |
| 1.1.3    | <i>Le cahier des charges.....</i>                                                        | <i>33</i> |
| 1.2      | REDUCTION DU MODULE D'ELASTICITE DU MORTIER PAR L'INTRODUCTION DE GRANULATS LEGERS ..... | 35        |
| 1.2.1    | <i>Les différents types de granulats utilisables.....</i>                                | <i>35</i> |
| 1.2.2    | <i>Influence sur l'état frais .....</i>                                                  | <i>36</i> |
| 1.2.3    | <i>Influence sur les propriétés physiques à l'état durci.....</i>                        | <i>39</i> |
| 1.2.4    | <i>Influence sur les propriétés mécaniques à l'état durci.....</i>                       | <i>42</i> |
| 1.3      | EFFET DE L'INTRODUCTION DE FIBRES DANS LE MORTIER .....                                  | 47        |
| 1.3.1    | <i>Les différents types de fibres.....</i>                                               | <i>47</i> |
| 1.3.2    | <i>Influence sur l'état frais .....</i>                                                  | <i>50</i> |
| 1.3.3    | <i>Influence sur les propriétés physiques à l'état durci.....</i>                        | <i>52</i> |
| 1.3.4    | <i>Influence sur les propriétés mécaniques à l'état durci.....</i>                       | <i>53</i> |
| 1.4      | CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART .....                                                      | 59        |
| <b>2</b> | <b>CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE .....</b>                                               | <b>60</b> |
| 2.1      | CHOIX DES MATERIAUX ET FORMULATIONS .....                                                | 60        |
| 2.1.1    | <i>Les matériaux .....</i>                                                               | <i>60</i> |
| 2.1.2    | <i>Les formulations .....</i>                                                            | <i>62</i> |
| 2.1.3    | <i>La réalisation des mortiers.....</i>                                                  | <i>64</i> |
| 2.2      | ESSAIS EXPERIMENTAUX .....                                                               | 65        |
| 2.2.1    | <i>Essais à l'état frais .....</i>                                                       | <i>65</i> |
| 2.2.2    | <i>Propriétés physiques à l'état durci.....</i>                                          | <i>65</i> |
| 2.2.3    | <i>Propriétés mécaniques à l'état durci.....</i>                                         | <i>65</i> |
| 2.2.4    | <i>Propriétés de transfert à l'état durci.....</i>                                       | <i>68</i> |
| 2.3      | RESULTATS ET DISCUSSIONS.....                                                            | 70        |
| 2.3.1    | <i>Propriétés à l'état frais.....</i>                                                    | <i>70</i> |
| 2.3.2    | <i>Propriétés physiques à l'état durci.....</i>                                          | <i>71</i> |
| 2.3.3    | <i>Propriétés mécaniques à l'état durci.....</i>                                         | <i>73</i> |
| 2.3.4    | <i>Propriétés de transfert à l'état durci.....</i>                                       | <i>82</i> |
| 2.4      | CONCLUSION DE LA CARACTERISATION EXPERIMENTALE .....                                     | 85        |

|          |                                                                    |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3</b> | <b>MATERIAUX POUR CMC : DU LABORATOIRE AU CHANTIER</b>             |           |
|          | <b>EXPERIMENTAL.....</b>                                           | <b>86</b> |
| 3.1      | PRESENTATION DU PROJET.....                                        | 86        |
| 3.2      | OPTIMISATION DES FORMULATIONS ET FABRICATION EN CENTRALE BPE ..... | 87        |
| 3.2.1    | <i>Optimisation des formulations.....</i>                          | 87        |
| 3.2.2    | <i>Fabrication des mortiers .....</i>                              | 87        |
| 3.3      | ESSAIS DE POMPABILITE A L'ETAT FRAIS.....                          | 92        |
| 3.4      | ESSAIS PHYSICO-MECANIKES A L'ETAT DURCI.....                       | 94        |
| 3.4.1    | <i>Essais sur éprouvettes .....</i>                                | 94        |
| 3.4.2    | <i>Essais sur carottes .....</i>                                   | 95        |
| 3.5      | BILAN DU CHANTIER EXPERIMENTAL .....                               | 97        |
| 3.5.1    | <i>Principales conclusions.....</i>                                | 97        |
| 3.5.2    | <i>Aspect financier .....</i>                                      | 97        |
| 3.5.3    | <i>Solutions techniques envisageables.....</i>                     | 98        |
|          | <b>Conclusion générale du chapitre. ....</b>                       | <b>99</b> |

## **CHAPITRE 2 : Étude de la durabilité des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé ..... 103**

### **Introduction ..... 103**

|          |                                                                                       |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES CMC .....</b>                                         | <b>104</b> |
| 1.1      | ENVIRONNEMENT COURANT .....                                                           | 104        |
| 1.1.1    | <i>Type de sols visés.....</i>                                                        | 104        |
| 1.1.2    | <i>Influence des eaux souterraines.....</i>                                           | 104        |
| 1.2      | ENVIRONNEMENTS PARTICULIERS .....                                                     | 105        |
| 1.3      | SYNTHESE DES DEGRADATIONS POTENTIELLES.....                                           | 105        |
| <b>2</b> | <b>DÉGRADATION PAR ATTAQUE ACIDE .....</b>                                            | <b>107</b> |
| 2.1      | ÉTAT DE L'ART.....                                                                    | 107        |
| 2.1.1    | <i>Définitions .....</i>                                                              | 107        |
| 2.1.2    | <i>Les différents types d'acide .....</i>                                             | 107        |
| 2.1.3    | <i>Les mécanismes de dégradation .....</i>                                            | 108        |
| 2.1.4    | <i>Paramètres gouvernant la cinétique de détérioration.....</i>                       | 110        |
| 2.2      | ESSAIS EXPERIMENTAUX .....                                                            | 115        |
| 2.2.1    | <i>Sélection de la solution acide .....</i>                                           | 115        |
| 2.2.2    | <i>Analyse de la dégradation des constituants spéciaux.....</i>                       | 116        |
| 2.2.3    | <i>Première étude : analyse de la profondeur dégradée sur mortier non saturé.....</i> | 117        |
| 2.2.4    | <i>Deuxième étude : analyses physico-chimiques sur mortier saturé.....</i>            | 118        |
| 2.3      | RESULTATS ET DISCUSSIONS.....                                                         | 120        |
| 2.3.1    | <i>Analyse de la dégradation des constituants spéciaux.....</i>                       | 120        |
| 2.3.2    | <i>Analyse de la profondeur dégradée sur mortier non saturé.....</i>                  | 123        |
| 2.3.3    | <i>Analyses physico-chimiques sur mortier saturé .....</i>                            | 126        |
| 2.4      | CONCLUSIONS SUR LA DEGRADATION PAR ATTAQUE ACIDE.....                                 | 138        |
| <b>3</b> | <b>DÉGRADATION PAR ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE.....</b>                                | <b>140</b> |
| 3.1      | ÉTAT DE L'ART.....                                                                    | 140        |
| 3.1.1    | <i>Définition des attaques sulfatiques.....</i>                                       | 140        |
| 3.1.2    | <i>Sources et origines des sulfates externes.....</i>                                 | 141        |
| 3.1.3    | <i>Les mécanismes de dégradation de la matrice cimentaire .....</i>                   | 142        |

|          |                                                                       |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.4    | <i>Les paramètres agissant sur la cinétique de dégradation</i> .....  | 146        |
| 3.1.5    | <i>Synthèse des essais expérimentaux</i> .....                        | 149        |
| 3.2      | ESSAIS EXPERIMENTAUX .....                                            | 152        |
| 3.2.1    | <i>Les formulations testées</i> .....                                 | 152        |
| 3.2.2    | <i>Mise en place des essais</i> .....                                 | 153        |
| 3.2.3    | <i>Caractérisations effectuées au cours de l'essai</i> .....          | 153        |
| 3.3      | RESULTATS ET DISCUSSIONS.....                                         | 155        |
| 3.3.1    | <i>Expansion</i> .....                                                | 155        |
| 3.3.2    | <i>Suivi de masse</i> .....                                           | 156        |
| 3.3.3    | <i>Analyse de la structure interne par ultrasons</i> .....            | 157        |
| 3.3.4    | <i>Suivi de la concentration en sulfate de la solution</i> .....      | 159        |
| 3.3.5    | <i>Analyses MEB/EDS</i> .....                                         | 161        |
| 3.3.6    | <i>Évolution des propriétés physico-mécaniques</i> .....              | 164        |
| 3.4      | CONCLUSIONS SUR LA DEGRADATION PAR ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE .....   | 167        |
| <b>4</b> | <b>DÉGRADATION PAR CRISTALLISATION DE SELS</b> .....                  | <b>168</b> |
| 4.1      | ÉTAT DE L'ART.....                                                    | 168        |
| 4.1.1    | <i>La problématique générale</i> .....                                | 168        |
| 4.1.2    | <i>Le processus de détérioration</i> .....                            | 168        |
| 4.1.3    | <i>Paramètres agissant sur la cinétique de dégradation</i> .....      | 172        |
| 4.2      | ESSAIS EXPERIMENTAUX .....                                            | 176        |
| 4.2.1    | <i>Les formulations testées</i> .....                                 | 176        |
| 4.2.2    | <i>Absorption d'eau par capillarité</i> .....                         | 176        |
| 4.2.3    | <i>Première étude : cristallisation par remontée capillaire</i> ..... | 177        |
| 4.2.4    | <i>Deuxième étude : Marnage</i> .....                                 | 178        |
| 4.2.5    | <i>Troisième étude : Cristallisation interne forcée</i> .....         | 179        |
| 4.3      | RESULTATS ET DISCUSSIONS.....                                         | 180        |
| 4.3.1    | <i>Absorption d'eau par capillarité</i> .....                         | 180        |
| 4.3.2    | <i>Première étude : cristallisation par remontée capillaire</i> ..... | 181        |
| 4.3.1    | <i>Deuxième étude : marnage</i> .....                                 | 185        |
| 4.3.2    | <i>Troisième étude : cristallisation interne forcée</i> .....         | 189        |
| 4.4      | CONCLUSION SUR LA DEGRADATION PAR CRISTALLISATION DE SELS.....        | 191        |
|          | <b>Conclusion générale du chapitre</b> .....                          | <b>193</b> |

## **CHAPITRE 3 : Prédiction des propriétés de diffusion des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé..... 197**

### **Introduction ..... 197**

|          |                                                                |            |
|----------|----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>LES MODELES PREDICTIFS EXISTANTS</b> .....                  | <b>199</b> |
| 1.1      | APPROCHE ANALYTIQUE.....                                       | 199        |
| 1.1.1    | <i>Généralités sur la micromécanique</i> .....                 | 199        |
| 1.1.2    | <i>Schémas d'homogénéisation</i> .....                         | 202        |
| 1.1.3    | <i>Modélisation de la diffusion</i> .....                      | 204        |
| 1.2      | APPROCHE PERIODIQUE .....                                      | 209        |
| 1.2.1    | <i>Introduction</i> .....                                      | 209        |
| 1.2.2    | <i>Travaux de Dormieux &amp; Lemarchand</i> .....              | 209        |
| 1.2.3    | <i>Travaux de Bourbatache</i> .....                            | 211        |
| 1.3      | APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE.....                                 | 214        |
| 1.3.1    | <i>Études menées sur la diffusion des ions chlorures</i> ..... | 214        |

|          |                                                                                          |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.3.2    | <i>Études sur la diffusion du calcium dans le cas de la lixiviation</i> .....            | 215        |
| <b>2</b> | <b>PRESENTATION DU MODELE GENERALISE</b> .....                                           | <b>217</b> |
| 2.1      | INTRODUCTION .....                                                                       | 217        |
| 2.2      | MODELE DE L'INCLUSION SPHERIQUE A N COUCHES .....                                        | 218        |
| 2.3      | DESCRIPTION DU MODELE GENERALISE.....                                                    | 220        |
| 2.3.1    | <i>Schéma à double échelle</i> .....                                                     | 220        |
| 2.3.2    | <i>Méthodologie de résolution</i> .....                                                  | 220        |
| 2.4      | DETERMINATION DES DONNEES D'ENTREE.....                                                  | 224        |
| 2.4.1    | <i>Fractions volumiques</i> .....                                                        | 224        |
| 2.4.2    | <i>Coefficients de diffusion</i> .....                                                   | 227        |
| 2.5      | COMPARAISONS AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES .....                                       | 229        |
| 2.5.1    | <i>Calage avec le mortier REF</i> .....                                                  | 229        |
| 2.5.2    | <i>Mortiers à deux types de granulats</i> .....                                          | 230        |
| 2.6      | ÉTUDES PARAMETRIQUES .....                                                               | 234        |
| 2.6.1    | <i>Effet de l'épaisseur de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc</i> .....            | 234        |
| 2.6.2    | <i>Effet des propriétés diffusives de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc</i> ..... | 234        |
| 2.6.3    | <i>Effet des propriétés diffusives des granulats d'argile expansée</i> .....             | 235        |
| 2.7      | LIMITATIONS DU MODELE ET PISTES D'AMELIORATIONS .....                                    | 236        |
|          | <b>Conclusion générale du chapitre</b> .....                                             | <b>237</b> |
|          | <b>Conclusion générale de la thèse</b> .....                                             | <b>239</b> |
|          | <b>Perspectives de la thèse</b> .....                                                    | <b>243</b> |
|          | <b>Bibliographie</b> .....                                                               | <b>247</b> |
|          | <b>Annexes</b> .....                                                                     | <b>263</b> |

# Table des figures

|             |                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1.1  | Illustrations de réalisations notables : A - projet « Highway 2000 » (www.h2k-jio.com), B - projet « Channel Tunnel Rail Link » (www.fcp.at) et C - la centrale électrique « Suez Gulf Power Plant » (www.menard-vibro.ae)..... | 30 |
| Figure 1.2  | Configuration générale du procédé CMC.....                                                                                                                                                                                      | 31 |
| Figure 1.3  | Configuration sous talus : risque de sollicitations horizontales dans les CMC .....                                                                                                                                             | 32 |
| Figure 1.4  | Illustration de l'implantation d'une colonne à l'aide d'une tarière creuse (documentation technique Menard).....                                                                                                                | 33 |
| Figure 1.5  | Granulats en caoutchouc sous différentes formes : morceaux (a), granulats (b), broyats (c) et chips (d) [7].....                                                                                                                | 36 |
| Figure 1.6  | Billes d'argile expansée (illustration Laterlite) .....                                                                                                                                                                         | 36 |
| Figure 1.7  | Illustration du phénomène de ségrégation sur un mortier de caoutchouc [8]. .....                                                                                                                                                | 37 |
| Figure 1.8  | Effet de l'incorporation de granulats en caoutchouc sur la teneur en air occlus [10]..                                                                                                                                          | 37 |
| Figure 1.9  | Influence du taux de substitution de granulats en caoutchouc sur la porosité accessible à l'eau et la masse volumique apparente à l'état durci [26].....                                                                        | 40 |
| Figure 1.10 | Mise en évidence du défaut d'adhérence entre le granulat en caoutchouc et la matrice cimentaire [26].....                                                                                                                       | 40 |
| Figure 1.11 | Évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction du type et de la proportion de billes d'argile expansée [28].....                                                                                                       | 41 |
| Figure 1.12 | Influence de la proportion et de la taille des granulats en caoutchouc sur la résistance en compression (1000 psi = 7 MPa) [32].....                                                                                            | 43 |
| Figure 1.13 | Effet des granulats en caoutchouc sur le comportement en traction directe [35] .....                                                                                                                                            | 43 |
| Figure 1.14 | Rupture transgranulaire de billes d'argile expansée avec la coque restant collée à la matrice [28].....                                                                                                                         | 44 |
| Figure 1.15 | Évolution de la résistance en compression des mortiers en fonction du type et de la proportion de granulats légers (A : argile, S : schiste) [28].....                                                                          | 44 |
| Figure 1.16 | Effet des granulats d'argile expansée sur la résistance en flexion et la déformation au pic [40].....                                                                                                                           | 45 |
| Figure 1.17 | Évolution du module d'élasticité des mortiers en fonction du type et de la proportion de granulats légers (A : argile, S : schiste) [18].....                                                                                   | 46 |
| Figure 1.18 | Différents types de fibres métalliques [44].....                                                                                                                                                                                | 48 |
| Figure 1.19 | Différents types de fibres synthétiques [44].....                                                                                                                                                                               | 49 |
| Figure 1.20 | Différents types de fibres naturelles [44].....                                                                                                                                                                                 | 50 |
| Figure 1.21 | Effet de l'élanement et de la proportion volumique de fibres métalliques sur la maniabilité VEBE [56].....                                                                                                                      | 52 |

|             |                                                                                                                                        |     |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 1.22 | Schéma du fonctionnement du renforcement par fibres [57] .....                                                                         | 53  |
| Figure 1.23 | Effet de la proportion de fibres polypropylène sur la résistance en compression [58] .....                                             | 54  |
| Figure 1.24 | Effet de la longueur et de la proportion de fibres polypropylène sur le comportement en flexion [53] .....                             | 54  |
| Figure 1.25 | Effet du type et de la proportion de fibres métalliques sur la résistance en compression [44] .....                                    | 55  |
| Figure 1.26 | Effet de la fraction volumique en fibres métalliques sur le comportement en compression [61] .....                                     | 55  |
| Figure 1.27 | Effet du dosage en fibres Dramix sur la résistance en traction directe [63] .....                                                      | 56  |
| Figure 1.28 | Effet du dosage en fibres métalliques sur le comportement en flexion [67] .....                                                        | 57  |
| Figure 1.29 | Effet de la longueur des fibres ruban sur le comportement en flexion [68] .....                                                        | 57  |
| Figure 1.30 | Effet du dosage en fibres métalliques sur le module d'élasticité [70] .....                                                            | 58  |
| Figure 1.31 | Distribution granulométrique des trois granulats étudiés dans les mortiers de CMC [3]. .....                                           | 61  |
| Figure 1.32 | Coupe longitudinale illustrant l'instrumentation d'une éprouvette de fluage [78] .....                                                 | 67  |
| Figure 1.33 | Schéma d'installation de l'essai de migration aux ions chlorures [81] .....                                                            | 69  |
| Figure 1.34 | Essais de résistance en compression uniaxiale .....                                                                                    | 73  |
| Figure 1.35 | Essais de module d'élasticité instantané .....                                                                                         | 74  |
| Figure 1.36 | Mortiers sélectionnés par rapport au domaine des mortiers CMC défini dans le cahier des charges .....                                  | 75  |
| Figure 1.37 | Déformations totales sous charge .....                                                                                                 | 77  |
| Figure 1.38 | Déformations de retrait .....                                                                                                          | 78  |
| Figure 1.39 | Déformations de fluage pour le mortier REF .....                                                                                       | 79  |
| Figure 1.40 | Déformations de fluage pour le mortier GC15 .....                                                                                      | 79  |
| Figure 1.41 | Déformations de fluage pour le mortier GL30F15 .....                                                                                   | 80  |
| Figure 1.42 | Relation entre déformation de retrait de dessiccation et perte de masse .....                                                          | 80  |
| Figure 1.43 | Perméabilité intrinsèque aux gaz des mortiers en fonction de la porosité accessible à l'eau .....                                      | 82  |
| Figure 1.44 | Coefficient de diffusion aux ions chlorures .....                                                                                      | 84  |
| Figure 1.45 | Introduction manuelle des billes d'argile et des granulats en caoutchouc en centrale BPE .....                                         | 88  |
| Figure 1.46 | Différents problèmes rencontrés sur les mortiers GL30F15 : mortier trop fluide (A), amas de fibres (B), perte de maniabilité (C) ..... | 91  |
| Figure 1.47 | Réalisation d'une colonne CMC sur le chantier expérimental .....                                                                       | 93  |
| Figure 1.48 | État de surface des carottes extraites dans les colonnes CMC : mortier REF (A), mortier GC15 (B) et mortier GLF (C) .....              | 95  |
| Figure 1.49 | Analyse des propriétés physiques sur des portions de carottes prélevées à différentes profondeurs .....                                | 96  |
| Figure 2.1  | Plage d'utilisation optimale des techniques mises en œuvre avec apport de matériaux (fiches techniques Menard) .....                   | 104 |

|             |                                                                                                                                                                                          |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 2.2  | Phénomènes de dégradations les plus courants pour une colonne CMC.....                                                                                                                   | 106 |
| Figure 2.3  | Représentation schématique de la dégradation d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation par une eau pure déionisée stabilisée à pH 7 [91] .....                                       | 109 |
| Figure 2.4  | Effet de la concentration en acide nitrique sur la profondeur dégradée [85].....                                                                                                         | 110 |
| Figure 2.5  | Effet du type d'acide sur la profondeur dégradée [85] .....                                                                                                                              | 111 |
| Figure 2.6  | Évolution de la perte de masse de mortiers composés de différents ciments, conservés dans une eau douce de pH 5 à 5,5 (illustration de [91], résultats de [99]).....                     | 113 |
| Figure 2.7  | Effet du rapport E/C sur la cinétique de dégradation des pâtes (A) et mortiers (B) [95]. .....                                                                                           | 114 |
| Figure 2.8  | Illustration de la zone tampon de l'acide acétique [108] .....                                                                                                                           | 115 |
| Figure 2.9  | Configuration générale des essais de compression sur les billes d'argile .....                                                                                                           | 116 |
| Figure 2.10 | Méthode d'obtention des carottes de mortier .....                                                                                                                                        | 117 |
| Figure 2.11 | Observation de l'état général des fibres métalliques après deux semaines d'immersion.....                                                                                                | 120 |
| Figure 2.12 | Observation de l'état général des granulats en caoutchouc au moment du contact avec les solutions d'immersion .....                                                                      | 121 |
| Figure 2.13 | Observation de l'état général des granulats en caoutchouc après deux semaines d'immersion.....                                                                                           | 121 |
| Figure 2.14 | Composition chimique des billes d'argile (fiche technique Argex) .....                                                                                                                   | 121 |
| Figure 2.15 | Observation de l'état général des granulats d'argile expansée après deux semaines d'immersion.....                                                                                       | 122 |
| Figure 2.16 | Essais d'écrasement des billes d'argile expansée après immersion dans des solutions de différents pH .....                                                                               | 123 |
| Figure 2.17 | Influence de la teneur en caoutchouc sur la profondeur dégradée de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 3,0 ou 4,5.....                                            | 124 |
| Figure 2.18 | Influence de la teneur en fibres sur la profondeur dégradée de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 3,0 et 4,5 .....                                               | 125 |
| Figure 2.19 | Comparaison de la profondeur dégradée entre les mortiers REF et CEM I immergés dans une solution d'acide acétique de pH 3,0 et 4,5.....                                                  | 126 |
| Figure 2.20 | Évolution de la perte de masse des échantillons de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5.....                                                                   | 127 |
| Figure 2.21 | Illustration de la mesure de profondeur dégradée par microscope vidéo et indicateur coloré sur le mortier REF après 16 jours d'attaque dans une solution d'acide acétique de pH 4,5..... | 128 |
| Figure 2.22 | Évolution de la profondeur dégradée mesurée par indicateur coloré de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5 .....                                                | 128 |
| Figure 2.23 | Visualisation en trois dimensions d'une carotte de mortier REF soumis à une dégradation par attaque acide (solution d'acide acétique de pH 4,5) .....                                    | 129 |
| Figure 2.24 | Représentation de la zone dégradée du mortier REF par soustraction volumique (échantillon immergé dans une solution d'acide acétique de pH 4,5) .....                                    | 129 |
| Figure 2.25 | Évaluation de la profondeur dégradée par microtomographie aux rayons X de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5 .....                                           | 130 |



|             |                                                                                                                                                                                                                |     |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 2.26 | Représentation schématique de l'évolution du pH et de la densité relative en fonction des zones de dégradation de la matrice cimentaire.....                                                                   | 131 |
| Figure 2.27 | Représentation schématique de la dégradation d'un mortier par attaque acide avec expression de la différence de mesure de dégradation entre la phénolphthaléine et la microtomographie.....                    | 132 |
| Figure 2.28 | Résultats de profondeur dégradée obtenue par indicateur coloré et par microtomographie de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5. ....                                                 | 133 |
| Figure 2.29 | Images MEB, mode BSE (en haut) et cartographie en calcium (en bas) de la zone décalcifiée des mortiers après 3 semaines d'attaque dans une solution d'acide acétique à pH 4,5 (x50).....                       | 134 |
| Figure 2.30 | Évolution du rapport CaO/SiO <sub>2</sub> entre la zone saine et la zone dégradée de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5 .....                                                      | 134 |
| Figure 2.31 | Images MEB, mode BSE (en haut) et cartographie en calcium (en bas) de l'interface pâte/granulats-fibres des mortiers après 3 semaines d'attaque dans une solution d'acide acétique à pH 4,5 (x400).....        | 136 |
| Figure 2.32 | Évolution de la résistance en compression des mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5.....                                                                                              | 136 |
| Figure 2.33 | Sources potentielles des sulfates issues de l'environnement et du matériau cimentaire... ..                                                                                                                    | 140 |
| Figure 2.34 | Illustration de la cinétique de dégradation en deux temps du sulfate de sodium [121].....                                                                                                                      | 144 |
| Figure 2.35 | Comparaison de la cinétique d'expansion pour des mortiers soumis à un sulfate de sodium et un sulfate de magnésium [118] .....                                                                                 | 146 |
| Figure 2.36 | Comparaison de l'expansion de mortiers soumis à différentes concentrations de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [125] .....                                                                                      | 147 |
| Figure 2.37 | Évolution du gonflement des mortiers soumis à une attaque sulfatique externe, en fonction du rapport E/C [128].....                                                                                            | 148 |
| Figure 2.38 | Relation entre la proportion de ciment, la teneur en C <sub>3</sub> A et la cinétique de dégradation des bétons soumis à une attaque sulfatique (figure issue de [129], résultats tirés de Verbeck [126])..... | 149 |
| Figure 2.39 | Illustration schématique du montage expérimental pour l'essai d'attaque sulfatique externe .....                                                                                                               | 153 |
| Figure 2.40 | Illustration du dispositif de propagation des ultrasons (vue de dessus).....                                                                                                                                   | 154 |
| Figure 2.41 | Mesure de l'expansion au cours de l'essai d'attaque sulfatique externe .....                                                                                                                                   | 155 |
| Figure 2.42 | Mesures de variation de masse au cours de l'essai d'attaque sulfatique externe.....                                                                                                                            | 156 |
| Figure 2.43 | Évolution du temps de transmission d'une onde ultrasonique à travers les éprouvettes de mortiers durant l'attaque sulfatique .....                                                                             | 158 |
| Figure 2.44 | Variation de la vitesse de transmission de l'onde ultrasonique durant l'attaque sulfatique .....                                                                                                               | 158 |
| Figure 2.45 | Illustration du réseau de fissures interne du mortier CEM I à la fin de l'essai d'attaque sulfatique .....                                                                                                     | 158 |
| Figure 2.46 | Évolution de la concentration en sulfate des solutions en fonction du temps au cours de l'essai d'attaque sulfatique.....                                                                                      | 159 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 2.47 | Représentation schématique de la perte de concentration et des phénomènes en jeu au cours de l'essai d'attaque sulfatique.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 160 |
| Figure 2.48 | Comparaison des concentrations théoriques et expérimentales de sulfate en solution au cours de l'essai d'attaque sulfatique.....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 161 |
| Figure 2.49 | Observations MEB après 56 semaines d'immersion dans une solution sulfatique ...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 163 |
| Figure 2.50 | Évolution de la résistance en compression des mortiers sains soumis à l'attaque sulfatique .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 164 |
| Figure 2.51 | Évolution du module d'élasticité des mortiers sains soumis à l'attaque sulfatique...                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 164 |
| Figure 2.52 | Évolution de la structure du réseau poreux après l'attaque sulfatique.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 166 |
| Figure 2.53 | Illustration de la dégradation d'ouvrages par cristallisation de sels : Façade de bâtiment à Cuba (A) [148], Tunnel de chemin de fer en Chine (B) [149], Fondation de bâtiment résidentiel au Japon (C) [150].....                                                                                                                                                                                 | 168 |
| Figure 2.54 | Étapes du mécanisme de détérioration des milieux poreux sous l'action des sels [151].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 168 |
| Figure 2.55 | Illustration d'efflorescences à la surface d'un mur en briques (Biallais) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 169 |
| Figure 2.56 | Représentation schématique des mécanismes de transport sans changement de phase [151] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 170 |
| Figure 2.57 | Représentation schématique des mécanismes de transport avec changement de phase [151] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 171 |
| Figure 2.58 | Pression de cristallisation à 25°C pour des sels de : 1-NaCl (halite), 2-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O (mirabilite), 3-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (thernardite), 4-NaNO <sub>3</sub> (nitratine), 5-MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (epsomite), 6-MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (hexahydrate) et MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O (kieserite) [160]..... | 173 |
| Figure 2.59 | Diagramme des phases du sulfate de sodium – effet de la température et de l'humidité relative .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 175 |
| Figure 2.60 | Solubilité de différents sels en fonction de la température [173] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 175 |
| Figure 2.61 | Dispositif expérimental de mesure d'absorption d'eau par capillarité (illustration de [82]) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 177 |
| Figure 2.62 | Illustration de l'essai de cristallisation par remontée capillaire (état initial) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 177 |
| Figure 2.63 | Illustration d'un cycle de marnage .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 178 |
| Figure 2.64 | Illustration du montage expérimental mis en place pour les essais de cristallisation interne forcée .....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 179 |
| Figure 2.65 | Absorption d'eau par capillarité des mortiers de CMC .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 180 |
| Figure 2.66 | Suivi de la cristallisation sur le mortier REF et état de surface après brossage au cours de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L .....                                                                                                                                                                                                      | 182 |
| Figure 2.67 | Suivi de la cristallisation sur le mortier GC15 et état de surface après brossage au cours de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L.....                                                                                                                                                                                                      | 182 |
| Figure 2.68 | Suivi de la cristallisation sur le mortier GL30F15 et état de surface après brossage au cours de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L.....                                                                                                                                                                                                   | 183 |
| Figure 2.69 | Représentation schématique des deux zones de cristallisation observées sur les carottes de mortier lors de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L.....                                                                                                                                                                                         | 183 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 2.70 | Investigation de la structure interne des carottes par microtomographie aux rayons X après essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L .....                                                                                                                             | 184 |
| Figure 2.71 | Analyses MEB sur le mortier GLF (mode BSE, x100) après essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L : la ligne pointillée sépare la zone saine (en bas à gauche) de la zone décalcifiée (en haut à droite).....                                                           | 185 |
| Figure 2.72 | Cristallisation des sels lors des essais de marnage au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,074 mol/L .....                                                                                                                                                                                                | 185 |
| Figure 2.73 | État de surface des carottes de mortier après 2, 5 et 8 cycles d'immersion lors des essais de marnage au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,074 mol/L....                                                                                                                                                | 186 |
| Figure 2.74 | Analyses MEB/EDS sur le mortier REF après un essai de marnage avec une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : mode BSE x25 (image A), spectre EDS des sels (image B) et spectre EDS de la pâte cimentaire (image C) .....                                                                                      | 188 |
| Figure 2.75 | Analyses MEB/EDS sur le mortier REF après un essai de marnage avec une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : mode SEI x25 (image A), cartographie EDS en sodium (image B) et cartographie EDS en soufre (image C).....                                                                                        | 188 |
| Figure 2.76 | Investigation de la structure interne des carottes par microtomographie aux rayons X (exemple sur le mortier GC15 partiellement immergé dans une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L et maintenue dans une enceinte climatique à 60°C pendant 6 mois) : Portion totale de 24x40 mm (A) et zoom 4x8 mm (B)..... | 189 |
| Figure 3.1  | Conceptualisation du Volume Élémentaire Représentatif (VER) par Brown & al. [181].....                                                                                                                                                                                                                                | 200 |
| Figure 3.2  | Représentation schématique du changement d'échelle .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 200 |
| Figure 3.3  | Principe général de la micromécanique .....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 202 |
| Figure 3.4  | Illustration du VER pour le schéma dilué.....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 203 |
| Figure 3.5  | Illustration du principe du schéma autocohérent .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 204 |
| Figure 3.6  | Localisation des phases solides et poreuses en micromécanique et en diffusion .....                                                                                                                                                                                                                                   | 206 |
| Figure 3.7  | Cellule de base cubique avec inclusion sphérique ou cubique (représentation 2D par [195]) .....                                                                                                                                                                                                                       | 210 |
| Figure 3.8  | Cas périodique : inclusion solide sphérique ou cubique [195] .....                                                                                                                                                                                                                                                    | 211 |
| Figure 3.9  | Représentation schématique des cellules élémentaires étudiées par Bourbatache [196].....                                                                                                                                                                                                                              | 212 |
| Figure 3.10 | Estimation du coefficient de diffusion relatif en fonction de la porosité pour les cellules A et B (d'après les résultats de [196]) .....                                                                                                                                                                             | 213 |
| Figure 3.11 | Comparaison du modèle de Tognazzi avec des résultats expérimentaux issus de la bibliographie sur des pâtes de ciment (figure de De Larrard [204]).....                                                                                                                                                                | 215 |
| Figure 3.12 | VER du modèle de l'inclusion sphérique à n couches dans le cas de la diffusion [210].....                                                                                                                                                                                                                             | 218 |
| Figure 3.13 | Représentation du schéma à double échelle utilisé pour le modèle généralisé.....                                                                                                                                                                                                                                      | 220 |
| Figure 3.14 | Décomposition de la représentation du mortier en 2 phases, 3 phases et 4 phases ...                                                                                                                                                                                                                                   | 221 |
| Figure 3.15 | Méthode de résolution du modèle (* le mortier k comprend 2 types de granulats différents).....                                                                                                                                                                                                                        | 223 |

|             |                                                                                                                                                                               |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 3.16 | Observation de l'ITZ des granulats en caoutchouc par microtomographie aux rayons X.....                                                                                       | 225 |
| Figure 3.17 | Observation de l'ITZ autour des granulats d'argile expansée par microtomographie aux rayons X.....                                                                            | 226 |
| Figure 3.18 | Observation de l'ITZ autour des granulats d'argile expansée au MEB.....                                                                                                       | 226 |
| Figure 3.19 | Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc en fonction du taux de substitution du sable : mesures expérimentales et prédictions .....                                | 232 |
| Figure 3.20 | Coefficient de diffusion des mortiers d'argile en fonction du taux de substitution du sables : mesures expérimentales et prédictions.....                                     | 233 |
| Figure 3.21 | Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc en fonction du taux de substitution de sable - influence de la variation d'épaisseur de l'ITZ.....                        | 234 |
| Figure 3.22 | Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc en fonction du taux de substitution du sable - influence de la variation des propriétés diffusives de l'ITZ..             | 235 |
| Figure 3.23 | Coefficient de diffusion des mortiers d'argile expansée en fonction du taux de substitution du sable - influence de la variation des propriétés diffusives des granulats..... | 235 |
| Figure A.1  | Représentation schématique des étapes de traitement de données avec le logiciel Phoenix datos-x .....                                                                         | 264 |
| Figure A.2  | Exemple de soustraction volumique lors d'un essai de dégradation par attaque acide.....                                                                                       | 265 |
| Figure B.1  | Schéma de résolution par analyse inverse utilisé pour le modèle prédictif développé dans cette thèse (ModeFrontier) .....                                                     | 266 |



# Liste des tableaux

|              |                                                                                                                           |    |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1.1  | Mortiers de granulats caoutchouc : dosages en adjuvants et propriétés à l'état frais [3]...                               | 38 |
| Tableau 1.2  | Mortiers de granulats d'argile expansée : dosages en adjuvants et propriétés à l'état frais [3] .....                     | 39 |
| Tableau 1.3  | Caractéristiques mécaniques de certaines fibres synthétiques [46]. .....                                                  | 48 |
| Tableau 1.4  | Caractéristiques mécaniques de certaines fibres naturelles [46], [47] et [48]. .....                                      | 49 |
| Tableau 1.5  | Effet de la taille et de la proportion de fibres sur les propriétés à l'état frais [53] .....                             | 51 |
| Tableau 1.6  | Propriétés physiques des mortiers avec différents types de fibres [3] .....                                               | 52 |
| Tableau 1.7  | Formulation du mortier de référence (en kg/m <sup>3</sup> ) .....                                                         | 62 |
| Tableau 1.8  | Formulations des mortiers avec granulats en caoutchouc(en kg/m <sup>3</sup> ).....                                        | 62 |
| Tableau 1.9  | Formulation des mortiers avec granulats d'argile expansée (en kg/m <sup>3</sup> ) .....                                   | 63 |
| Tableau 1.10 | Formulation des mortiers avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques (en kg/m <sup>3</sup> ) .....             | 63 |
| Tableau 1.11 | Formulation du mortier de comparaison (en kg/m <sup>3</sup> ).....                                                        | 63 |
| Tableau 1.12 | Classes de consistance à l'état frais en fonction de l'affaissement au cône d'Abrams selon la norme NF EN 206-1 [1] ..... | 65 |
| Tableau 1.13 | Propriétés à l'état frais des mortiers de référence REF et CEM I.....                                                     | 70 |
| Tableau 1.14 | Propriétés à l'état frais des mortiers avec granulats en caoutchouc.....                                                  | 70 |
| Tableau 1.15 | Propriétés à l'état frais des mortiers avec granulats d'argile expansée .....                                             | 70 |
| Tableau 1.16 | Propriétés à l'état frais des mortiers avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques Fibraflex .....             | 70 |
| Tableau 1.17 | Propriétés physiques des mortiers de référence REF et CEM I.....                                                          | 71 |
| Tableau 1.18 | Propriétés physiques des mortiers avec granulats en caoutchouc.....                                                       | 72 |
| Tableau 1.19 | Propriétés physiques des mortiers avec granulats d'argile expansée.....                                                   | 72 |
| Tableau 1.20 | Propriétés physiques des mortiers avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques Fibraflex .....                  | 72 |
| Tableau 1.21 | Taux de chargement pour les différents mortiers testés .....                                                              | 76 |
| Tableau 1.22 | Principaux changements de constituants pour la réalisation de mortiers CMC en centrale.....                               | 87 |
| Tableau 1.23 | Formulations des différents mortiers fabriqués en centrale et analyses à l'état frais ..                                  | 89 |
| Tableau 1.24 | Description des colonnes CMC réalisées sur le chantier expérimental .....                                                 | 92 |
| Tableau 1.25 | Résistances en compression obtenues sur les mortiers fabriqués pour le chantier expérimental ou en laboratoire .....      | 94 |

|              |                                                                                                                                             |     |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1.26 | Module d'élasticité instantané obtenu sur les mortiers fabriqués pour le chantier expérimental ou en laboratoire .....                      | 94  |
| Tableau 1.27 | Coût de production approximatif des formulations utilisées sur le chantier expérimental .....                                               | 97  |
| Tableau 2.1  | Expression de la force des acides minéraux à travers leurs pKa .....                                                                        | 108 |
| Tableau 2.2  | Expression de la force des acides organiques à travers leurs pKa .....                                                                      | 108 |
| Tableau 2.3  | pH initial des différentes solutions d'immersion .....                                                                                      | 116 |
| Tableau 2.4  | Formulations de mortiers utilisés lors de la première étude d'attaque acide .....                                                           | 117 |
| Tableau 2.5  | Formulations de mortiers utilisés lors de la deuxième étude d'attaque acide .....                                                           | 118 |
| Tableau 2.6  | Solubilité de différents sulfates dans l'eau à 20°C [91] .....                                                                              | 147 |
| Tableau 2.7  | Teneurs en principales phases cristallines du clinker des deux ciments utilisés .....                                                       | 152 |
| Tableau 2.8  | Caractérisations effectuées au cours de l'essai d'attaque sulfatique externe .....                                                          | 154 |
| Tableau 2.9  | Quantité moyenne de sulfates ayant pénétré le mortier CEM I chaque semaine au cours de l'essai d'attaque sulfatique .....                   | 161 |
| Tableau 2.10 | Différents types de sels de sulfates avec leurs solubilités dans l'eau (données de [165]) .....                                             | 173 |
| Tableau 2.11 | Coefficient d'absorption et absorptivité mesurés sur les quatre mortiers de CMC testés .....                                                | 180 |
| Tableau 2.12 | État de dégradation des mortiers : aucune (/), légère (+), marquée (++), importante (+++) .....                                             | 187 |
| Tableau 3.1  | Coefficients de diffusion des différentes phases obtenues par analyse inverse pour le schéma de Mori-Tanaka et le schéma autocohérent ..... | 230 |
| Tableau 3.2  | Paramètres utilisés dans le modèle prédictif pour les mortiers de caoutchouc .....                                                          | 231 |
| Tableau 3.3  | Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc : mesures expérimentales et prédictions .....                                           | 231 |
| Tableau 3.4  | Paramètres utilisés dans le modèle prédictif pour les mortiers d'argile expansée .....                                                      | 232 |
| Tableau 3.5  | Coefficient de diffusion des mortiers d'argile : mesures expérimentales et prédictions .....                                                | 233 |







# **Introduction générale**

## **Contexte de la thèse**

Cette thèse, réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE avec l'entreprise MENARD, concerne l'étude de la durabilité de matériaux cimentaires destinés à la réalisation de colonnes à module contrôlé (CMC). Ce procédé particulier a été mis au point par l'entreprise MENARD dans les années 90 et consiste en la mise en place d'un réseau d'inclusions semi-rigides dans les sols afin d'améliorer les caractéristiques globales de ce dernier.

Les travaux présentés dans ce manuscrit font suite aux travaux de thèse de François Duplan de 2011 à 2014 au LMDC [3] sur le développement de nouveaux composites cimentaires destinés à cette application. Dans le but de répondre au cahier des charges de l'application qui impose des colonnes à fort potentiel de déformabilité, F. Duplan a développé de nouveaux composites cimentaires qui incorporent des granulats légers en caoutchouc ou en argile expansée et, pour certaines applications, des fibres métalliques.

## **Enjeux de la thèse**

L'enjeu principal de la thèse concerne l'étude de la durabilité des colonnes à module contrôlé vis-à-vis des sollicitations environnementales. La problématique de la durée de vie des CMC dans des sols de mauvaise qualité et potentiellement pollués se pose actuellement pour l'entreprise MENARD, car ce procédé peut être employé sur de nombreux sites à risques tels que des sites industriels, d'anciennes décharges publiques ou encore des chantiers d'exploitation minière. Sans réponses précises à ces questions, MENARD utilise actuellement dans ces composites un ciment de type CEM III/C riche en laitier de haut fourneau et connu pour sa résistance aux agressions chimiques. Il s'agira donc de statuer sur la pertinence de ce choix de ciment selon les phénomènes de dégradation physico-chimique plausibles ainsi que sur la tenue des solutions à base de granulats légers et déformables.

## **Plan du mémoire**

L'objectif principal de la thèse étant l'étude de la durabilité des matériaux cimentaires destinés au procédé CMC, il convient de faire au préalable l'analyse des propriétés physico-mécaniques de ces matériaux et de vérifier l'applicabilité industrielle. Ceci fera l'objet du premier chapitre.

Dans un premier temps, l'effet de l'introduction de granulats légers en caoutchouc et en argile expansée en remplacement de sable ou de fibres métalliques pour le renforcement mécanique dans les mélanges sera être étudié aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. L'influence de ces

constituants sur les propriétés de transfert des composites sera également investiguée car elle est primordiale en vue des phénomènes de dégradation potentiels de l'application.

Dans un deuxième temps, l'utilisation de ces nouvelles formulations sur un chantier expérimental sera effectuée ce qui nous donnera l'occasion de mettre en évidence le potentiel industriel de ces composites, ainsi que les difficultés liées à la production et à la réalisation de colonnes.

Les colonnes à module contrôlé sont mises en place dans des sols présentant de mauvaises caractéristiques mécaniques mais ces sols peuvent aussi présenter un environnement chimiquement agressif pour les constituants des colonnes. En effet, la nature de ces sols ainsi que la présence éventuelle d'eaux souterraines en contact avec les colonnes peuvent être la source de phénomènes de dégradation divers liés à la pénétration d'agents agressifs à travers le réseau poreux des matériaux. Ceci fera l'objet du second chapitre.

La durabilité des matériaux cimentaires de l'application CMC sera analysée en détail pour plusieurs types de dégradation : attaque acide, attaque sulfatique externe ou encore attaque par cristallisation de sels. La justification du liant hydraulique dans les composites cimentaires sera plus particulièrement étudiée vis-à-vis de la tenue de ces derniers aux différentes attaques chemo-physiques, ainsi que l'incorporation de granulats légers et de fibres métalliques.

La majorité des phénomènes de dégradation de l'application étant liés à la pénétration d'éléments à l'intérieur du réseau poreux des matériaux cimentaires, la prédiction des propriétés de transfert de ces derniers représente un outil pertinent dans l'estimation des risques encourus par la structure. Différents modèles prédictifs sont disponibles aujourd'hui dans la bibliographie, mais ne présentent pas de résultats satisfaisants dans le cas de nos matériaux composites. L'objectif ici sera donc de développer un nouveau modèle de prédiction des propriétés de transfert valable pour toutes les gammes de composites destinés à l'application CMC. Ceci fera l'objet du troisième chapitre.

Le manuscrit est par conséquent divisé en trois parties distinctes en plus de l'introduction et la conclusion : la caractérisation des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé, l'étude de la durabilité des CMC vis-à-vis des sollicitations environnementales et enfin la prédiction des propriétés de diffusion des composites les constituants. Chaque partie est indépendante et comprend une analyse bibliographique spécifique au sujet abordé.





# Chapitre 1

## Caractérisation des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé

### Introduction

Les colonnes à module contrôlé (CMC) sont un procédé particulier de renforcement du sol qui consiste à mettre en place des inclusions semi-rigides et cimentées. La mise en œuvre de ces colonnes ainsi que leur fonctionnement mécanique imposent un certain nombre de contraintes au niveau du composite cimentaire. Ainsi, un cahier des charges, réalisé par Menard, prescrit des exigences aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci pour s'assurer d'un bon fonctionnement du procédé.

Ce chapitre est dédié à la caractérisation des mortiers constitutifs de ces fondations spéciales. Dans un premier temps, le fonctionnement du procédé CMC ainsi que l'effet de l'introduction de granulats spéciaux et de fibres dans le mortier sont détaillés. Par la suite, une caractérisation précise des différents composites est présentée, détaillant les propriétés à l'état frais, les propriétés physico-mécaniques à court terme et à long terme ainsi que les propriétés de transfert. Enfin, pour ce genre de matériau peu courant, on sait que le passage du laboratoire où les paramètres sont maîtrisés aux aléas des conditions réelles industrielles peut s'avérer délicat. Pour répondre à cette inquiétude légitime, ces nouvelles formulations ont été testées dans un chantier expérimental dont le rapport complet est développé à la fin de ce chapitre.

# 1 LES COLONNES À MODULE CONTRÔLÉ

## 1.1 Le procédé CMC

### 1.1.1 L'entreprise Menard : inventeur du procédé CMC

Menard est une entreprise de BTP spécialisée dans la mise en œuvre de techniques d'amélioration de sol et faisant partie aujourd'hui du groupe Solétanche Freyssinet. Plusieurs innovations sont à son actif tel que le pressiomètre Menard en 1960, le procédé de compactage dynamique en 1965 ou encore le principe des plots ballastés en 1969. Le procédé CMC a, quant à lui, été mis au point en 1994, avec comme objectif d'obtenir de manière efficace et sûre l'amélioration des caractéristiques d'un sol via la mise en place d'inclusions semi-rigides.

Des ouvrages nombreux et variés ont utilisé ce procédé particulier d'amélioration des sols. Parmi les réalisations notables, on peut citer :

- Le projet Highway 2000 en Jamaïque (1999) consistant en la construction d'une liaison autoroutière de 7km entre la mer et les zones côtières (Figure 1.1 (a)),
- Le projet Channel Tunnel Rail Link (CTRL) en 1998 permettant de relier le tunnel sous la manche à Londres via une voie de chemin de fer à grande vitesse (Figure 1.1 (b)),
- La construction de la centrale électrique « Suez Gulf Power Plant » en Égypte (2000) sur des sols argileux (Figure 1.1 (c)).



Figure 1.1 Illustrations de réalisations notables :  
A - projet « Highway 2000 » ([www.h2k-jio.com](http://www.h2k-jio.com)), B - projet « Channel Tunnel Rail Link » ([www.fcp.at](http://www.fcp.at))  
et C - la centrale électrique « Suez Gulf Power Plant » ([www.menard-vibro.ae](http://www.menard-vibro.ae)).

### 1.1.2 Le fonctionnement du procédé

#### 1.1.2.1 Les techniques d'amélioration des sols

La quantité d'ouvrages devant être réalisés sur des terrains de mauvaise qualité géotechnique est croissante ces dernières années. Pour faire face à ce problème, et depuis une quarantaine d'années, les entreprises de BTP ont mis au point différentes techniques d'amélioration des sols depuis une quarantaine d'années. Aujourd'hui, on peut classer ces techniques en deux grandes catégories : sans ou avec apport de matériaux nouveaux.

La première catégorie correspond au cas où l'on va agir physiquement sur le sol pour améliorer ses propriétés mécaniques. Dans le cas des sables et des graves, la densification des terrains sera obtenue par vibration et/ou compactage : procédé de vibrocompactage, procédé de compactage dynamique. Dans le cas des argiles, les solutions d'amélioration des sols vont passer par le préchargement des terres, éventuellement accéléré par un réseau de drainage.

La deuxième catégorie correspond au cas où l'on va introduire des matériaux dans les sols pour améliorer ses propriétés mécaniques. Cela passe par la réalisation d'un réseau d'inclusions verticales rigides, semi-rigides ou souples dans les sols. On peut distinguer d'un côté les inclusions préfabriquées en métal ou en béton, et de l'autre, les inclusions construites in situ par forage ou par battage, les pieux battus tubés ou encore les inclusions par mélange d'un liant avec le sol (soil mixing, jet grouting).

### 1.1.2.2 *Le procédé CMC : cas général*

Le procédé CMC est une technique d'amélioration des sols avec apport de matériaux nécessitant la mise en place d'inclusions semi-rigides construites in situ à l'aide d'une tarière creuse. La configuration générale du procédé est présentée sur la Figure 1.2.

Un réseau de colonnes est mis en place dans le sol de mauvaise qualité géotechnique, et vient s'ancrer dans un substrat rigide. Les charges d'exploitations sont transmises à l'ensemble sol-CMC via un matelas de répartition en matériau granulaire. Les colonnes, grâce à des phénomènes de résistance en pointe et de frottement latéraux avec le sol, vont reprendre une grande partie des charges verticales. La contrainte dans la couche de sol de mauvaise qualité est ainsi diminuée, réduisant par conséquent les tassements différentiels ultérieurs. Dans la majeure partie des cas, les CMC sont sollicités en compression simple avec des contraintes pouvant fluctuer entre 0,5 et 5 MPa.

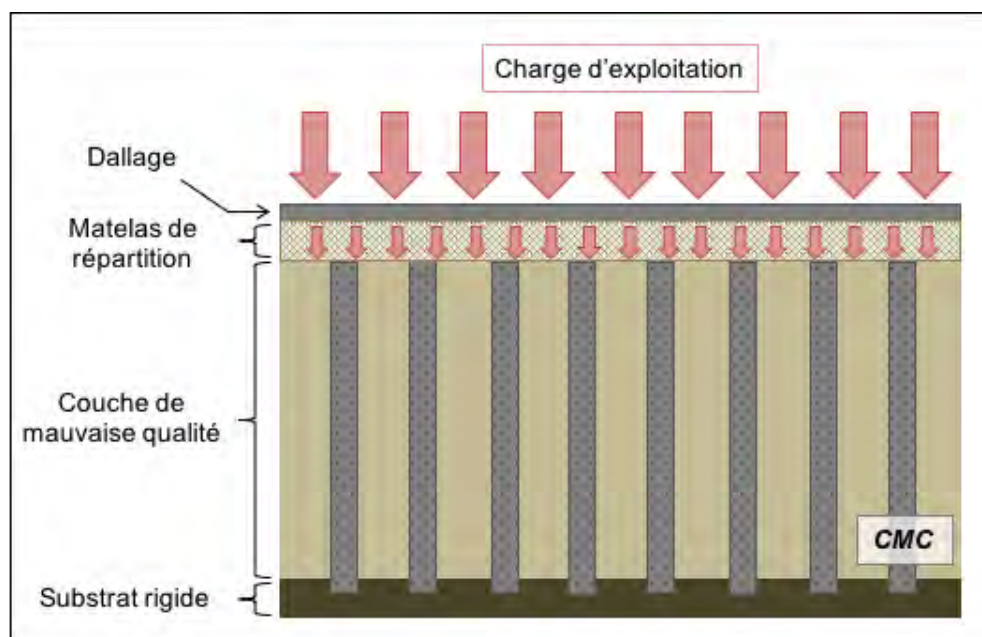


Figure 1.2 Configuration générale du procédé CMC



Il est important de noter que les CMC n'ont pas vocation à servir de fondations profondes pour un ouvrage, mais seulement à améliorer la qualité du sol le supportant. Ainsi, il n'y a pas de liaison structurelle entre l'ouvrage et les colonnes.

### 1.1.2.3 Le procédé CMC : cas spécifiques

Il existe certaines situations spécifiques où les CMC peuvent être soumises à des efforts horizontaux. En sous-pente d'un talus par exemple, les charges verticales ne sont pas homogènes ce qui engendre des déformations horizontales dans le sol avec en conséquence des efforts horizontaux dans les colonnes présentes dans ce dernier. Dans ce cas, les CMC sont sollicités en flexion composée avec des efforts verticaux et horizontaux (Figure 1.3). Dans le cas d'un séisme, le sol subit des sollicitations variables dont l'amplitude est fonction de la rigidité de ce dernier. Ainsi, la déformation des sols sera limitée dans les couches rigides, et élevée dans les couches plus malléables créant un gradient de déformation dans le sol. Les CMC seront également sollicitées en flexion composée dans ce cas. De plus, dans certaines situations, l'écart de déformation entre la couche de mauvaise qualité et les CMC est tel qu'une partie du sol peut « s'écouler » autour des CMC réduisant drastiquement l'effet de l'amélioration des sols par ce procédé. Pour éviter ce genre de configuration, une des solutions est de diminuer la rigidité des CMC en réduisant leur module d'élasticité. Le contraste de déformation entre sol et colonnes est ainsi réduit ce qui limite le risque d'écoulement des sols.

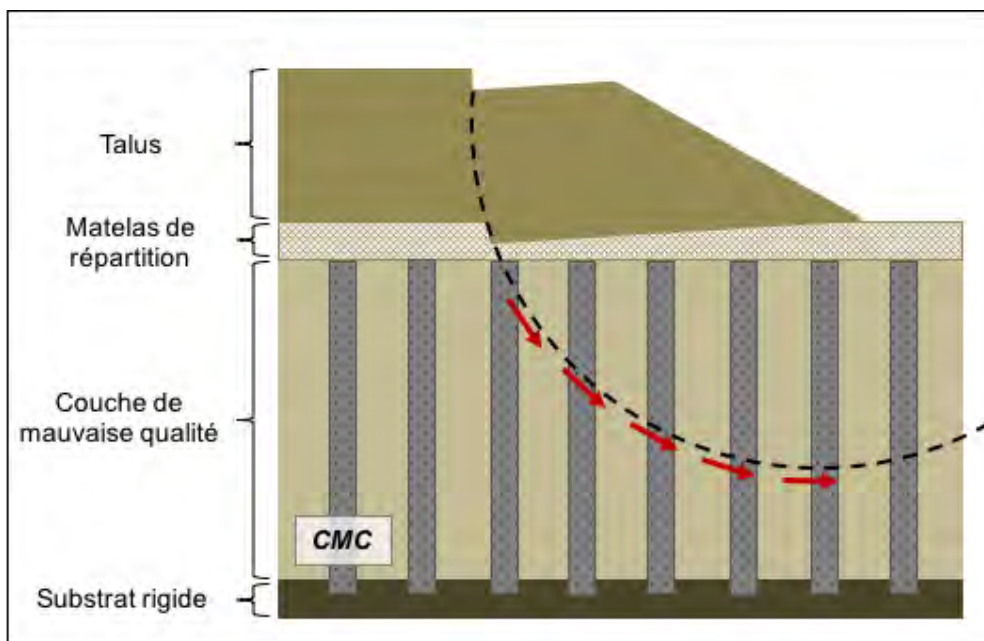


Figure 1.3 Configuration sous talus : sollicitation des CMC en flexion composée et risques de cisaillement

### 1.1.2.4 La mise en œuvre

Les CMC sont des inclusions mises en place dans le sol par refoulement du sol et pompage d'un mortier ou d'un béton via une tarière creuse (Figure 1.4). Le mortier constitutif des

colonnes devra donc être suffisamment fluide pour être pompé, mais sans présenter des problèmes de ségrégation (répartition hétérogène des constituants) ou de ressuage (relargage d'eau en excès). Les profondeurs des colonnes de CMC étant généralement de 5 à 15m avec des diamètres de 25 à 60cm, les problématiques de ségrégation sont d'autant plus sévères.

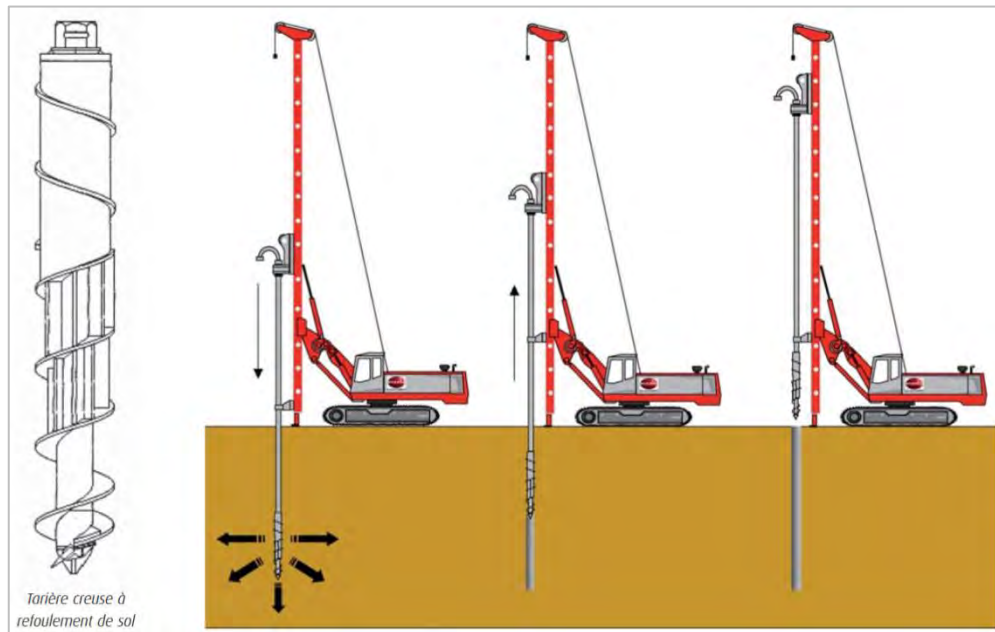


Figure 1.4 Illustration de l'implantation d'une colonne à l'aide d'une tarière creuse (documentation technique Menard)

### 1.1.3 Le cahier des charges

La mise en œuvre des CMC se faisant par pompage, le matériel spécifique utilisé impose quelques contraintes. Les granulats utilisés dans ces mortiers ne doivent pas dépasser 6mm afin de favoriser l'écoulement dans le tube intérieur de la tarière creuse. Ainsi, l'utilisation de gravillons ou de sables trop grossiers sera proscrite pour ce type d'application. À l'état frais, le mortier doit être suffisamment maniable pour circuler facilement à travers le système. Ainsi, on impose un affaissement au cône d'Abrams de  $20 \pm 2$  cm aux mortiers de CMC, ce qui correspond à une classe de consistance S4 dans la norme NF EN 206-1 [1]. À l'état durci, une résistance en compression d'au moins 8 à 10 MPa à 28 jours est requise afin de reprendre en partie les charges verticales d'un ouvrage. Au niveau de la rigidité des colonnes, le cahier des charges de Menard prescrit un module d'élasticité différé de l'ordre de 5 GPa. Il est important de noter que l'on parle bien ici de module différé, et non pas de module instantané, ce qui correspond bien au cas des colonnes CMC qui sont soumises continuellement à un effort de compression. On peut exprimer cette exigence en termes de module instantané en utilisant l'équation (Eq 1.1) issue de l'Eurocode 2 [2].

$$E_{c,eff} = \frac{E_{cm}}{1 + \phi(\infty, t_0)} \quad \text{Eq 1.1}$$

Avec  $E_{c,eff}$  = Module d'élasticité différé

$E_{cm}$  = Module d'élasticité instantané

$(\infty, t_0)$  = Terme dépendant de l'âge du béton au moment du chargement et du rayon moyen de l'élément en béton

Dans le cas des CMC, on estime le terme  $(\infty, t_0)$  comme étant égal à 2,0. Dans ce cas, le module d'élasticité instantané est égal à 3 fois le module d'élasticité différé. Les mortiers utilisés pour confectionner les colonnes à module contrôlé devront donc avoir un module d'élasticité instantané de l'ordre de 15 GPa.

## 1.2 Réduction du module d'élasticité du mortier par l'introduction de granulats légers

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la réduction de la rigidité des CMC est essentielle en vue de limiter les risques de rupture fragile en cas de sollicitations horizontales. Une des solutions envisagées pour réduire ce module est de remplacer les granulats naturels classiques présents dans le mortier par des granulats légers. La pertinence de l'introduction de ces granulats dans des formulations de mortiers CMC a été étudiée dans la thèse de François Duplan en 2014 [3]. Nous reprenons ici une partie de ces résultats.

### 1.2.1 Les différents types de granulats utilisables

Il existe un nombre important de granulats alternatifs pouvant remplacer le sable naturel dans un mortier. Parmi les plus étudiés, on peut citer les granulats issus de la démolition d'ouvrages comme les granulats de béton, de briques ou de céramiques recyclées ou bien la filière des sous-produits industriels très variée (plastique, verre, etc.). Les granulats expansés ont également fait l'objet de nombreuses études avec aussi bien des granulats naturels (pierre ponce, granulats volcaniques) qu'artificiels (argile expansée, schiste expansé, perlite, etc.).

En revenant aux objectifs initiaux fixés en introduction, on se rend compte que les granulats alternatifs doivent être significativement moins rigides que le sable, ce qui élimine un certain nombre de filières comme les granulats de béton recyclés par exemple. Il faut aussi noter que l'introduction de ces nouveaux granulats doit pouvoir se faire en conservant un mortier stable, homogène et durable ce qui n'est pas le cas de certaines filières comme les granulats végétaux. Finalement, le point le plus contraignant au niveau de la sélection de la nouvelle source de granulats vient directement de l'application industrielle. Ainsi, cette nouvelle source de granulats doit être pérenne, homogène et présente dans le monde entier, Menard étant une entreprise internationale.

Au final, deux sources de granulats ont été retenues et étudiées dans la thèse de François Duplan :

- **Des granulats en caoutchouc issus du recyclage de pneus usagés**

Cette filière est disponible dans le monde entier, avec différents projets de valorisation de ces déchets. Le nombre de pneumatiques rendus inutilisables chaque année dans le monde se compte en milliards [4], [5]. En France, la société Aliapur est la principale filière chargée de la valorisation des pneus usagés. Elle a été fondée en 2003 par les principaux fabricants de pneus dans le cadre du principe de Responsabilité Élargie du Producteur (REP) [6]. La société Aliapur propose aujourd'hui différents types de produits : des broyats de 25 à 350 mm, des granulats de 0,8 à 10 mm, de la poudre (<0,8 mm) et des fibres. Ces différents produits sont présentés sur la Figure 1.5 issue de [7]. Les granulats en caoutchouc sont à la fois légers ( $1200 \text{ kg/m}^3$ ) et déformables ce qui correspond aux caractéristiques recherchées.

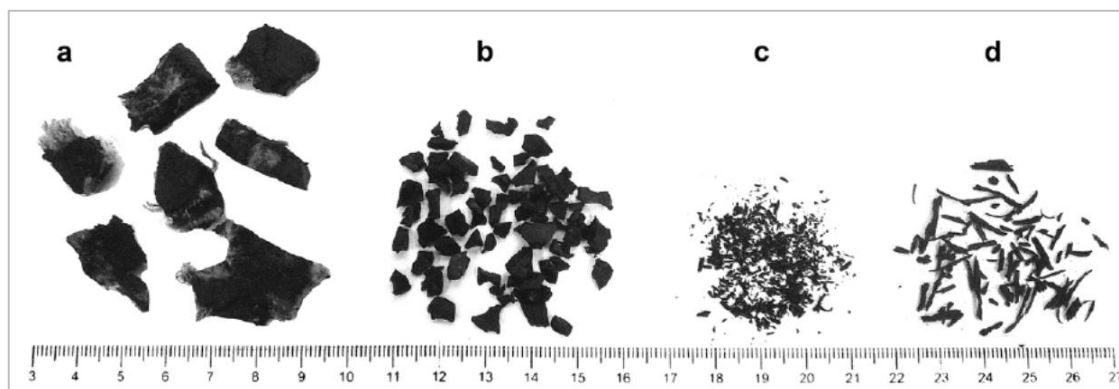


Figure 1.5 Granulats en caoutchouc sous différentes formes : morceaux (a), granulats (b), broyats (c) et chips (d) [7]

- **Des billes d'argile expansée**

La production de ces granulats minéraux expansés artificiellement est mondiale (Argex, Laterlite, Weber, etc...). Sa fabrication se fait selon trois étapes : excavation de l'argile en carrière, façonnage de bâtonnets d'argile suivant le calibre de bille demandé et expansion thermique à plus de 1000°C dans un four rotatif. Cette dernière étape a un coût énergétique et économique élevé. Le procédé de fabrication entraîne une hétérogénéité dans les billes d'argile expansée : le centre est fortement poreux tandis que la partie extérieure forme une coquille plus dense, plus rigide et possédant une porosité plus fermée (Figure 1.6). À l'instar des granulats en caoutchouc, les billes d'argile expansée sont très légères : 1100 kg/m<sup>3</sup>.



Figure 1.6 Billes d'argile expansée (illustration Laterlite)

### 1.2.2 Influence sur l'état frais

#### a. Les granulats en caoutchouc issus du recyclage de pneus usagés

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux chercheurs ont étudié les effets de l'incorporation de granulats en caoutchouc dans des matériaux cimentaires. Ces études ont

mis en évidence des difficultés lors de l'introduction de ces matériaux, notamment sur l'état frais des mortiers. En effet, les granulats en caoutchouc étant des matériaux très légers ( $1200 \text{ kg/m}^3$ ) en comparaison avec les autres constituants d'un mortier (sable :  $2600 \text{ kg/m}^3$  ; pâte de ciment :  $2000 \text{ kg/m}^3$ ), ces derniers ont tendance à remonter rapidement en surface comme l'illustre la Figure 1.7 issu de [8]. Ainsi, l'utilisation d'agent de viscosité est fortement recommandée afin de limiter les risques de ségrégation.



Figure 1.7 Illustration du phénomène de ségrégation sur un mortier de caoutchouc [8].

Les granulats en caoutchouc ont aussi la caractéristique d'être hydrophobe ce qui engendre un comportement particulier lors de l'étape de malaxage. Ces derniers vont avoir tendance à repousser l'eau lors du malaxage en entraînant avec eux de l'air et ainsi augmenter de façon significative la proportion d'air occlus dans le mélange [8] [9] [10]. De plus, les granulats en caoutchouc étant obtenus par broyage, la surface de ces derniers est anguleuse et rugueuse ce qui accentue ce phénomène. L'effet de la taille des granulats en caoutchouc est discuté dans la bibliographie : certains auteurs affirment que la taille des inclusions n'a pas d'influence sur la teneur en air occlus [11], tandis que d'autres affirment le contraire [10]. La Figure 1.8 tirée de [10] illustre l'effet de la taille et du taux de substitution des granulats en caoutchouc sur la teneur en air occlus d'un mortier.

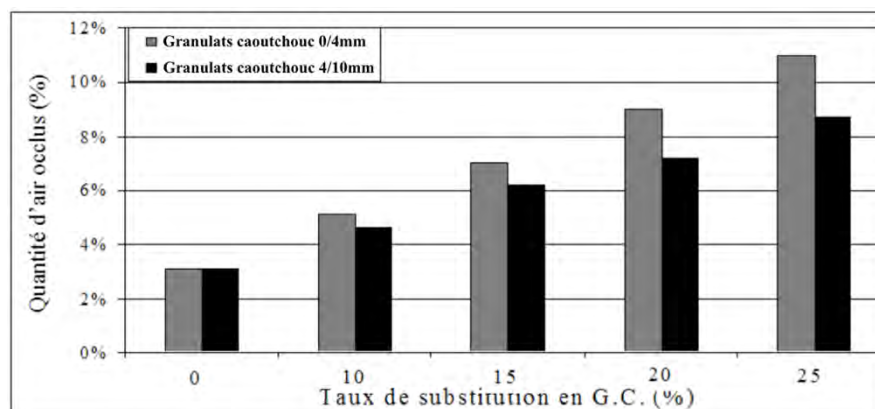


Figure 1.8 Effet de l'incorporation de granulats en caoutchouc sur la teneur en air occlus [10].

L'introduction de granulats en caoutchouc semble avoir un impact important sur la maniabilité des mortiers. En effet, la majorité des études sur le sujet montrent que la maniabilité diminue avec la proportion de granulats en caoutchouc [12], [13] et [14]. Certains auteurs estiment cependant que le diamètre des granulats a un impact sur la maniabilité des mortiers et qu'il existe des cas où cette dernière est augmentée [15].

En plus de cet état de l'art général, il existe des données expérimentales spécifiques concernant l'effet de l'introduction de granulat en caoutchouc sur l'état frais des mortiers CMC dans la thèse de François Duplan [3]. Le Tableau 1.1 présente ainsi les propriétés à l'état frais et les dosages en adjuvants pour des mortiers CMC comprenant de 0 à 50% de caoutchouc en remplacement volumique du sable. Comme expliqué précédemment, un agent de viscosité a été utilisé dans ces mortiers afin d'éviter les problèmes de ségrégation. Le dosage en agent de viscosité a été maintenu à  $1,1 \text{ kg/m}^3$  (soit 0,5% de la masse de ciment) jusqu'à 30% de substitution et rehaussé à  $1,4 \text{ kg/m}^3$  pour 50% de substitution. Le dosage en superplastifiant augmente également en fonction de la proportion de caoutchouc afin de conserver une classe de consistance S4. La teneur en air occlus semble augmenter avec la proportion de caoutchouc en accord avec la littérature. Cependant, les proportions d'adjuvants n'étant pas les mêmes pour tous les mélanges, on ne peut pas affirmer que l'augmentation de la teneur en air occlus n'est imputable qu'à l'augmentation de la proportion de granulats en caoutchouc.

|                                        |      |      |      |      |     |
|----------------------------------------|------|------|------|------|-----|
| Taux de substitution (%)               | 0    | 5    | 15   | 30   | 50  |
| Super-plastifiant ( $\text{kg/m}^3$ )  | 4.73 | 7.20 | 7.20 | 7.20 | 9.4 |
| Agent de viscosité ( $\text{kg/m}^3$ ) | 0    | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.4 |
| Affaissement (cm)                      | 22   | 20   | 19   | 24   | 19  |
| Teneur en air occlus (%)               | 2    | 8    | 6    | 7.5  | 14  |

Tableau 1.1 Mortiers de granulats caoutchouc : dosages en adjuvants et propriétés à l'état frais [3].

## b. Les billes d'argile expansée

Les granulats légers sont utilisés depuis les années 1960 dans le monde de la construction. Les applications varient selon la granulométrie : bétons de remplissage, bétons structurels légers, agglomérés de ciment léger, béton prêt à l'emploi, paysagisme, etc. Ces granulats sont fortement poreux et présentent des taux d'absorption en eau élevés ce qui peut poser des problèmes de rhéologie lors de leurs introductions dans un matériau cimentaire. En effet, sans un prétraitement adéquat, ces granulats sont susceptibles de pomper une partie de l'eau efficace d'un mélange, modifiant de façon importante les caractéristiques à l'état frais de ce dernier. Les billes d'argile expansée doivent donc être présaturées avant incorporation dans un mélange cimentaire. Pour cela, deux solutions sont proposées dans la littérature : une présaturation par immersion des granulats dans l'eau [16] [17] [18] ou par ajout dans la formulation d'une quantité d'eau supplémentaire correspondant à l'absorption des granulats [19] [20].

À l'état frais, l'introduction de ce genre de matériaux peut entraîner une diminution de l'affaissement au cône d'Abrams [21]. Ce phénomène s'explique par deux facteurs :

- L'augmentation des phénomènes de friction dus à la surface rugueuse des granulats d'argile expansée [22] [23],
- La diminution du poids volumique du mélange, réduisant l'impact sur la gravité [24].

Certains auteurs ont également observé une augmentation de la proportion d'air entraîné dans des mélanges contenant des granulats expansés [25].

Comme pour les granulats en caoutchouc, on trouve des informations spécifiques relatives à l'introduction de billes d'argile expansée dans des mortiers CMC dans la thèse de François Duplan. Le Tableau 1.2 présente ainsi les propriétés à l'état frais de mortiers CMC comprenant 30 et 60% de billes d'argile expansée en remplacement volumique du sable. Ces billes d'argile ont été présaturées par ajout d'une quantité d'eau initiale dans la formulation correspondant à l'absorption des granulats. Sur ces formulations, la proportion de superplastifiant a pu être gardée constante tout en conservant un affaissement au cône d'Abrams souhaité ( $20 \pm 2$  cm). Un agent de viscosité a été ajouté pour les mélanges comprenant des billes d'argile afin d'éviter tout problème de ségrégation dans le mortier. Finalement, la teneur en air occlus ne semble que très peu varier avec l'addition des billes d'argile expansée, même à de forts taux de remplacement.

|                                        |     |      |      |
|----------------------------------------|-----|------|------|
| Taux de substitution (%)               | 0   | 30   | 60   |
| Super-plastifiant ( $\text{kg/m}^3$ )  | 4.8 | 4.8  | 4.8  |
| Agent de viscosité ( $\text{kg/m}^3$ ) | 0   | 1.25 | 1.25 |
| Affaissement (cm)                      | 22  | 20   | 21   |
| Teneur en air occlus (%)               | 2   | 2    | 3    |

Tableau 1.2 Mortiers de granulats d'argile expansée : dosages en adjuvants et propriétés à l'état frais [3]

### 1.2.3 Influence sur les propriétés physiques à l'état durci

#### a. Les granulats en caoutchouc issus du recyclage de pneus usagés

L'introduction de granulats en caoutchouc dans un mortier ne se fait pas sans conséquence sur l'état durci. Comme indiqué dans la partie précédente, la teneur en air occlus à l'état frais augmente avec la proportion de granulats en caoutchouc du fait du caractère hydrophobe de ces derniers. Ce phénomène engendre un double effet à l'état durci avec d'une part, une augmentation de la porosité du mortier et d'autre part, une baisse de la masse volumique (essentiellement liée à la faible densité du caoutchouc) [10] [26]. La Figure 1.9 issue de [26] illustre parfaitement ce double effet.



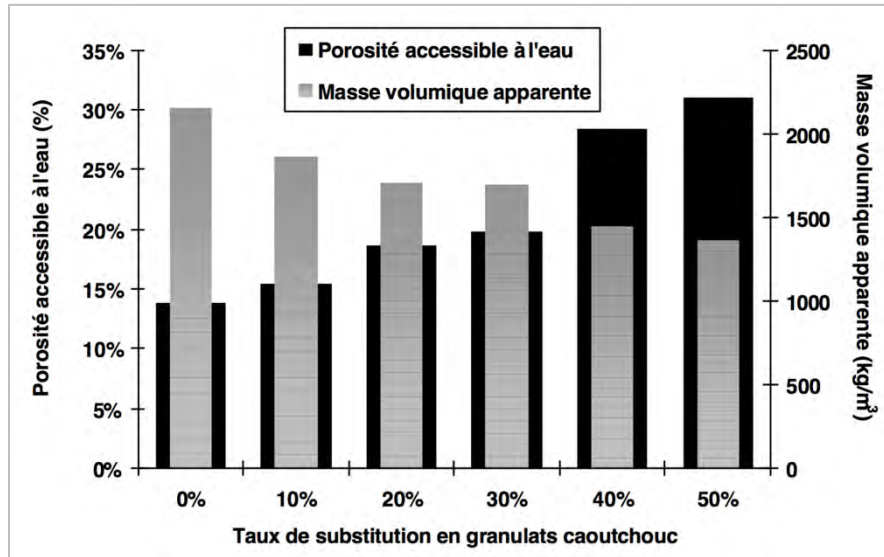


Figure 1.9 Influence du taux de substitution de granulats en caoutchouc sur la porosité accessible à l'eau et la masse volumique apparente à l'état durci [26].

La taille des granulats en caoutchouc semble également avoir un effet sur la porosité accessible à l'eau. L'étude [10] montre ainsi que des granulats de petites dimensions engendrent une augmentation plus importante de la porosité du fait de leurs plus grandes surfaces spécifiques.

L'adhérence des granulats en caoutchouc avec la pâte cimentaire est un élément très étudié dans la bibliographie [10] [26] [27]. Les granulats en caoutchouc étant hydrophobes, ils entraînent des bulles d'air dans la matrice pendant le malaxage. Certaines bulles restent au contact des granulats et créent ainsi un défaut d'adhérence avec la pâte cimentaire comme l'illustre la Figure 1.10 issue de [26].

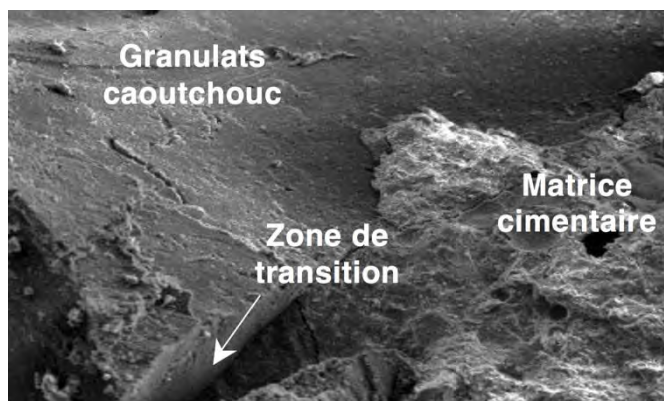


Figure 1.10 Mise en évidence du défaut d'adhérence entre le granulat en caoutchouc et la matrice cimentaire [26].

Les résultats de François Duplan sur des mortiers de CMC confirment les conclusions précédentes avec une augmentation de la porosité accessible à l'eau et une baisse de la masse volumique avec l'augmentation de la proportion de granulats en caoutchouc dans le mélange.

## b. Les billes d'argile expansée

Comme indiqué précédemment, les billes d'argile expansée sont des matériaux très poreux et légers ( $1100 \text{ kg/m}^3$ ). Ainsi, l'introduction de ces granulats dans un mortier en remplacement partiel du sable plus dense ( $2600 \text{ kg/m}^3$ ) va entraîner une baisse de la masse volumique du mélange.

La porosité importante de ces granulats n'entraîne pas une augmentation systématique de la porosité accessible à l'eau dans un mortier. En effet, certains auteurs ont démontré que la coquille externe des billes d'argile pouvait se boucher lors de la fabrication du mortier et ainsi limiter la porosité accessible venant des granulats. La Figure 1.11 tirée de [28] présente l'effet de l'introduction de trois types de billes d'argile expansée sur la porosité accessible à l'eau d'un mortier. L'effet sur la porosité accessible à l'eau dépend donc des caractéristiques du granulat : porosité de la coque, forme de la surface externe, diamètre des billes, nature chimique, etc.

Comme expliqué précédemment, les billes d'argile expansée peuvent se colmater lors de la fabrication du mortier : la pâte cimentaire pénètre en partie dans les billes et crée ainsi une continuité pâte-granulat. La zone de transition interfaciale (ITZ) de ces granulats se retrouve donc dense et compacte, avec des liaisons mécaniques entre pâte et granulat (au contraire des granulats traditionnels) [29]. Cette zone sera plus ou moins marquée selon la nature des granulats, avec des épaisseurs variant de 5 à 60  $\mu\text{m}$  selon les auteurs [30] [31].

Les résultats de François Duplan sur des mortiers de CMC confirment également les conclusions précédentes avec une augmentation de la porosité accessible à l'eau et une baisse importante de la masse volumique avec l'augmentation de la proportion de billes d'argile expansée dans le mélange.

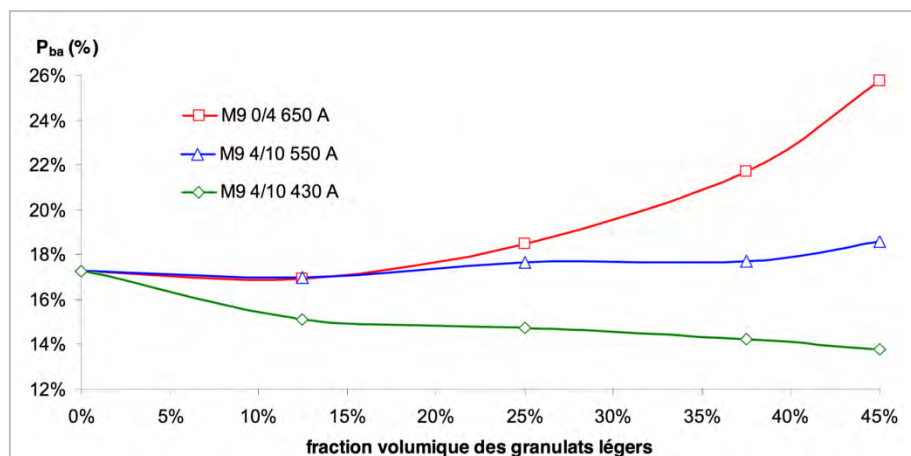


Figure 1.11 Évolution de la porosité accessible à l'eau en fonction du type et de la proportion de billes d'argile expansée [28].

### 1.2.4 Influence sur les propriétés mécaniques à l'état durci

#### a. Les granulats en caoutchouc issus du recyclage de pneus usagés

##### **Résistance en compression simple**

La résistance en compression est considérée comme une des principales propriétés d'un matériau cimentaire. Bien que n'étant pas la seule propriété à considérer, elle permet de donner une idée générale de la qualité de ce dernier. Si l'on vient remplacer dans un béton, des granulats traditionnels (sable) par des granulats en caoutchouc plus légers et déformables, cela va avoir un effet sur la résistance en compression. Tous les auteurs ayant travaillé sur le sujet ont observé une baisse importante de cette résistance avec l'introduction de granulats en caoutchouc en remplacement partiel du sable ou du gravillon [8] [10] [32] [33]. La Figure 1.12 issue de [32] illustre ce phénomène. L'effet négatif des granulats en caoutchouc est dû à plusieurs phénomènes :

- La porosité importante des matériaux cimentaires comprenant des granulats en caoutchouc,
- La faible adhérence pâte-caoutchouc,
- La grande déformabilité des granulats en caoutchouc.

##### **Comportement en flexion et traction**

Compte tenu des conclusions apportées sur la résistance en compression et des relations empiriques existant entre compression et traction, on peut déduire l'effet préjudiciable de l'introduction des granulats en caoutchouc sur le comportement en traction des mortiers et quel que soit le type d'essais (essai de traction directe (ou uniaxiale)[10][34], essai de traction par flexion [10][35] et essai de traction par fendage[36]). On observe les mêmes résultats dans tous ces essais à savoir une baisse importante de la résistance en traction. Toutefois, il est à noter que le matériau devient moins fragile et possède une capacité de déformation plus importante comme l'illustre la Figure 1.13 issue de [35].

##### **Évolution du module d'élasticité instantané**

Les granulats en caoutchouc sont des matériaux très déformables. Dans la littérature, on trouve des valeurs de module d'élasticité assez disparate pour ces granulats, entre 68 MPa [37] et 5 GPa [38]. Cette large gamme de valeur pour le module d'élasticité dépend de l'origine de ces granulats (véhicule léger ou poids lourd). Dans tous les cas ce module d'élasticité reste faible et très inférieur à celui des granulats traditionnels, généralement compris entre 50 et 90 GPa. Il a été démontré dans la littérature que le module d'élasticité d'un béton dépend essentiellement du volume et du module des granulats en présence [39]. Ainsi, pour un volume de granulats constant, la substitution des granulats classiques par des granulats en caoutchouc engendre une diminution du module d'élasticité du béton [8].

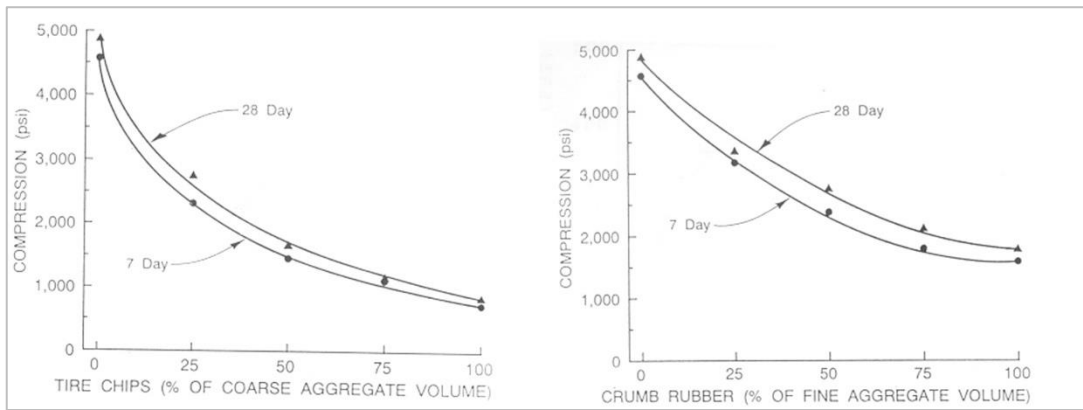
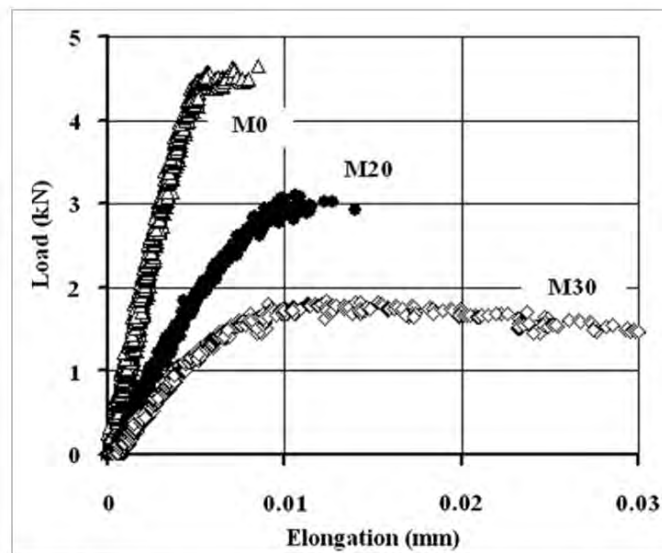


Figure 1.12 Influence de la proportion et de la taille des granules en caoutchouc sur la résistance en compression (1000 psi = 7 MPa) [32]



M0 : Mortier classique composé de ciment 52,5 R et de sable naturel  
M20 : Mortier comprenant 80% de sable et 20% de caoutchouc  
M30 : Mortier comprenant 70% de sable et 30% de caoutchouc

Figure 1.13 Effet des granules en caoutchouc sur le comportement en traction directe [35]

## b. Les billes d'argile expansée

### Résistance en compression simple

Sur un béton ordinaire contenant uniquement des granules traditionnels, le point faible du matériau se situe au niveau de l'interface pâte-granulats. Dans le cas de mortier composant des billes d'argile expansée, le faciès de rupture peut se situer à travers ces granules, moins résistant que la pâte cimentaire. Différents auteurs ont pu observer ce phénomène avec des ruptures transgranulaires. La Figure 1.14 issue de [28] illustre ce type de rupture.



Figure 1.14 Rupture transgranulaire de billes d'argile expansée avec la coque restant collée à la matrice [28]

Ce type de faciès de rupture se produit lorsque les billes d'argile expansée utilisées sont peu résistantes. Dans ce cas, la résistance en compression peut être limitée par les granulats. Cependant, il existe des cas où les billes d'argile sont suffisamment résistantes et déformables pour que la résistance ne soit pas limitée par les granulats, mais par la matrice (résistance en compression de 30 à 40 MPa). La Figure 1.15 issue de [28] illustre l'effet de l'introduction de granulats expansés d'argile (A) et de schiste (S) sur la résistance en compression des bétons. Cette dernière décroît de façon importante dans tous les cas à l'exception des granulats de schistes M8 4/8 750 S, plus dense et résistant que les autres.

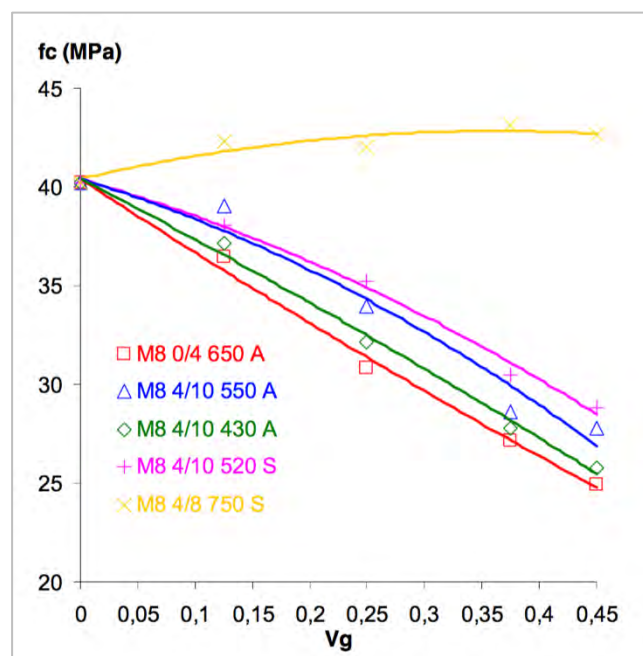


Figure 1.15 Évolution de la résistance en compression des mortiers en fonction du type et de la proportion de granulats légers (A : argile, S : schiste) [28]

### Comportement en flexion et traction

L'introduction de billes d'argile expansée dans un matériau cimentaire a un effet sur la rigidité de ce dernier. Ainsi, toutes les études menées sur le sujet ont démontré une baisse de la résistance maximale en flexion en parallèle du taux de substitution en granulats d'argile [25] [40]. La déformation au pic semble pouvoir légèrement augmenter ou diminuer en fonction de la proportion et du type de granulat comme le montre la Figure 1.16 issue de [40].

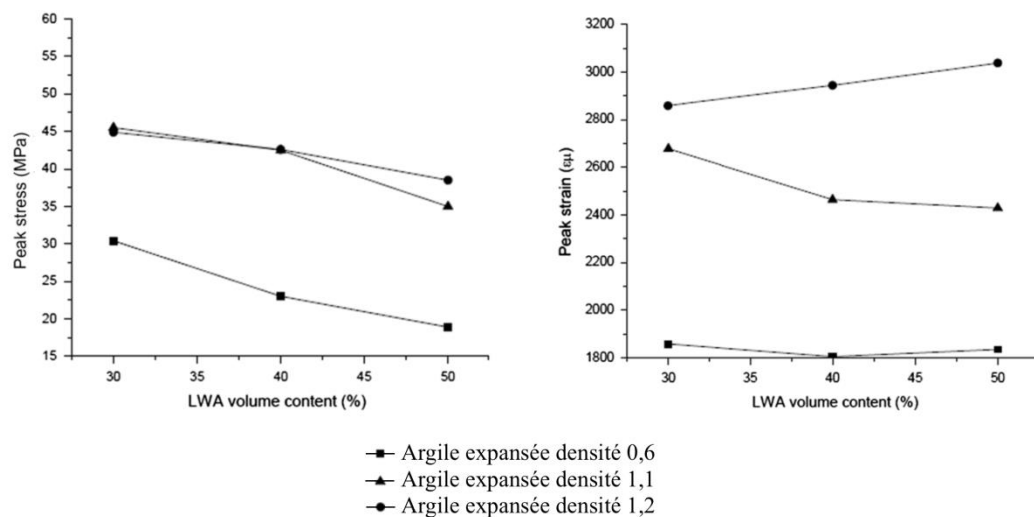


Figure 1.16 Effet des granulats d'argile expansée sur la résistance en flexion et la déformation au pic [40].

### Évolution du module d'élasticité instantané

De la même façon que pour les granulats en caoutchouc, les billes d'argile expansée ont un module d'élasticité plus faible que les granulats classiques avec des valeurs généralement inférieures à 17 GPa [41]. On pourrait ainsi s'attendre à une diminution systématique du module d'élasticité avec l'introduction de ces granulats dans un mortier. Cette baisse est effective dans la majorité des cas. Il existe cependant des cas particuliers où les granulats expansés sont plus résistants et rigides et limitent fortement cette diminution [18] [40] [42]. La Figure 1.17 issue de [18] illustre l'effet de l'introduction de différents types de granulats expansés sur le module d'élasticité des mortiers.

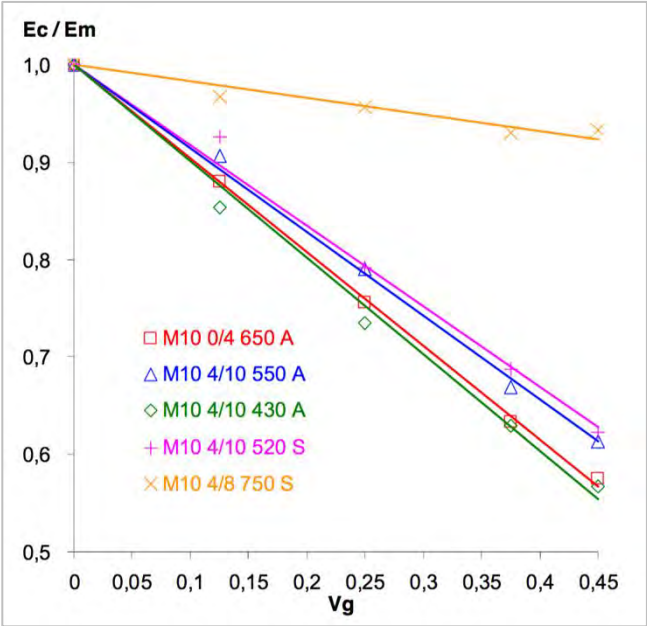


Figure 1.17 Évolution du module d'élasticité des mortiers en fonction du type et de la proportion de granulats légers (A : argile, S : schiste) [18]

### 1.3 Effet de l'introduction de fibres dans le mortier

Comme expliqué dans la partie 1.1.2, il existe des cas spécifiques où les CMC peuvent être sollicitées en flexion composée. Les mortiers constitutifs des colonnes n'ayant pas une grande résistance en traction, le risque d'une rupture fragile des colonnes n'est pas exclu. Pour limiter ce type de risque, une des solutions est de renforcer le matériau par l'introduction de fibres. On espère ainsi obtenir un matériau moins fragile, avec une résistance résiduelle post-fissuration significative. L'étude de l'introduction de fibres dans des formulations de CMC a été analysée dans la thèse de François Duplan en 2014 [3]. Nous reprenons ici une partie de ces résultats.

#### 1.3.1 Les différents types de fibres

Les fibres utilisées actuellement pour le renfort de matériau cimentaire sont très variées et présentent des natures, formes ou dimensions différentes. L'introduction de ces fibres à, en général, pour objectif d'améliorer certaines propriétés des matériaux à l'état durci tels que la résistance à la fissuration. Ce nouvel élément au cœur du matériau cimentaire peut également avoir des effets sur l'état frais (maniabilité) et sur l'état durci (résistance mécanique, porosité, masse volumique).

#### Les fibres métalliques

Les fibres métalliques sont les plus utilisées dans le génie civil du fait de leurs bonnes performances mécaniques. Ces fibres possèdent des dimensions relativement restreintes afin de pouvoir être dispersées aléatoirement dans un matériau cimentaire lors du malaxage [43]. Leurs longueurs sont généralement comprises entre 6 et 80mm alors que leur section varie de 0,1 à 1,5 mm<sup>2</sup> afin d'éviter des problèmes de ségrégation (forte propension à la ségrégation pour des grosses sections). Ainsi, ces fibres ont des élancements importants allant de 20 à 100.

Les fibres métalliques doivent assurer une liaison efficace avec la matrice cimentaire. Pour cela, on distingue deux types d'ancrage dans la bibliographie :

- Un ancrage mécanique dû à leurs formes particulières : fibres ondulées, fibres pincées, fibres avec embouts, fibres avec crochets.
- Un ancrage par adhérence avec la matrice : fibres droites, fibres ruban.

La Figure 1.18 issue de [44] illustre ces différents types de fibres.

Les fibres métalliques sont des matériaux très rigides avec un module d'élasticité de l'ordre de 200 GPa, et une résistance à la traction comprise entre 1000 et 3000 MPa [44] [45]. La densité des fibres est également élevée, avec des valeurs généralement comprises entre 7 et 8.



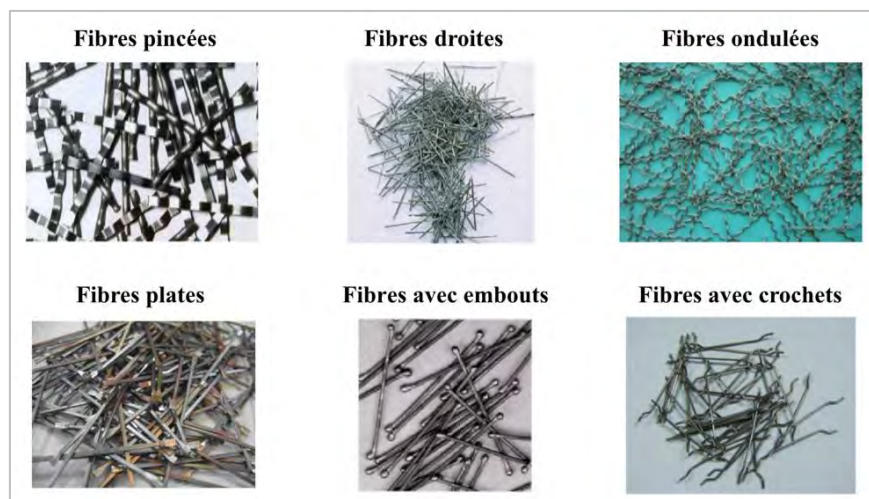


Figure 1.18 Différents types de fibres métalliques [44]

### Les fibres synthétiques

Les fibres synthétiques sont des fibres fabriquées à partir de matières synthétiques obtenues par synthèse de composés chimiques. Devant être utilisées en tant que renforcement dans des produits cimentaires, ces fibres doivent pouvoir résister à long terme à l’environnement alcalin du béton. Certains domaines industriels tels que la pétrochimie ou l’industrie textile ont été emmenées à produire différents types de fibres synthétiques afin de valoriser leurs sous-produits. On peut ainsi lister de nombreux types de fibres synthétiques : polypropylène, polyéthylène, polyester, verre, nylon, acrylique, etc. (Figure 1.19)

Ces fibres sont en général utilisées afin de limiter le retrait et la fissuration au jeune âge de grands éléments en bétons comme les dallages par exemple. Les propriétés mécaniques de ces fibres étant plutôt faibles dans la plupart des cas, elles ne pourront aider à renforcer le béton après le jeune âge. Le cas des fibres de verre est particulier puisque sans traitement particulier, elles peuvent se dissoudre dans le milieu cimentaire par alcali-réaction. Les bonnes caractéristiques de ces fibres peuvent s’en trouver dégradé.

Le Tableau 1.3 issu de [46] liste les caractéristiques mécaniques de certaines de ces fibres.

| Type de fibres | Résistance en traction (en MPa) | Module d'élasticité (en GPa) | Densité   |
|----------------|---------------------------------|------------------------------|-----------|
| Polypropylène  | 140-700                         | 3,5-5,0                      | 0,90-0,91 |
| Polyéthylène   | 75-600                          | 5-110                        | 0,92-0,96 |
| Polyester      | 230-1100                        | 17,5                         | 1,34-1,39 |
| Verre          | 2500-3500                       | 70-80                        | 2,46-2,74 |
| Nylon          | 950                             | 5,0                          | 1,14      |
| Acrylique      | 270-1000                        | 13-19                        | 1,16-1,18 |

Tableau 1.3 Caractéristiques mécaniques de certaines fibres synthétiques [46].



Figure 1.19 Différents types de fibres synthétiques [44]

### Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont des fibres végétales provenant généralement de l'industrie agricole ou textile (sous-produit). Le faible coût de ces fibres, associé au côté écologique de son utilisation dans le génie civil, a généré un intérêt croissant ces dernières années. On peut citer différents types de fibres : cellulose, chanvre, jute, canne à sucre, noix de coco, sisal, etc. (Figure 1.20)

Ces fibres sont en général utilisées pour leurs propriétés isolantes afin de participer au confort hygrothermique des bâtiments. Leurs propriétés mécaniques peuvent se rapprocher des fibres synthétiques dans certains cas (Tableau 1.4 issu de [46], [47] et [48]), mais la durabilité de ces fibres dans le milieu alcalin du béton est problématique. En effet, différents auteurs ont observé une diminution importante des propriétés mécaniques de certaines fibres naturelles dans un milieu alcalin [49]. Selon Gram, qui a étudié en particulier la dégradation du Sisal dans le béton, ce phénomène peut s'expliquer par la dissolution et la décomposition de la lignine et de l'hémicellulose composant ces fibres [50]. L'utilisation de ces fibres dans des environnements humides et agressifs n'est donc pas recommandée.

| Type de fibres | Résistance en traction (en MPa) | Module d'élasticité (en GPa) | Densité   |
|----------------|---------------------------------|------------------------------|-----------|
| Jute           | 250-350                         | 26-32                        | -         |
| Sisal          | 280-750                         | 13-26                        | -         |
| Noix de coco   | 120-200                         | 19-26                        | 1,12-1,15 |
| Canne à sucre  | 170-290                         | 15-29                        | 1,2-1,3   |

Tableau 1.4 Caractéristiques mécaniques de certaines fibres naturelles [46], [47] et [48].



Figure 1.20 Différents types de fibres naturelles [44]

### **Le renforcement des mortiers par introduction de fibres**

Comme nous l'avons vu, les fibres sont très diverses et présentent des caractéristiques différentes. Dans le cas des CMC, l'objectif étant d'améliorer la déformabilité des colonnes, il faut par conséquent utiliser des fibres présentant de bonnes caractéristiques mécaniques (résistance à la traction, module d'élasticité et ancrage dans la matrice) associées à une bonne résistance au milieu alcalin. On retient donc pour la suite de cet état de l'art, différents types de fibres métalliques et un type de fibre synthétique : le polypropylène.

#### *1.3.2 Influence sur l'état frais*

L'essai le plus courant pour caractériser un mortier à l'état frais est l'essai d'affaissement au cône d'Abrams. Dans le cas des mortiers fibrés, le comportement rhéologique à l'état frais est différent et certains essais complémentaires peuvent être pertinents. Certains auteurs préconisent l'utilisation du maniabilimètre LCL pour la mesure de la maniabilité lorsque le dosage des fibres est important [51] [52]. En effet, à l'état frais les fibres forment un enchevêtrement qui limite l'écoulement statique. Il est donc plus facile d'observer l'effet de l'introduction des fibres sur la maniabilité lorsque l'écoulement est facilité par une vibration. Certains auteurs américains préfèrent l'essai au cône d'Abrams inversé au maniabilimètre LCL [53]. En plus de l'effet sur la maniabilité, un dosage trop important en fibre peut également conduire à un effet d'oursin très préjudiciable vis-à-vis de l'homogénéité du matériau.

##### **a. Les fibres polypropylène**

L'ajout de fibres de polypropylène a pour effet d'augmenter la cohésion d'un mélange cimentaire. L'étude de Bayasi & Zeng [53] montre ainsi une relation directe de la taille et du

pourcentage de fibres sur l'affaissement au cône d'Abrams. Les principaux résultats de cette étude sont indiqués dans le Tableau 1.5. L'écoulement au cône d'Abrams inversé s'effectue de façon quasi instantanée sur les mortiers comprenant de 0 à 0,3% de fibres, puis plus difficilement sur des mortiers à 0,5% de fibres : 14 s pour les fibres courtes et 18 s pour les fibres longues. La teneur en air occlus semble également impactée par l'introduction de fibres polypropylène puisque l'on note une augmentation de ce paramètre avec la taille et la proportion de fibres.

L'étude de François Duplan sur des mortiers de CMC arrive à la même conclusion sur la teneur en air occlus [3].

| Mix no. | Fiber length, in. | Fiber volume fraction, percent | Slump, in. | Inverted slump cone s | Air content, percent |
|---------|-------------------|--------------------------------|------------|-----------------------|----------------------|
| 1       | —                 | 0                              | 8.5        | *                     | 2.0                  |
| 2       | 1/2               | 0.1                            | 9.5        | *                     | 1.5                  |
| 3       | 1/2               | 0.3                            | 8.0        | *                     | 2.5                  |
| 4       | 1/2               | 0.5                            | 7.5        | 14                    | 4.5                  |
| 5       | 3/4               | 0.1                            | 10.5       | *                     | 1.5                  |
| 6       | 3/4               | 0.3                            | 9.5        | *                     | 3.5                  |
| 7       | 3/4               | 0.5                            | 1.0        | 18                    | 5.0                  |

Note: 1 in. = 25.4 mm.

\* = Material was very fluid and passed through the inverted slump cone freely. 1 in. = 25.4 mm.

Tableau 1.5 Effet de la taille et de la proportion de fibres sur les propriétés à l'état frais [53]

## b. Les fibres métalliques

L'introduction de fibres métalliques dans un matériau cimentaire peut avoir un effet important sur la maniabilité de ce dernier. De nombreuses études ont ainsi mis en évidence une diminution de la maniabilité avec l'augmentation de la proportion et de l'élanement des fibres [54] [55] [56]. La Figure 1.21 tirée de [56] illustre parfaitement ce double effet via un essai de maniabilité VEBE. Pour un élanement donné, il existe une proportion volumique critique à partir de laquelle la maniabilité chute brutalement. Cet effet étant plus marqué sur les fibres présentant des élanements importants, leurs proportions volumiques devront être fortement limitées dans les matériaux cimentaires.

Comme pour les fibres polypropylène, l'introduction de fibres métalliques a un effet sur la teneur en air occlus : plus la proportion volumique de fibres augmente, plus la quantité d'air entraîné est importante. En addition de cet état général, l'étude de Bayasi & Soroushian [55] statue sur l'influence de la longueur et de la forme des fibres :

- La longueur des fibres : les fibres les plus courtes engendrent une teneur en air occlus plus importante
- La forme des fibres : les fibres présentant des déformations (crochets, ondulations) engendrent une teneur en air occlus plus importante

Dans le cas des mortiers de CMC, l'étude de François Duplan semble indiquer une augmentation de la teneur en air occlus avec la proportion volumique de fibres, mais de façon assez limitée.

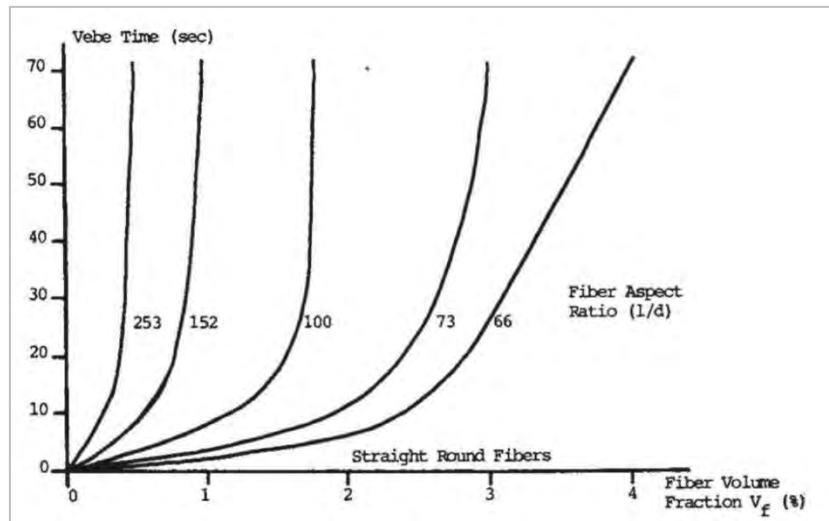


Figure 1.21 Effet de l'élancement et de la proportion volumique de fibres métalliques sur la maniabilité VEBE [56]

### 1.3.3 Influence sur les propriétés physiques à l'état durci

L'introduction de fibres dans des mortiers s'effectuant dans des proportions volumiques faibles, généralement inférieures à 2%, l'effet direct de ces fibres sur la masse volumique des matériaux cimentaires sera donc limité. Les résultats expérimentaux issus de la thèse de François Duplan vont dans ce sens pour différents taux de fibres synthétiques et de fibres métalliques ruban Fibraflex (Tableau 1.6 issu de [3]). La modification de la masse volumique à l'état durci est limitée avec une gamme allant de 1930 à 2065 kg/m<sup>3</sup>. De la même façon, la porosité accessible à l'eau reste comprise dans les limites 22 - 28%.

Dans certains cas, la masse volumique à l'état durci peut être affectée indirectement par l'introduction des fibres via l'augmentation de la teneur en air occlus. C'est ici le cas pour les fibres Dramix (avec crochets) entraînant beaucoup d'air à l'état frais. La masse volumique diminue de 2030 à 1670 kg/m<sup>3</sup> et la porosité accessible à l'eau passe de 26 à 39%.

| Type de fibres                          | -    | Fibres synthétiques S25 |      | Fibres métal. Fibraflex 30mm |      |      | Dramix |
|-----------------------------------------|------|-------------------------|------|------------------------------|------|------|--------|
| Dosage en fibres (kg/m <sup>3</sup> )   | 0    | 4                       | 7    | 10                           | 20   | 30   | 30     |
| Teneur en air occlus à l'état frais (%) | 2    | 6                       | 6    | 5                            | 3    | 3,5  | 12     |
| Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )    | 2030 | 1930                    | 1940 | 2050                         | 2065 | 2020 | 1670   |
| Porosité accessible à l'eau (%)         | 26   | 28                      | 28   | 25                           | 22   | 27   | 39     |

Tableau 1.6 Propriétés physiques des mortiers avec différents types de fibres [3]

### 1.3.4 Influence sur les propriétés mécaniques à l'état durci

A l'état durci, il existe différents mécanismes d'interactions entre les fibres et la matrice cimentaire. La Figure 1.22 issue de [57] illustre ces différents mécanismes :

- 1 – La fibre atteint sa résistance maximale en traction et rompt.
- 2 – La fibre se déchausse due à une adhérence trop faible ou à une résistance à la traction très élevée.
- 3 – La fibre reprend les efforts : on dit qu'elle « coud » la fissure.
- 4 – L'interface fibre-matrice lâche, mais la fibre ne se déchausse pas grâce à un bon ancrage mécanique.
- 5 – La fibre répartit les contraintes en traction dans la matrice. Cette dernière se fissure de façon répartie.

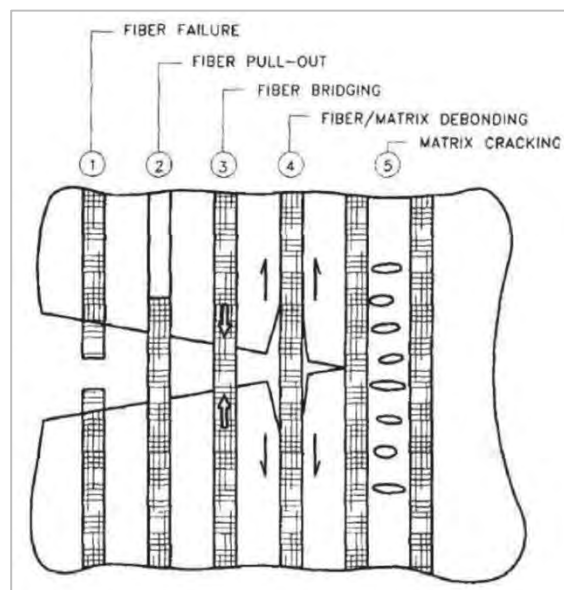


Figure 1.22 Schéma du fonctionnement du renforcement par fibres [57]

#### 1.3.4.1 Les fibres polypropylène

Comme indiqué dans la partie 1.3.1, les fibres polypropylène ont des caractéristiques mécaniques relativement faibles en comparaison avec les fibres métalliques. Pour cette raison, on utilise généralement ces fibres afin de limiter le retrait plastique et la fissuration au jeune âge des matériaux cimentaires.

#### Résistance en compression simple

L'introduction de fibres polypropylène dans un matériau cimentaire ne semble pas avoir d'effet important sur la résistance en compression de ce dernier [53] [58] [59]. La Figure 1.23 issue de [58] illustre cet effet très limité. L'étude [53] indique toutefois une très légère augmentation de la résistance en compression dans certains cas.

L'introduction de ces fibres présente néanmoins un effet sur le comportement post-pic. Certains auteurs ont observé une légère augmentation de l'énergie de rupture en compression

[58], ainsi qu'une amélioration du comportement post-pic sur des diagrammes contraintes-déformations [53].

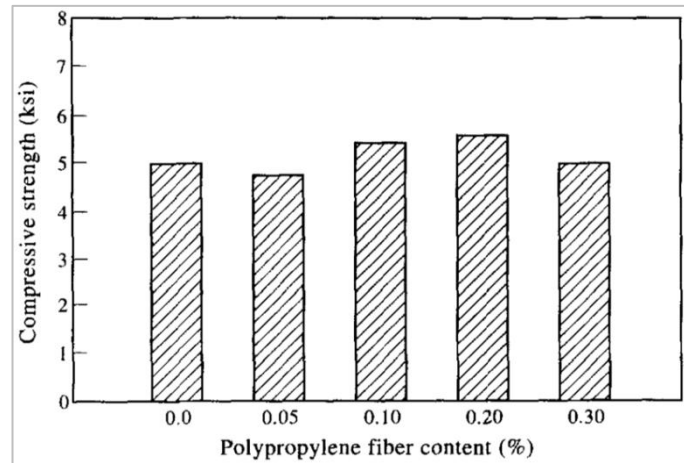


Figure 1.23 Effet de la proportion de fibres polypropylène sur la résistance en compression [58]

### Comportement en flexion

La présence de fibres polypropylène dans un matériau cimentaire ne semble pas avoir d'influence sur sa résistance en flexion d'après [53] et [58]. L'introduction des fibres a cependant un effet sur le comportement post-pic, ces dernières apportant leur contribution mécanique dès l'apparition des fissures. La Figure 1.24 issue de [53] illustre en effet une amélioration de la déformation à la rupture et de la résistance résiduelle pour différentes proportions de fibres polypropylène.

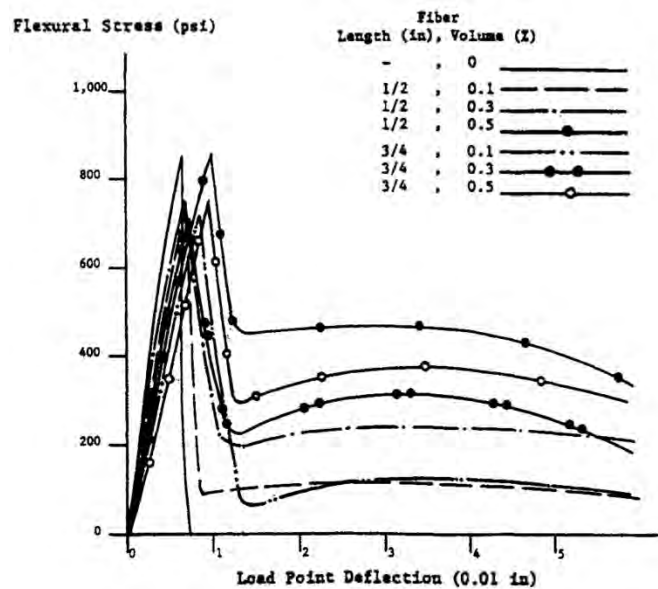


Figure 1.24 Effet de la longueur et de la proportion de fibres polypropylène sur le comportement en flexion [53]

### Évolution du module d'élasticité instantané

Le module d'élasticité instantané n'est pas influencé par la présence de fibres polypropylène d'après l'étude de Mazaheripour & al. [59].

### 1.3.4.2 Les fibres métalliques

#### Résistance en compression simple

D'après Rossi [60], l'introduction de fibres métalliques dans un matériau cimentaire n'affecte que très peu la valeur de l'effort maximum de compression. De nombreuses études confirment cette affirmation dont [44]. La Figure 1.25 tirée de cette étude montre l'effet de différents types de fibres (ruban et crochets) et de leurs proportions sur la résistance en compression. L'addition de fibres métalliques va cependant modifier le comportement post-pic du matériau. Les fibres vont ralentir la propagation des fissures ce qui engendre une amélioration de la déformation au pic ainsi qu'une augmentation de la déformabilité globale du matériau. La Figure 1.26 issue de [61] illustre ainsi une déformabilité accrue et des résistances résiduelles pour des mortiers comprenant différents dosages de fibres Dramix.

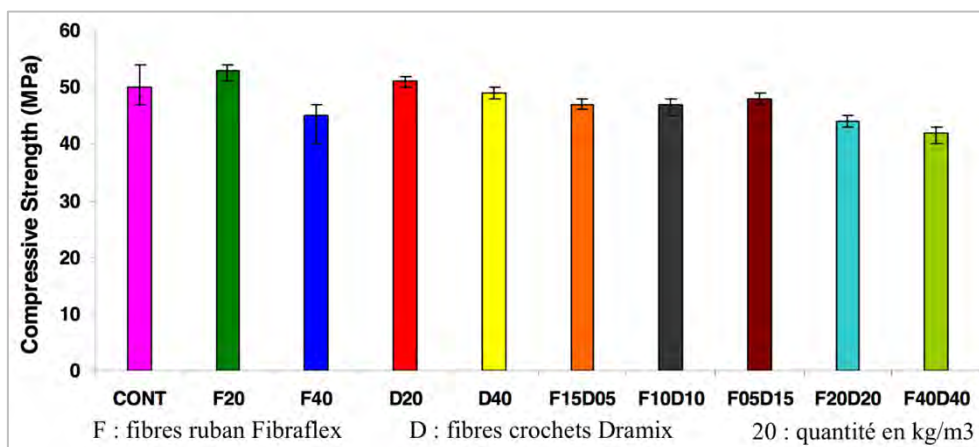


Figure 1.25 Effet du type et de la proportion de fibres métalliques sur la résistance en compression [44]

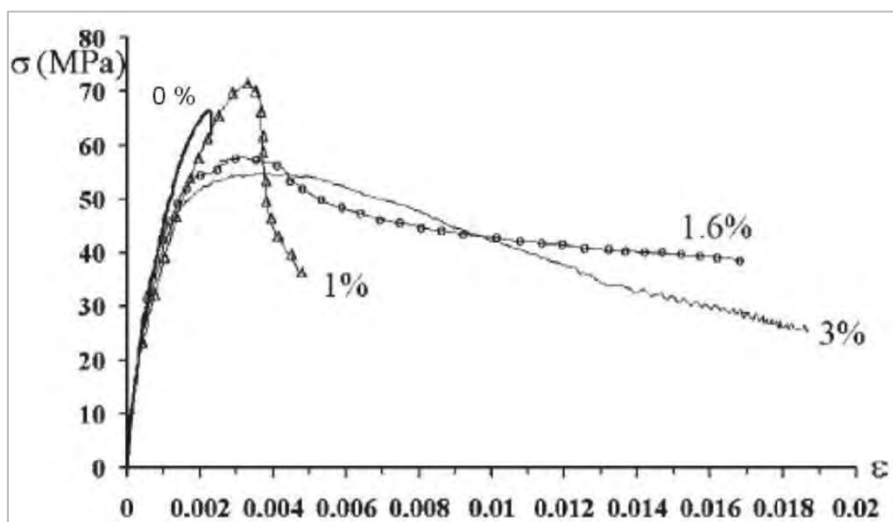


Figure 1.26 Effet de la fraction volumique en fibres métalliques sur le comportement en compression [61]



### Comportement en flexion et traction

La résistance en traction d'un béton simple est considérée comme négligeable devant sa résistance en compression ce qui justifie le développement du béton armé. Dans certains cas, on peut compenser cette faiblesse par l'addition de fibres métalliques au cœur du matériau cimentaire. Certaines études ont ainsi montré qu'un volume important de fibres métalliques pouvait améliorer la résistance en traction directe [62] [63]. La Figure 1.27 issue de [63] traduit l'évolution de la contrainte en traction directe en fonction d'un dosage en fibre Dramix (crochets) compris entre 2 et 6%.

L'orientation des fibres métalliques dans la matrice cimentaire a un effet direct sur l'augmentation de la résistance en traction d'après [44]. Ainsi certaines études montrent une très forte augmentation de la résistance en traction lorsque les fibres sont alignées dans la direction de l'effort de traction [64]. Lorsque les fibres sont dispersées aléatoirement dans la matrice cimentaire, l'augmentation de la résistance en traction est bien plus mesurée [65].

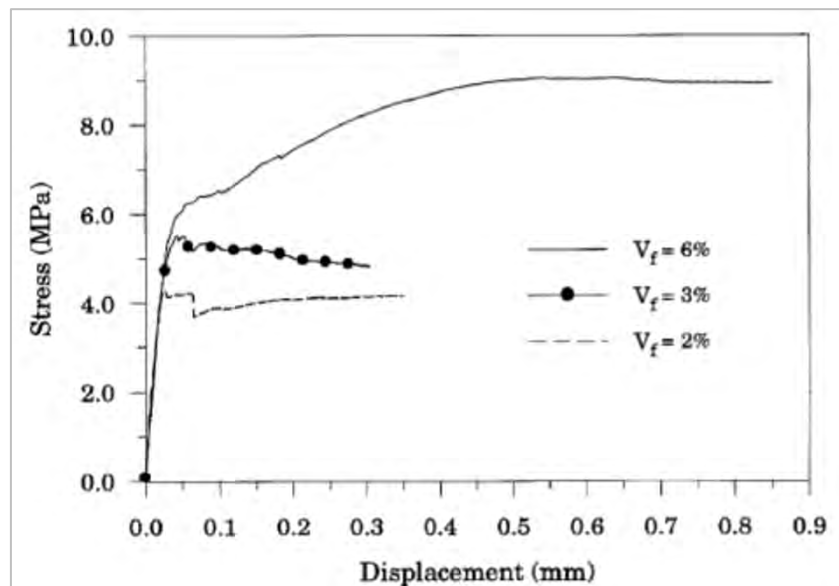


Figure 1.27 Effet du dosage en fibres Dramix sur la résistance en traction directe [63]

Le dosage en fibres métalliques influence davantage le comportement en flexion que celui en compression ou en traction directe [44]. L'augmentation de la résistance en flexion n'étant pas seulement liée au dosage en fibres, mais également à la forme et à l'élancement de ces dernières [66]. La Figure 1.28 montre l'effet de l'introduction de fibres crochets Dramix dosées à 1% et 2% sur le comportement en flexion d'un béton [67]. La résistance maximale augmente de façon très importante sur les bétons fibrés avec des valeurs supérieures à 40 kN contre 18 kN pour un béton non fibré. Ces derniers conservent également des résistances résiduelles élevées pour une déformation de 3mm.

La Figure 1.29 issue de [68] illustre l'effet de la taille de fibres ruban Fibraflex sur le comportement en flexion d'un béton (20 et 30mm). Le comportement en flexion est amélioré avec notamment une résistance et une déformation au pic plus élevée que la formulation non fibrée. Les résistances résiduelles sont également améliorées par rapport à la formulation de

référence, mais semblent néanmoins diminuer plus rapidement qu'avec les fibres crochets Dramix (glissement des fibres). Les fibres les plus longues (30mm) engendrent un meilleur comportement en flexion que les fibres les plus courtes (20mm).

L'étude de Su-Tae Kang et al [69] montre que pour un même type de fibre, il existe une relation quasi linéaire entre résistance en flexion et dosage en fibres.

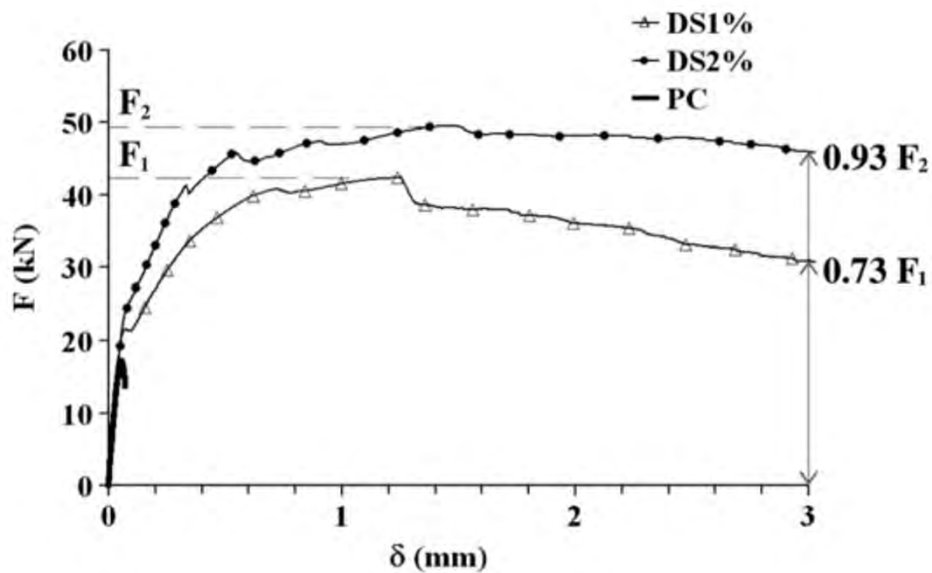


Figure 1.28 Effet du dosage en fibres métalliques sur le comportement en flexion [67]

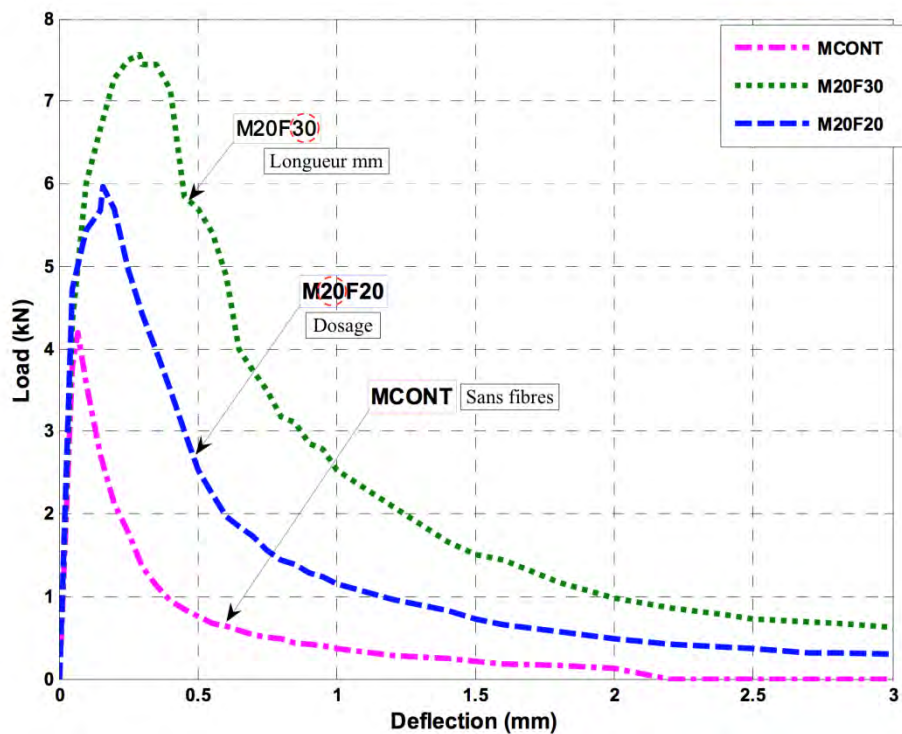


Figure 1.29 Effet de la longueur des fibres ruban sur le comportement en flexion [68]

### Évolution du module d'élasticité instantané

L'introduction de fibres métalliques dans des matériaux cimentaires à un effet négligeable sur le module d'élasticité instantané. Certains auteurs ont observé une légère augmentation du module d'élasticité avec l'introduction de fibres métalliques [70] [71], tandis que d'autres auteurs ont noté une légère diminution due à l'augmentation de l'air entraîné [72]. La Figure 1.30 issue de [70] illustre ainsi une évolution limitée du module d'élasticité en fonction du dosage en fibres métalliques.

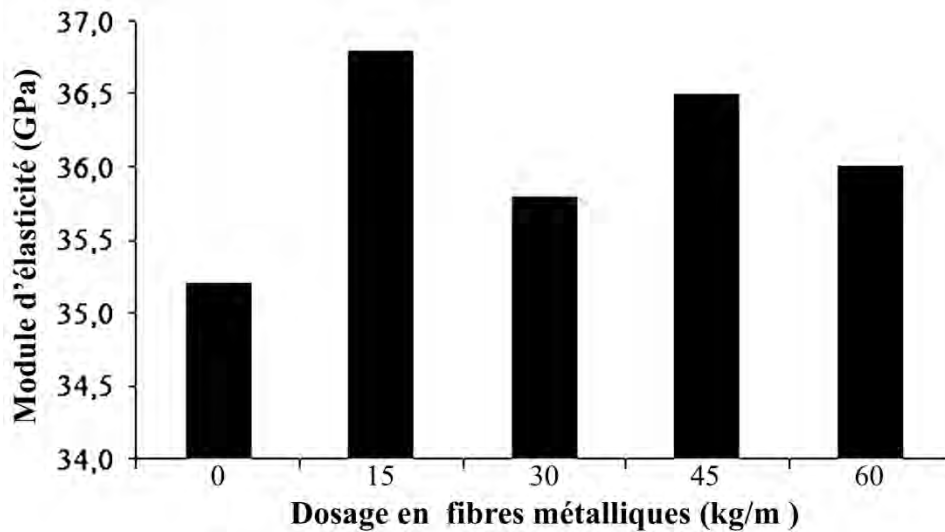


Figure 1.30 Effet du dosage en fibres métalliques sur le module d'élasticité [70]

## 1.4 Conclusion de l'état de l'art

Le procédé CMC est une technique d'amélioration des sols avec apports de matériaux développée par Menard nécessitant la mise en place d'un réseau d'inclusions semi-rigides construites in situ à l'aide d'une tarière creuse. La mise en œuvre des inclusions s'effectuant par pompage, certaines exigences sont imposées au niveau de la formulation du mortier. À l'état frais, ce dernier doit être fluide, homogène et sans ressuage et posséder un affaissement au cône d'Abrams de  $20 \pm 2$  cm. À l'état durci, on impose une résistance en compression d'au moins 8 MPa à 28 jours afin de reprendre une partie des charges verticale d'un ouvrage. Dans certains cas, les colonnes CMC peuvent être sollicitées en flexion composée et risquent de rompre dans le sol. Pour éviter ce genre d'incidents, il est nécessaire d'augmenter la déformabilité globale des inclusions.

La première solution envisagée est de réduire le module d'élasticité du mortier constitutif des colonnes en remplaçant les granulats traditionnels par des granulats légers. Deux types de granulats ont été analysés : des granulats en caoutchouc et des granulats d'argile expansée.

Les granulats en caoutchouc ont la caractéristique d'être hydrophobes. Cette particularité engendre une augmentation de la teneur en air occlus dans les mortiers à l'état frais, associé à une réduction de leurs maniabilités. L'interface de ces granulats avec la pâte cimentaire est très mauvaise à l'état durci et entraîne, par endroit, des défauts d'adhérence.

Les granulats d'argile expansée sont fortement poreux et présentent des taux d'absorption élevés ce qui peut poser des problèmes de rhéologie à l'état frais (absorption de l'eau efficace). En conséquence, ces granulats doivent être présaturés en eau avant leurs introductions dans les mortiers. La pâte cimentaire pénètre en partie dans les granulats d'argile expansée à l'état frais ce qui assure une continuité mécanique entre ces deux phases à l'état durci.

De façon générale, la substitution du sable par l'un ou l'autre de ces granulats engendre une diminution de la résistance en compression et du module. Il est à noter qu'avec les granulats en caoutchouc, le module est moins affecté que la résistance en compression [8]. Le phénomène inverse est observé pour les granulats d'argile expansée [28]. Pour ces deux types de granulats, les résistances mécaniques en compression, traction et flexion diminuent dans des proportions similaires.

L'introduction de fibres dans les mortiers constitutifs des colonnes peut également permettre de réduire leurs déformabilités globales. Différents types de fibres sont disponibles dans l'industrie, mais seules les fibres métalliques possèdent les caractéristiques chemo-mécaniques adéquates pour l'application. Ces dernières ont un effet notable sur le comportement mécanique des matériaux cimentaires, notamment en flexion. La liaison avec la matrice cimentaire peut être effectuée par un ancrage mécanique ou par adhérence.

## 2 CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE

### 2.1 Choix des matériaux et formulations

Dans cette partie, nous allons sélectionner les matériaux et les formulations que nous utiliserons dans la suite de la thèse.

#### 2.1.1 Les matériaux

##### Les Ciments

- Les CMC pouvant se trouver dans des environnements pollués et/ou agressifs chimiquement pour les mortiers, le ciment principal retenu pour cette étude est un ciment CEM III/C résistant aux agressions chimiques. Ce ciment est produit par Holcim, usine de Lumbres (62) et sa référence complète est : CEM III/C 32,5 N-LH/SR CE PM NF.
- Un ciment CEM I moins résistant aux agressions chimiques est également utilisé à des fins comparatives, notamment pour les essais de durabilité. Ce ciment est produit par Lafarge, usine du Teil (07) et sa référence complète est : CEM I 52,5 N-SR5 CE PM-CP2 NF.

##### Le filler

- Le filler utilisé est un filler calcaire dont la granulométrie est en grande partie comprise entre 0 et 100  $\mu\text{m}$ , avec 85% de passant à 125  $\mu\text{m}$ . Ce filler est légèrement réactif, son indice d'activité étant de 0,77.

##### Les adjuvants

- Un **superplastifiant** est utilisé dans les mortiers de CMC afin de respecter les exigences sur la maniabilité à l'état frais ( $20\pm 2$  cm d'affaissement au cône d'Abrams). Le superplastifiant utilisé est le Glenium 27 produit par BASF. Ce produit ne contient pas de chlore et est réalisé à partir d'éther carboxylique modifié. Son fabricant le décrit comme étant capable d'améliorer la maniabilité d'un béton pendant plus d'une heure sans retard de prise ou de durcissement. Son extrait sec est de 20% et sa densité égale à 1,05.
- Un **agent de viscosité** est aussi utilisé dans les mortiers de CMC afin de conserver un mélange homogène et sans ségrégation. L'agent de viscosité utilisé est le Rhéomac 890F produit par BASF. Ce produit est à base de polymères synthétiques à haut poids moléculaire. Il est capable d'augmenter le seuil de cisaillement statique d'un mélange cimentaire tout en diminuant la viscosité dynamique de ce dernier. Son extrait sec est de 3% et sa densité égale à 1,05.

##### Les granulats

- Le sable naturel utilisé est un sable siliceux roulé de Garonne de classe 0/4 mm. Sa densité est de 2,67 et son coefficient d'absorption égal à 1,90%.

- Des granulats d'argile expansée fournis par Argex sont utilisés en tant que granulats de substitution. Les granulats sélectionnés pour les mortiers de CMC sont référencés par AR 0/4 650 et possèdent les caractéristiques suivantes : forme ronde, classe granulométrique 0/4 mm et masse volumique en vrac proche de  $650 \text{ kg/m}^3$ . Selon le producteur, la masse volumique moyenne des granulats est d'environ  $1100 \text{ kg/m}^3$ .
- Des granulats en caoutchouc fournis par Aliapur sont utilisés en tant que granulats de substitution. Les granulats sélectionnés pour les mortiers de CMC ont une granulométrie de 0/4 mm. Ils possèdent une surface rugueuse à cause du processus de broyage mécanique des pneumatiques. La masse volumique de ces granulats est d'environ  $1200 \text{ kg/m}^3$ .

Tous les granulats possèdent la même classe granulaire (0/4mm) mais présentent des courbes granulométriques différentes comme l'illustre la Figure 1.31 issue de la thèse de François Duplan [3].

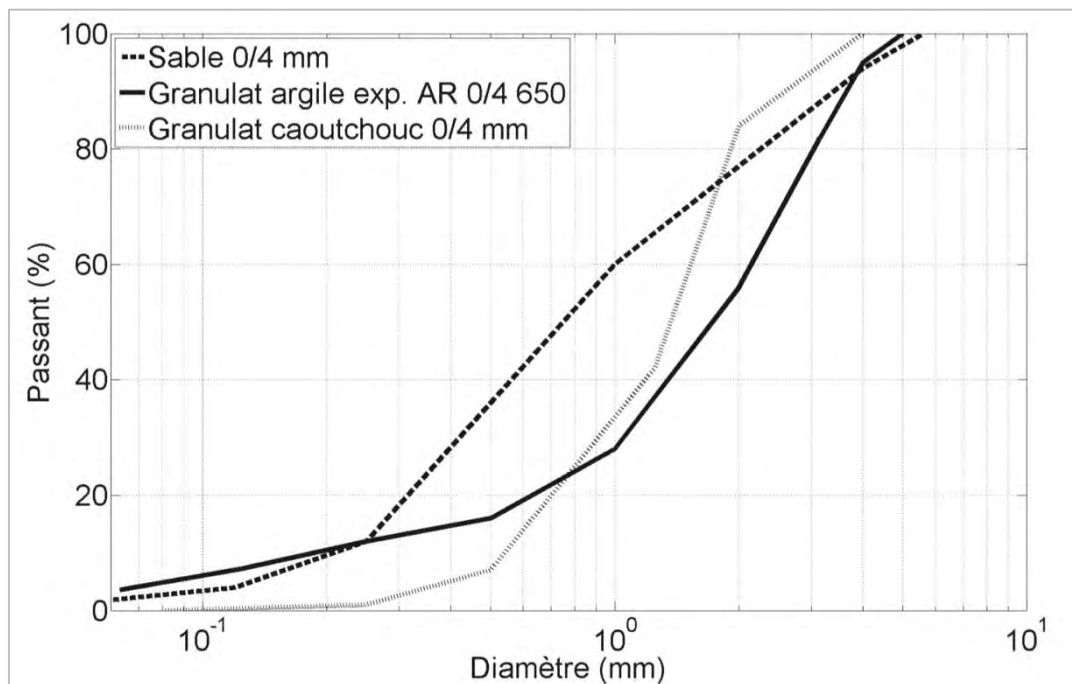


Figure 1.31 Distribution granulométrique des trois granulats étudiés dans les mortiers de CMC [3]

### Les fibres

- D'après l'étude expérimentale de François Duplan, les fibres ruban Fibraflex sont apparues comme les plus efficaces avec les mortiers de CMC. Nous retenons donc pour cette étude les fibres de référence FF30L6 présentant une longueur de 30 mm. Ces fibres sont composées de fonte amorphe ce qui les rend inoxydables. Les caractéristiques mécaniques de ces fibres sont élevées avec une résistance à la traction supérieure à 1400 MPa. La masse volumique est d'environ  $7200 \text{ kg/m}^3$ .

Les fiches techniques de tous ces matériaux sont présentées dans l'annexe C.

### 2.1.2 Les formulations

Nous allons reprendre dans cette étude, une partie des formulations développées dans la thèse de François Duplan [3]. Deux éléments principaux sont à étudier dans cette partie : l'influence de la substitution des granulats classiques par des granulats d'argile expansée ou en caoutchouc sur les caractéristiques physico-mécaniques des mortiers, et l'effet de l'addition de fibres métalliques dans la matrice.

Une formulation de référence avec sable naturel et ciment CEM III a été fixée, et correspond à la formulation type de mortiers CMC utilisée actuellement en France (Tableau 1.7). La substitution du sable naturel par des granulats spéciaux est volumique : un volume de sable donné va être remplacé par un volume identique de granulats en caoutchouc ou d'argile expansée. Différents taux de substitution sont testés : 5-15-30% pour les granulats en caoutchouc et 30-60% pour les granulats d'argile expansée (Tableau 1.8 et Tableau 1.9). Les dosages en eau et en ciment varient très légèrement pour les formulations contenant du caoutchouc, mais le rapport eau/ciment a été gardé constant à 1,05. Pour les mortiers contenant des granulats d'argile, une étape de présaturation des billes d'argile a été nécessaire avant leur introduction dans le mélange (détails de réalisation des mortiers dans la partie suivante).

Des formulations fibrées ont également été testées : elles contiennent à la fois des granulats d'argile expansée et des fibres métalliques ruban dosées à 10 et 20 kg/m<sup>3</sup> (Tableau 1.10).

En plus de ces formulations de mortier, une formulation utilisant un ciment CEM I servira de comparaison, notamment au niveau des essais de durabilité (Tableau 1.11).

Les quantités d'adjuvants (superplastifiant et agent de viscosité) ont été ajustées afin de répondre aux exigences à l'état frais fixées dans la partie 1.1.3 (affaissement au cône d'Abrams de 20±2 cm et une absence de ressuage ou de ségrégation).

|                  |      |
|------------------|------|
| Ciment CEM III/C | 242  |
| Eau              | 254  |
| Sable naturel    | 1644 |
| Filler           | 135  |
| Superplastifiant | 4,7  |

Tableau 1.7 Formulation du mortier de référence (en kg/m<sup>3</sup>)

| Taux de substitution volumique (%) | 0    | 5    | 15   | 30   |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Ciment CEM III/C                   | 242  | 224  | 228  | 225  |
| Eau                                | 254  | 235  | 239  | 236  |
| Sable naturel                      | 1644 | 1546 | 1318 | 1071 |
| Filler                             | 135  | 135  | 135  | 135  |
| Granulats en caoutchouc            | 0    | 34   | 104  | 206  |
| Superplastifiant                   | 4,7  | 7,2  | 7,2  | 7,2  |
| Agent de viscosité                 | 0    | 1,1  | 1,1  | 1,1  |

Tableau 1.8 Formulations des mortiers avec granulats en caoutchouc(en kg/m<sup>3</sup>)

|                                    |      |      |     |
|------------------------------------|------|------|-----|
| Taux de substitution volumique (%) | 0    | 30   | 60  |
| Ciment CEM III/C                   | 242  | 242  | 242 |
| Eau                                | 254  | 254  | 254 |
| Sable naturel                      | 1644 | 1151 | 658 |
| Filler                             | 135  | 135  | 135 |
| Granulats d'argile expansée        | 0    | 241  | 482 |
| Superplastifiant                   | 4,7  | 4,7  | 4,7 |
| Agent de viscosité                 | 0    | 1,2  | 1,2 |

Tableau 1.9 Formulation des mortiers avec granulats d'argile expansée (en kg/m<sup>3</sup>)

|                                 |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| Dosage en fibres Fibraflex 30mm | 0    | 10   | 15   | 20   |
| Ciment CEM III/C                | 242  | 242  | 242  | 242  |
| Eau                             | 254  | 254  | 254  | 254  |
| Sable naturel                   | 1151 | 1151 | 1151 | 1151 |
| Filler                          | 135  | 135  | 135  | 135  |
| Granulats d'argile expansée     | 241  | 241  | 241  | 241  |
| Superplastifiant                | 4,7  | 6,1  | 3,1  | 5,2  |
| Agent de viscosité              | 1,2  | 1,2  | 1,2  | 1,2  |

Tableau 1.10 Formulation des mortiers avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques (en kg/m<sup>3</sup>)

|                  |      |
|------------------|------|
| Ciment CEM I     | 242  |
| Eau              | 254  |
| Sable naturel    | 1644 |
| Filler           | 135  |
| Superplastifiant | 2,9  |

Tableau 1.11 Formulation du mortier de comparaison (en kg/m<sup>3</sup>)

Dans la suite de ce rapport, nous utiliserons une dénomination spécifique pour les différents mortiers :

- Pour le mortier de référence : REF
- Pour les mortiers de caoutchouc avec des taux de substitution de 5, 15 et 30% : GC5 / GC15 / GC30
- Pour les mortiers de granulats d'argile expansée avec des taux de substitution de 30 et 60% : GL30 / GL60
- Pour les mortiers contenant des granulats d'argile et renforcés par des fibres de 30 mm de longueur à un dosage de 10, 15 et 20 kg/m<sup>3</sup> : GL30F10 / GL30F15 / GL30F20
- Pour le mortier de comparaison : CEM I



### 2.1.3 *La réalisation des mortiers*

#### **Étape 1 : réalisation du mortier**

L'introduction et le malaxage des matériaux dans le malaxeur s'effectuent de façon différente selon les formulations.

Pour les formulations de référence ou avec des granulats caoutchouc, on malaxe les matériaux granulaires pendant 3 minutes afin de les homogénéiser. L'eau et les adjuvants sont ajoutés dans un deuxième temps pendant que le malaxeur tourne. Le temps de malaxage des matériaux humides doit durer environ 5 minutes.

Pour les formulations avec des granulats d'argile expansée, on procède à leur présaturation avant leur introduction dans le mélange. Pour cela, les billes d'argile expansée sont malaxées pendant 5 minutes avec une quantité d'eau correspondant à leur absorption en eau à 10 minutes (recommandations du producteur de billes).

#### **Étape 2 : vérification des propriétés à l'état frais**

Les propriétés à l'état frais sont vérifiées en suivant les recommandations et normes indiquées dans la partie 2.2.1 (affaissement au cône et teneur en air occlus). Après ces vérifications, le mortier peut être utilisé pour confectionner des éprouvettes. Ces dernières sont mises en place sur table vibrante en 2 couches. Les moules contenant le matériau frais sont conservés dans une salle de cure humide (20°C / 99%HR) jusqu'à leur décoffrage, en général 24 heures plus tard.

## 2.2 Essais expérimentaux

### 2.2.1 Essais à l'état frais

#### Mesure de l'affaissement au cône d'Abrams

La mesure de l'affaissement au cône d'Abrams qui permet d'évaluer la maniabilité des mortiers s'effectue selon la norme NF EN 12350-2 [73]. La norme NF EN 206-1 [1] spécifie des classes de consistance entre S1 et S5 en fonction de la valeur de l'affaissement au cône d'Abrams (Tableau 1.12).

| Classe | Affaissement (mm) |
|--------|-------------------|
| 1      | 10 - 40           |
| 2      | 50 - 90           |
| 3      | 100 - 150         |
| 4      | 160 - 210         |
| 5      | ≥ 220             |

Tableau 1.12 Classes de consistance à l'état frais en fonction de l'affaissement au cône d'Abrams selon la norme NF EN 206-1 [1]

#### Mesure de la teneur en air occlus

La mesure de la teneur en air occlus s'effectue selon la norme NF EN 12350-7 [74] en utilisant un aéromètre à béton de 8L.

### 2.2.2 Propriétés physiques à l'état durci

Les propriétés physiques les plus courantes à l'état durci sont la masse volumique et la porosité accessible à l'eau. Ces deux propriétés peuvent être obtenues en suivant la norme NF P18-459 [75].

### 2.2.3 Propriétés mécaniques à l'état durci

#### Mesure de la résistance en compression

La mesure de la résistance en compression a été effectuée sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 118 mm et de hauteur 236 mm. Ces éprouvettes ont été conservées avant essai dans une salle maintenue à 20°C et 99% d'humidité relative. Les surfaces sont rectifiées à l'aide d'un automate avant essai afin d'assurer une planéité et un parallélisme optimal. La résistance en compression est ensuite déterminée à l'aide d'une presse hydraulique selon la norme NF EN 12390-3 [76], en effectuant ces essais asservis en force, avec une vitesse de montée en charge de 0,5 MPa/s.

Les résultats obtenus sont la moyenne de trois essais.

### **Mesure du module d'élasticité**

La mesure du module d'élasticité a été effectuée, à l'aide d'une cage extensométrique sur le même type d'éprouvette que celui utilisé pour la mesure de la résistance en compression. Pour cet essai, nous avons suivi les recommandations de la Rilem [77] qui préconisent de réaliser cinq cycles de chargement, d'une amplitude égale à 30% de la charge de rupture et de déterminer la valeur du module d'élasticité retenu correspond à la pente du diagramme contrainte-déformation lors du dernier cycle de chargement.

Les résultats obtenus sont la moyenne de trois essais.

### **Étude du comportement en fluage en compression uniaxiale**

Le fluage correspond à l'augmentation des déformations d'un élément de structure sous charge maintenue constante au cours du temps. Le fluage peut apparaître sous différents types de sollicitations mécaniques : en traction simple, en compression simple, en flexion, en chargement biaxial ou triaxial. Nous nous intéresserons ici au cas du fluage en compression uniaxiale puisqu'il correspond à la configuration classique des CMC.

Le fluage peut être divisé en deux composantes distinctes, d'un côté le fluage endogène qui correspond à la déformation mesurée sur une éprouvette de béton protégée contre des échanges hydriques avec le milieu extérieur et de l'autre, le fluage de dessiccation qui est la part supplémentaire de fluage d'une éprouvette soumise simultanément à un chargement mécanique constant et à un séchage.

L'objectif ici est de mesurer les déformations différées du mortier durci sur des éprouvettes soumises à un effort de compression maintenu constant sur une longue période (fluage) ainsi que sur des éprouvettes non chargées (retrait) afin de découpler les actions. Nous aurons donc deux séries d'éprouvettes : une série d'éprouvettes sous charge et une autre non chargée.

La mesure du retrait sur les éprouvettes non chargées se fait simplement à l'aide de plots inox collés sur les deux extrémités des éprouvettes et d'un bâti de retrait.

La mesure des déformations sur les éprouvettes chargées est réalisée par l'intermédiaire de capteurs insérés dans les éprouvettes. La Figure 1.32 issue de [78] illustre ainsi une coupe longitudinale illustrant l'instrumentation des éprouvettes en fluage.

Comme expliqué dans la partie 1.1.2, les CMC sont généralement soumis à des efforts de compression simple pouvant varier entre 0,5 et 5 MPa. Pour cette étude, nous nous placerons du point de vue industriel en soumettant tous nos mortiers au cas le plus défavorable, c'est-à-dire 5 MPa. Il n'y aura donc pas de taux de chargement constant sur nos différents mortiers contrairement à ce qui se fait usuellement dans la bibliographie. Toutes les éprouvettes sont maintenues dans une ambiance contrôlée à 20°C et 99% d'humidité relative pendant 90 jours avant d'être testées.

La mise en place de cet essai s'effectue en trois étapes :

1. Mise en place des capteurs de type LVDT dans les éprouvettes destinées au fluage
2. Mise en place des éprouvettes sur les bâtis de fluage : 2 éprouvettes en condition de dessiccation et 2 éprouvettes en condition endogène par formulation

- Mise en place du système d'acquisition qui relie les capteurs LVDT à un ordinateur via des unités de transfert de données spécifiques.

### Mise en charge des éprouvettes

Au moment de la mise en charge, nous effectuerons 3 cycles de chargement-déchargement en plusieurs paliers, tout en enregistrant les déformations associées. Cette étape est nécessaire pour deux raisons :

- Vérifier que l'analyse des résultats contrainte appliquée / déformation mesurée permet de retrouver la valeur de module d'élasticité instantané du béton.
- Vérifier le bon fonctionnement des capteurs LVDT.

Une fois cette étape de lancement effectuée, on met en place l'effort de compression uniaxiale de 5 MPa qui sera maintenu constant pendant 4 mois. On suit en parallèle la déformation sur des éprouvettes chargées, et la déformation ainsi que la masse sur des éprouvettes non chargées. À la fin de la période de 4 mois, on décharge les éprouvettes en observant les déformations de recouvrance.

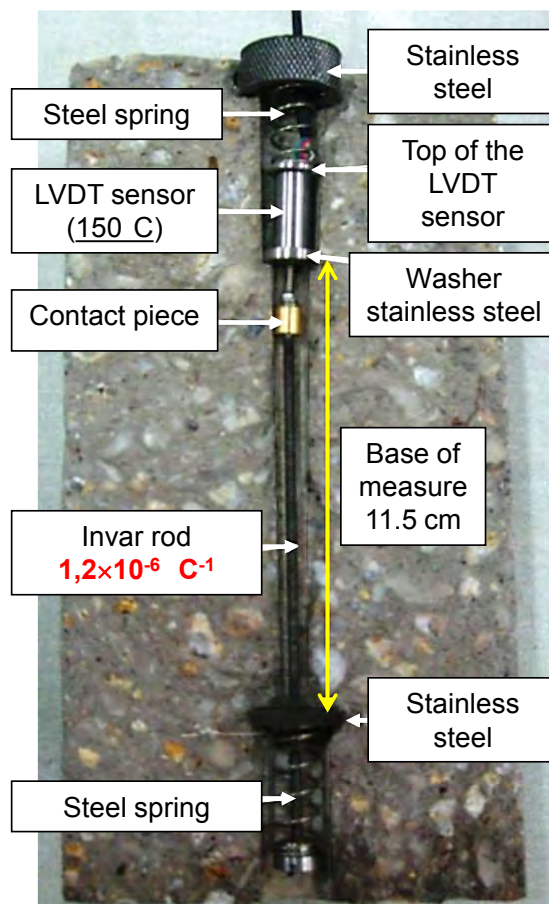


Figure 1.32 Coupe longitudinale illustrant l'instrumentation d'une éprouvette de fluage [78]

### 2.2.4 Propriétés de transfert à l'état durci

#### Perméabilité aux gaz

La perméabilité aux gaz est une propriété d'un matériau cimentaire faisant partie des indicateurs de durabilité généraux [79]. Cet essai consiste à soumettre le corps d'épreuve à un gradient de pression de gaz constant. La perméabilité apparente, exprimée en  $m^2$  et notée  $k_a$ , est déterminée à partir de la mesure du débit volumique de gaz sortant de l'échantillon en régime permanent (définition issue de la norme XP P18-463 [80]).

La mesure de la perméabilité aux gaz a été effectuée en utilisant de l'oxygène sur des portions d'éprouvettes de mortier cylindriques de diamètre 118 mm et de hauteur 50 mm. Ces matériaux ont été préalablement séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. La perméabilité apparente, dépendante de la pression appliquée, se calcule à partir de la relation suivante issue de [80] :

$$k_a = \frac{2 \cdot P_1 \cdot Q \cdot L \cdot \mu}{A(P_0^2 - P_1^2)} \quad \text{Eq 1.2}$$

Avec  $A$  = Section du corps d'épreuve en  $m^2$   
 $L$  = Épaisseur du corps d'épreuve en m  
 $P_0$  = Pression absolue à l'entrée en Pa  
 $P_1$  = Pression absolue à la sortie (= pression atmosphérique) en Pa  
 $Q$  = Débit volumique en  $m^3/s$   
 $\mu$  = Viscosité dynamique du gaz utilisé à la température de l'essai en Pa.s

La perméabilité intrinsèque aux gaz  $k_i$  se détermine ensuite à partir de l'expression suivante :

$$k_i = k_a \cdot \left(1 + \frac{\beta}{P_m}\right) \quad \text{Eq 1.3}$$

Avec  $\beta$  = coefficient de Klinkenberg  
 $P_m$  = pression moyenne

#### Migration des ions chlorures

Cet essai consiste à soumettre le corps d'épreuve à un potentiel électrique externe afin de forcer la migration d'ions chlorures à l'intérieur du matériau. Pour la réalisation de cet essai, nous avons suivi les recommandations de la norme NT BUILD 492 [81]. Cet essai s'effectue sur des portions d'éprouvettes de mortier cylindriques de diamètre 118 mm et de hauteur 50 mm présaturées en chaux pendant 18 heures. Ces portions de mortier sont ensuite mises en place dans un étui en caoutchouc, le tout maintenu par un anneau de serrage, et placées dans un grand récipient en plastique comme illustré sur la Figure 1.33 issue de [81]. On vient placer au contact des éprouvettes, une solution de soude NaOH à 0,3 mol/L (anolyte) en partie supérieure et une solution de chlorure de sodium NaCl à 2 mol/L (catholyte) en partie inférieure. Un potentiel électrique est ensuite appliqué sur ces mortiers via un assemblage

spécifique illustré sur la Figure 1.33. Les caractéristiques de ce potentiel électrique (voltage et temps d'application) sont des valeurs spécifiques indiquées dans la norme NT BUILD 492.

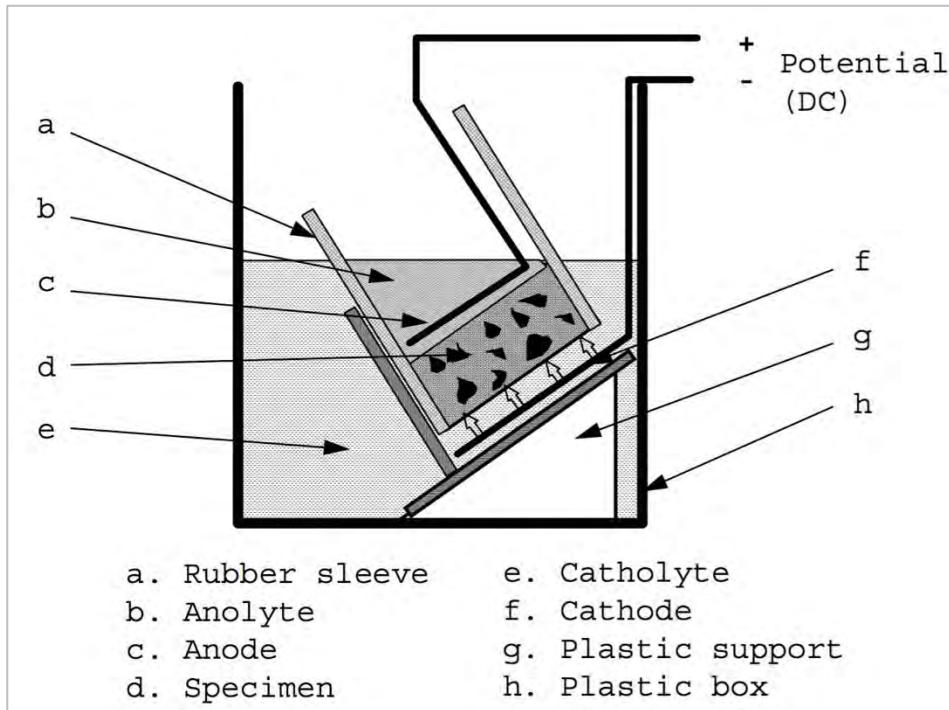


Figure 1.33 Schéma d'installation de l'essai de migration aux ions chlorures [81]

La valeur du coefficient de migration des ions chlorures se détermine à partir de l'équation (Eq 1.4) directement issue de la norme.

$$D_{nssm} = \frac{0,0239(273 + T)}{(U - 2).t} \left( x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T).L. x_d}{U - 2}} \right) \quad \text{Eq 1.4}$$

- Avec  $D_{nssm}$  = Coefficient de migration en  $m^2/s$  (non-steady-state migration coef.)  
 L = Épaisseur de l'éprouvette en mm  
 T = Température moyenne de la solution de soude en °C  
 t = Temps de l'essai en heures  
 U = Valeur absolue du voltage appliqué en Volts  
 $x_d$  = Valeur moyenne de la profondeur de pénétration des chlorures en mm

## 2.3 Résultats et discussions

### 2.3.1 Propriétés à l'état frais

Les valeurs des essais d'affaissement au cône d'Abrams et de la teneur en air occlus sont indiquées dans les tableaux suivants (Tableau 1.13, Tableau 1.14, Tableau 1.15 et Tableau 1.16). Comme précisé dans la partie 1.1.3, les mortiers développés pour le procédé CMC doivent présenter un affaissement au cône d'Abrams proche de 20 cm avec un mélange homogène et sans ressuage. Dans ce but, les quantités de superplastifiant ont été ajustées afin de respecter ce cahier des charges. Le dosage en agent de viscosité a été fixé dans les mortiers avec granulats légers à 0,5% de la masse de ciment afin d'éviter les éventuels problèmes de ségrégation dus à l'utilisation de ce genre de granulats.

|                                         |           |       |
|-----------------------------------------|-----------|-------|
| Type de ciment                          | CEM III/C | CEM I |
| Superplastifiant (kg/m <sup>3</sup> )   | 4,7       | 2,9   |
| Agent de viscosité (kg/m <sup>3</sup> ) | 0         | 0     |
| Affaissement (cm)                       | 20        | 19    |
| Teneur en air occlus (%)                | 2         | 2     |

Tableau 1.13 Propriétés à l'état frais des mortiers de référence REF et CEM I

| Référence                               | REF | GC5 | GC15 | GC30 |
|-----------------------------------------|-----|-----|------|------|
| Taux de substitution                    | 0   | 5   | 15   | 30   |
| Superplastifiant (kg/m <sup>3</sup> )   | 4,7 | 7,2 | 7,2  | 7,2  |
| Agent de viscosité (kg/m <sup>3</sup> ) | 0   | 1,1 | 1,1  | 1,1  |
| Affaissement (cm)                       | 20  | 19  | 21   | 22   |
| Teneur en air occlus (%)                | 2   | 5   | 6    | 8    |

Tableau 1.14 Propriétés à l'état frais des mortiers avec granulats en caoutchouc

| Référence                               | REF | GL30 | GL60 |
|-----------------------------------------|-----|------|------|
| Taux de substitution                    | 0   | 30   | 60   |
| Superplastifiant (kg/m <sup>3</sup> )   | 4,7 | 4,7  | 4,7  |
| Agent de viscosité (kg/m <sup>3</sup> ) | 0   | 1,2  | 1,2  |
| Affaissement (cm)                       | 20  | 19   | 18   |
| Teneur en air occlus (%)                | 2   | 3    | 3    |

Tableau 1.15 Propriétés à l'état frais des mortiers avec granulats d'argile expansée

| Référence                                       | GL30 | GL30F10 | GL30F15 | GL30F20 |
|-------------------------------------------------|------|---------|---------|---------|
| Dosage en fibres Fibraflex (kg/m <sup>3</sup> ) | 0    | 10      | 15      | 20      |
| Superplastifiant (kg/m <sup>3</sup> )           | 4,7  | 6,1     | 4,1     | 5,2     |
| Agent de viscosité (kg/m <sup>3</sup> )         | 1,2  | 1,2     | 1,2     | 1,2     |
| Affaissement (cm)                               | 20   | 21      | 22      | 19      |
| Teneur en air occlus (%)                        | 2    | 4       | 7       | 6       |

Tableau 1.16 Propriétés à l'état frais des mortiers avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques Fibraflex

### Les mortiers de caoutchouc

L'introduction de granulats en caoutchouc montre une influence certaine sur la maniabilité du mortier puisqu'il a fallu ajouter une quantité bien supérieure de superplastifiant afin d'obtenir un affaissement acceptable (+ 2,5 L/m<sup>3</sup>). La teneur en air occlus semble également augmenter avec la proportion de granulats en caoutchouc en cohérence avec la bibliographie. Le mélange contenant 30% de granulats en caoutchouc présente ainsi une teneur en air occlus de 8% ce qui peut être préjudiciable pour l'application CMC.

Malgré ces observations, on ne peut imputer directement l'augmentation de la teneur en air occlus à la seule présence des granulats caoutchouc puisque la teneur en adjuvants, qui peut également avoir un effet sur cette caractéristique, a aussi été modifiée dans les différentes formulations.

### Les mortiers de granulats d'argile expansée

L'ajout de billes d'argile expansée présaturées en eau ne semble pas, quant à lui, avoir d'effet majeur sur l'affaissement au cône, le dosage en superplastifiant étant le même que pour le mortier REF. En maintenant une teneur en superplastifiant constante, les mortiers de billes d'argile expansée présentent une teneur en air occlus très proche de celle du mortier de référence (+1%). On peut donc estimer que la présence de ces granulats présaturés en eau n'a qu'une influence très limitée sur la fabrication des mortiers étudiés.

### Les mortiers de granulats d'argile expansée avec fibres métalliques

D'après la bibliographie, l'addition de fibres métalliques a un effet négatif sur la rhéologie des mortiers, rendant ces derniers moins fluides et moins maniables. Dans notre cas, l'effet de l'introduction de fibres métalliques sur l'affaissement au cône d'Abrams est moins net (Tableau 1.16). Ainsi on trouve certains cas où la quantité de superplastifiant nécessaire pour maintenir un affaissement acceptable a dû être diminuée ou maintenue quasiment constante. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation en parallèle de la teneur en air occlus inhérente à l'ajout de fibres métalliques. En effet, les bulles d'air peuvent avoir un effet « lubrifiant » sur le mélange, augmentant sa maniabilité et donc son affaissement au cône d'Abrams.

#### 2.3.2 Propriétés physiques à l'état durci

Les valeurs de la masse volumique apparente sèche à l'état durci et de la porosité accessible à l'eau sont indiquées dans les tableaux suivants (Tableau 1.17, Tableau 1.18, Tableau 1.19 et Tableau 1.20) :

|                                                |           |       |
|------------------------------------------------|-----------|-------|
| Type de ciment                                 | CEM III/C | CEM I |
| Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> ) | 2020      | 1980  |
| Porosité accessible à l'eau (%)                | 19,0      | 19,5  |

Tableau 1.17 Propriétés physiques des mortiers de référence REF et CEM I



| Référence                                      | REF  | GC5  | GC15 | GC30 |
|------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Taux de substitution (%)                       | 0    | 5    | 15   | 30   |
| Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> ) | 2020 | 1970 | 1890 | 1630 |
| Porosité accessible à l'eau (%)                | 19,0 | 20,0 | 22,5 | 31,0 |

Tableau 1.18 Propriétés physiques des mortiers avec granulats en caoutchouc

| Référence                                      | REF  | GL30 | GL60 |
|------------------------------------------------|------|------|------|
| Taux de substitution (%)                       | 0    | 30   | 60   |
| Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> ) | 2020 | 1730 | 1500 |
| Porosité accessible à l'eau (%)                | 19,0 | 23,5 | 26,0 |

Tableau 1.19 Propriétés physiques des mortiers avec granulats d'argile expansée

| Référence                                       | GL30 | GL30F10 | GL30F15 | GL30F20 |
|-------------------------------------------------|------|---------|---------|---------|
| Dosage en fibres Fibraflex (kg/m <sup>3</sup> ) | 0    | 10      | 15      | 20      |
| Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )  | 1730 | 1740    | 1760    | 1760    |
| Porosité accessible à l'eau (%)                 | 23,5 | 25,5    | 29,0    | 27,0    |

Tableau 1.20 Propriétés physiques des mortiers avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques Fibraflex

### Les mortiers de caoutchouc

L'introduction de granulats en caoutchouc dans les mortiers de CMC engendre une diminution de la masse volumique apparente à l'état durci ainsi qu'une augmentation de la porosité accessible à l'eau. Les granulats en caoutchouc n'étant pas poreux, l'augmentation de la porosité accessible à l'eau est donc directement due à l'entraînement de bulles d'air à l'état frais par les granulats en caoutchouc hydrophobes (voir partie 2.3.1). Cette porosité accessible à l'eau plus élevée se traduit par une pâte cimentaire plus poreuse que le mortier de référence, mais surtout par une interface pâte-granulats de très mauvaise qualité. Le mortier GC30 présente ainsi une porosité très élevée de 31,0 % (soit +12% par rapport au mortier de référence) ce qui peut être préjudiciable au niveau des propriétés de transfert notamment.

La diminution de la masse volumique absolue s'explique en partie par cette augmentation de porosité accessible à l'eau, mais également par le fait que les granulats en caoutchouc sont plus légers que les grains de sable qu'ils remplacent (1200 kg/m<sup>3</sup> contre 2700 kg/m<sup>3</sup>).

### Les mortiers de granulats d'argile expansée

Comme pour les granulats en caoutchouc, l'introduction de billes d'argile expansée engendre une diminution de la masse volumique apparente ainsi qu'une augmentation de la porosité accessible à l'eau. Les granulats d'argile n'entraînant pas d'air lors de l'état frais, l'augmentation de la porosité accessible à l'eau est donc essentiellement due à la porosité interne de ces granulats expansés, les billes d'argile ayant une capacité d'absorption bien plus importante que celle des grains de sable qui est quasi nulle.

La diminution de la masse volumique absolue s'explique alors par le remplacement volumique des granulats de sable par des granulats plus légers ( $1100 \text{ kg/m}^3$  contre  $2700 \text{ kg/m}^3$ ).

### Les mortiers de granulats d'argile expansée avec fibres métalliques

La présence de fibres métalliques dans les mortiers de CMC ne semble pas avoir d'effet marqué sur la masse volumique apparente. Par contre on observe une augmentation notable de la porosité avec l'augmentation du dosage en fibres. Cette augmentation de la porosité accessible à l'eau peut être reliée à l'augmentation de la teneur en air occlus à l'état frais comme indiqué dans la partie 2.3.1. Le fait que cela ne se traduise pas par une baisse de la masse volumique apparente comme pour les autres mortiers peut s'expliquer par la masse volumique très élevée des fibres ( $7200 \text{ kg/m}^3$ ).

### 2.3.3 Propriétés mécaniques à l'état durci

#### 2.3.3.1 À court terme

Les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires se mesurent usuellement sur des éprouvettes âgées de 28 jours. Dans le cas des mortiers développés dans cette thèse, nous avons aussi effectué cette mesure à 90 jours compte tenu de l'utilisation d'un ciment de type CEM III/C ayant une hydratation plus lente du fait de sa forte proportion en laitier de haut fourneau.

Les figures suivantes (Figure 1.34 et Figure 1.35) rassemblent les résultats à 28 et 90 jours des essais de compression uniaxiale et du module d'élasticité instantané.

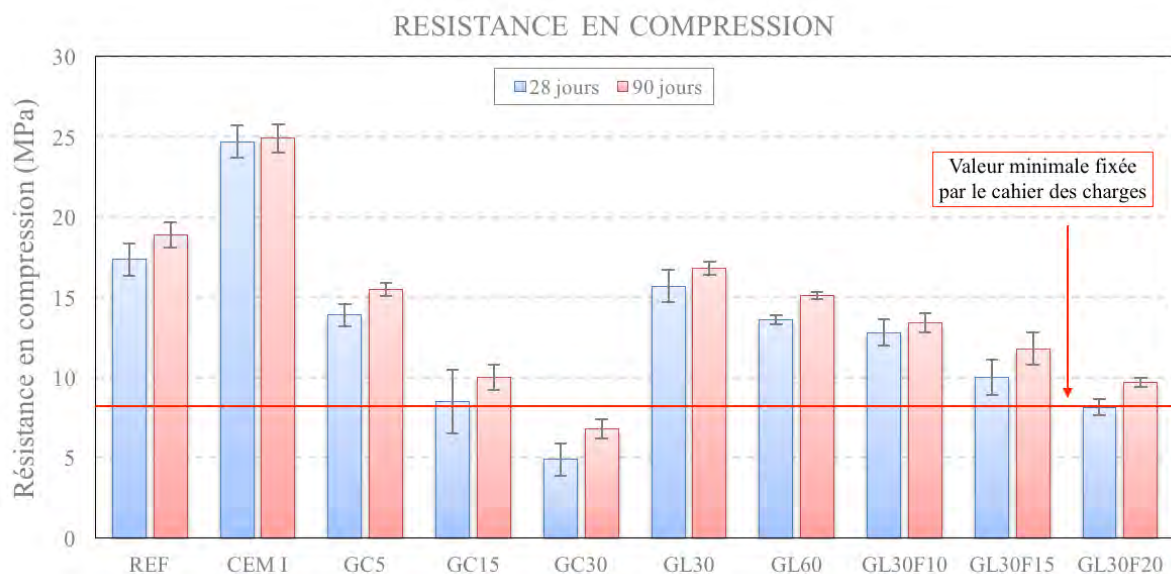


Figure 1.34 Essais de résistance en compression uniaxiale

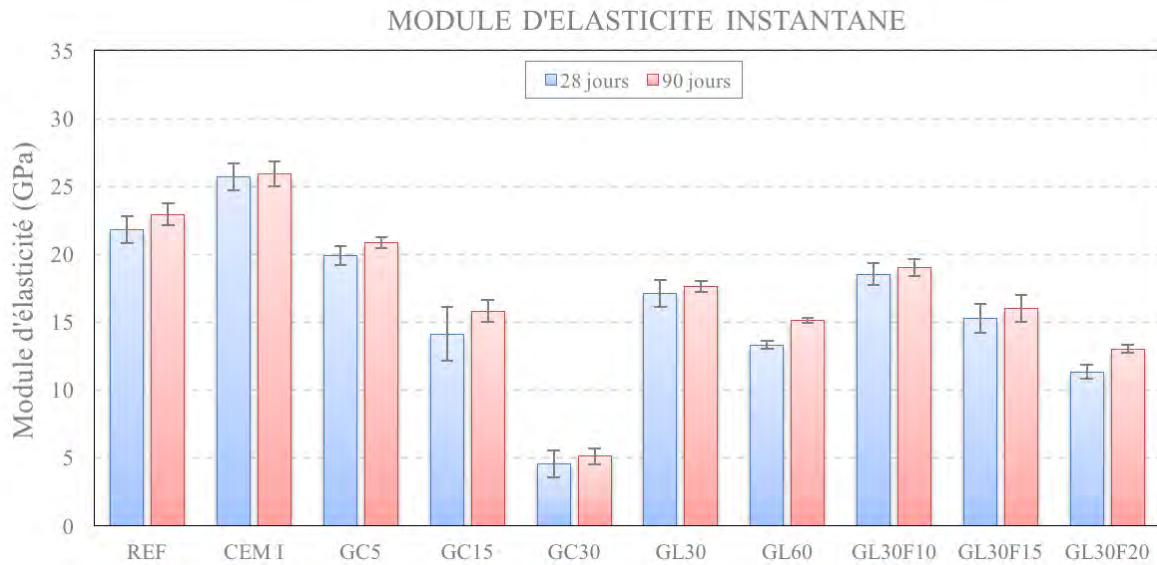


Figure 1.35 Essais de module d'élasticité instantané

Le mortier CEM I possède les résistances mécaniques les plus élevées parmi les différents mortiers analysés. Ceci peut être relié à sa classe de résistance supérieure (52,5 / 32,5). Il faut toutefois garder à l'esprit que pour l'application CMC, ce ne sont pas de hautes performances mécaniques qui sont recherchées, mais plutôt une grande déformabilité (c.-à-d. un module d'élasticité faible). Ainsi, ce n'est pas ce mortier qui correspondra au mieux au cahier des charges défini dans la partie 1.1.3.

L'introduction de granulats en caoutchouc diminue de façon importante la résistance en compression des mortiers et de façon plus limitée leur module d'élasticité instantané ce qui est conforme aux nombreux résultats disponibles dans la littérature sur le sujet. La diminution de la résistance en compression est à mettre en lien avec les particularités de ce type de granulats et les valeurs importantes de porosité accessible à l'eau (Tableau 1.18). Le mortier GC30 présente ainsi les plus faibles résistances mécaniques, mais également la porosité accessible à l'eau la plus élevée.

Comme expliqué dans la partie 1.2.4, le module d'élasticité d'un béton dépend essentiellement du volume et du module des granulats en présence. Les granulats en caoutchouc étant très déformables, la diminution du module d'élasticité instantané avec leur introduction est logique.

Par rapport aux limites fixées par le cahier des charges, le mortier GC15 paraît le plus proche des caractéristiques requises parmi les mortiers de caoutchouc.

L'introduction de granulats d'argile expansée diminue également les propriétés mécaniques des mortiers de CMC mais dans des proportions moindres que pour les mortiers de caoutchouc malgré des taux de remplacement plus élevés. D'après [18], cette perte de résistance mécanique peut s'expliquer par la faible résistance mécanique des billes d'argile expansée. Le module d'élasticité diminue également avec l'introduction de billes d'argile en accord avec certains résultats de la bibliographie [2], [18]. Cette perte de résistance

mécanique reste cependant assez limitée puisque même avec un taux de remplacement de 60%, les valeurs de résistance en compression et de module d'élasticité restent acceptables.

L'introduction de fibres métalliques montre un léger impact négatif sur la résistance en compression, mais quasiment neutre sur le module d'élasticité. La perte de résistance en compression peut s'expliquer par l'air entraîné par les fibres lors du malaxage et donc par la plus grande porosité de la pâte qui en résulte (Tableau 1.20). Le module d'élasticité ne semble affecté que pour un dosage en fibres de 20 kg/m<sup>3</sup>.

Par rapport aux limites fixées par le cahier des charges, le mortier GL30F15 paraît le plus proche des caractéristiques requises parmi les mortiers fibrés.

On rappelle que le cahier des charges défini au début de ce chapitre prescrit à 28 jours, une résistance en compression d'au moins 8-10 MPa et un module d'élasticité instantané de l'ordre de 15 GPa en première approche. La Figure 1.36 remet en perspective les caractéristiques mécaniques de nos matériaux à 28 jours par rapport aux caractéristiques requises.

Sur cette figure on se rend compte que certains mortiers se situent en dehors de la gamme des mortiers CMC définie par le cahier des charges : les mortiers GC30, GL30F20, GL60F0 et CEM I. Les deux mortiers qui se rapprochent le plus des exigences fixées (c.-à-d. le coin inférieur gauche du domaine CMC) sont les mortiers GC15 et GL30F15. Par conséquent, les différentes études développées dans la suite de cette thèse se focaliseront sur ces deux formulations en plus des formulations de référence.

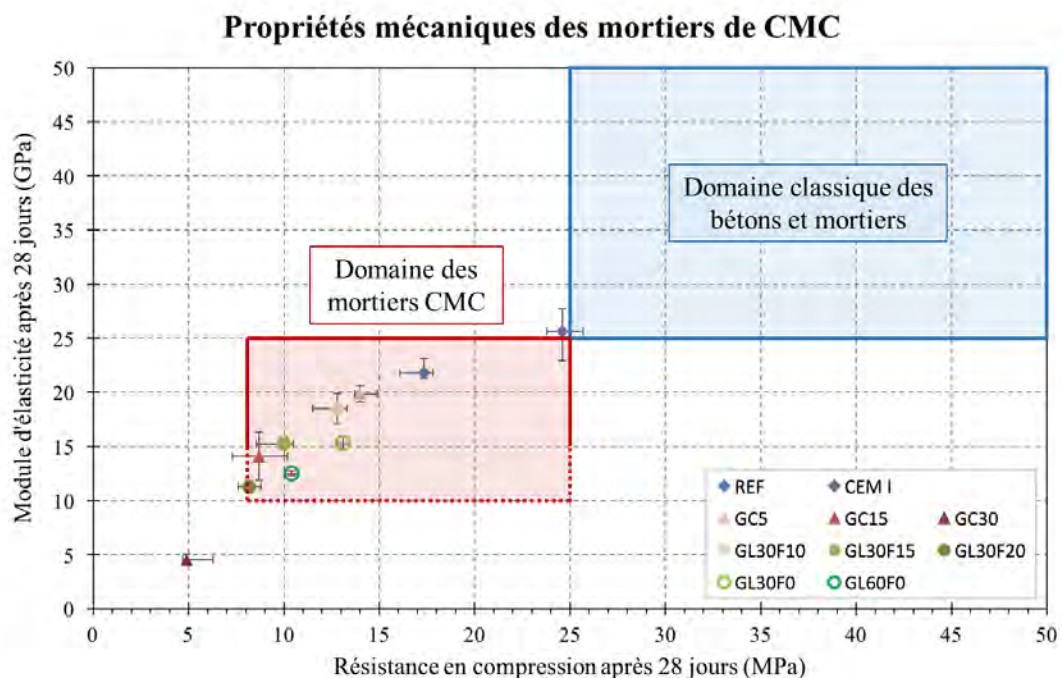


Figure 1.36 Mortiers sélectionnés par rapport au domaine des mortiers CMC défini dans le cahier des charges

### 2.3.3.2 *À long terme*

Les essais de fluage nécessitant l'immobilisation d'un bâti et d'accessoires de métrologie pendant un temps long, seules trois formulations de mortiers ont pu être analysées dans cette partie : les formulations REF, GC15 et GL30F15.

#### **Lancement des essais : Taux de chargement des éprouvettes**

Comme expliqué dans la partie 2.2.3, les mortiers étudiés sont soumis à un chargement de compression uniaxiale de 5 MPa pendant 4 mois. Les différentes éprouvettes testées sont issues de formulations diverses et possèdent donc des caractéristiques mécaniques variées. Le taux de chargement, qui correspond à la contrainte de compression appliquée sur la résistance en compression du matériau, ne va donc pas être identique sur chacune des éprouvettes contrairement à ce qui se fait usuellement dans la bibliographie. Le Tableau 1.21 récapitule ainsi la résistance en compression obtenue au lancement des essais (90 jours), la contrainte de compression appliquée et les différents taux de chargements pour les trois mortiers étudiés : REF, GC15 et GL30F15.

On considère généralement que la déformation instantanée est réversible et n'entraînera pas de dégradation pour le matériau cimentaire si le taux de chargement qui lui est appliqué est inférieur à 40%. Dans notre cas, seul le mortier GC15 dépasse cette valeur seuil, mais très légèrement avec un taux de chargement de 42%. Il faudra donc garder en mémoire que ce matériau peut connaître un endommagement pendant les essais de fluage et présenter des déformations plus importantes de ce fait.

|                                | <b>REF</b> | <b>GC15</b> | <b>GL30F15</b> |
|--------------------------------|------------|-------------|----------------|
| $R_{c,90}$ (MPa)               | 16,2       | 11,9        | 13,5           |
| $\sigma_{\text{fluage}}$ (MPa) | 5          | 5           | 5              |
| Taux de chargement (%)         | 31         | 42          | 37             |

Tableau 1.21 Taux de chargement pour les différents mortiers testés

#### **Déformation totale sous charge**

Les éprouvettes ont été maintenues sous un chargement constant de 5 MPa pendant 4 mois. Certaines éprouvettes sont scellées (mention « endo » sur les graphiques), tandis que d'autres subissent un séchage continu à 20°C et 50% HR (mention « dess »). Les résultats bruts de déformations sont illustrés par la Figure 1.37. Les valeurs retranscrites ici correspondent à la déformation totale sous charge pour chaque type d'éprouvette. Cette déformation totale peut être divisée en deux parts : la déformation initiale que l'on nomme déformation instantanée et la déformation différée sous charge qui elle-même peut être découpée en déformation de retrait et déformation de fluage.

Au niveau de la déformation instantanée, on peut déjà noter des différences en amplitude entre les différentes formulations. La formulation REF montre la déformation instantanée la plus faible avec des valeurs proches de 180  $\mu\text{m/m}$ , puis la formulation GL30F15 avec 270  $\mu\text{m/m}$  et enfin la formulation GC15 avec des valeurs proches de 400  $\mu\text{m/m}$ .

En termes de déformations différées, la formulation GC15 se détache des deux autres avec des valeurs plus élevées et une cinétique plus importante. On note ainsi une valeur de déformation de 650  $\mu\text{m}/\text{m}$  en endogène et de 2960  $\mu\text{m}/\text{m}$  en dessiccation après 126 jours d'essai. Les formulations REF et GL30F15 ont un comportement assez similaire avec des déformations de l'ordre de 400  $\mu\text{m}/\text{m}$  en endogène et 1200  $\mu\text{m}/\text{m}$  en dessiccation après 126 jours de charge.

Cette différence de comportement pour le mortier GC15 peut s'expliquer par la grande déformabilité des granulats en caoutchouc et par le faible module d'élasticité instantané du mortier (12,9 GPa). Une part des déformations observées peut également être le fait d'un léger endommagement du matériau dû au taux de chargement dépassant le seuil des 40%.

Les déformations présentées sur le graphique sont suffisamment importantes pour se poser la question de la déformabilité globale de colonnes CMC réalisées avec cette formulation. D'après ces essais, les déformations théoriques d'une colonne CMC de 15m réalisée à partir de cette formulation pourraient dépasser les 4 cm ce qui pourrait être préjudiciable pour l'application (valeur estimée à partir des éprouvettes GC15 en dessiccation).

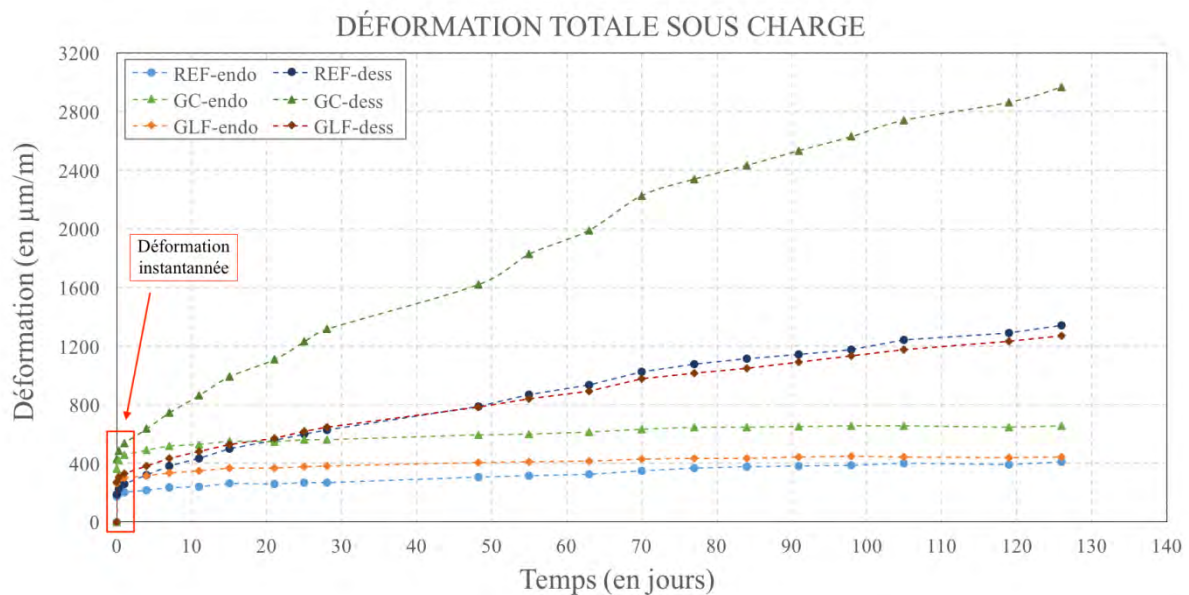


Figure 1.37 Déformations totales sous charge

### Déformation de retrait

En parallèle de la mesure de la déformation totale sous charge, les déformations de retrait endogène et de dessiccation (20°C et 50% HR) ont été mesurées sur des éprouvettes de mortiers non chargées. Les valeurs de ces déformations sont reportées sur la Figure 1.38.

Les déformations de retrait endogène sont relativement similaires sur les trois formulations étudiées avec une valeur oscillant entre 100 et 200  $\mu\text{m}/\text{m}$  après 126 jours. Le mortier GL30F15 semble toutefois présenter moins de retrait que les autres formulations.

Concernant les déformations de retrait de dessiccation, les valeurs obtenues pour les trois mortiers diffèrent. On trouve ainsi après 126 jours d'essai, par ordre croissant, le mortier GL30F15 avec une déformation de 350  $\mu\text{m}/\text{m}$ , puis le mortier REF avec une déformation de 420  $\mu\text{m}/\text{m}$  et enfin le mortier GC15 avec plus de 850  $\mu\text{m}/\text{m}$ .

Par rapport au mortier de référence, le mortier GL30F15 présente des valeurs de déformations de retrait de dessiccation plus faibles. On peut ici formuler l'hypothèse que la présence des granulats d'argile expansée pourrait jouer un rôle positif au moment des phénomènes de retrait, notamment dans le cas du retrait de dessiccation. Ces granulats étant poreux, ils peuvent contenir une certaine quantité d'eau qui s'évaporerait en premier, sans effet sur la structure, et ralentirait le phénomène de séchage en dessiccation. De même, les fibres pourraient aussi s'opposer au retrait de la matrice.

Par rapport au mortier de référence, le mortier GC15 présente des valeurs de déformations de retrait de dessiccation plus élevées. Ce phénomène s'explique simplement par le fait que le mortier GC15 possède une porosité accessible à l'eau plus importante que celle du mortier REF. Ainsi, le séchage de ce mortier en ambiance contrôlée s'effectuera d'autant plus rapidement, accélérant au passage les phénomènes de retrait.

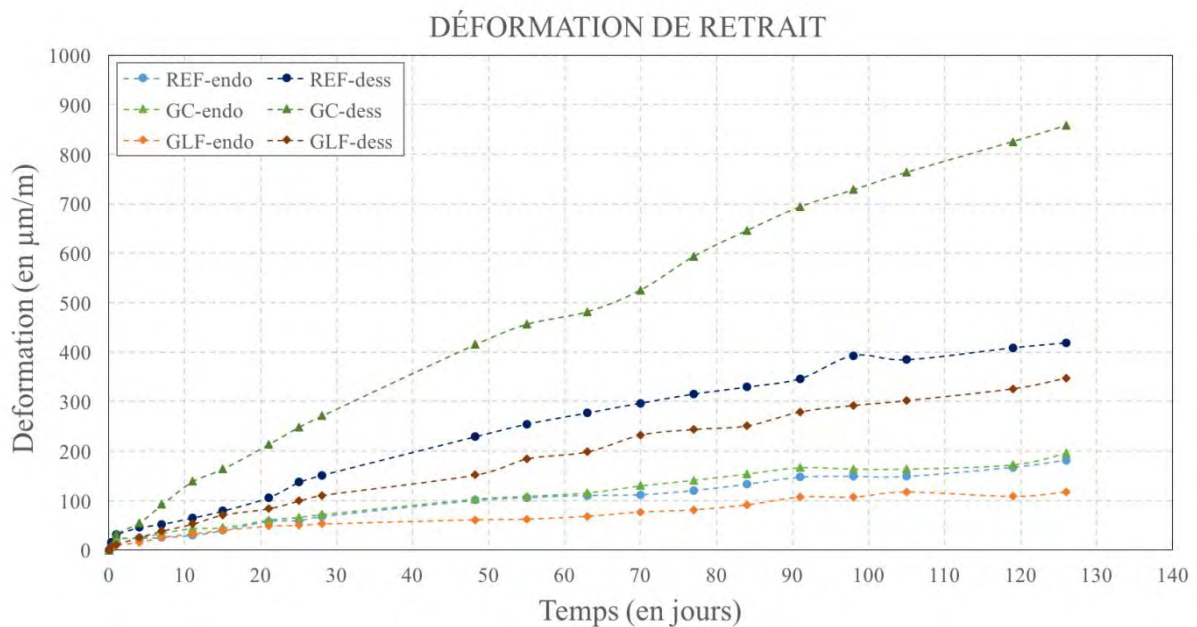


Figure 1.38 Déformations de retrait

### Courbes de fluage

À partir de la mesure des déformations de retrait et des déformations différées sous charge, on peut estimer simplement les valeurs des déformations de fluage. Comme expliqué dans la partie 2.2.3, le fluage peut être séparé en deux parties distinctes : le fluage endogène et le fluage de dessiccation. Le fluage endogène correspond par conséquent à la déformation endogène différée sous charge à laquelle on retranche la déformation de retrait endogène. De la même façon, le fluage de dessiccation correspond par conséquent à la déformation de dessiccation différée sous charge à laquelle on retranche de la déformation de retrait en dessiccation. Les valeurs de déformations de fluage sont indiquées sur la Figure 1.39 pour le mortier REF, sur la Figure 1.40 pour le mortier GC15 et sur la Figure 1.41 pour le mortier GL30F15.

On remarque ici que la déformation de fluage endogène est très limitée pour les trois mortiers. Cela traduit en réalité une hydratation stabilisée après les 90 jours de conservation en cure humide, et donc un phénomène d'autodessiccation faible. Les propriétés mécaniques de ces trois mortiers mesurées au lancement et à la fin de l'essai s'avèrent identiques, ce qui confirme bien cette stabilisation de l'hydratation.

Les valeurs des déformations de fluage sont similaires pour les mortiers REF et GL30F15 avec entre 700 et 800  $\mu\text{m/m}$  après 126 jours d'essai. Le mortier GC15 montre lui une déformation de fluage bien plus élevée dans le même temps, avec 1800  $\mu\text{m/m}$ , soit environ 2,5 fois plus que les autres mortiers. De plus, la cinétique de déformation est encore élevée après 126 jours, ce qui prouve l'importance du potentiel de déformation du mortier GC15.

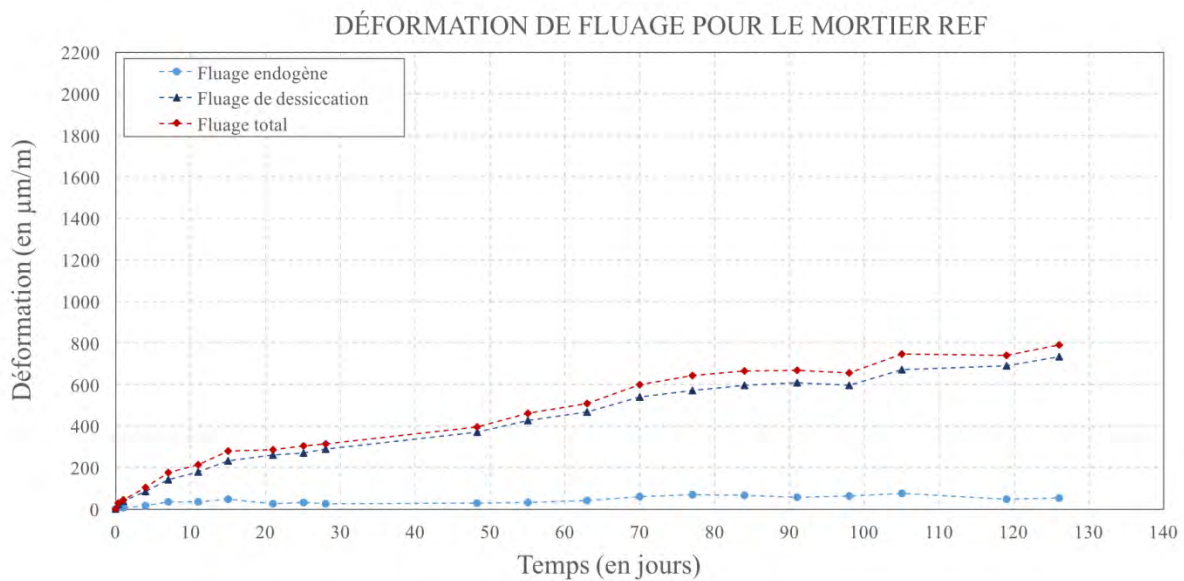


Figure 1.39 Déformations de fluage pour le mortier REF

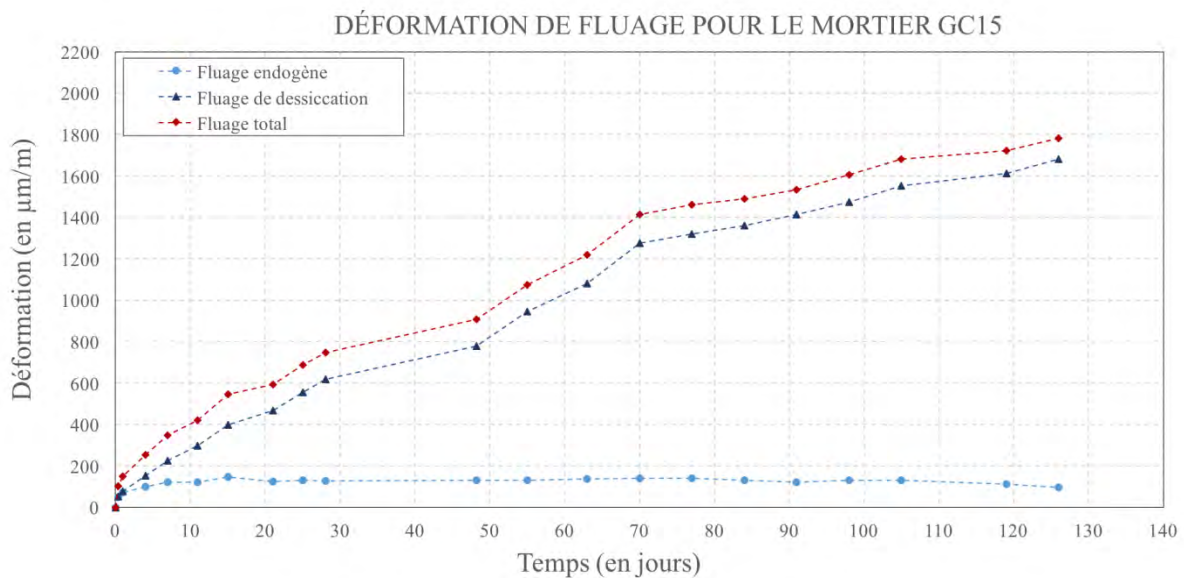


Figure 1.40 Déformations de fluage pour le mortier GC15



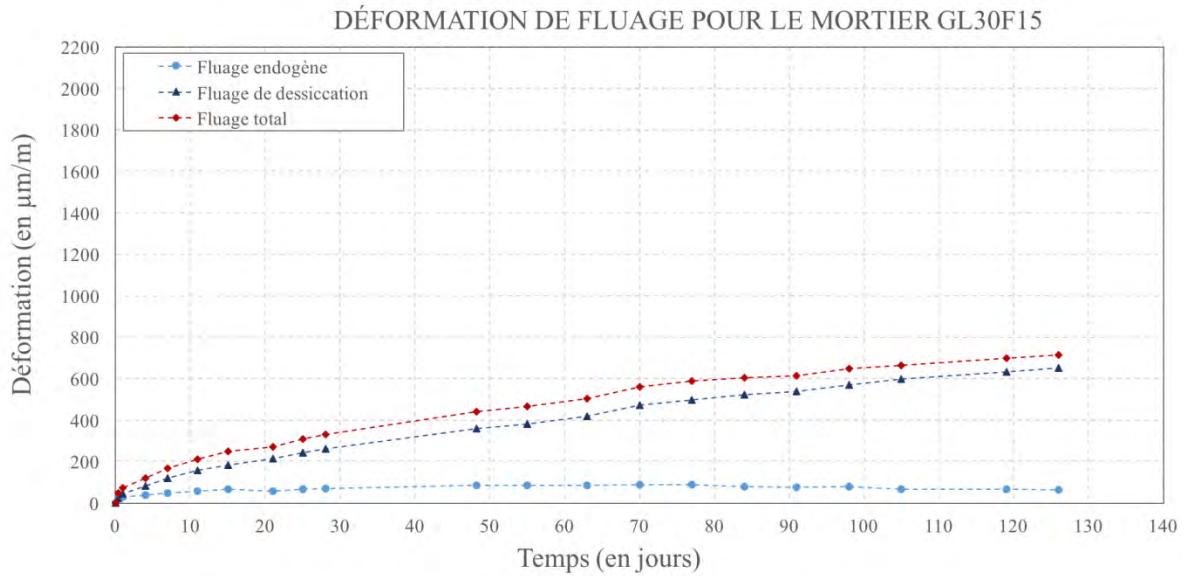


Figure 1.41 Déformations de fluage pour le mortier GL30F15

### Relation masse / déformation

La Figure 1.42 illustre la relation entre la déformation de retrait de dessiccation et la perte de masse pour les trois mortiers. On observe ainsi, pour une perte de masse de 2%, l'ordonnancement suivant en termes de retrait : le mortier GC15 présente le retrait le plus important avec 300 µm/m, puis le mortier REF avec 160 µm/m et enfin le mortier GL30F15 avec seulement 70 µm/m. L'écart entre ces deux dernières formulations confirme le rôle positif des granulats d'argile expansée sur le retrait de dessiccation décrit précédemment.

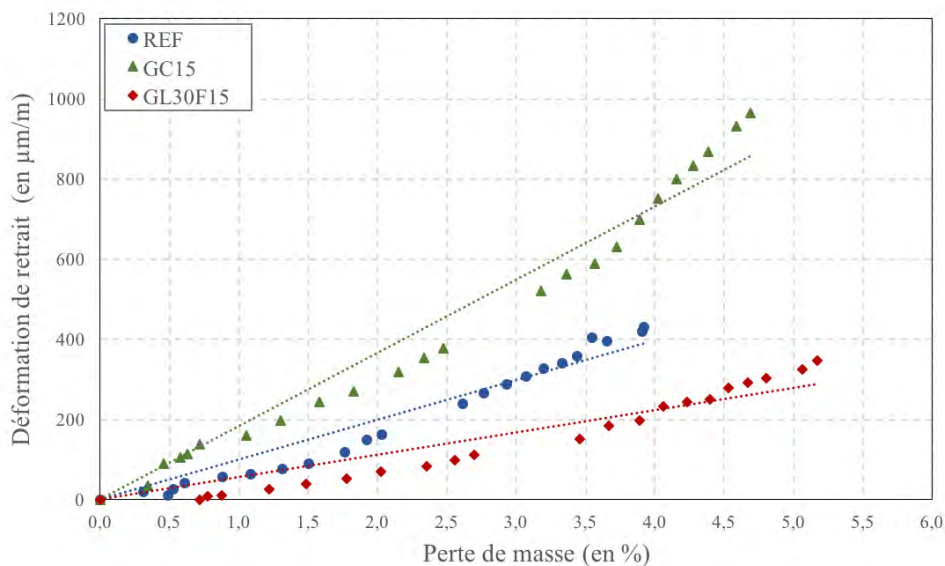


Figure 1.42 Relation entre déformation de retrait de dessiccation et perte de masse

La relation entre le retrait de dessiccation et la perte de masse est quasiment linéaire pour les trois mortiers. On observe toutefois un léger changement de pente sur la courbe du mortier GC15 vers 3,8% de perte de masse, la cinétique de déformation étant plus importante au-delà

de cette limite. Ce phénomène s'explique par la perméabilité élevée de ce mortier (voir partie 2.3.4), permettant une évaporation rapide de l'eau contenue dans les pores les plus gros lors du séchage. On accède ainsi rapidement à une autre étape de séchage où l'eau contenue dans les pores de petite taille s'évapore, ce qui entraîne un retrait plus important.

### Module d'élasticité différé

Le module d'élasticité différé peut se calculer simplement à partir de la déformation totale sous charge (déformation instantanée sous charge + déformation différée sous charge) estimée à 50000 jours et de la contrainte de compression appliquée (5 MPa). Dans le cas présent, la déformation différée sous charge à 50000 jours a été approximée grâce à une relation du type  $Y = at / (b+t)$  qui a été calée sur les valeurs expérimentales obtenues sur les 120 premiers jours de chargement (dans cette équation, a correspond à la valeur de la déformation différée quand t tend vers l'infini). Le Tableau 1.22 illustre les valeurs utilisées pour les coefficients a et b selon les configurations étudiées.

|   | REF endo | REF dess | GC15 endo | GC15 dess | GL30F15 endo | GL30F15 dess |
|---|----------|----------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| a | 342      | 2001     | 296       | 5726      | 199          | 1862         |
| b | 64       | 98       | 8         | 158       | 14           | 115          |

Tableau 1.22 Valeurs des coefficients a et b utilisés pour l'estimation de la déformation différée sous charge à long terme

À partir de ces coefficients, on estime la valeur de la déformation différée sous charge à 50000 jours, ainsi que la déformation totale sous charge pour la même échéance. Le Tableau 1.23 synthétise les estimations des déformations sous charge et le module d'élasticité différé ainsi que le rapport entre le module d'élasticité instantané et le module d'élasticité différé.

|                                                                           | REF endo   | REF dess | GC15 endo  | GC15 dess | GL30F15 endo | GL30F15 dess |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|----------|------------|-----------|--------------|--------------|
| Déformation différée sous charge à 50000 jours ( $\mu\text{m}/\text{m}$ ) | 342        | 2000     | 300        | 5710      | 200          | 1860         |
| Déformation totale sous charge à 50000 jours ( $\mu\text{m}/\text{m}$ )   | 530        | 2170     | 720        | 6070      | 475          | 2120         |
| Module d'élasticité différé (GPa)                                         | 9.4        | 2.3      | 6.9        | 0.8       | 10.6         | 2.4          |
| Module d'élasticité instantané (GPa)                                      | 23,7       | 23,7     | 12,9       | 12,9      | 18,8         | 18,8         |
| Rapport module instantané / module différé                                | <b>2.5</b> | 10.3     | <b>1.9</b> | 16.1      | <b>1.8</b>   | 7.8          |

Tableau 1.23 Estimation du module d'élasticité différé

En première approche, nous avons utilisé un rapport de 3 entre le module d'élasticité instantané et le module d'élasticité différé (section 1.1.3). On retrouve ici, un rapport de 2.5 pour le mortier REF en endogène ce qui est relativement proche de l'estimation initiale. Pour les mortiers GC15 et GL30F15, ce rapport diminue légèrement et vaut 1.9 et 1.8 respectivement. De manière générale, ces valeurs sous-entendent qu'un module d'élasticité instantané de 10 GPa mesurée sur une éprouvette utilisant ces nouvelles formulations de mortier peut être suffisant pour respecter la limite fixée par le cahier des charges au niveau du module d'élasticité différé : 5 GPa.

Par contre, en dessiccation, nous obtenons des valeurs de modules différés très faibles qui conduisent à des rapports de modules compris entre 7,8 et 16,1, soit largement supérieurs au rapport de 3. Il convient toutefois de souligner que ces conditions de dessiccation ne correspondent pas aux conditions de fonctionnement des CMC.

### 2.3.4 Propriétés de transfert à l'état durci

#### 2.3.4.1 Perméabilité aux gaz

La perméabilité intrinsèque aux gaz a été déterminée sur toutes les formulations de mortiers en respectant la démarche indiquée dans la partie 2.2.4. La Figure 1.43 indique les valeurs de perméabilité obtenues sur les mortiers en fonction de la porosité accessible à l'eau après 90 jours de cure. Les résultats d'Assié [82] sur des matériaux relativement proches (BAP de faibles résistances mécaniques : entre 15 et 30 MPa en compression à 28 jours) sont ajoutés sur cette figure à titre comparatif.

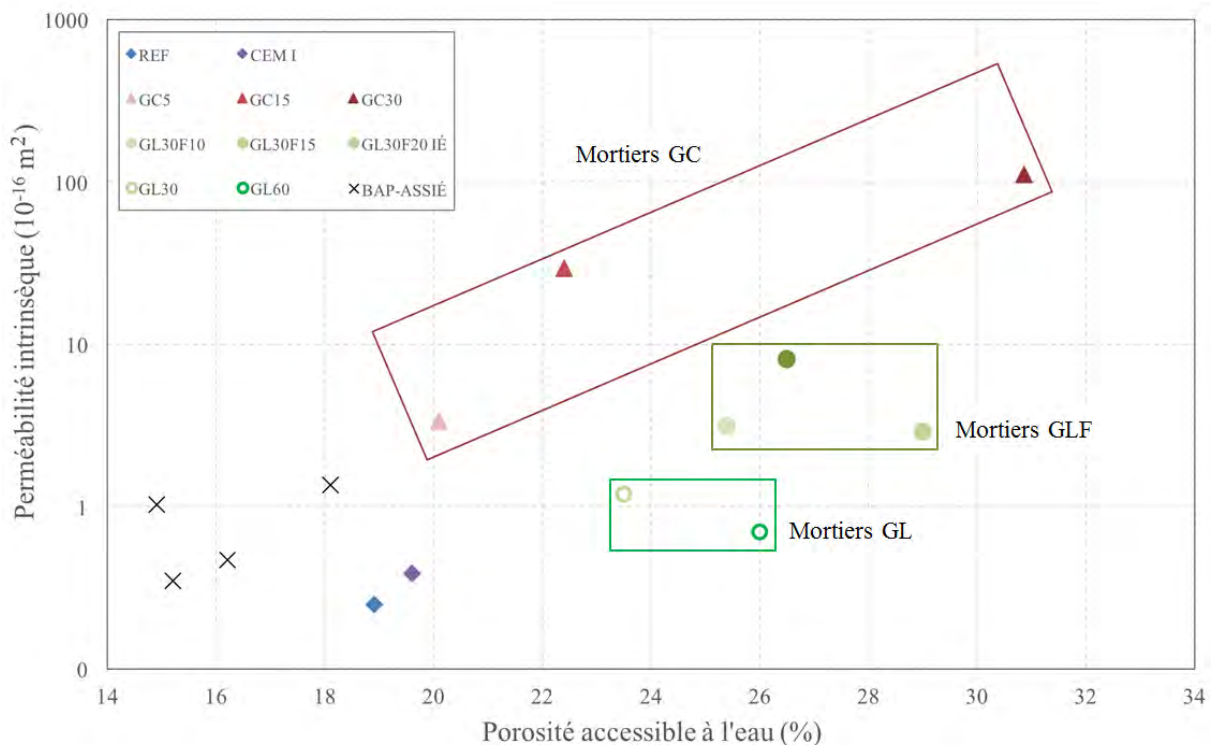


Figure 1.43 Perméabilité intrinsèque aux gaz des mortiers en fonction de la porosité accessible à l'eau

Les mortiers de référence REF et CEM I présentent des résultats de perméabilité aux gaz très proches avec respectivement  $0,25 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  et  $0,39 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ , ainsi qu'une porosité identique. Ces mortiers sont relativement peu perméables et se situent dans la gamme basse des bétons autoplaçants étudiés par Assié.

Le domaine des mortiers de caoutchouc est très étendu avec une porosité allant de 20 à 31% et une perméabilité intrinsèque aux gaz entre  $3 \cdot 10^{-16}$  et  $120 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ . Ces deux grandeurs augmentent avec la proportion de granulats en caoutchouc en remplacement partiel du sable. Comme expliqué dans la partie 2.3.2, l'ajout de granulats en caoutchouc augmente la teneur en air occlus et donc la porosité accessible à l'eau. Une partie de cet air entraîné reste « accroché » aux granulats en caoutchouc hydrophobes ce qui engendre un défaut d'adhérence entre la pâte cimentaire et ces granulats. Cette interface de très mauvaise qualité est répartie de façon homogène dans le mortier et contribue à créer un réseau de porosité interconnecté important. Plus on ajoute des granulats en caoutchouc, plus on augmente cette porosité interconnectée et donc la perméabilité du mortier.

Les mortiers de granulats d'argile expansée non fibrés possèdent une perméabilité intrinsèque aux gaz relativement proche des mortiers de référence avec des valeurs comprises entre  $0,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  et  $1,2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ , tout en ayant une porosité bien supérieure. La présence de volumes importants de granulats d'argile poreux augmente mécaniquement la valeur de la porosité accessible à l'eau, cependant l'effet est limité sur la perméabilité. La porosité issue des granulats d'argile ne semble, ici, que peu interconnectée avec la pâte cimentaire. On peut estimer que la coquille externe des billes d'argile est peu perméable et/ou a été bouchée en partie par l'absorption de la pâte de ciment à l'état frais.

L'introduction de fibres métalliques ruban a un effet marqué sur la perméabilité des mortiers. Nous avons vu, dans les parties 2.2.1 et 2.2.2 que l'ajout de fibres entraîne une augmentation de la teneur en air occlus et de la porosité accessible à l'eau. Cette porosité supplémentaire, non localisée, peut expliquer l'augmentation de la perméabilité. Il est aussi légitime de penser que la présence d'une telle fibre induit une interface qui favorise l'interconnexion de la porosité en faveur de la perméabilité.

#### *2.3.4.2 Diffusion aux ions chlorures*

Les essais de diffusion aux ions chlorures ont été réalisés conformément à la norme NT BUILD 492 comme décrite dans la partie 2.2.4. Les résultats obtenus pour les différents mortiers après 90 jours de cure sont reportés avec leurs écarts-types sur la Figure 1.44. Ce type d'essai n'étant pas adapté aux mortiers comprenant des fibres métalliques à cause des problèmes de court-circuit, les résultats des mortiers GL30F10, GL30F15 et GL30F20 n'apparaîtront donc pas ici.

En analysant les résultats, on se rend compte que tous les mortiers présentent un coefficient de diffusion du même ordre de grandeur entre  $2 \cdot 10^{-12}$  et  $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . L'introduction de granulats spéciaux en remplacement partiel du sable ne semble pas avoir une très grande influence sur

ce paramètre. Cependant, on peut tout de même noter un ordonnancement logique des résultats, avec une légère augmentation du coefficient de diffusion avec le taux de remplacement des granulats de sable. Pour un remplacement volumique de 30%, les mortiers de caoutchouc ou de granulats d'argile présentent des valeurs assez proches autour de  $3.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

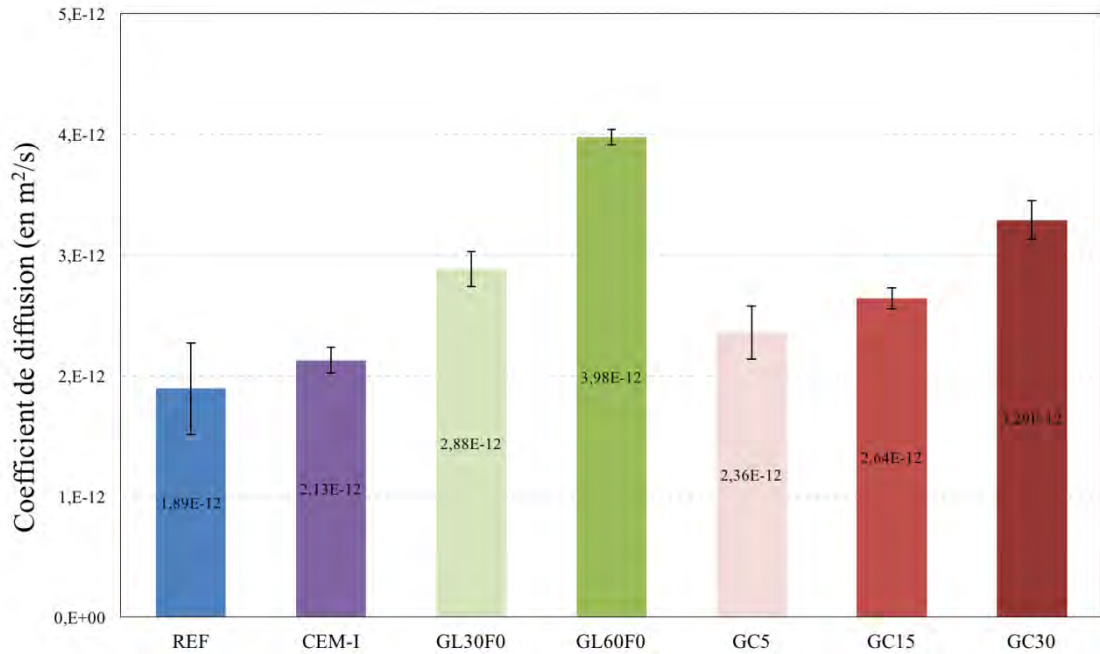


Figure 1.44 Coefficient de diffusion aux ions chlorures

## 2.4 Conclusion de la caractérisation expérimentale

Nous avons effectué dans cette partie, une caractérisation complète de différents mortiers de CMC incorporant des granulats légers et des fibres métalliques.

L'introduction de granulats d'argile expansée dans les mortiers n'a qu'un effet très limité sur la consistance s'ils sont présaturés. Les phénomènes de ressuage ou de ségrégation sont contrôlés avec un faible dosage en agent de viscosité.

A l'état durci, les mortiers contenant ces granulats sont logiquement plus légers et poreux qu'un mortier ne comprenant que du sable. La perméabilité de ces matériaux reste néanmoins limitée grâce à un phénomène de colmatage de la coquille externe des billes d'argile, ce qui limite l'accès à leurs porosités internes. En termes mécaniques, l'introduction des billes d'argile permet de réduire significativement le module d'élasticité des composites tout en conservant une résistance en compression acceptable, même à de forts taux de substitution.

L'introduction de granulats en caoutchouc dans les mortiers a tendance à diminuer la consistance du mélange à l'état frais et augmenter la teneur en air occlus. Les différents mortiers produits avec ces granulats ont tout de même respecté l'objectif de consistance fixé dans le cahier des charges de l'application. Les problématiques liées à la ségrégation des granulats en caoutchouc ont pu être évitées par un faible dosage en agent de viscosité.

À l'état durci, la liaison entre la matrice cimentaire et les granulats en caoutchouc est médiocre, ce qui a pour conséquence d'augmenter la porosité accessible à l'eau et la perméabilité des matériaux. En termes mécanique, l'introduction des granulats en caoutchouc engendre une diminution plus forte de la résistance en compression que du module d'élasticité, ce qui limite le taux de substitution utilisable.

Enfin, l'introduction de fibres métalliques Fibraflex dans les mortiers ne modifie que très peu la consistance de ces derniers à l'état frais, mais présente un effet entraîneur d'air.

À l'état durci, on observe une augmentation notable de la porosité accessible à l'eau et de la perméabilité avec l'augmentation du dosage en fibres. En termes mécaniques, l'introduction de fibres semble avoir un impact négatif sur la résistance en compression, mais relativement limité en module.

### **3 Matériaux pour CMC : du laboratoire au chantier expérimental**

#### **3.1 Présentation du projet**

Dans la partie précédente, nous avons identifié précisément les caractéristiques à l'état frais et à l'état durci de mortiers développés en laboratoire. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'application directe de ces formulations sur un chantier expérimental via la réalisation de colonnes CMC. L'objectif principal ici est de valider l'approche retenue afin de proposer une gamme de formulations de CMC pouvant répondre aux caractéristiques d'un sol en fonction de l'agressivité et des charges mécaniques de ce dernier.

Ce projet a été réalisé sur un site de stockage de l'agence Menard Rhône-Alpes/Auvergne, dans la ville de Saint-Romain en Gal (69) entre mai et octobre 2015. Une investigation précise du sol a été effectuée sur ce site à l'aide de sondages pénétrométriques statique et dynamique. Les résultats obtenus sont les suivants : le sol consiste en une première couche d'argile comprimée et de tout venant entre 0 et 3m, puis une deuxième couche d'argile peu résistante entre 3 et 12m et enfin de la roche massive au-delà. Des essais au pénétromètre statique ont permis de déterminer la capacité portante de ces différentes couches : la première couche varie entre 20 et 90 MPa, la deuxième couche reste en dessous de 5 MPa et la dernière remonte au-dessus de 50 MPa. Cette configuration de sol correspond parfaitement au schéma classique d'utilisation du procédé CMC tel que défini sur la Figure 1.2.

Le site de stockage étant situé à 50m d'un fleuve (le Rhône), une nappe phréatique est présente dans le sol à environ 4m sous la surface.

Les formulations de mortier ont été adaptées au contexte local en collaboration avec une centrale de Béton Prêt à l'Emploi (BPE) située à proximité du chantier expérimental. Les matériaux spéciaux utilisés dans nos formulations (caoutchouc, billes d'argile, fibres ruban) ont été stockés sur place. Une équipe d'ouvriers de Menard était présente sur la centrale afin de participer à la confection des mortiers. Un laboratoire externe (LD Contrôles) a été mandaté par Menard afin d'effectuer une caractérisation complète des mortiers sortant de l'usine BPE.

Différents équipements ont été nécessaires afin de réaliser les colonnes CMC :

- Une foreuse à tarière creuse munie de différents diamètres de tarière
- Une pompe à béton
- Une pelle mécanique hydraulique

### 3.2 Optimisation des formulations et fabrication en centrale BPE

#### 3.2.1 Optimisation des formulations

Trois formulations initiales ont été sélectionnées afin de réaliser des colonnes CMC : le mortier REF, le mortier GC15 et le mortier GL30F15. Le détail complet de ces formulations optimisées en laboratoire a été fourni dans la partie 2.1.2. Certains constituants des formulations n'étant pas disponibles dans la centrale BPE utilisée, une étape d'optimisation a été nécessaire afin d'obtenir un mortier fluide, homogène et sans ressuage. Le Tableau 1.24 récapitule les principales modifications effectuées.

Le changement le plus impactant pour les mortiers se situe au niveau du type de ciment. L'utilisation d'un ciment de type CEM I 52,5 N à la place du ciment CEM III/C 32,5 N devrait engendrer une augmentation globale des résistances mécaniques des mortiers. Ce ciment ne contenant pas de laitier, les résistances mécaniques à 28 jours devraient être suffisantes afin d'estimer les résistances maximales des mortiers.

Le superplastifiant utilisé en centrale (Optima 224) possède des caractéristiques relativement proches de celui utilisé en laboratoire. Pas de changement important à prévoir avec l'utilisation de cet adjuvant.

Le sable utilisé en centrale est un sable semi-concassé alors qu'il était roulé au laboratoire. L'utilisation de ce sable peut engendrer une modification de la maniabilité à l'état frais des mortiers, les phénomènes de frottement étant plus présents.

Les autres constituants ont été commandés et fournis par Menard directement sur le site de la centrale BPE : agent de viscosité, billes d'argile expansée, granulats en caoutchouc et fibres métalliques ruban.

| <b>Constituants</b> | <b>En laboratoire</b>  | <b>En centrale</b> |
|---------------------|------------------------|--------------------|
| Ciment              | CEM III/C 32,5 N PM/ES | CEM I 52,5 N PM/ES |
| Superplastifiant    | BASF Glénium 27        | CHRYSO Optima 224  |
| Sable 0/4           | Roulé                  | Semi-concassé      |

Tableau 1.24 Principaux changements de constituants pour la réalisation de mortiers CMC en centrale

#### 3.2.2 Fabrication des mortiers

Au laboratoire, tous les constituants sont introduits manuellement dans un malaxeur de 50L. Dans une centrale BPE cette étape s'effectue différemment. Les granulats sont stockés dans des trémies spécifiques et ajoutés à distance par un technicien via un panneau de contrôle. Avant d'utiliser ce genre de trémie, une étape de calibration a été réalisée pour un type de granulats afin d'analyser sa vitesse de chute et donc le temps d'ouverture nécessaire correspondant à une masse donnée. Dans notre cas, les granulats en caoutchouc et les billes d'argile expansée n'ont pas passé cette étape de calibration et ne peuvent donc pas être



introduits dans les mortiers via une trémie. Par conséquent, ces granulats ont été introduits manuellement par le biais d'un tapis roulant (Figure 1.45).

L'introduction des fibres a demandé une attention particulière. En effet, les fibres que nous utilisons sont des fibres métalliques ruban de 30mm de longueur. Ces dernières ont tendance à former des oursins si elles ne sont pas dispersées correctement dans le mélange. Pour éviter ce problème, les fibres ont été dispersées manuellement sur toute la longueur du tapis roulant avant la mise en place des granulats. De cette manière, les fibres seront introduites progressivement dans le malaxeur avec les granulats, limitant efficacement le risque de formation de paquets pouvant obstruer la tarière creuse.



*Figure 1.45 Introduction manuelle des billes d'argile et des granulats en caoutchouc en centrale BPE*

L'optimisation des formulations de CMC respectant le cahier des charges a été effectuée par itérations successives. Pour chaque nouvelle formulation, une première gâchée de 1,5 m<sup>3</sup> est réalisée. Cette dernière est observée visuellement et un essai au cône d'Abrams est réalisé. Si le mortier répond à tous les critères du cahier des charges à l'état frais, cette formulation est produite en plus grande quantité et des colonnes CMC sont réalisées. Dans le cas contraire, la formule est ajustée (modification des quantités d'eau et de superplastifiant), puis analysée de nouveau. Les observations visuelles se focalisent sur la maniabilité du mortier, le ressuage, la dispersion des fibres, etc. Comme expliqué précédemment, les essais au cône d'Abrams sont réalisés par un laboratoire externe à l'entreprise.

Les compositions des différents mortiers testés sont reportées dans le Tableau 1.25. Les résultats d'affaissement au cône d'Abrams et les observations visuelles à l'état frais y figurent également.

| FORMULATIONS                   |                   | REF  |      | GC15 | GL30F15 |      |      |      |
|--------------------------------|-------------------|------|------|------|---------|------|------|------|
| Numéro d'essai                 |                   | 1    | 2    | 1    | 1       | 2    | 3    | 4    |
| <i>Compositions</i>            |                   |      |      |      |         |      |      |      |
| Ciment CEM I 52,5 N PM/ES      | kg/m <sup>3</sup> | 240  | 240  | 230  | 230     | 230  | 230  | 230  |
| Eau                            | kg/m <sup>3</sup> | 265  | 255  | 240  | 245     | 230  | 210  | 220  |
| Sable 0/4                      | kg/m <sup>3</sup> | 1645 | 1645 | 1320 | 1110    | 1110 | 1110 | 1110 |
| Filler calcaire                | kg/m <sup>3</sup> | 135  | 135  | 130  | 130     | 130  | 130  | 130  |
| Billes d'argile expansée 0/4   | kg/m <sup>3</sup> | -    | -    | -    | 215     | 215  | 215  | 215  |
| Granulats caoutchouc 0/4       | kg/m <sup>3</sup> | -    | -    | 104  | -       | -    | -    | -    |
| Fibres Fibraflex FF30L6        | kg/m <sup>3</sup> | -    | -    | -    | 14,1    | 14,1 | 14,1 | 14,1 |
| Superplastifiant Optima 224    | kg/m <sup>3</sup> | 6,7  | 6,1  | 7,2  | 3,1     | 3,1  | 2,4  | 2,6  |
| Agent de viscosité             | kg/m <sup>3</sup> | -    | -    | 1,1  | 1,2     | 1,2  | 1,2  | 1,2  |
| <i>Mortiers à l'état frais</i> |                   |      |      |      |         |      |      |      |
| Affaissement au cône           | mm                | 220  | 190  | 180  | 280     | 250  | 170  | 190  |
| Observations visuelles         | Homogénéité       | OUI  | OUI  | OUI  | NON     | OUI  | OUI  | OUI  |
|                                | Ressuage          | OUI  | NON  | NON  | OUI     | OUI  | NON  | NON  |
|                                | Amas de fibres    | NON  | NON  | NON  | OUI     | NON  | NON  | NON  |
| Utilisation sur chantier       |                   | NON  | OUI  | OUI  | NON     | NON  | NON  | OUI  |

Tableau 1.25 Formulations des différents mortiers fabriqués en centrale et analyses à l'état frais

### Mortiers REF

La formulation REF-1 correspond directement à la composition utilisée en laboratoire. Le mortier issu de cette formulation était fluide et homogène, mais présentait un peu de ressuage. On peut attribuer cela essentiellement au changement de superplastifiant.

Pour la formulation REF-2, nous avons retiré 10L d'eau ainsi que 0,6 kg/m<sup>3</sup> de superplastifiant. Le mortier issu de cette formulation a rempli tous les critères requis à l'état frais (notamment 190 mm d'affaissement) et a, par conséquent, été utilisé pour la réalisation de colonnes CMC. Au total 21 colonnes CMC ont été réalisées avec cette formulation, pour un volume global de 30 m<sup>3</sup>.

### Mortier GC15

La formulation GC15-1 correspond également à la composition utilisée en laboratoire. Le mortier issu de cette formulation a directement rempli tous les critères requis à l'état frais (affaissement de 180 mm). Un très léger ressuage a toutefois été observé à l'état frais, mais sans incidence sur le comportement global du mortier.

Cette formulation a été utilisée pour la réalisation de 9 colonnes CMC avec un volume global de 13,5 m<sup>3</sup>. La quantité produite pour ce mortier est inférieure à celle du mortier REF-2 à cause du temps de production plus long. En effet, l'addition manuelle des granulats en caoutchouc sur le tapis roulant double quasiment le temps de production d'une gâchée de 1,5 m<sup>3</sup>. Au total, on estime à 35-40 minutes le temps nécessaire pour remplir un camion-toupie de 7,5 m<sup>3</sup> avec cette formulation contre moins de 20 minutes pour la formulation REF-2. Cependant, on peut penser que l'industrialisation de cette formule serait précédée par une solution d'automatisation de l'alimentation en granulats de la centrale.

### Mortiers GL30F15

Les granulats d'argile expansée ont été ajoutés manuellement sur le tapis roulant de la même façon que pour les granulats en caoutchouc, mais sans pouvoir être présaturés. Cela explique le nombre important d'essais qui ont été nécessaires afin d'obtenir un mortier adéquat.

La formulation GL30F15-1 correspond directement à la composition utilisée en laboratoire. Le mortier issu de cette formulation était bien trop fluide et sans aucune consistance, avec un affaissement au cône d'Abrams de 280mm (Figure 1.46-A). Comme pour le mortier de référence, on peut attribuer cela à une efficacité supérieure du superplastifiant Optima 224. En plus de cette trop grande fluidité, le mortier comprenait des oursins de fibres malgré une dispersion manuelle méticuleuse de ces dernières sur le tapis roulant (Figure 1.46-B). Nous avons par conséquent développé une nouvelle formulation de mortier avec une attention particulière sur la dispersion et le placement des fibres sur le tapis roulant.

Pour la formulation GL30F15-2, nous avons retiré 15L d'eau et dispersé les fibres sur le tapis en dessous des billes d'argile. Le mortier issu de cette formulation était un peu plus consistant avec un affaissement de 250mm, mais toujours trop fluide. Ce mortier n'était pas homogène avec des granulats d'argile expansée en suspension en partie supérieure. Le problème d'amas de fibres était cependant résolu.

Pour la formulation GL30F15-3, nous avons retiré 20L d'eau supplémentaire ainsi que 1,3 kg/m<sup>3</sup> de superplastifiant. Les fibres métalliques ont été dispersées de la même façon que pour le mortier précédent. Le mortier issu de cette formulation était fluide et homogène avec un affaissement au cône d'Abrams de 170mm. Aucun problème d'amas de fibres n'a été observé. Ce mortier semblant répondre à toutes les exigences à l'état frais, nous avons produit un camion de 7,5 m<sup>3</sup> dans le but de réaliser des colonnes CMC. Malheureusement, la maniabilité du mortier a évolué drastiquement en seulement 40 minutes et il est devenu impossible de le pomper à travers les tubes de la tarière creuse, même avec des pressions élevées (Figure 1.46-C). Un nouvel essai d'affaissement au cône a été réalisé à cet instant et a révélé une valeur de 90mm seulement. Cette évolution rapide de la maniabilité a été liée à la forte capacité d'absorption des granulats d'argile en état non saturé.

Pour la formulation GL30F15-4, nous avons décidé d'augmenter un peu la fluidité des mortiers afin d'avoir une maniabilité acceptable pendant un temps plus important. Nous avons

donc ajouté 10L d'eau et 0,2 kg/m<sup>3</sup> de superplastifiant. Le mortier issu de ce mélange était fluide et homogène avec un affaissement de 190mm au cône. Afin de gagner du temps au niveau de la confection des mortiers, nous avons produit seulement 3 gâchées avec ce mortier, soit un volume de 4,5 m<sup>3</sup> au total. Contrairement au mortier précédent, celui-ci a conservé une maniabilité acceptable pendant 1 heure (affaissement de 150mm) ce qui nous a permis de réaliser des colonnes CMC. Il est cependant important de préciser que pour le procédé CMC, on recommande de conserver un affaissement d'au moins 150mm pendant 2 heures. Dans l'état actuel, et sans étape de présaturation des billes d'argile, ce mortier ne répond pas parfaitement au cahier des charges de l'application CMC.

Compte tenu du faible volume produit, seulement 3 colonnes CMC ont été réalisées avec ce mortier. Le temps de production de ce mortier est encore plus important que celui du mortier de caoutchouc avec une estimation de 60 minutes pour remplir un camion-toupie de 7,5 m<sup>3</sup> lors de ces essais, l'addition manuelle des granulats d'argile et des fibres métalliques étant responsable de plus de la moitié de ce temps. De la même façon que pour le mortier GC15, on peut penser qu'une automatisation de l'introduction des granulats en centrale permettrait de réduire drastiquement ce temps de production.

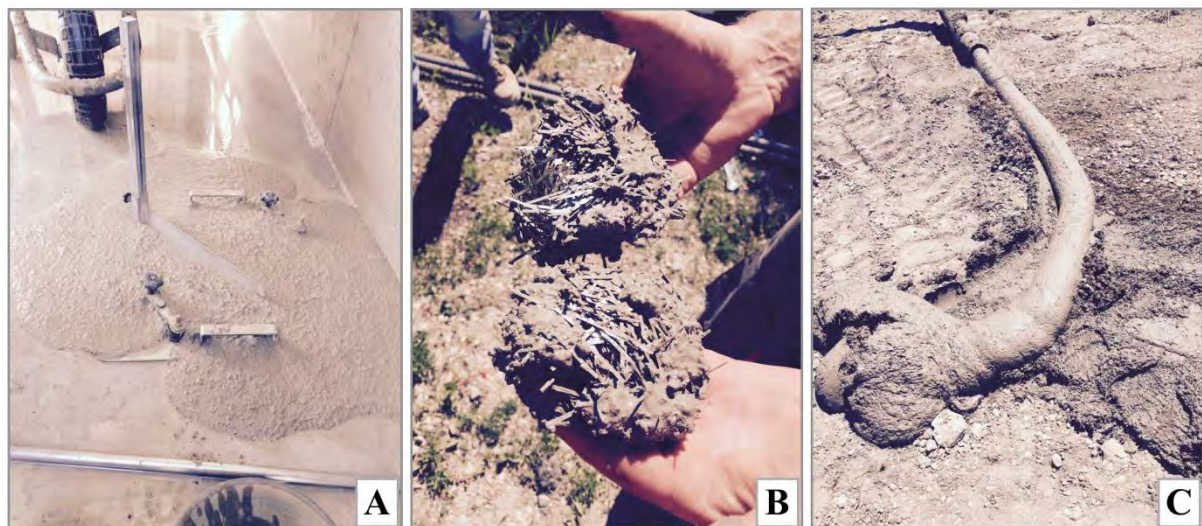


Figure 1.46 Différents problèmes rencontrés sur les mortiers GL30F15 : mortier trop fluide (A), amas de fibres (B), perte de maniabilité (C)

Pour les trois mortiers répondant au cahier des charges (REF-2, GC15-1 et GL30F15-4), des éprouvettes de mortiers ont été confectionnées par un laboratoire externe afin d'analyser leurs caractéristiques mécaniques après durcissement :

- 10 éprouvettes cylindriques (11x22 cm) pour la résistance en compression à 7 jours
- 10 éprouvettes cylindriques (11x22 cm) pour la résistance en compression à 28 jours
- 10 éprouvettes cylindriques (11x22 cm) pour la résistance en compression à 90 jours
- 3 éprouvettes cylindriques (16x32 cm) pour la détermination du module d'élasticité à 28 jours

### 3.3 Essais de pompabilité à l'état frais

Sur ce chantier expérimental, un des objectifs était d'étudier le comportement des nouvelles formulations de CMC à travers un maximum d'essais aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Pour cette raison, différentes colonnes ont été réalisées pour chacune des formulations sélectionnées dans la partie précédente (Tableau 1.26). La Figure 1.47 illustre la réalisation d'une colonne CMC classique sur ce chantier expérimental.

En plus des essais effectués en centrale BPE par le laboratoire externe, des analyses additionnelles ont été menées sur les mortiers au moment de la réalisation des colonnes dans le but d'éviter les éventuels problèmes au niveau du pompage :

- Observations visuelles par des ouvriers expérimentés.
- Essais d'affaissement au cône d'Abrams 1 heure après le malaxage.
- Tests de pompage préalable à la réalisation des colonnes.

| Formulation | Nombre de colonnes | Dimensions des colonnes CMC |               | Volume (m <sup>3</sup> ) |         |
|-------------|--------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------|---------|
|             |                    | Longueur (m)                | Diamètre (mm) | Théorique                | Produit |
| REF-2       | 3                  | 12                          | 420           | 26,0                     | 30,0    |
|             | 16                 | 12                          | 360           |                          |         |
|             | 2                  | 12                          | 280           |                          |         |
| GC15-1      | 3                  | 12                          | 420           | 11,4                     | 13,5    |
|             | 4                  | 12                          | 360           |                          |         |
|             | 2                  | 12                          | 280           |                          |         |
| GL30F15-4   | 0                  | 12                          | 420           | 2,7                      | 4,5     |
|             | 1                  | 12                          | 360           |                          |         |
|             | 2                  | 12                          | 280           |                          |         |

Tableau 1.26 Description des colonnes CMC réalisées sur le chantier expérimental

#### Mortier REF

Sur le chantier expérimental, un essai d'affaissement a été réalisé sur le mortier issu de la formulation REF-2 une heure après le malaxage en centrale. Cet essai a montré une valeur d'affaissement de 180 mm ce qui est très proche de la valeur observée initialement (190 mm). Le mortier était fluide et facilement pompable à travers l'équipement. Aucun problème n'a eu lieu durant la réalisation des colonnes avec ce mortier.

#### Mortier GC

Sur le chantier expérimental, un essai d'affaissement a été réalisé sur le mortier issu de la formulation GC15-1 après 1 heure. La fluidité avait légèrement augmenté durant ce temps avec un affaissement de 200 mm (soit + 20 mm en 1h). Le mortier a conservé une bonne consistance malgré cette fluidité élevée et aucun problème n'a eu lieu durant la réalisation des

colonnes. Après le recepage des colonnes à l'état frais, certaines d'entre elles ont présenté un léger ressuage en tête sans que cela remette en cause leur recevabilité.

### Mortier GLF

Comme expliqué précédemment, la fluidité du mortier GL30F15-3 a rapidement évolué à cause de l'absorption importante des billes d'argile non saturées. Ce mortier a par conséquent été écarté à cause de sa trop grande rigidité. Au final, la formulation GL30F15-4 a été utilisée pour la réalisation de colonnes. La maniabilité de ce mortier a aussi évolué rapidement en 1 heure en passant de 190 à 150 mm, mais est tout de même restée pompable. Les difficultés de production décrites dans la section 3.2 ont conduit à la production de 3 colonnes de CMC seulement.

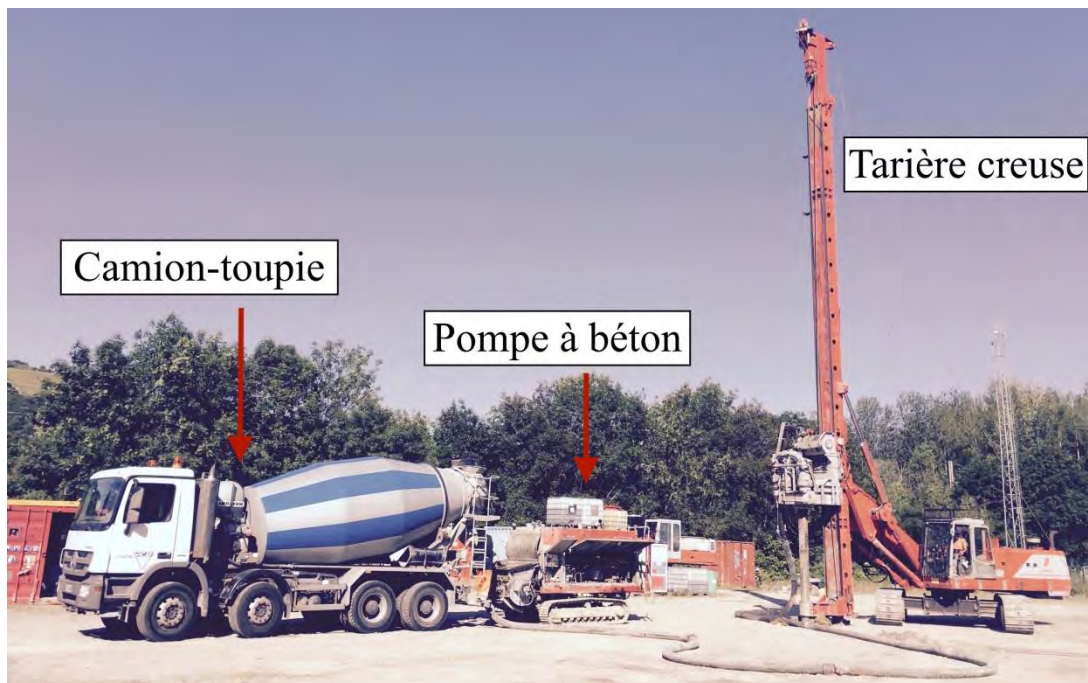


Figure 1.47 Réalisation d'une colonne CMC sur le chantier expérimental

### 3.4 Essais physico-mécaniques à l'état durci

#### 3.4.1 Essais sur éprouvettes

Comme expliqué dans la section 3.2, un laboratoire externe s'est chargé de confectionner des éprouvettes avec les mortiers sélectionnés afin d'analyser leurs performances mécaniques à l'état durci. Les valeurs des résistances mécaniques obtenues sur ces éprouvettes sont indiquées dans le Tableau 1.27 pour la compression à 7, 28 et 90 jours et dans le Tableau 1.28 pour le module d'élasticité instantané à 28 jours. Les valeurs obtenues à 28 jours sur des matériaux confectionnés au laboratoire LMDC avec les constituants détaillés dans le Tableau 1.24 sont également indiquées à titre comparatif.

| (en MPa)     | Échéance | REF  | GC15 | GL30F15 |
|--------------|----------|------|------|---------|
| Sur chantier | 7 jours  | 12,4 | 5,0  | 13,4    |
|              | 28 jours | 16,9 | 6,3  | 16,3    |
|              | 90 jours | 17,3 | 7,0  | 17,9    |
| LMDC         | 28 jours | 17,4 | 8,7  | 10,0    |

Tableau 1.27 Résistances en compression obtenues sur les mortiers fabriqués pour le chantier expérimental ou en laboratoire

| (En GPa)     | Échéance | REF  | GC15 | GL30F15 |
|--------------|----------|------|------|---------|
| Sur chantier | 28 jours | 17,6 | 7,1  | 18,1    |
| LMDC         | 28 jours | 21,8 | 14,1 | 15,3    |

Tableau 1.28 Module d'élasticité instantané obtenu sur les mortiers fabriqués pour le chantier expérimental ou en laboratoire

Avant d'étudier en détail les résistances mécaniques des mortiers, il est nécessaire de rappeler que les trois mortiers étudiés sur ce chantier utilisent le même ciment CEM I 52,5 N et conservent un rapport E/C ( $1,0 \pm 0,05$ ) et une proportion de filler calcaire semblable (voir Tableau 1.25). Seule la proportion de granulats spéciaux varie, ainsi que la quantité d'adjuvants pour maintenir une bonne rhéologie.

On rappelle également que l'objectif initial de l'étude était d'optimiser, en parallèle au mortier REF, des nouvelles formulations de mortiers utilisables sur chantier et possédant des caractéristiques mécaniques particulières : un module d'élasticité plus faible que la formulation de référence, mais en conservant une résistance suffisante à la compression. De ce point de vue, la formulation GLF ne répond pas tout à fait à cet objectif puisque les caractéristiques mécaniques observées sur éprouvettes sont restées similaires à celle de la formulation de référence. On trouve ainsi une résistance à la compression de 17,5 MPa et un module de 18,1 GPa contre 17,4 MPa et 17,6 GPa pour le mortier de référence.

Ainsi, malgré le remplacement volumique de 30% du sable par des granulats légers et poreux d'argile (faible module), les propriétés mécaniques ne semblent pas avoir évolué par rapport à la formulation de référence. Ceci peut être lié à l'absence de présaturation des billes qui a

artificiellement abaissé le rapport eau efficace/ciment du mortier, ce qui a conduit à une augmentation logique des résistances mécaniques. Ceci peut aussi être lié à l'emploi d'un ciment sur chantier de classe supérieure à celui utilisé en laboratoire, ce qui a également une influence non négligeable sur les résistances mécaniques. Une présaturation des granulats et l'utilisation d'un ciment de classe inférieure devraient permettre de retrouver des performances conformes au cahier des charges.

Au niveau du mortier GC, c'est une conclusion différente qui se dessine : les mortiers ne possèdent pas les résistances mécaniques requises par le cahier des charges (8-10 MPa en compression et 15 GPa en module instantané à 28 jours). L'introduction de 15% de granulats en caoutchouc a eu une influence très forte sur le module d'élasticité notamment. Ceci pourrait être lié à l'effet du superplastifiant utilisé pour la réalisation de ces mortiers qui a conduit à l'apparition de ressuage comme cela a été constaté en tête des colonnes. Une diminution du rapport Eau efficace / liant devrait permettre d'obtenir les performances conformes au cahier des charges.

### 3.4.2 Essais sur carottes

Les essais mécaniques menés sur des éprouvettes cylindriques confectionnées en centrale BPE nous donnent une information sur la résistance globale des mortiers. Cependant entre le mortier en sortie de malaxeur et celui constituant les colonnes, il peut y avoir des différences notables. Les étapes de transport, de pompage et d'injection du mortier peuvent chacune avoir un effet sur l'état global du matériau. Afin d'étudier l'influence du transport et de la mise en œuvre, nous avons effectué des carottages sur une profondeur de 4 m et de diamètre 80 mm sur certaines colonnes CMC (Figure 1.48) (un carottage toute hauteur était envisagé, mais a été abandonné car trop coûteux).

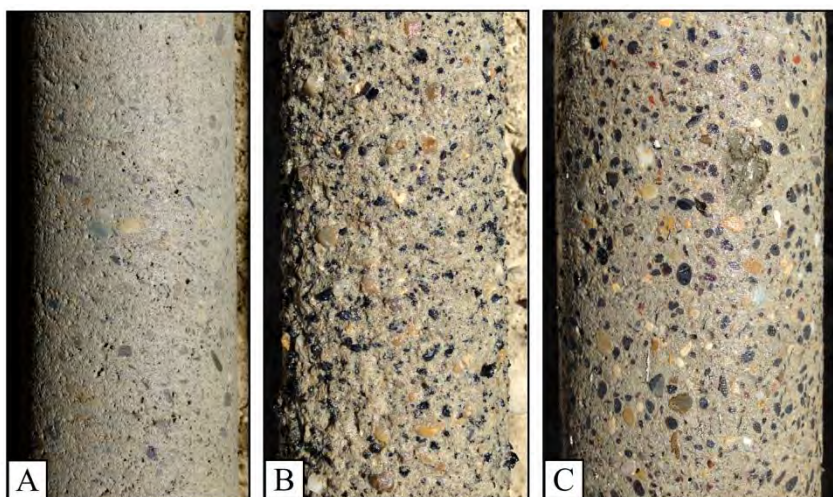


Figure 1.48 État de surface des carottes extraites dans les colonnes CMC : mortier REF (A), mortier GC15 (B) et mortier GLF (C)



Certaines portions de carottes, prélevées à différentes profondeurs, ont été envoyées à un laboratoire externe (le même que précédemment) pour effectuer des essais de résistances mécaniques. Les valeurs obtenues sur carottes sont exactement les mêmes que celles obtenues sur éprouvettes moulées. De plus, les résultats sont homogènes sur les différentes profondeurs testées.

Les éléments restant des carottes ont été reçus au LMDC pour effectuer des analyses physiques. Les résultats sont consignés dans la Figure 1.49. Le premier élément à noter ici est qu'il n'y a pas de résultats pour les carottes issues de la formulation GC au-delà de 2m consécutifs à un phénomène de blocage du tube carottier par les granulats en caoutchouc (ces derniers entraînent un frottement entre le tube carottier en rotation et l'éprouvette ce qui engendre une rupture des carottes et une dégradation de leurs surfaces (Figure 1.48-B)).

Toutes les colonnes sont composées de mortier présentant une faible densité ( $< 2000 \text{ kg/m}^3$ ) et une porosité élevée ( $> 27\%$ ). Les colonnes avec le mortier de référence présentent une densité de  $1900 \text{ kg/m}^3$  et une porosité accessible à l'eau de 28% alors que les colonnes utilisant les nouveaux mortiers ont une densité de  $1700 \text{ kg/m}^3$  et une porosité de 30%.

On peut conclure ici sur l'homogénéité des colonnes, aussi bien au niveau des résistances mécaniques que des propriétés physiques, sur les quatre premiers mètres. Cette conclusion sous-entend que les étapes de transport et de pompage du mortier n'ont pas eu d'influence sur les propriétés de ce dernier à l'état durci.

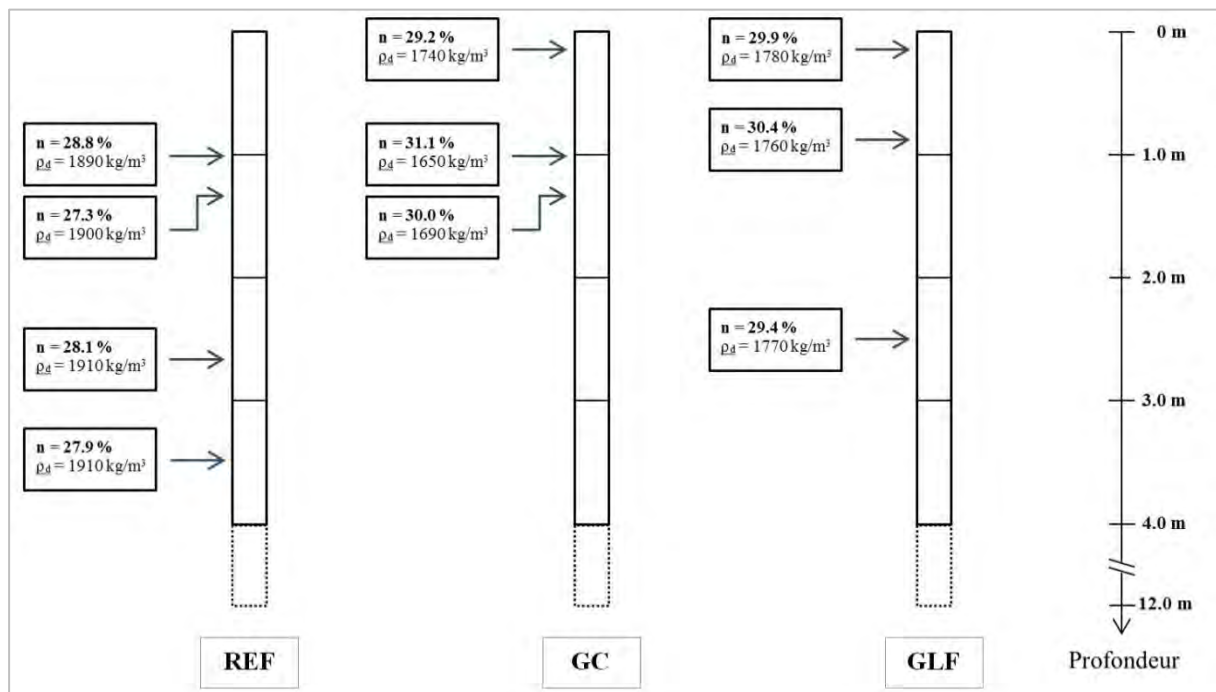


Figure 1.49 Analyse des propriétés physiques sur des portions de carottes prélevées à différentes profondeurs

### 3.5 Bilan du chantier expérimental

#### 3.5.1 Principales conclusions

L'objectif principal de ce chantier expérimental était de vérifier la faisabilité industrielle de nouvelles formulations de mortier pour l'application CMC. Pour ce faire, trois essais principaux ont été menés : une optimisation des formulations en centrale, des essais de pompabilité à l'état frais et enfin, des essais physico-mécaniques à l'état durci.

Les trois formulations principales de mortier ont pu être optimisées pour une utilisation en centrale. Après adaptation des formules, les mortiers obtenus ont tous montré un bon comportement à l'état frais respectant le cahier des charges de l'application malgré les difficultés liées à l'approvisionnement manuel des granulats légers et l'absence de phase de présaturation des granulats d'argile expansée. Des colonnes CMC ont pu être réalisées avec ces nouvelles formulations de mortier.

Les colonnes réalisées sont homogènes, mais leurs caractéristiques mécaniques ne sont pas optimales : la formulation GC est en deçà des résistances requises tandis que la formulation GLF possède des propriétés similaires à la formulation de référence. L'utilisation de nouveaux constituants (ciment et superplastifiant), ainsi que l'absence de présaturation des granulats semblent responsables de ces résultats, ce qui peut être facilement corrigé dans le futur.

#### 3.5.2 Aspect financier

De nouvelles formulations de CMC développées en laboratoire et utilisant des matériaux spécifiques tels que des granulats en caoutchouc, des billes d'argile expansée et des fibres métalliques ruban, ont été adaptées et utilisées sur un chantier expérimental. Le coût approximatif de production de ces mortiers est indiqué dans le Tableau 1.29 en excluant les coûts liés au transport.

| Coût (€/m <sup>3</sup> ) | Mortier classique | Granulats caoutchouc | Granulats d'argile | Fibres métalliques | Coût total HT |
|--------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| REF                      | 90                | 0                    | 0                  | 0                  | <b>90</b>     |
| GC15                     | 90                | 20                   | 0                  | 0                  | <b>110</b>    |
| GL30F15                  | 90                | 0                    | 15                 | 130                | <b>235</b>    |

Tableau 1.29 Coût de production approximatif des formulations utilisées sur le chantier expérimental

Le coût de production du mortier REF utilisé sur le site est d'environ 90€/m<sup>3</sup> ce qui est supérieur à un mortier traditionnel de CMC. La quantité de ciment utilisé dans notre cas a été conservée à 240 kg/m<sup>3</sup> malgré le passage d'un ciment CEM III/C à un CEM I. Cette

proportion est normalement comprise entre 150 et 200 kg/m<sup>3</sup> pour un mortier de CMC courant utilisant du CEM I, ce qui explique ce surcoût.

Le coût de production du mortier GC est relativement proche de celui du mortier REF avec 110 €/m<sup>3</sup> en raison du faible coût des granulats en caoutchouc.

Le coût de production du mortier GLF est très élevé (>200 €/m<sup>3</sup>) à cause du coût prohibitif des fibres métalliques. Avec un tel prix de production, ce mortier doit être réservé à des applications pour lesquelles la résistance à la traction est essentielle pour la stabilité de l'ouvrage.

### 3.5.3 Solutions techniques envisageables

De faibles propriétés mécaniques ont été observées sur les mortiers issus de la formulation de caoutchouc, les résistances en compression et le module d'élasticité ne respectant pas les exigences requises par l'application à l'état durci. La solution ici est de revoir la formulation GC15 en modifiant les proportions de certains constituants. On peut par exemple imaginer d'abaisser légèrement le rapport E/C (0,95 au lieu de 1,05) ou de réduire la quantité de caoutchouc dans le mélange (75 kg/m<sup>3</sup> au lieu de 105 kg/m<sup>3</sup>) afin d'augmenter les résistances mécaniques.

Concernant les mortiers GLF, la principale problématique est de pouvoir présaturer les granulats d'argile expansée afin d'éviter une évolution trop rapide de la rhéologie. En travaillant avec une centrale à béton, il est possible de mettre en place un processus spécifique de fabrication de mortier avec deux malaxages : un premier pour la présaturation des granulats d'argile et un deuxième avec le reste des constituants. Plus simplement, on peut imaginer un stockage intermédiaire des granulats d'argile dans une trémie avec un dispositif d'arrosage intégré.

Une autre solution serait de fabriquer ces mortiers dans une centrale à béton mobile, comme c'est le cas actuellement sur certains chantiers américains de Menard, ce qui permet une adaptation plus facile du processus de fabrication par l'entreprise.

En ce qui concerne les mortiers fibrés, le coût des fibres semble actuellement rédhibitoire. La recherche de fibres métalliques moins chères, comme des fibres recyclées, pourrait être une solution envisageable.

## Conclusion générale du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'effectuer une caractérisation complète de plusieurs mortiers destinés à un procédé particulier de renforcement de sol développé par Menard : le procédé CMC. Le fonctionnement de cette application a été défini pour un cas général, mais également pour quelques cas spécifiques nécessitant une attention particulière. Un cahier des charges complet, comprenant des spécifications à l'état frais et à l'état durci, a également été fourni par Menard. Enfin, des formulations de mortiers destinés à la réalisation de CMC ont pu être sélectionnées à partir de ce cahier des charges et des résultats présentés par F. DUPLAN [3].

Une première série de mortiers incorporant des granulats en caoutchouc en remplacement partiel du sable a été étudiée. Ces granulats ont la particularité d'être hydrophobe ce qui engendre une augmentation de la teneur en air occlus à l'état frais. Ce phénomène se retrouve logiquement à l'état durci avec une augmentation de la porosité accessible à l'eau. La liaison entre la matrice cimentaire et ces granulats est médiocre ce qui a pour conséquence d'augmenter la perméabilité du matériau. En termes de propriétés mécaniques, l'introduction de granulats en caoutchouc entraîne une diminution importante de la résistance en compression et du module d'élasticité instantané. Ainsi, un remplacement volumique de 15% du sable par des granulats en caoutchouc est suffisant pour obtenir des propriétés mécaniques proches du cahier des charges. Enfin, des essais de fluage ont démontré que ce mortier présentait des déformations différées qui pouvaient être importantes sous un chargement de 5 MPa, ce qui nécessite leurs prises en compte au moment du dimensionnement pour ne pas poser de problèmes structurels ultérieurs.

Une deuxième série de mortier incorporant des granulats d'argile expansée en remplacement partiel du sable, ainsi que des fibres métalliques, a été étudiée. Ces granulats sont poreux et ont, par conséquent, la particularité de posséder une forte capacité d'absorption d'eau. Une étape de présaturation s'impose donc avant leur introduction dans les mortiers. L'ajout de fibres métalliques a un effet entraîneur d'air à l'état frais contrairement aux granulats d'argile présaturés. À l'état durci, ces mortiers sont logiquement plus légers et poreux qu'un mortier ne comportant que du sable. La perméabilité de ces mortiers reste limitée malgré cette porosité supérieure grâce à un phénomène de bouchage de la coquille externe des billes d'argile, une partie de la porosité devenant ainsi inaccessible. L'introduction de ces granulats dans le mortier entraîne une diminution progressive de la résistance en compression et du module. Un remplacement volumique de 30% du sable par des granulats d'argile et l'addition de  $15 \text{ kg/m}^3$  de fibres métalliques permettent d'obtenir des résistances mécaniques satisfaisantes. Enfin, la déformation de fluage de ces mortiers est similaire à celle d'un mortier ne comportant que du sable.

Un chantier expérimental a été réalisé afin de tester ces nouvelles formulations dans des conditions réelles d'utilisation. Différentes problématiques sont apparues, notamment au niveau de la méthode d'introduction des granulats spéciaux en centrale, ainsi que la présaturation des granulats d'argile. Cependant, il a été possible de fabriquer les trois

formulations de mortiers retenues (référence, avec des granulats en caoutchouc et avec granulats d'argile expansée et fibres métalliques) et de les mettre en œuvre. Après durcissement, les contrôles sur les colonnes ont montré que les mortiers étaient homogènes sur au moins 4 m de profondeur et leurs performances équivalentes à celles mesurées sur les éprouvettes de contrôle réalisées en centrale BPE. Les performances obtenues pour les mortiers avec granulats légers ne sont pas directement conformes au cahier des charges, mais pourraient être facilement corrigées en modifiant le rapport Eau efficace / liant par exemple.





# Chapitre 2

## Étude de la durabilité des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé

### Introduction

Les différentes caractéristiques des mortiers constitutifs des CMC ont été passées en revue dans le chapitre précédent, aussi bien à l'état durci qu'à l'état frais. Dans ce chapitre, c'est la durabilité de ce procédé particulier qui sera étudié. En effet, le confinement des CMC dans des couches de sols de mauvaise qualité (limon, argile) et potentiellement polluées peut engendrer des phénomènes de détérioration à moyen ou long terme du matériau cimentaire. De plus, la présence d'eau en contact avec les colonnes, sous la forme de nappe phréatique ou d'écoulement d'eau souterrain, peut également être source de dégradations pour le mortier en emmenant au contact des colonnes, des produits et substances agressives.

Ce chapitre sera divisé en quatre parties. La première sera consacrée à l'analyse environnementale des CMC afin de déterminer les mécanismes et phénomènes de dégradation potentiels. Les trois parties suivantes se focaliseront sur l'étude de phénomènes d'agression physico-chimique sur les mortiers : la dégradation par attaque acide, la dégradation par attaque sulfatique externe et enfin la dégradation par cristallisation de sels.



## 1 ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES CMC

Le procédé CMC étant une technique spécifique de renforcement de sol mise en œuvre dans le monde entier, les environnements rencontrés peuvent par conséquent être très divers. Dans cette partie, l'environnement des CMC sera étudié à travers des cas rencontrés couramment et des cas plus spécifiques. Au final, une synthèse des dégradations potentielles de l'application sera effectuée.

### 1.1 Environnement courant

#### 1.1.1 Type de sols visés

Le procédé CMC est particulièrement pertinent dans des sols présentant de faibles résistances mécaniques et/ou des risques de tassements différentiels. Dans la fiche technique des CMC présente sur le site internet de Menard, il est précisé que ce procédé peut être utilisé dans tout type de terrain (cohésif ou pulvérulent) jusqu'à des profondeurs courantes de 30m, voire plus. La Figure 2.1 est relative à la plage d'utilisation optimale des procédés Menard en fonction de la profondeur du sol et de la nature de ses caractéristiques géologiques. Plusieurs exemples de sols courants sont indiqués pour le procédé CMC : tourbe, argile, limon et craie.

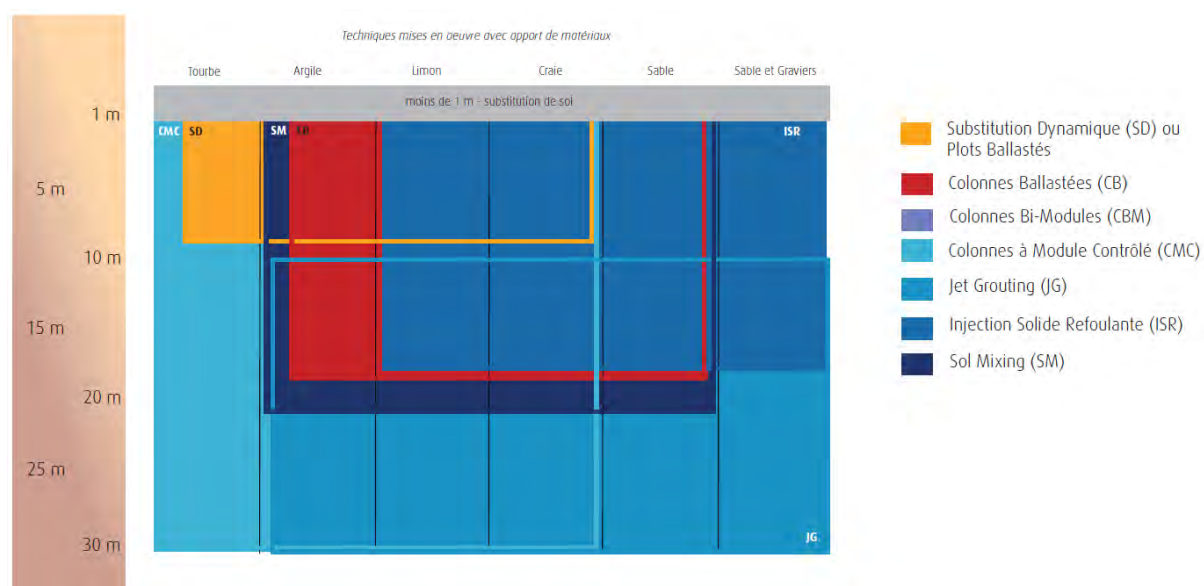


Figure 2.1 Plage d'utilisation optimale des techniques mises en œuvre avec apport de matériaux (fiches techniques Menard)

#### 1.1.2 Influence des eaux souterraines

De façon courante, il arrive que les CMC se retrouvent en contact direct avec des eaux souterraines via des nappes phréatiques ou des écoulements souterrains. Ces eaux peuvent entraîner des substances agressives et les emmener au contact avec le matériau cimentaire des colonnes. On peut citer par exemple le cas des ions chlorures pouvant engendrer des

problèmes de corrosion dans le cas d'un matériau armé, ou encore le cas des ions sulfates pouvant occasionner des dégradations par gonflement interne du béton. Le contact direct d'un matériau cimentaire avec de l'eau peut également engendrer des phénomènes de dégradation à long terme comme la lixiviation avec augmentation de la porosité.

Dans certains cas, les CMC peuvent se retrouver en contact avec de l'eau de mer qui est réputée être agressive pour le mortier constitutif des colonnes. L'eau de mer renferme différents ions (chlorure, sulfate, alcalins, etc.) entraînant différents phénomènes de dégradation couplés.

## 1.2 Environnements particuliers

La réduction du nombre de zones constructibles contraint à la réalisation d'ouvrages sur des sites présentant des caractéristiques particulières. En dehors des conditions générales décrites précédemment, on peut penser à la problématique des sols et eaux pollués. C'est un domaine très vaste qui rassemble aussi bien les polluants naturels (métaux lourds, hydrocarbures) que les polluants d'origine humaine (huiles, pesticides). Certains de ces polluants pouvant avoir une influence sur les matériaux cimentaires, une étape de reconnaissance des sols et des produits en présence semble essentielle en vue de la réalisation d'un chantier.

On peut citer ici, quelques cas concrets de sites pollués soulevant des problématiques particulières :

- La réalisation de CMC sur un ancien site d'enfouissement.
  - Les terrains sont fortement pollués avec différents types de déchets en fonction de la classe du site d'enfouissement.
  - Des lixiviats très chargés peuvent également être présents dans les sols.
- La réalisation de CMC sur un ancien site d'excavation minier.
  - Présence d'ions métalliques et de polluants industriels dans les sols.

La question de la durabilité des colonnes à module contrôlé dans de tels environnements est donc pertinente. Ces cas sont malheureusement trop spécifiques pour faire l'objet d'une étude expérimentale dédiée dans ce chapitre. Cependant, certains phénomènes courants de dégradations faisant partie de ces exemples, tels que la lixiviation ou l'attaque par les sels, pourront être étudiés plus en détail.

## 1.3 Synthèse des dégradations potentielles

La Figure 2.2 présente schématiquement une colonne CMC dans son environnement, ainsi que les principaux phénomènes de dégradation pouvant être rencontrés dans ce type d'application.

Il semble évident que la majorité des risques est due à la présence d'eau souterraine renfermant des substances nocives pour les mortiers et venant au contact des colonnes. De ce

fait, plusieurs problématiques sont à traiter : l'attaque sulfatique externe due à la présence de sulfates ou encore les efflorescences dues à la présence de sels. La présence d'eau en contact avec le matériau cimentaire peut également engendrer des problématiques de lixiviation, d'autant plus fortes que le débit est élevé ou que le pH est faible.

Certains phénomènes de dégradation peuvent être écartés grâce au confinement des colonnes dans le sol. Ainsi, les risques liés à la carbonatation, voir aux cycles gel/dégel sont minimes. Le risque de corrosion par pénétration de chlorures est aussi limité aux rares cas de colonnes armées ou fibrées.

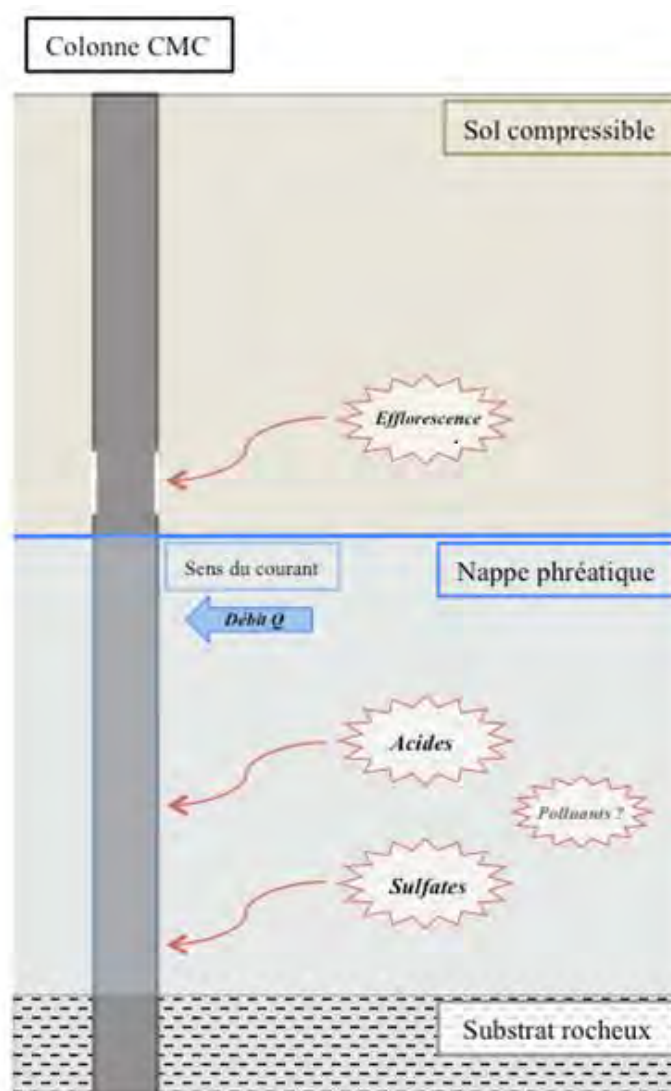


Figure 2.2 Phénomènes de dégradations les plus courants pour une colonne CMC

## 2 DÉGRADATION PAR ATTAQUE ACIDE

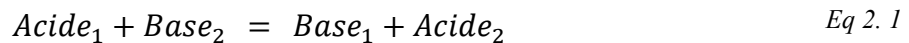
### 2.1 État de l'art

#### 2.1.1 Définitions

Un acide est un composé chimique que l'on définit par ses réactions avec un autre type de composé chimique complémentaire : les bases. En dissolvant un acide dans l'eau, on obtient une solution dont le pH est systématiquement inférieur à 7.

On appelle réaction acido-basique une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'un ou plusieurs ions  $H^+$  en solution aqueuse. L'espèce chimique qui capte les ions  $H^+$  est appelée base ; celle qui les libère, acide.

Dans une réaction acido-basique, l'acide d'un 1<sup>er</sup> couple acide/base va réagir avec la base d'un 2<sup>nd</sup> couple par l'intermédiaire d'un échange d'ions  $H^+$ . L'équation (Eq 2. 1) constituera l'équation bilan de ce système.



#### 2.1.2 Les différents types d'acide

Les acides peuvent se présenter sous différentes formes : solide, liquide ou gazeuse. Dans le cas présent, seuls les principaux acides sous forme liquide pouvant être en contact avec les colonnes CMC seront présentés.

##### 2.1.2.1 Les acides minéraux

Les acides minéraux sont des acides dérivant d'un corps minéral ou inorganique. Parmi les acides minéraux les plus courants, on peut citer l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou encore l'acide nitrique. Le Tableau 2.1 établit la force de ces acides à travers leurs constantes d'acidité (terme pKa).

L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est un produit industriel très couramment utilisé, notamment dans le traitement des minerais, la fabrication des engrais ou encore le traitement des eaux usées. En dehors de la pollution éventuelle des sols et eaux souterraines par ces industries, d'autres phénomènes peuvent apporter de l'acide sulfurique au contact d'un matériau cimentaire. On pense notamment à la formation d'acide sulfurique lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans les réseaux d'assainissement [83] ou encore la condensation du  $SO_2$  dans l'atmosphère (voir partie 2.1.2.3).

L'acide nitrique  $HNO_3$  est un acide principalement utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'engrais. On peut retrouver des traces d'acide nitrique dans les milieux agricoles par l'utilisation de ces engrais, mais également par l'acidification de l'eau d'irrigation dans certaines régions.

L'acide chlorhydrique HCl est un acide inorganique très fort utilisé dans une multitude d'applications industrielles : fabrication d'engrais, décapage et détartrage des métaux, fabrications de chlorures, etc. Sa présence dans les sols se limite essentiellement aux rares cas de pollutions industrielles.

|                                                 | pKa  |
|-------------------------------------------------|------|
| Acide nitrique HNO <sub>3</sub>                 | -1,4 |
| Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -3,0 |
| Acide chlorhydrique HCl                         | -6,3 |

Tableau 2.1 *Expression de la force des acides minéraux à travers leurs pKa*

### 2.1.2.2 Les acides organiques

Les acides organiques sont des composés organiques présentant des propriétés acides. Ils sont en général plus faibles que les acides minéraux, car contrairement à ces derniers, ils ne se dissocient pas totalement dans l'eau. Le Tableau 2.2 établit la force de ces acides à travers leurs pKa.

On les rencontre fréquemment dans les effluents rejetés par les industries chimiques et agroalimentaires [90] ce qui a donné lieu à des études spécifiques. On pense notamment au cas de dégradations de dalles en béton dans des porcheries dans lequel le matériau était dégradé par les acides lactique ou acétique [93] [100] [102]. On retrouve également la présence d'autres acides organiques tels que les acides butyrique ou formique.

|                                                              | pKa |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Acide lactique C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>  | 3,9 |
| Acide acétique C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 4,7 |
| Acide butyrique C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 4,8 |
| Acide formique CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                | 3,7 |

Tableau 2.2 *Expression de la force des acides organiques à travers leurs pKa*

### 2.1.2.3 Les pluies acides

L'expression « pluie acide » correspond à toute forme de précipitation anormalement acide. L'acidification de ces eaux est principalement due à des émissions de polluants d'origine industrielle telles que les oxydes de soufre SO<sub>x</sub> (combustion de charbon, fiouls, carburants) ou d'azote NO<sub>x</sub> (transport) [90]. Ces différentes émissions peuvent résulter en la formation d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> dans les pluies.

### 2.1.3 Les mécanismes de dégradation

Le matériau cimentaire est un milieu hautement alcalin présentant un pH très basique généralement supérieur à 12,5. Une mise en contact avec une solution acide ou de l'eau pure

va entraîner une dégradation rapide du matériau par des mécanismes bien connus de lixiviation des hydrates ([84] [85] [86]). Les différents composants hydratés du ciment ne sont stables en solutions que pour une gamme identifiée de concentrations en ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$ . Par conséquent, la mise en contact d'un matériau cimentaire avec une solution faiblement chargée en minéraux et/ou avec un pH limité va engendrer des phénomènes de dissolution progressive des espèces cimentaires contenant du calcium (décalcification). Ces réactions chimiques au cœur du matériau cimentaire vont entraîner une détérioration des propriétés physico-mécaniques : porosité, résistance mécanique, module d'élasticité, etc ([87] [88]).

Dans la matrice cimentaire, les différents hydrates ont des cinétiques de dissolution différentes. La portlandite est le premier élément à se dissoudre pour des pH inférieurs à 12,5, suivie par l'ettringite pour un pH de 10,6 et enfin les C-S-H à partir d'un pH de 10,5 [89][90]. Différents éléments se décomposent par la suite (aluminates de calcium, éléments ferreux) jusqu'à obtenir un gel de silice résiduel dans la partie la plus dégradée [86]. La Figure 2.3 issue de [91] illustre ces différents fronts de dissolution sur une pâte de ciment soumise à de la lixiviation par eau pure.

En addition des différents équilibres chimiques cités précédemment, des chercheurs ont observé la formation d'une couche protectrice extérieure agissant comme une barrière physique et se formant lors du processus de lixiviation [84] [85]. D'après [92], les ions fer et magnésium passent dans la solution interstitielle lors de ces réactions chimiques et sont entraînés vers la surface par gradient de concentration. Le magnésium précipite sous forme d'hydrotalcite et le fer remplace le calcium dans les C-S-H. Ces derniers, riches en fer, résistent alors mieux aux attaques acides et ralentissent les phénomènes de dissolution progressive des C-S-H.

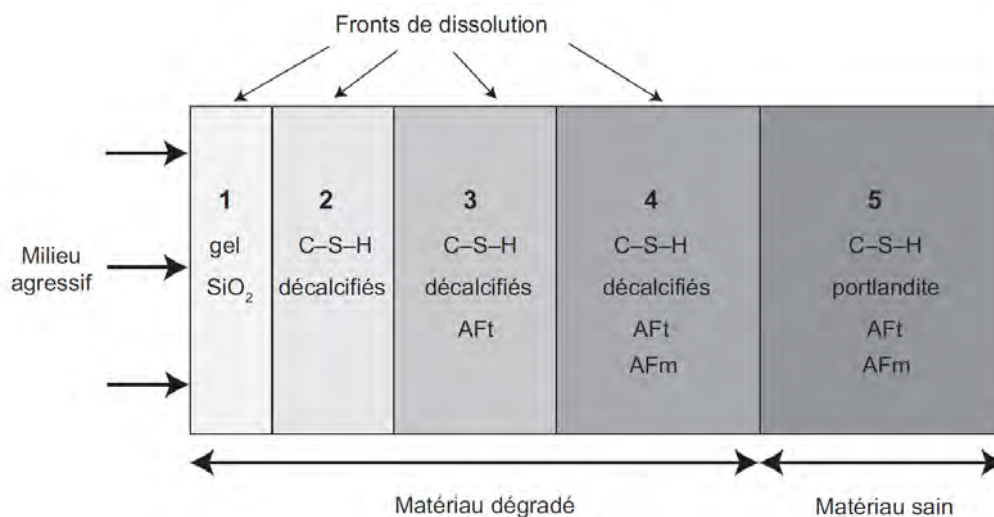


Figure 2.3 Représentation schématique de la dégradation d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation par une eau pure déionisée stabilisée à pH 7 [91]

Dans le cas d'une dégradation par des acides forts avec des sels solubles comme l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, le phénomène de dissolution progressive des hydrates reste identique. La différence se situe au niveau des réactions chimiques en jeu qui sont la

conséquence de réactions acido-basique (les réactions chimiques en jeu ne seront pas détaillées ici).

#### 2.1.4 Paramètres gouvernant la cinétique de détérioration

De nombreux paramètres physico-chimiques agissent sur la cinétique de détérioration d'un béton soumis aux attaques acides. Dans cette partie, les principaux paramètres sont définis.

##### 2.1.4.1 Facteurs liés à la solution acide

Différents éléments liés à la composition de la solution acide ou à ses caractéristiques peuvent avoir une influence sur la cinétique de dégradation d'un matériau cimentaire.

#### Le pH de la solution

Le pH de la solution a une influence majeure sur la détérioration des matériaux cimentaires soumis aux attaques acides. Les différents hydrates de la pâte sont sensibles au pH du milieu dans lequel ils se trouvent et peuvent, le cas échéant, se dissoudre en cas de baisse trop importante du pH (voir partie 2.1.3). Cependant, il est important de noter que la valeur de pH d'une solution n'est pas un élément suffisant pour juger du niveau d'agressivité sur matériau cimentaire, ce dernier étant directement dépendant du degré de dissociation de l'acide [85] [93].

#### La concentration en acide

Pour juger de l'agressivité d'une solution acide, la concentration réelle d'acide présente en solution est plus pertinente que la valeur de pH. Dans la majorité des cas, plus l'acide est concentré, plus la dégradation résultante sur matériau cimentaire est importante. La Figure 2.4 issue de [85] illustre la profondeur de dégradation mesurée sur une pâte de ciment soumise à différentes concentrations d'acide nitrique.

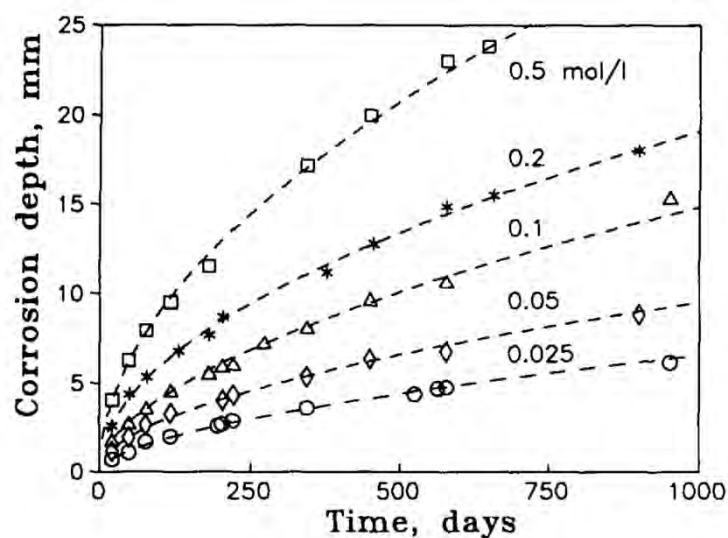


Figure 2.4 Effet de la concentration en acide nitrique sur la profondeur dégradée [85]

### Le type d'acide

La cinétique de dégradation des matériaux cimentaires n'est pas identique pour tous les types d'acides. La Figure 2.5 issue de [85] illustre ainsi des cinétiques de dégradation variées sur une pâte cimentaire soumise à différents acides concentrés à 0,1 mol/L (exception de l'acide sulfurique qui possède deux ions hydrogène, concentré à 0,05 mol/L). D'après [94], le degré d'agressivité d'un acide est directement dépendant du caractère chimique de l'anion formant l'acide. Ainsi, différents paramètres tels que la force de l'acide (acide faible ou fort), son degré de dissociation ou encore la solubilité des sels formés sont dépendant de l'anion composant l'acide et peuvent avoir un effet important sur la sévérité de l'attaque [85][86][93][95].

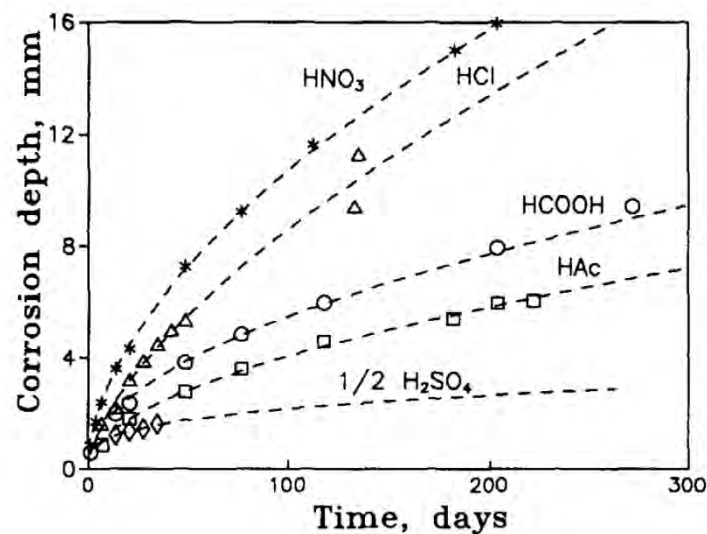


Figure 2.5 Effet du type d'acide sur la profondeur dégradée [85]

### La dynamique de la solution

De l'eau en mouvement sera plus agressive au contact du matériau cimentaire que de l'eau stagnante. Dans le cas d'un matériau immergé dans de l'eau stagnante, le calcium se concentre dans les couches extérieures et forme de la calcite ce qui réduit grandement la diffusion de ce dernier dans le milieu extérieur. Dans le cas d'un matériau immergé dans de l'eau en mouvement, la formation de calcite est limitée par l'apport en eau ce qui permet une diffusion constante des ions calcium. D'après [96], une couche fortement décalcifiée se forme alors en surface et agit comme une barrière physique entre le matériau sain et l'eau extérieure, limitant la diffusion du calcium.

#### 2.1.4.2 Facteurs liés au matériau cimentaire

Différents éléments liés au matériau cimentaire peuvent avoir une influence sur la cinétique de dégradation d'un matériau cimentaire.



### **La teneur en Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Comme expliqué dans la partie 2.1.3, la portlandite est le composé le plus facilement solubilisable lors d'une attaque chimique. Dans les cas où un matériau cimentaire est soumis à ce genre d'attaque, il est par conséquent conseillé d'utiliser des ciments composés contenant des additions consommatrices de chaux [91]. Il est également important de rappeler que la teneur en portlandite est considérée comme un indicateur majeur de durabilité, au même titre que la porosité à l'eau ou le coefficient de diffusion.

### **La teneur en addition minérale**

L'introduction de laitier de haut fourneau, de cendres volantes ou de fumée de silice en tant que constituant du ciment ou en tant qu'addition dans les bétons est généralement favorable à la résistance chimique du béton [97]. D'une manière générale, l'utilisation de ces additions permet de réduire la basicité globale du matériau en consommant une part de la chaux libérée lors de l'hydratation des silicates, limitant d'autant la cinétique de dégradation [91].

L'effet spécifique de l'introduction de laitier de haut fourneau en remplacement partiel du ciment a été étudié par plusieurs auteurs [98][99]. La Figure 2.6, tirée des travaux de Soukatchoff [99] illustre la relation entre le type de ciment et l'intensité de l'attaque acide dans le cas de mortiers composés d'un ciment CEM III/A (ciment au laitier), d'un ciment sans ajout CEM I et d'un ciment alumineux. L'étude de Bertron et al [100] s'est focalisée sur la résistance de pâtes cimentaires fabriquées avec différents ajouts et immergées dans un mélange d'acides à pH 4. Les résultats montrent que l'ajout de laitier permet de diminuer non seulement les pertes de masse, mais également la profondeur dégradée en comparaison avec un ciment Portland sans ajout. L'origine de cette durabilité accrue pourrait être due à la plus faible proportion de calcium ainsi qu'à la présence de grains anhydres résiduels. L'étude de Bajza [101] sur des pâtes de ciments immergées dans de l'acide acétique a mis en évidence une amélioration des performances à court terme sur les ciments aux laitiers par rapport au ciment Portland.

L'utilisation de cendres volantes en remplacement partiel du ciment présente un effet positif sur la résistance à l'attaque acide des matériaux cimentaires. En introduisant 10% de cendres volantes dans des bétons contenant de la fumée de silice soumis à des cycles d'immersion/séchage dans des solutions agressives de pH compris entre 2 et 5, De Belie et al. [102] ont constaté des pertes de masse. Plusieurs auteurs expliquent les bonnes performances des cendres volantes par deux facteurs : d'une part, par la réaction pouzzolanique permettant de diminuer la quantité de portlandite (1<sup>er</sup> hydrate dissous) et, d'autre part, par une modification de la porosité capillaire [103][104]. D'après [105], l'ajout de cendres volantes permet également de réduire la perméabilité et les coefficients de diffusion de pâtes de ciment.

L'introduction de fumée de silice en remplacement partiel du ciment ne présente qu'un effet limité par rapport à l'attaque acide sur des matériaux cimentaires. En effet, certaines études n'ont pas permis d'observer d'amélioration significative des performances chimiques et

mécaniques avec l'introduction de cette addition [106]. Dans l'étude de Bertron et al. [93] sur la durabilité de pâtes de ciment soumises à un acide composé (mélange de 5 acides organiques), de pH 4.0, les pâtes comprenant 10% de fumée de silice ont présenté une cinétique de dégradation légèrement supérieure aux ciments Portland en termes de perte de masse et de profondeur dégradée. Néanmoins, les phénomènes de décalcification ont été similaires entre les ciments Portland, les ciments avec 10% de fumée de silice et les ciments aux laitiers.

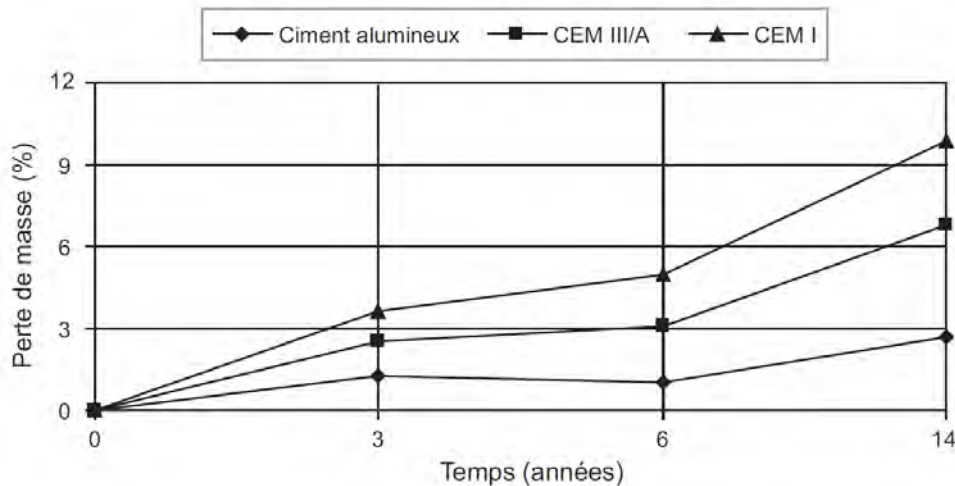


Figure 2.6 Évolution de la perte de masse de mortiers composés de différents ciments, conservés dans une eau douce de pH 5 à 5,5 (illustration de [91], résultats de [99])

### La proportion de ciment et le rapport E/C

L'intensité des dégradations liées à l'attaque acide diminue avec l'augmentation de la proportion de ciment [101]. Al-Moudi [107] explique ce phénomène par une plus grande capacité de la matrice cimentaire à neutraliser l'acide. L'étude de Pavlik et Uncik [95] a démontré que la diminution du rapport E/C sur des pâtes de ciment Portland permet de réduire la profondeur dégradée de façon significative. Dans cette étude, la réduction du rapport E/C dans les pâtes de ciment a été effectuée par une diminution de la quantité d'eau ce qui se traduit par une modification de leurs propriétés de transfert. La Figure 2.7 tirée de cette étude illustre les profondeurs dégradées obtenues sur des pâtes de ciment (A/A2/A3) et des mortiers (B/B2/B3) de différents rapports E/C soumis à une solution d'acide nitrique à 0,2 mol/L.

### Les propriétés de transfert

La capacité d'un matériau cimentaire à résister à la pénétration des agents agressifs liquides ou gazeux est directement dépendante des propriétés de transfert de ce dernier. Elles sont représentées essentiellement par deux indicateurs de durabilité majeurs que sont la diffusivité et la perméabilité, eux-mêmes reliés à la compacité du matériau. Ainsi, un matériau cimentaire sera d'autant plus résistant aux agressions chimiques que sa compacité sera grande. Un travail d'optimisation du squelette granulaire (rapport gravillons/sable, fines, additions) permet d'assurer une bonne compacité du matériau cimentaire.

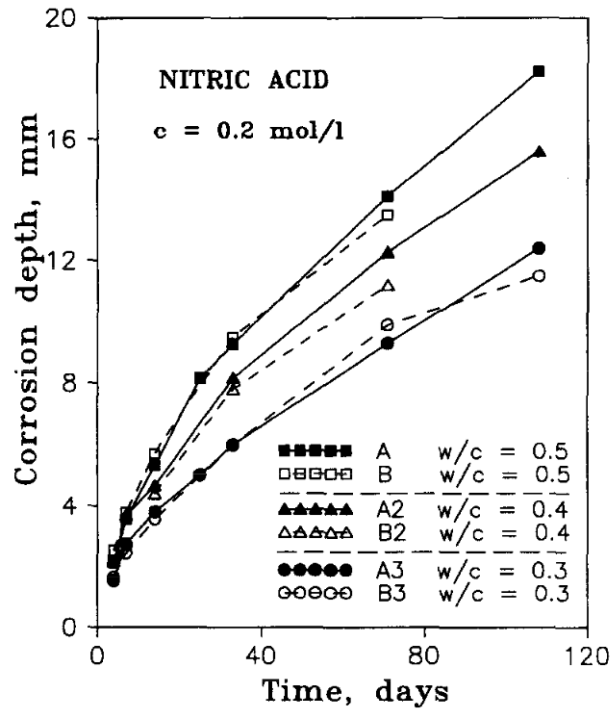


Figure 2.7 Effet du rapport E/C sur la cinétique de dégradation des pâtes (A) et mortiers (B) [95]

## 2.2 Essais expérimentaux

### 2.2.1 Sélection de la solution acide

La norme NF EN 206 [1] définit des classes d'exposition en fonction des actions dues à l'environnement. La classe 6, notée XA correspond aux cas des attaques chimiques par les sols et les eaux souterraines naturelles. Ainsi, les sols peuvent être classés en catégorie XA1, XA2 ou XA3 en fonction de la concentration en substances agressives et du pH. La classe XA3, la plus défavorable, correspond au cas où le pH du milieu est compris entre 4,0 et 4,5. Lors de ces essais d'attaque acide, l'objectif est donc de soumettre des mortiers à des solutions dont le pH se rapproche de la classe XA3. Deux valeurs de pH sont ainsi fixées dans le but « d'encadrer » le pH de cette classe : pH 3,0 et pH 4,5.

Les réactions entre la matrice cimentaire et les solutions acides vont produire des réactions de dissolutions des hydrates, entraînant mécaniquement un relargage d'ions  $\text{OH}^-$  en solution, ce qui va « basifier » cette dernière. Pour maîtriser la dégradation des mortiers par attaque acide avec des solutions de pH 3,0 et 4,5, il faut choisir un acide stable dans cette gamme.

L'acide acétique  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  possède un pKa de 4,75 à 25°C et est relativement stable dans la gamme de pH 3-6. La Figure 2.8 issue de [108], illustre cette zone tampon à travers un exemple de titration de l'acide acétique par une base forte. L'acide acétique servira donc de base à la réalisation de solutions de pH 3,0 et 4,5.

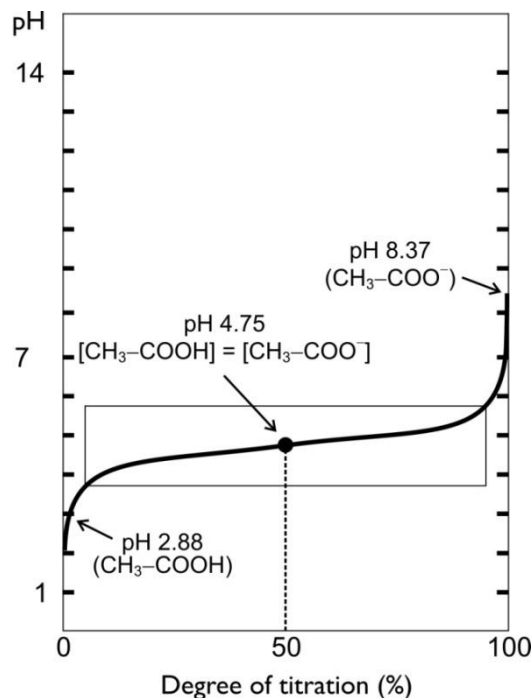


Figure 2.8 Illustration de la zone tampon de l'acide acétique [108]

### 2.2.2 Analyse de la dégradation des constituants spéciaux

Avant d'analyser la résistance des différentes compositions de mortiers aux attaques acides, il est essentiel de connaître le comportement spécifique des matériaux les composants. Ainsi, des essais d'immersion dans des solutions acides ont été mis en place sur trois matériaux : les granulats en caoutchouc, les billes d'argile expansée et les fibres métalliques. Ces derniers ont été maintenus pendant deux semaines dans des solutions d'acide acétique dont le pH est compris entre 2 et 6 (A1-A5). Le Tableau 2.3 indique le pH initial de ces solutions au moment du lancement de l'essai. Une immersion dans de l'eau a été effectuée en parallèle à titre comparatif. Après ces deux semaines d'immersion, des observations visuelles sont effectuées sur les différents matériaux et solutions.

| Solutions d'immersion | A1   | A2   | A3   | A4   | A5   | Eau  |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| pH initial            | 2,01 | 2,99 | 4,03 | 5,02 | 6,04 | 7,13 |

Tableau 2.3 *pH initial des différentes solutions d'immersion*

En dehors de ces observations générales, la tenue des billes d'argile aux solutions d'acide acétique a fait l'objet d'une étude spécifique, l'objectif étant d'analyser l'évolution de la résistance mécanique de ces granulats en fonction du pH de la solution. Après les deux semaines d'immersion, les billes d'argile ont été extraites des solutions et soumises à des essais de capacité portante inspirés du CBR. Ces essais consistent à comprimer un lit de bille de 50 mm (300 g de matériau) placé dans un moule cylindrique et surplombé d'une plaque métallique. L'essai a été piloté en déplacement avec une vitesse de 1,27 mm par minute (vitesse de l'essai CBR) et l'on vient mesurer à chaque instant la force appliquée par la presse sur l'ensemble ainsi que l'enfoncement correspondant. La Figure 2.9 illustre la configuration générale de ces essais.

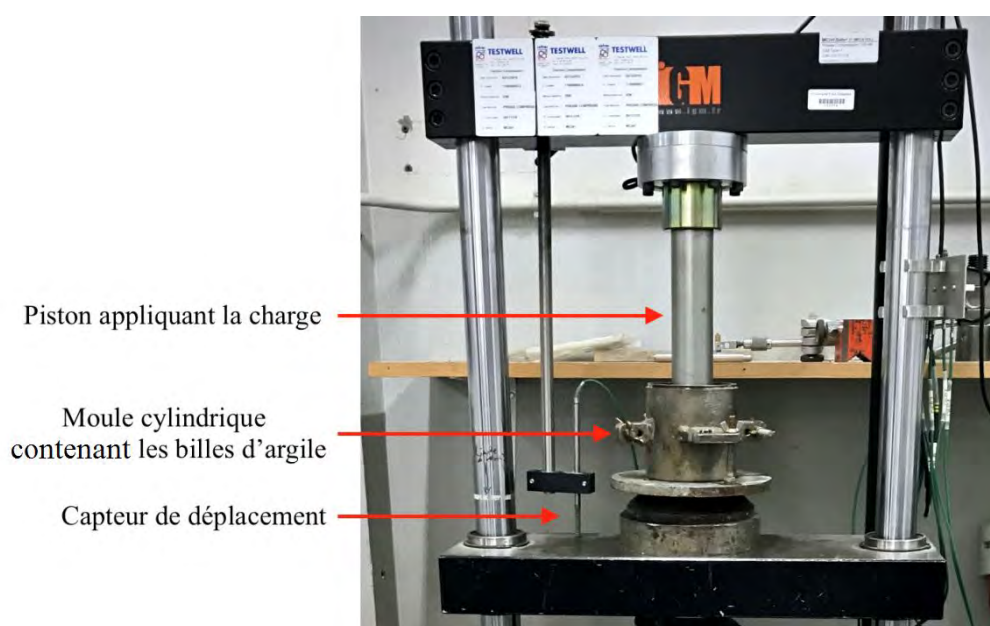


Figure 2.9 *Configuration générale des essais de compression sur les billes d'argile*

### 2.2.3 Première étude : analyse de la profondeur dégradée sur mortier non saturé

L'objectif de cette première étude est d'observer l'influence de l'addition de différents matériaux sur la résistance aux attaques acides d'un mortier. Dans ce but, nous avons testé des formulations de mortiers comprenant différentes proportions de caoutchouc, de granulats d'argile expansée et de fibres métalliques. La formulation comprenant du CEM I est, quant à elle, ajoutée à cette analyse à titre comparatif. Le Tableau 2.4 établit la liste des formulations utilisées dans cette étude de façon simplifiée.

| Formulations                                     | REF  | GC5  | GC15 | GC30 | GL30F10 | GL30F15 | GL30F20 | CEMI |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|---------|---------|---------|------|
| Ciment CEM III/C (kg/m <sup>3</sup> )            | 242  | 224  | 228  | 225  | 242     | 242     | 242     | -    |
| Ciment CEM I (kg/m <sup>3</sup> )                | -    | -    | -    | -    | -       | -       | -       | 242  |
| Sable (kg/m <sup>3</sup> )                       | 1644 | 1446 | 1318 | 1071 | 1151    | 1151    | 1151    | 1644 |
| Granulats en caoutchouc (kg/m <sup>3</sup> )     | -    | 34   | 104  | 206  | -       | -       | -       | -    |
| Granulats d'argile expansée (kg/m <sup>3</sup> ) | -    | -    | -    | -    | 241     | 241     | 241     | -    |
| Dosage en fibres (kg/m <sup>3</sup> )            | -    | -    | -    | -    | 10      | 15      | 20      | -    |

Tableau 2.4 Formulations de mortiers utilisés lors de la première étude d'attaque acide

Des éprouvettes cylindriques de dimensions 11x22cm ont été confectionnées à partir de ces formulations et placées en cure humide pendant 90 jours. À l'issue de cette période, des portions de mortier ont été prélevées au cœur des éprouvettes comme illustré sur la figure 2.7. Après avoir scié les éprouvettes transversalement, un tube carottier 24 mm de diamètre a été utilisé sur ces demi-portions afin d'extraire des carottes de mortier. Les carottes obtenues ont une hauteur de 30 mm.

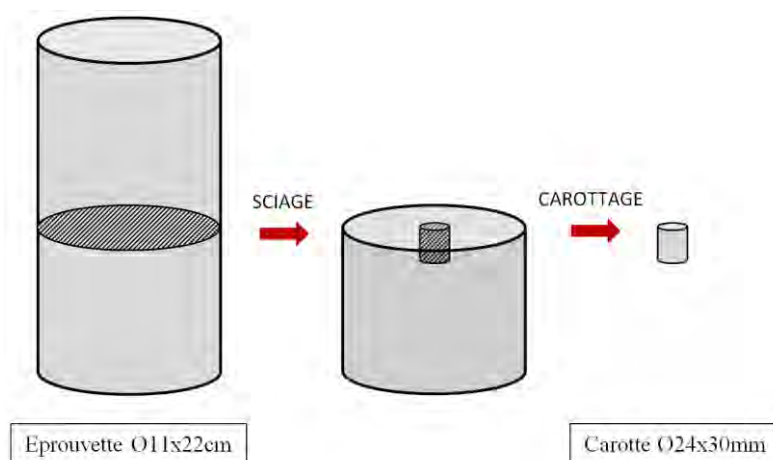


Figure 2.10 Méthode d'obtention des carottes de mortier

Les carottes de mortier ainsi obtenues ont été maintenues dans une ambiance contrôlée à 20°C et 50% d'humidité relative pendant 2 semaines. Elles ont ensuite été immergées dans deux solutions d'acide acétique de pH 3,0 et 4,5 pendant 10 semaines. Le pH de la solution évoluant très rapidement à cause de la dissolution des hydrates du ciment, les solutions ont été régulièrement renouvelées afin de maintenir le pH le plus proche possible des valeurs initiales.

Après chaque semaine d'immersion, la profondeur dégradée est analysée pour chaque formulation. Les carottes sont sciées transversalement et une solution de phénolphthaléine est pulvérisée sur leurs surfaces. La phénolphthaléine est un indicateur coloré qui est rose dès que le pH dépasse 9,5 et incolore en dessous. La zone de mortier dégradée, qui sera incolore, pourra ainsi être distinguée par cette méthode et son épaisseur mesurée avec un pied à coulisse.

#### 2.2.4 Deuxième étude : analyses physico-chimiques sur mortier saturé

L'objectif est d'étudier plus en détail les phénomènes de dégradation sur les mortiers les plus performants définis dans le 1<sup>er</sup> chapitre. Les formulations utilisées lors de cette étude sont définies dans le Tableau 2.5

| Formulations                                     | REF  | GC15 | GL30F15 | CEM I |
|--------------------------------------------------|------|------|---------|-------|
| Ciment CEM III/C (kg/m <sup>3</sup> )            | 242  | 228  | 242     | -     |
| Ciment CEM I (kg/m <sup>3</sup> )                | -    | -    | -       | 242   |
| Sable (kg/m <sup>3</sup> )                       | 1644 | 1318 | 1151    | 1644  |
| Granulats en caoutchouc (kg/m <sup>3</sup> )     | -    | 104  | -       | -     |
| Granulats d'argile expansée (kg/m <sup>3</sup> ) | -    | -    | 241     | -     |
| Dosage en fibres (kg/m <sup>3</sup> )            | -    | -    | 15      | -     |

Tableau 2.5 Formulations de mortiers utilisés lors de la deuxième étude d'attaque acide

Pour cette étude, les analyses s'effectuent sur deux types de carottes obtenus par la méthode décrite précédemment, en utilisant deux tubes carottiers de diamètres différents : une première série de 24 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur pour la majorité des essais, et une deuxième série de 39 mm de diamètre et de 40 mm de hauteur pour les essais mécaniques. Les carottes sont ensuite présaturées en eau pendant 48 heures, puis immergées dans une solution d'acide acétique de pH 4,5 pendant 9 semaines. Ce pH est maintenu constant par des renouvellements réguliers de la solution.

Les phénomènes de dégradation par attaque acide seront analysés finement lors de cette étude avec le suivi des paramètres suivants :

- Profondeur dégradée par pulvérisation de phénolphthaléine
- Variation de la masse
- Résistance en compression
- Analyses MEB

En complément de ces paramètres classiques, un suivi de la dégradation par microtomographie aux rayons X sera effectué sur les quatre formulations de mortiers. Cette méthode d'analyse permet de retranscrire une image en trois dimensions d'un échantillon de manière non destructive. La microtomographie aux rayons X est actuellement assez répandue dans certains domaines tels que la géologie ou la biologie, mais très peu en génie civil. Dans le cas présent, elle nous permettra de suivre l'évolution de la décalcification des mortiers lors de l'attaque acide. Les travaux de Burlion et al. [109] et de Rougelot et al. [110] serviront de base pour la mise en place et la réalisation de ces essais. Pour chaque formulation, une carotte de diamètre 24mm par 30mm de hauteur sera analysée avant immersion dans l'acide, puis après 16, 35 et 56 jours d'immersion. A chaque échéance, les échantillons sont enveloppés dans un film plastique étanche, transportés sur le lieu de l'analyse et installés dans l'appareil de tomographie (Phoenix nanotom – GE measurement & control). Les images obtenues par cette technique sont reconstruites en 3D, puis analysées par traitement d'image 2D et 3D à l'aide du logiciel Avizo. Le détail du traitement d'images appliqué est détaillé en annexe. La résolution de l'appareil nous permet d'obtenir des images dont chaque pixel représente 11  $\mu\text{m}$ .



## 2.3 Résultats et discussions

### 2.3.1 Analyse de la dégradation des constituants spéciaux

#### 2.3.1.1 Les fibres métalliques

Après deux semaines d'immersion dans l'acide acétique, les fibres métalliques n'ont pas montré de signes de corrosion, même à des pH faibles. La Figure 2.11 permet de se rendre compte du caractère transparent des solutions et de l'absence de corrosion. L'étude de Redon & Chermant [111] sur les mêmes références de fibres (Fibraflex FF30L6) a montré des résultats similaires avec des solutions plus agressives : de l'acide chlorhydrique de pH 1,0 et du chlorure de fer (III) à 0,4 mol/L. La bonne tenue aux agressions chimiques provient essentiellement du caractère amorphe de ces fibres métalliques et de leur composition chimique (fonte).

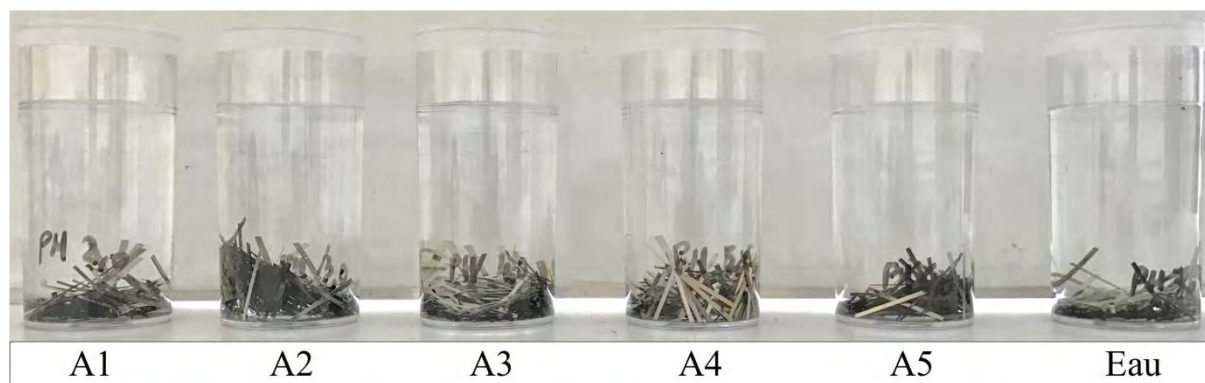


Figure 2.11 Observation de l'état général des fibres métalliques après deux semaines d'immersion

#### 2.3.1.2 Les granulats en caoutchouc

D'une manière générale, les granulats en caoutchouc issus de pneus recyclés présentent de bonnes résistances aux différentes agressions chimiques. Lors de ces essais d'immersion, nous avons toutefois pu observer une légère coloration des solutions A1 et A2 présentant un pH initial de 2,01 et 2,99 respectivement. Ces deux solutions sont devenues légèrement bleutées lors des premiers instants de contact avec les granulats en caoutchouc (Figure 2.12), puis sont redevenues incolores (Figure 2.13). On suppose ici que cette coloration provient de la dissolution en fines particules du noir de carbone responsable de la couleur des granulats.

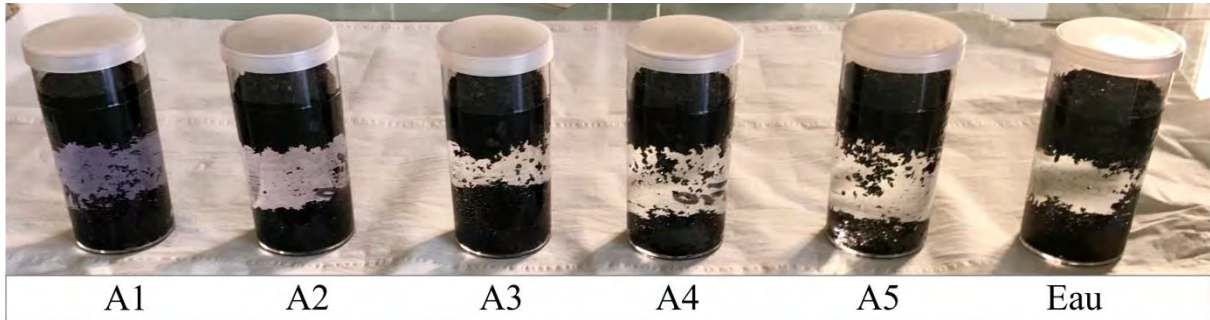


Figure 2.12 Observation de l'état général des granulats en caoutchouc au moment du contact avec les solutions d'immersion

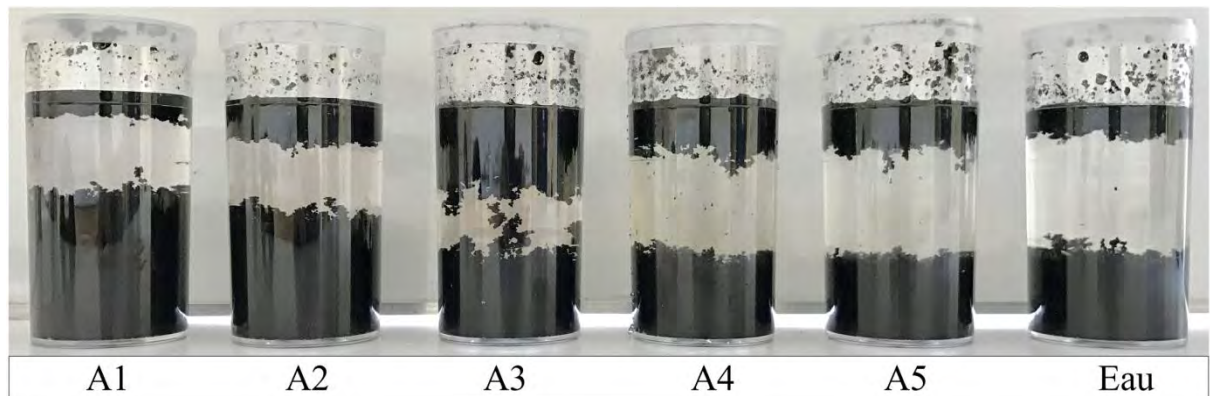


Figure 2.13 Observation de l'état général des granulats en caoutchouc après deux semaines d'immersion

### 2.3.1.3 Les granulats d'argile expansée

Afin de comprendre au mieux les phénomènes de dégradation des granulats d'argile expansée, il est nécessaire de détailler leurs compositions chimiques. La Figure 2.14 donne une composition chimique indicative de ces matériaux, directement tirée des fiches techniques de notre fournisseur.

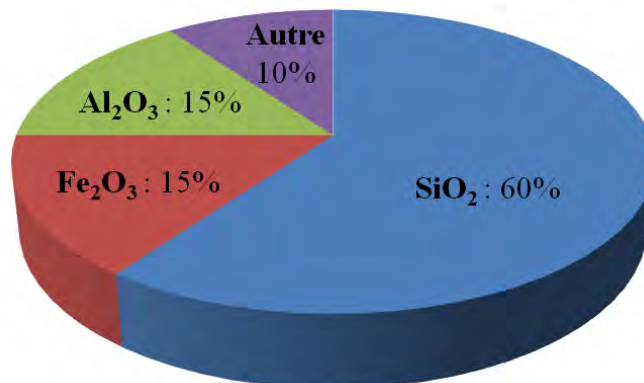


Figure 2.14 Composition chimique des billes d'argile (fiche technique Argex)

On se rend compte que ces argiles contiennent une part non négligeable d'oxydes de fer, ce qui donne une couleur brun-rouge aux granulats. Dans le cas présent, ces éléments semblent commencer à se dissoudre avec des solutions d'acide acétique dont le pH est inférieur à 3 (A1 et A2) ce qui colore les solutions. La Figure 2.15 illustre la coloration des solutions après deux semaines de contact avec les granulats d'argile expansée.

Pour savoir si ce léger phénomène de dissolution entraîne une dégradation des propriétés physico-mécaniques des granulats d'argile expansée, des essais d'écrasements simples ont été mis en place. Les détails techniques de ces essais sont indiqués dans la partie 2.2.2. Les courbes effort/déplacement relatif obtenues sur les billes d'argile après immersion sont illustrées sur la Figure 2.16. L'écrasement du lit de granulats d'argile s'effectue en trois étapes distinctes. Dans un premier temps, les granulats se réarrangent sous l'effet de la pression et forment un squelette granulaire relativement dense. Une fois l'arrangement granulaire optimal atteint, l'augmentation de la pression engendre un écrasement progressif des billes d'argile ce qui correspond à la partie linéaire de la courbe. À la fin de cette étape d'écrasement, on obtient un disque compact, composé de poudre et de morceaux d'argile broyée. La dernière étape d'écrasement correspond ainsi au compactage de ce disque.

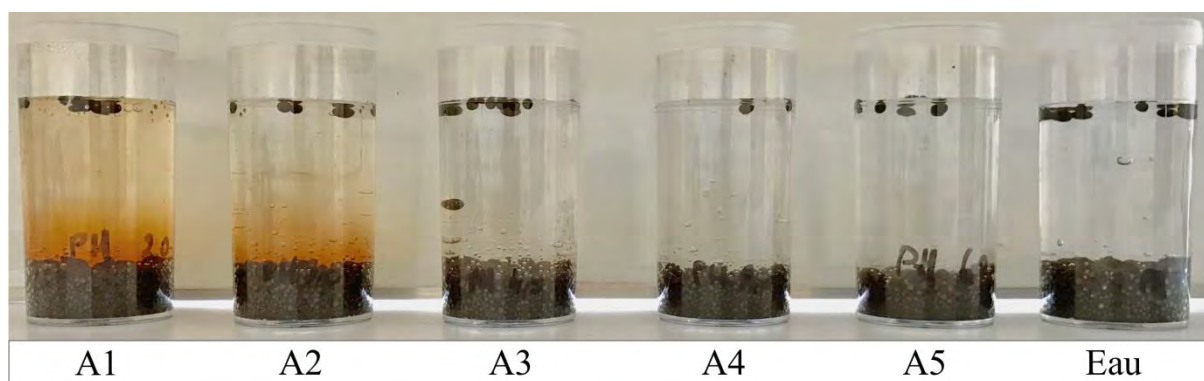


Figure 2.15 Observation de l'état général des granulats d'argile expansée après deux semaines d'immersion

Les résultats de la Figure 2.16 montrent un comportement similaire, quel que soit le pH de la solution d'immersion avec toutefois un léger écart dans la zone 3 pour les granulats d'argile immergés dans la solution A1 (acide acétique de pH 2) qui ont besoin d'un effort de compression plus important que les autres pour un même enfoncement : 24 kN pour 16 mm d'enfoncement contre 17,6 à 20,7 kN.

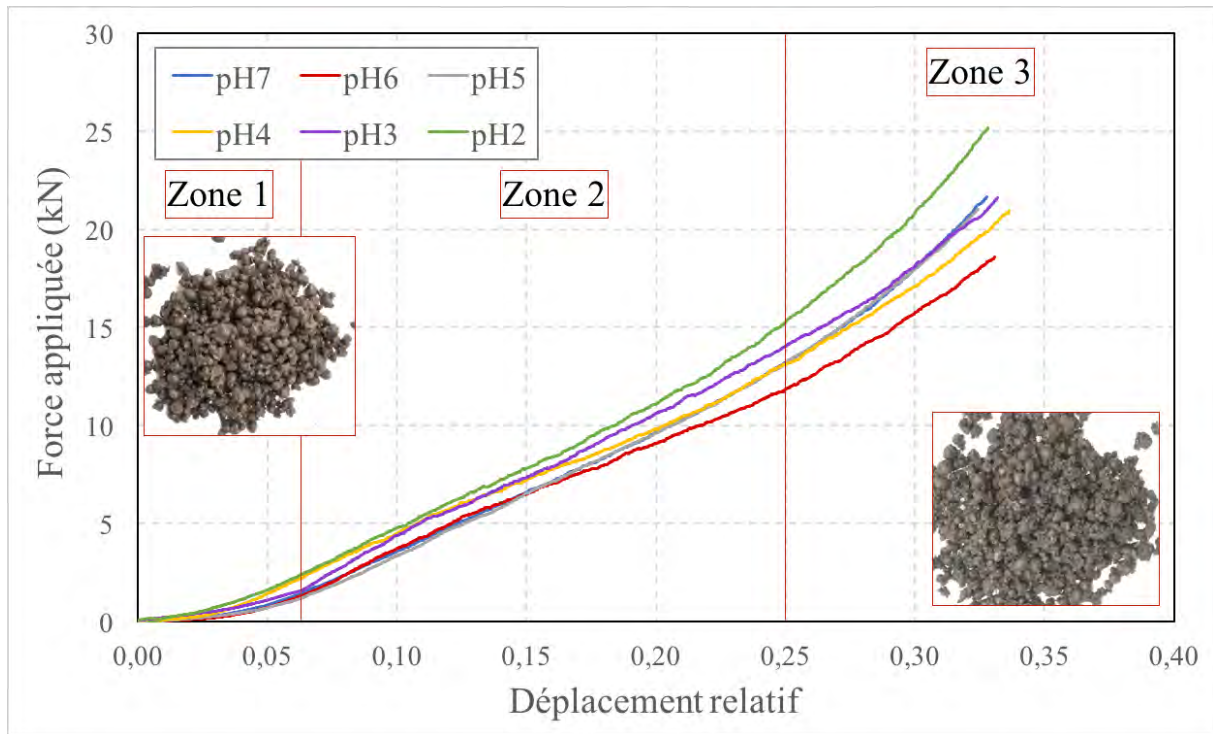


Figure 2.16 Essais d'écrasement des billes d'argile expansée après immersion dans des solutions de différents pH

### 2.3.2 Analyse de la profondeur dégradée sur mortier non saturé

Dans cette étude, la profondeur dégradée a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse en se basant sur le changement de coloration de l'indicateur coloré (phénolphtaléine). Les valeurs indiquées sont une moyenne de 6 mesures.

Les échantillons étant stockés à l'air libre avant essai, des mesures ont été effectuées sur les carottes de mortier avant immersion pour évaluer leur carbonatation naturelle. Il a été ainsi montré que la profondeur carbonatée était très limitée (<1mm) et, pour la suite de cette étude, la profondeur initiale carbonatée sera considérée comme étant nulle.

#### 2.3.2.1 Influence de la proportion de caoutchouc

L'étude de l'influence de la proportion de caoutchouc sur la profondeur dégradée est effectuée sur 4 formulations : REF, GC5, GC15 et GC30. Les résultats obtenus sont consignés sur la Figure 2.17.

On constate que l'addition de granulats en caoutchouc dans les mortiers engendre une légère augmentation de la profondeur dégradée, pour 15% et 30% de remplacement. On voit aussi que l'évolution de la profondeur dégradée s'effectue de façon quasi-linéaire avec le temps pour les deux pH, ce qui est significatif d'un phénomène diffusif. Enfin, on ne constate pas de différence significative, à part une légère accélération de la dégradation pour le pH le plus faible, entre les deux niveaux de pH.

On peut certainement associer cette augmentation à l'effet entraîneur d'air des granulats en caoutchouc, qui agit sur les propriétés de transfert des mortiers : porosité à l'eau, perméabilité, diffusivité (voir chapitre 1). Les mortiers possédant donc une plus grande capacité à se laisser traverser par les fluides, ils se dégraderaient plus vite. Il est également important de noter que la faiblesse de l'interface pâte/caoutchouc peut jouer un rôle dans l'accélération de ces phénomènes de dégradation par attaque acide.

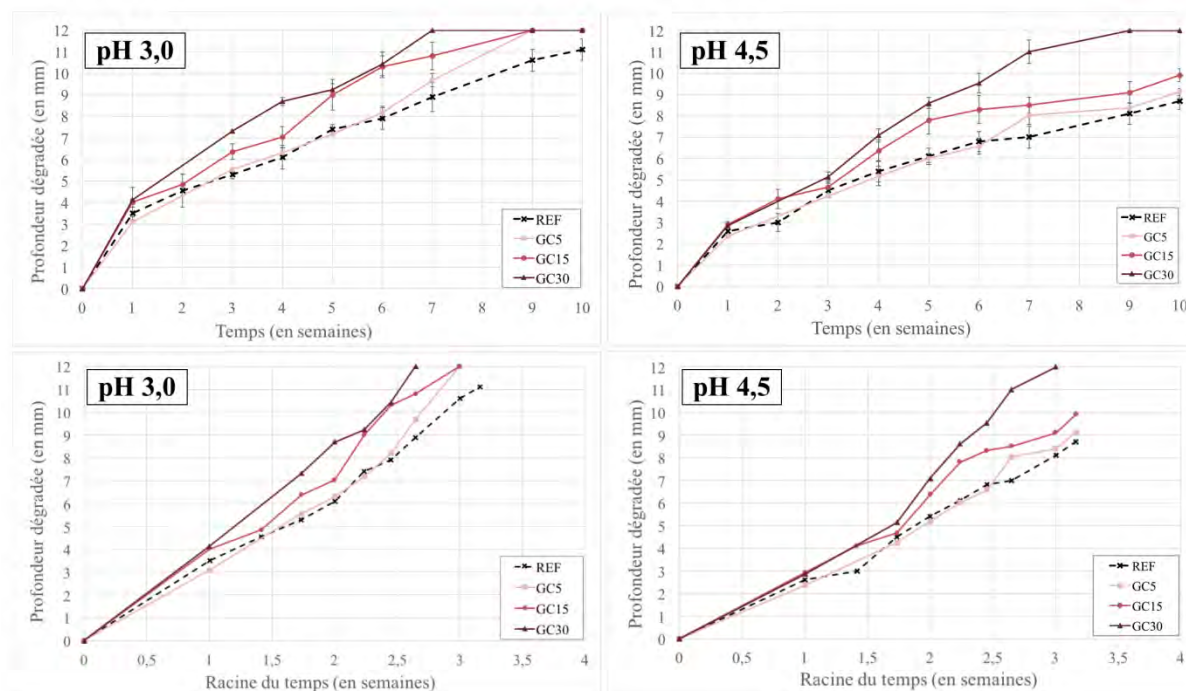


Figure 2.17 Influence de la teneur en caoutchouc sur la profondeur dégradée de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 3,0 ou 4,5

### 2.3.2.2 Influence de la proportion de fibres

L'étude de l'influence de la proportion de fibres sur la profondeur dégradée est effectuée sur 4 formulations : REF, GL30F10, GL30F15 et GL30F20. Les résultats obtenus sont consignés sur la Figure 2.18.

Quel que soit le niveau de pH, on constate que l'ajout de fibres métalliques a un effet négatif sur la cinétique de dégradation des mortiers soumis à une attaque acide, ce résultat étant particulièrement marqué sur la formulation GL30F20. De la même manière que pour les formulations caoutchoutées, l'évolution de la profondeur dégradée s'effectue de façon quasi-linéaire pour les solutions de pH 3,0 et 4,5, ce qui signifie que ce phénomène de dégradation est essentiellement diffusif.

Dans le chapitre 1, et de la même façon que pour les granulats en caoutchouc, nous avons vu que l'introduction de fibres métalliques dans le mélange engendrait une augmentation de la teneur en air occlus. Les valeurs de porosité à l'eau et de perméabilité suivent logiquement cette tendance avec des valeurs plus importantes que le mortier de référence, ce qui peut

justifier cette cinétique de dégradation supérieure. Les fibres peuvent également créer un chemin préférentiel par le biais d'interfaces de diffusion au cœur du matériau, accélérant d'autant le processus de dégradation.

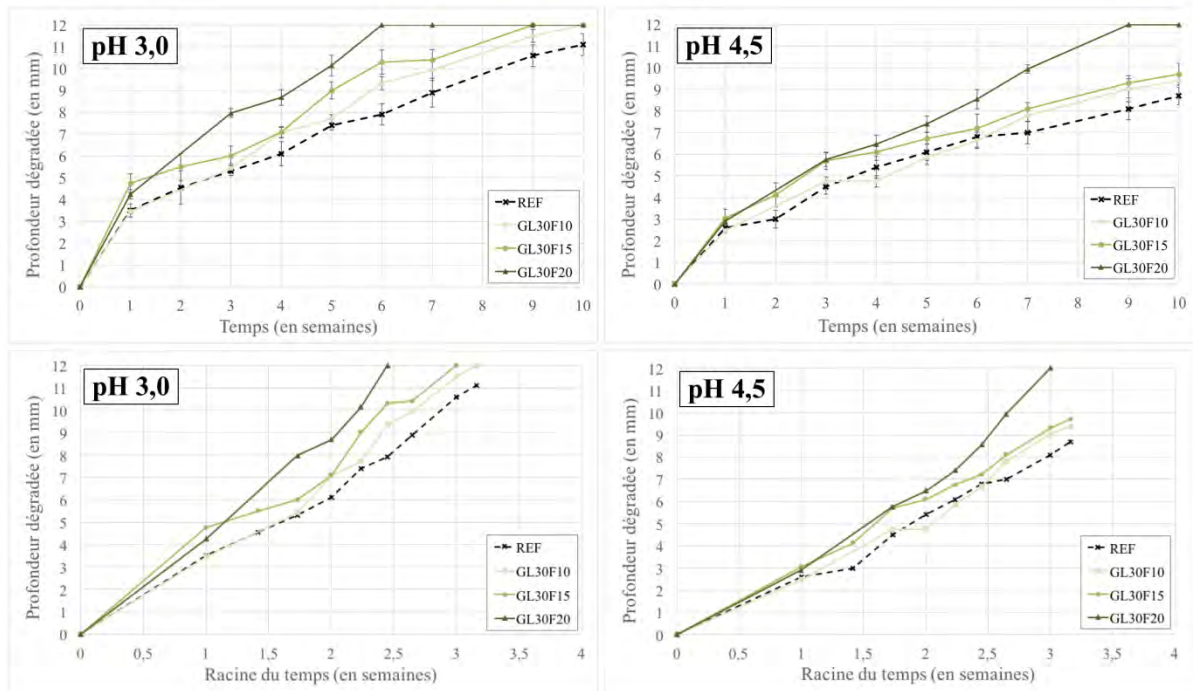


Figure 2.18 Influence de la teneur en fibres sur la profondeur dégradée de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 3,0 et 4,5

### 2.3.2.3 Comparaison CEMI - CEMIII/C

Dans cette partie, deux mortiers comportant des ciments de compositions différentes sont comparés : le mortier REF à base de ciment CEM III/C (82% de laitier) et le mortier CEM I qui, comme son nom l'indique, est à base de ciment CEM I. Les résultats obtenus sont consignés sur la Figure 2.19.

Les profondeurs dégradées mesurées au pied à coulisse donnent une indication claire : le mortier CEM I se dégrade moins vite que le mortier REF. Ce résultat est en opposition de la littérature qui généralement conclut que l'addition de laitier conduit à une amélioration de la durabilité [100][101]. On remarque toujours que l'évolution de la profondeur dégradée s'effectue de façon quasi-linéaire pour les solutions de pH 3,0 et 4,5, ce qui est significatif d'un phénomène diffusif, et que la cinétique de dégradation est plus importante pour le pH 3,0.

La caractérisation des propriétés de transfert effectuée dans le premier chapitre n'a pas montré de différences significatives en termes de porosité à l'eau, de perméabilité aux gaz et de diffusivité. L'explication de ce phénomène est donc à chercher du côté de la composition minéralogique des mortiers. Le mortier CEM I utilise un ciment Portland à 95% de clinker, tandis que le mortier REF, à base de ciment CEM III/C, n'en contient que 15%. Le mortier

CEM I aura donc une pâte cimentaire plus riche en hydrates issus du clinker tel que la portlandite et donc une réserve en ions hydroxydes plus élevée. Par conséquent, lors de l'immersion dans une solution agressive, l'acide a besoin d'aller chercher moins loin les hydrates à dissoudre dans le mortier CEM I que dans le mortier REF, expliquant cette cinétique de dégradation plus lente. Le résultat trouvé ici est donc logique. Il convient de préciser ici que l'analyse de la profondeur dégradée par indicateur coloré ne donne pas d'information directe sur la dégradation effective des mortiers (via la perte de résistance mécanique), comme il sera démontré dans la deuxième étude.

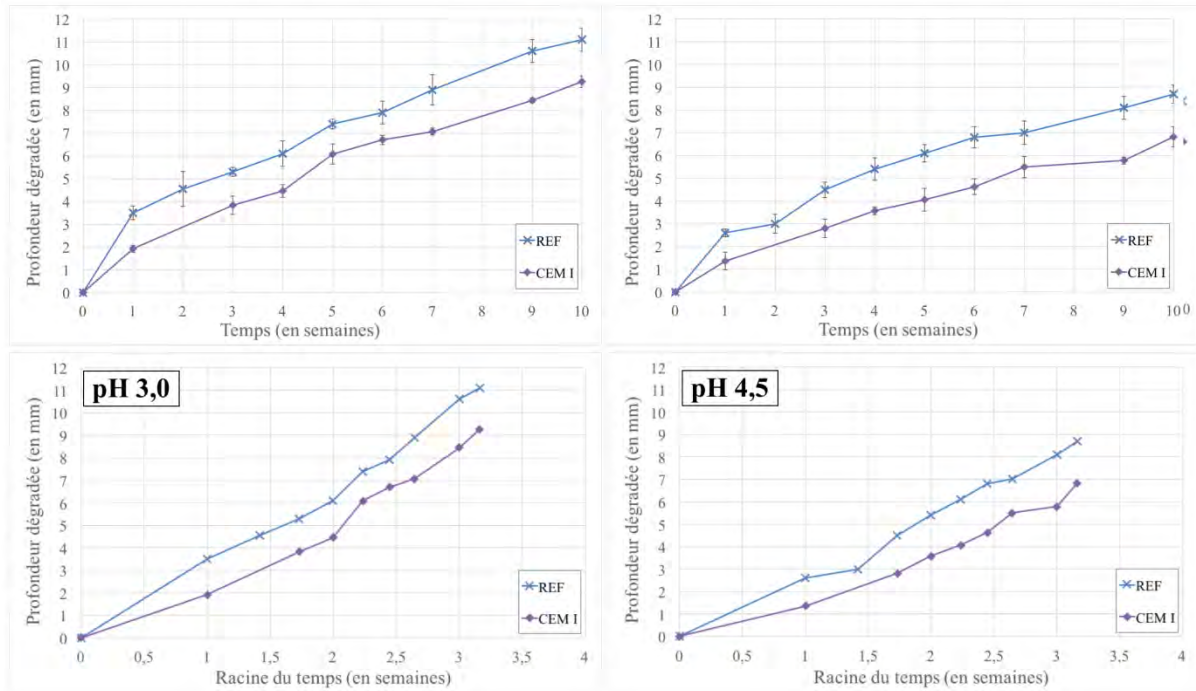


Figure 2.19 Comparaison de la profondeur dégradée entre les mortiers REF et CEM I immergés dans une solution d'acide acétique de pH 3,0 et 4,5

### 2.3.3 Analyses physico-chimiques sur mortier saturé

#### 2.3.3.1 Suivi de masse

Pour chaque formulation, quatre carottes de mortier de 24mm de diamètre et de 30mm de hauteur ont été immergées dans la solution d'acide acétique, les échantillons ayant été présaturés en eau avant immersion. La valeur moyenne du suivi de masse de ces carottes pour l'ensemble des mortiers est indiquée sur la Figure 2.20.

Sur cette figure, on peut observer un comportement global similaire pour les quatre formulations, avec une perte de masse rapide la première semaine suivie d'un ralentissement les semaines suivantes. Au global les pertes de masses sont relativement importantes, représentant 8 à 12% de la masse initiale après 9 semaines d'immersion. À la fin de l'essai, certains granulats se sont déchaussés, en particulier ceux en caoutchouc à cause de leurs mauvaises interfaces avec la pâte.

Le mortier CEM I présente une cinétique de perte de masse légèrement supérieure à celle des autres mortiers avec une courbe qui se détache de la tendance générale dès la 5<sup>ème</sup> semaine. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de Bertron et al. [100]. Le mortier REF présente l'évolution de la perte de masse la plus faible.

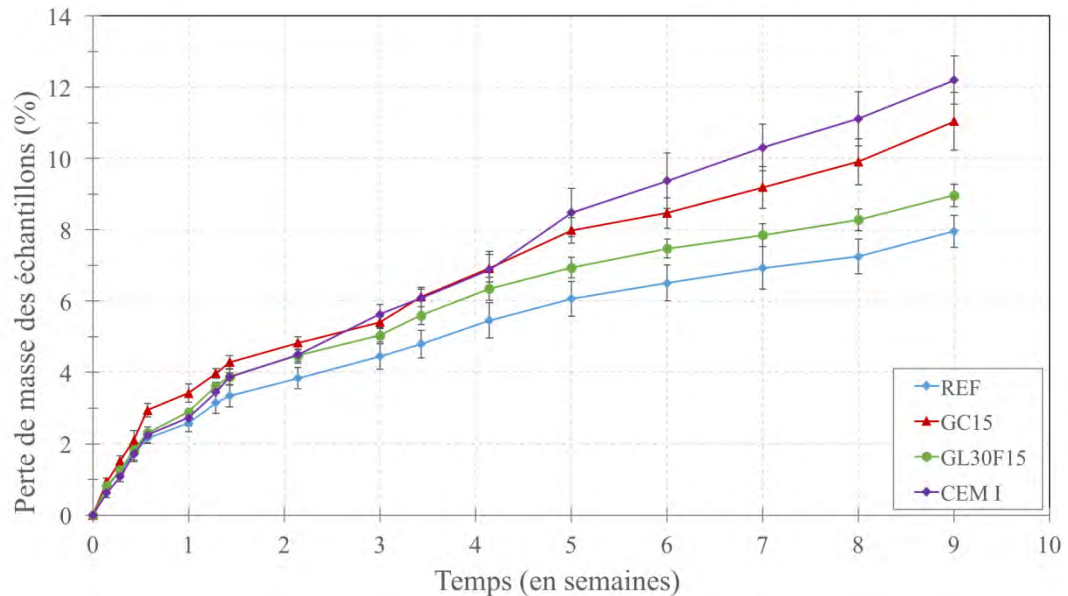


Figure 2.20 Évolution de la perte de masse des échantillons de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

### 2.3.3.2 Évaluation et suivi de la profondeur dégradée

#### Suivi par indicateur coloré

Dans un premier temps, la profondeur dégradée a été mesurée à l'aide d'un indicateur coloré (phénolphthaléine) comme lors de la première étude. Pour cette étude les valeurs ont été appréciées grâce à un vidéo-microscope (grossissement x25) et en faisant une série de 10 mesures pour plus de précision.

La Figure 2.21 donne un exemple de mesure par vidéo-microscope sur le mortier CEM I après 16 jours d'immersion. La moyenne des valeurs mesurées est indiquée sur la Figure 2.22 en fonction du temps et de la racine du temps.

Sur cette figure, on confirme que la cinétique de dégradation du mortier CEM I obtenue par changement de pH (indicateur coloré) est bien plus lente que celle des autres mortiers comprenant du CEM III/C, le phénomène semblant ici encore plus marqué que lors de la première étude en état non saturé. Concernant les autres mortiers, la cinétique de dégradation est relativement proche pour les mortiers REF et GC15 mais légèrement plus lente pour le mortier GL30F15 contrairement à ce qui avait été constaté lors de la première étude.

Sur les mortiers REF, GC15 et CEM I, l'évolution des courbes en fonction de la racine du temps est quasi linéaire ce qui confirme le caractère diffusif du phénomène. Pour le mortier GL30F15, la réponse n'est pas tout à fait linéaire et on peut donc supposer une coexistence de plusieurs phénomènes lors de cet essai. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées (chemin



préférentiel par les fibres, porosité particulière des granulats d'argile, interface, etc.) mais aucune conclusion claire ne peut être tirée à ce stade.



Figure 2.21 Illustration de la mesure de profondeur dégradée par microscope vidéo et indicateur coloré sur le mortier REF après 16 jours d'attaque dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

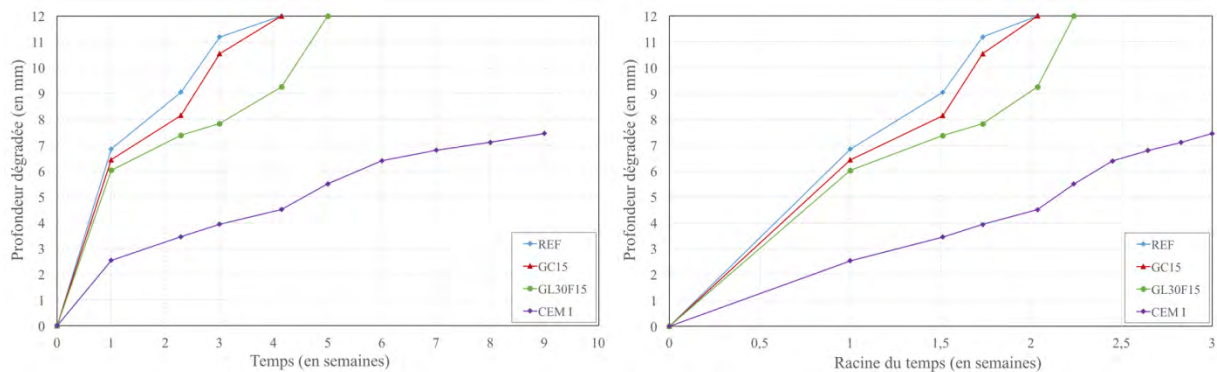


Figure 2.22 Évolution de la profondeur dégradée mesurée par indicateur coloré de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

### Suivi par microtomographie aux rayons X

Comme indiqué dans la partie 2.2.4, des carottes de mortiers ont été analysées par microtomographie aux rayons X avant immersion, puis après 16, 35 et 56 jours d'attaque.

La Figure 2.23 illustre la dégradation du mortier de référence pour ces échéances, via une reconstruction en trois dimensions. En effectuant une soustraction de volume entre l'état dégradé et l'état initial à l'aide du logiciel Avizo, on peut obtenir une représentation plus précise et sur un même échantillon de la partie extérieure dégradée. Ainsi, la Figure 2.24 illustre la zone dégradée du mortier de référence après 16, 35 et 56 jours d'attaque. L'épaisseur de cette zone a été mesurée précisément pour tous les mortiers sur un minimum de 10 points. Les résultats sont retranscrits sur la Figure 2.25.

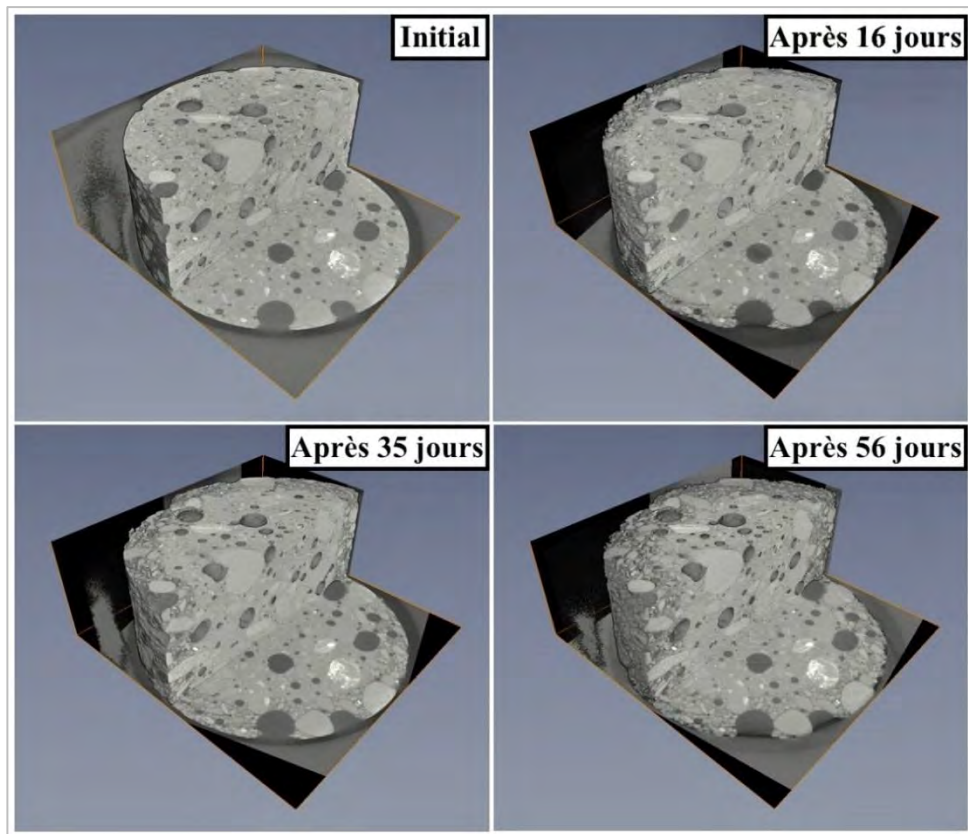


Figure 2.23 Visualisation en trois dimensions d'une carotte de mortier REF soumis à une dégradation par attaque acide (solution d'acide acétique de pH 4,5)

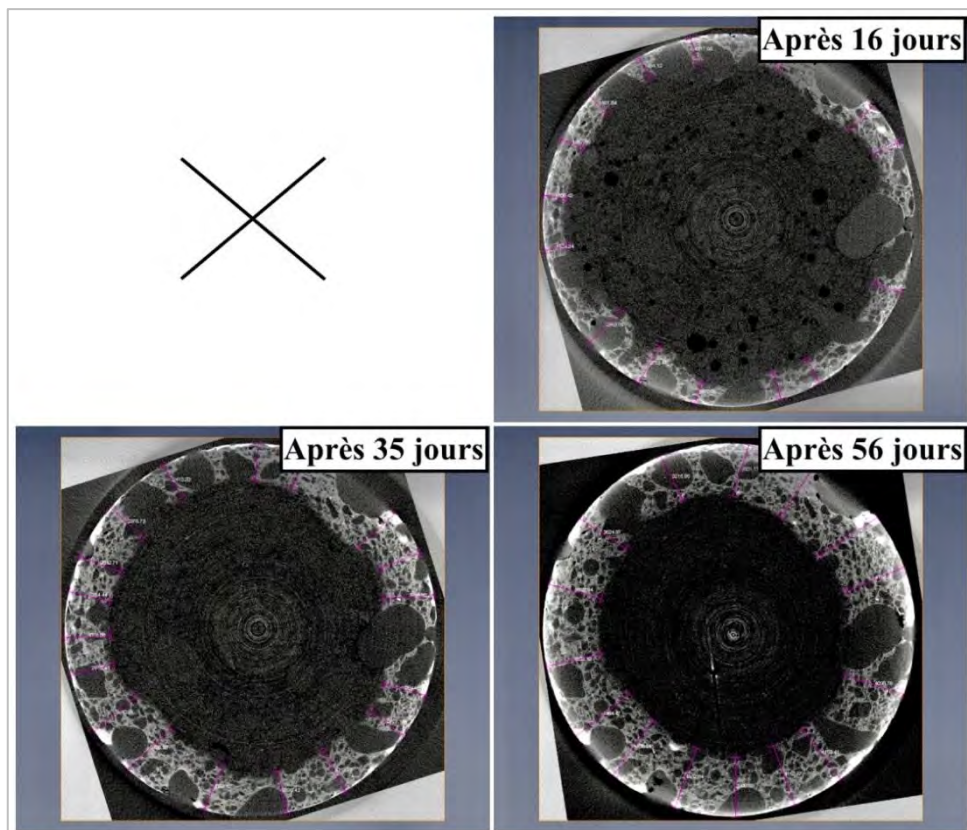


Figure 2.24 Représentation de la zone dégradée du mortier REF par soustraction volumique (échantillon immergé dans une solution d'acide acétique de pH 4,5)

Les résultats obtenus par microtomographie aux rayons X sont retranscrits sous forme de densité : les matériaux les plus denses sont de couleur claire, tandis que les matériaux les moins denses se rapprochent du noir. Ainsi sur la Figure 2.23, le matériau « sain » au cœur de la carotte est plus clair que les parties extérieures dégradées qui sont moins denses. Au final, l'évaluation de la profondeur dégradée par cette technique correspondra en réalité à une perte de densité de la zone extérieure.

D'après les résultats de la Figure 2.25, la profondeur dégradée obtenue par microtomographie est relativement similaire pour tous les mortiers. En comparant plus finement les résultats, on peut tout de même observer une dégradation légèrement inférieure pour le mortier CEM I par rapport aux autres mortiers.

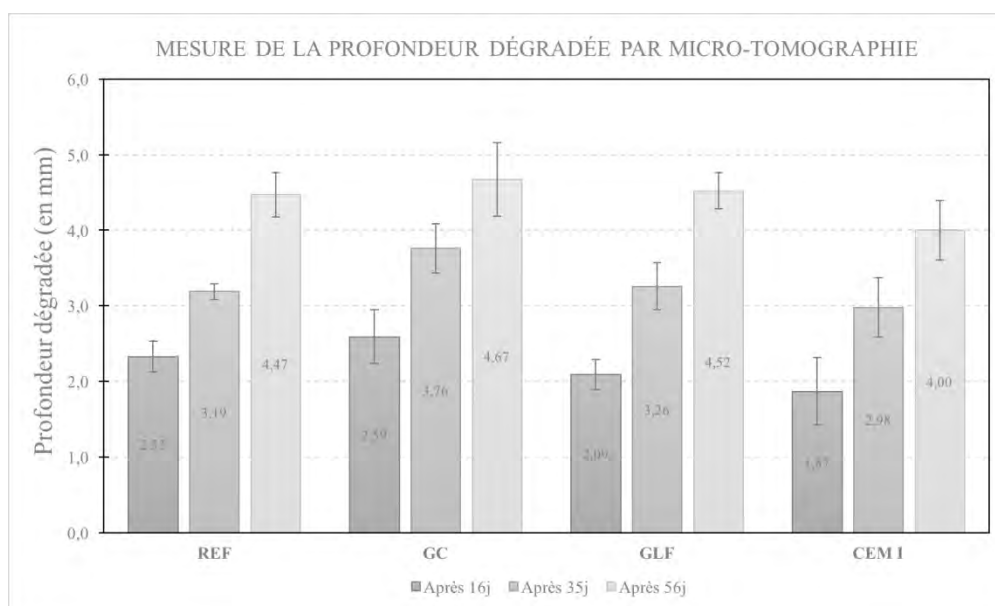


Figure 2.25 Évaluation de la profondeur dégradée par microtomographie aux rayons X de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

### Comparaison entre les deux techniques

Deux méthodes d'évaluation et de suivi de la profondeur dégradée ont été utilisées : le suivi par indicateur coloré et le suivi par microtomographie aux rayons X. Ces méthodes fonctionnent sur des principes différents : le changement de pH de la matrice cimentaire pour la première et la perte de densité pour la seconde. Afin de comprendre précisément la limite des zones mesurées, il est nécessaire de mettre en parallèle les zones de dégradation de la matrice cimentaire avec l'évolution du pH et de la densité relative. L'évolution de ces propriétés est indiquée de façon schématique sur la Figure 2.26 à partir de la représentation des zones dégradées de la Figure 2.3 ainsi que des travaux de Pavlik [86] et Sardini et al. [112]. Sur cette figure, la différenciation des zones de dégradation du matériau est simplifiée pour une meilleure compréhension générale (fusion des zones 2 et 3 de la Figure 2.3).

Lors d'une attaque acide, l'évolution du pH de la matrice cimentaire se situe essentiellement dans la zone de dissolution de la portlandite (zone 3) correspondant à la zone de virage de l'indicateur coloré utilisé (la phénolphtaléine dont le virage se produit entre un pH de 9 et 10).

Par conséquent, la mesure de la profondeur dégradée par cette méthode s'arrêtera dans la zone 3.

Lors d'une attaque acide, l'augmentation de la porosité de la matrice cimentaire est fonction de la dissolution de certains hydrates. Sardini et al. [112] ont pu analyser précisément les différentes zones de dégradation d'une pâte cimentaire. Il a été montré que l'augmentation de la porosité de la pâte due à l'attaque acide s'effectue majoritairement dans la zone 2 et que les zones 3 et 4 possèdent une porosité très proche. La microtomographie aux rayons X permettant de discerner la perte de densité, la profondeur mesurée s'arrêtera par conséquent vers la fin de la zone 2.

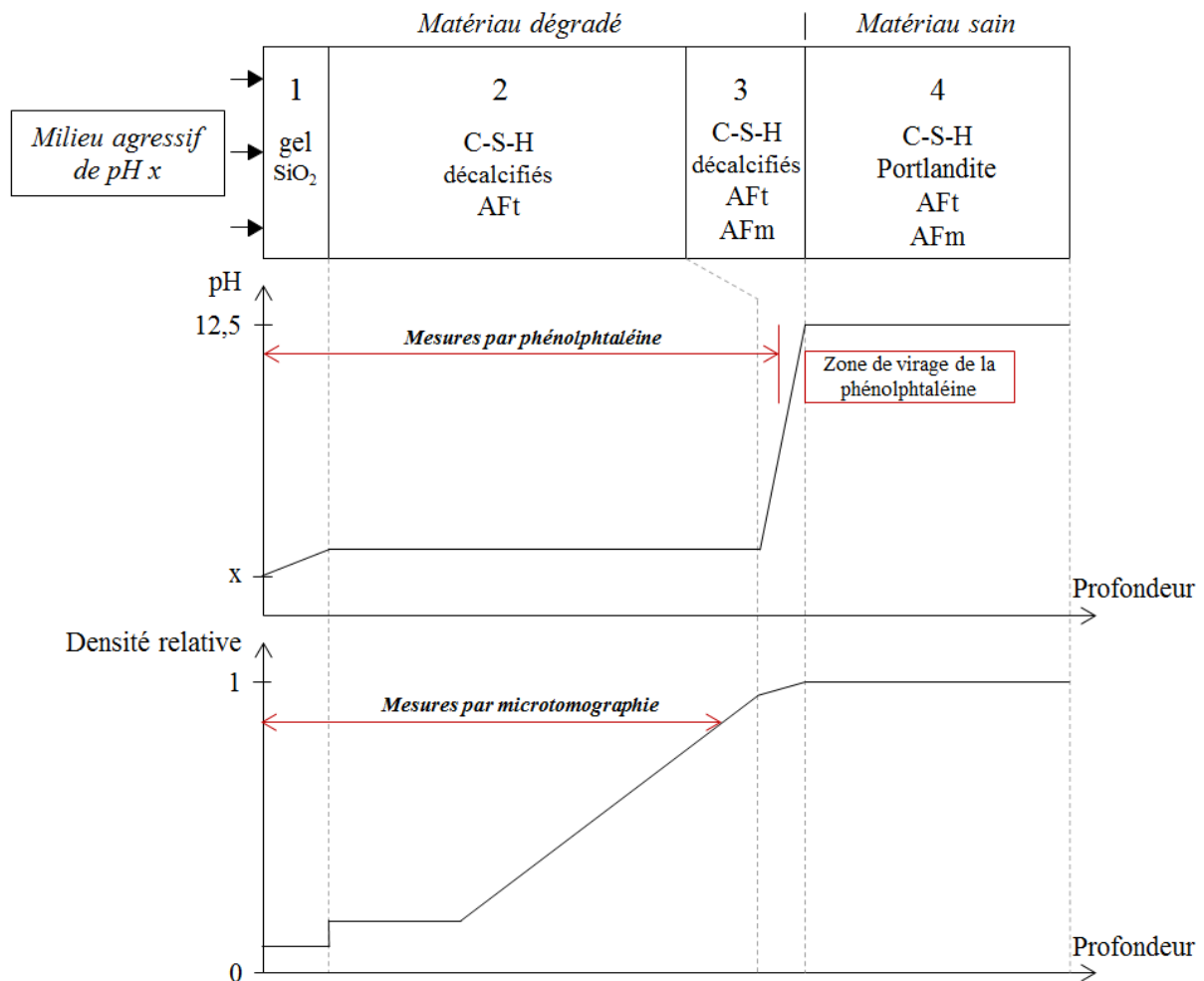


Figure 2.26 Représentation schématique de l'évolution du pH et de la densité relative en fonction des zones de dégradation de la matrice cimentaire

Si, en première approche, on peut penser que ces deux méthodes conduisent à une même valeur de profondeur dégradée, en réalité, comme les mesures s'arrêtent dans des zones de dégradation différentes (fin de la zone 2 pour la microtomographie et milieu de la zone 3 pour la phénolphtaléine), il peut y avoir des différences importantes suivant la cinétique de dégradation (peu de différence en cas de dégradation sévère avec un acide concentré, grande différence en cas de dégradation moins sévère avec un acide moins concentré).

En reprenant le système de zonage de la Figure 2.26, on peut représenter une carotte de mortier en cours de dégradation par l'attaque acide. La Figure 2.27 représente une carotte de

mortier à l'état initial, en début d'attaque puis après une attaque avancée. Sur cette figure, on se rend compte que la différence de mesure entre les deux techniques s'agrandit avec le degré d'avancement de l'attaque. Ainsi, pour une attaque avancée et quand la portlandite a été entièrement dissoute dans les mortiers, la mesure par phénolphtaléine indique une dégradation maximale (centre de la carotte) tandis que la mesure par tomographie montre une dégradation plus limitée.

En dehors de ces considérations générales, la présence de granulats et de fibres dans nos matériaux rend les mesures plus complexes avec un front de dégradation moins net et plus tortueux.

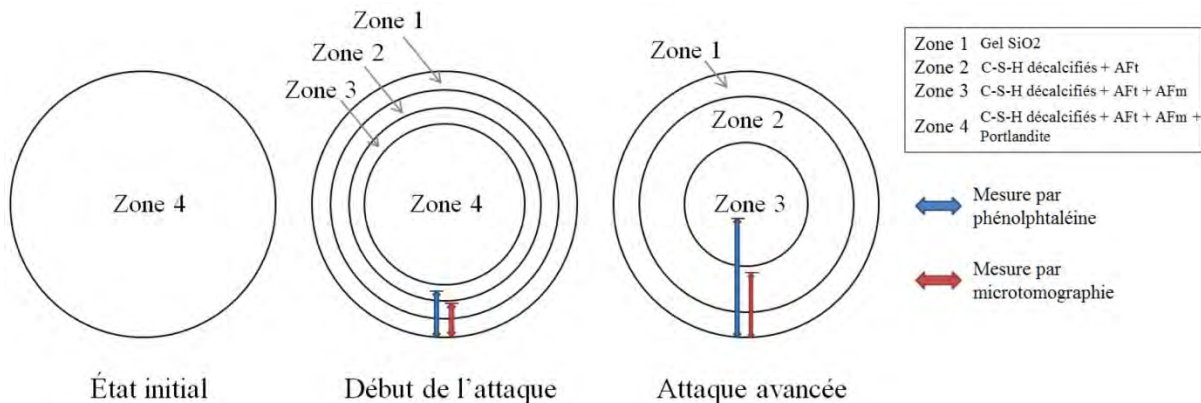


Figure 2.27 Représentation schématique de la dégradation d'un mortier par attaque acide avec expression de la différence de mesure de dégradation entre la phénolphtaléine et la microtomographie

L'histogramme de la Figure 2.28 nous indique les mesures obtenues par ces deux méthodes aux mêmes échéances. Comme on peut le voir, les profondeurs mesurées sont largement différentes avec plusieurs mm d'écart entre les deux techniques.

- La dégradation des mortiers CEM III/C par l'acide acétique, évaluée par le changement de pH, a été très rapide. Ainsi, après seulement 16 jours d'attaque on observe une profondeur dégradée en termes de pH de 7 à 9 mm pour les mortiers REF, GC15 et GL30F15. La portlandite, présente en faible quantité dans ces mortiers, s'est rapidement dissoute. Par contre, on voit que la profondeur dégradée évaluée par l'augmentation de porosité, évolue plus lentement. On se retrouve donc dans la partie « attaque avancée » de la Figure 2.27 avec des écarts importants entre les deux méthodes.
- Pour le mortier CEM I, le phénomène de dégradation de la pâte cimentaire évaluée par le changement de pH est plus lent grâce à sa forte teneur en portlandite. L'acide acétique a besoin d'aller chercher moins loin les hydrates du ciment pour équilibrer son pH, ce qui engendre une meilleure tenue de la partie saine (zone 4) de ce mortier. Par ailleurs, ce lessivage des hydrates se traduit directement par une forte augmentation de la porosité. On se trouve alors dans la partie « début de l'attaque » de la Figure 2.27 avec des écarts plus limités entre les deux méthodes.

En plus de l'explication générale sur la différence de mesure de profondeur dégradée entre les deux méthodes, il est important de rappeler que la précision de la mesure à l'aide de l'indicateur coloré n'est pas optimale. La zone de virage de la phénolphtaléine étant

relativement large ( $\text{pH } 9,5 \pm 0,5$ ), une zone blanchâtre peut apparaître sur les échantillons lors de la pulvérisation. Cette zone, visible sur la figure 2.13 pour le mortier de référence, peut-être plus ou moins marquée selon le type de ciment utilisé et engendrer des imprécisions de mesure. Pour finir, on peut également évoquer la limite de mesure avec la microtomographie qui ne permet pas de discriminer parfaitement les zones de détérioration (zones 1 à 4).

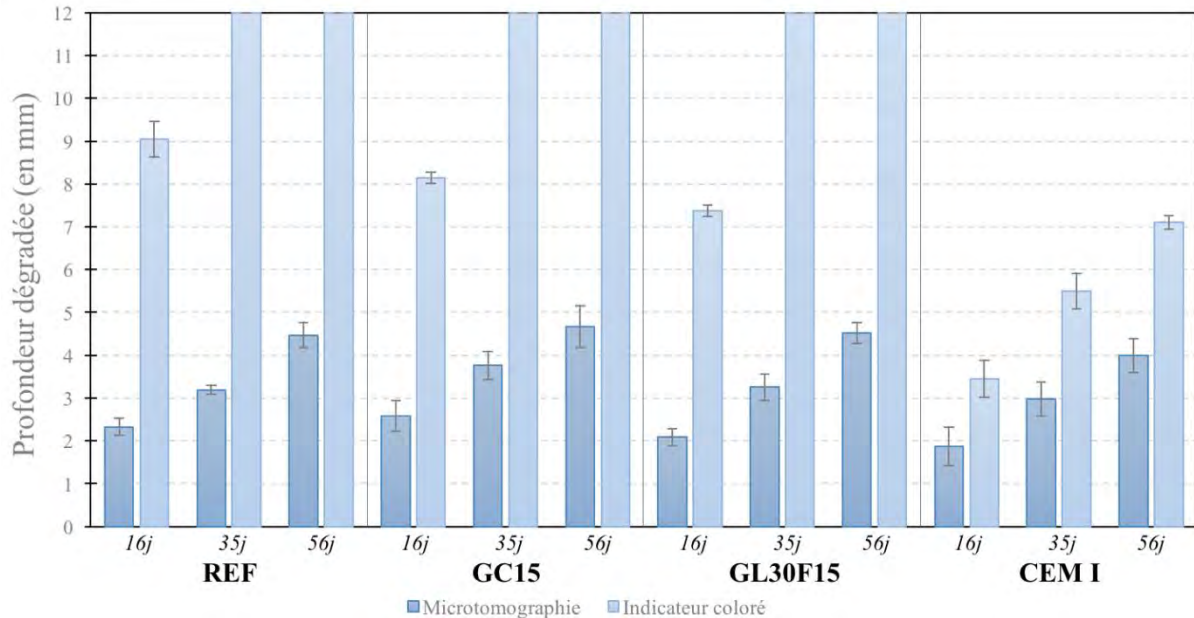


Figure 2.28 Résultats de profondeur dégradée obtenue par indicateur coloré et par microtomographie de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

### 2.3.3.3 Analyses MEB/EDS

#### Analyse de la zone dégradée

Les échantillons de mortier ont été analysés au microscope électronique à balayage (MEB) et en spectrométrie EDS après 3 semaines d'immersion dans une solution d'acide acétique à pH 4,5. Le phénomène de décalcification de la matrice cimentaire est particulièrement visible sur les cartographies en calcium de la Figure 2.29 (mode BSE – électrons rétrodiffusés, zoom x50). Sur ces images, la partie dégradée se situe dans le coin inférieur gauche. L'épaisseur de la zone décalcifiée est plus élevée pour les mortiers comprenant du ciment CEM III/C que pour le mortier CEM I.

Dans le but d'obtenir des données chiffrées sur le phénomène de décalcification des mortiers, le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  a été analysé dans la partie dégradée ainsi qu'au cœur du matériau. Pour cela, on vient effectuer des analyses ponctuelles dans la pâte avec un zoom x50 sans chercher à distinguer les différents hydrates du ciment. Le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  obtenu correspondra par conséquent à une moyenne dans la pâte de ciment. Parmi les hydrates analysés, certains rapports  $\text{CaO/SiO}_2$  sont déjà connus :

- C-S-H d'un ciment Portland  $\approx 1,7$  [113]
- C-S-H d'un ciment au laitier  $\approx 1,5$  [113]
- Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : potentiellement infini

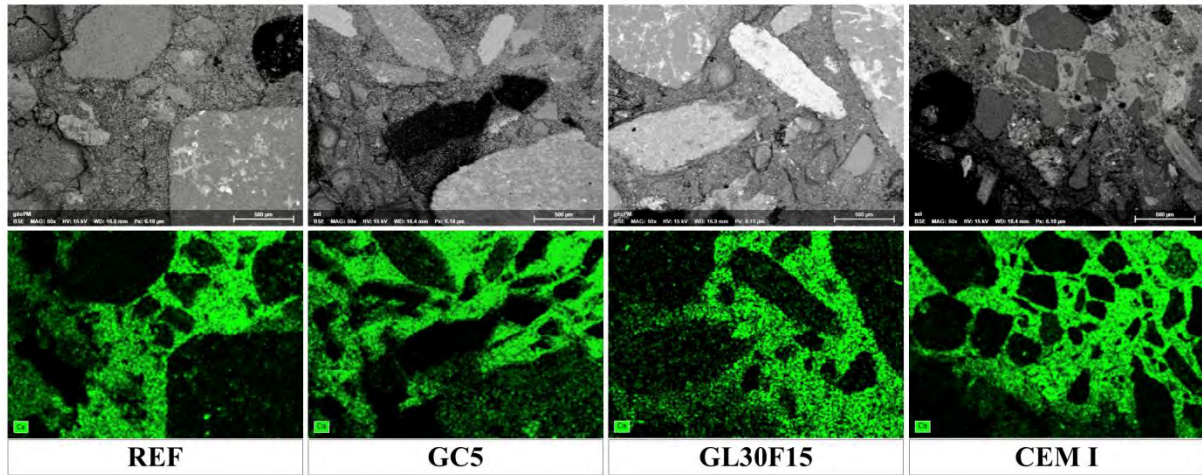


Figure 2.29 Images MEB, mode BSE (en haut) et cartographie en calcium (en bas) de la zone décalcifiée des mortiers après 3 semaines d'attaque dans une solution d'acide acétique à pH 4,5 (x50)

Le mortier CEM I qui ne contient que du ciment Portland, est relativement riche en Portlandite et C-S-H. Le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  moyen de sa pâte sera donc forcément supérieur à 1,7. Pour les mortiers contenant du CEM III/C (82% de laitier), la portlandite sera beaucoup moins présente et on peut s'attendre à obtenir un rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  moyen proche de 1,5.

Les rapports  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  moyens obtenus à partir de six analyses ponctuelles sont indiqués sur la Figure 2.30. On constate que les deux types de mortiers n'ont pas le même rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  dans la partie saine : on trouve 1,45 avec du CEM III/C et 2,60 pour le mortier avec CEM I ce qui correspond à ce qui était attendu. Après dégradation, le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de la zone dégradée est proche de 1,0 pour les mortiers avec du CEM III/C et de 1,15 pour le mortier avec du CEM I, ce qui confirme la décalcification en présence d'acide. On peut estimer ici que la décalcification du mortier CEM I a été très importante sur la périphérie de l'éprouvette, ce qui rapproche le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de celui des autres mortiers.

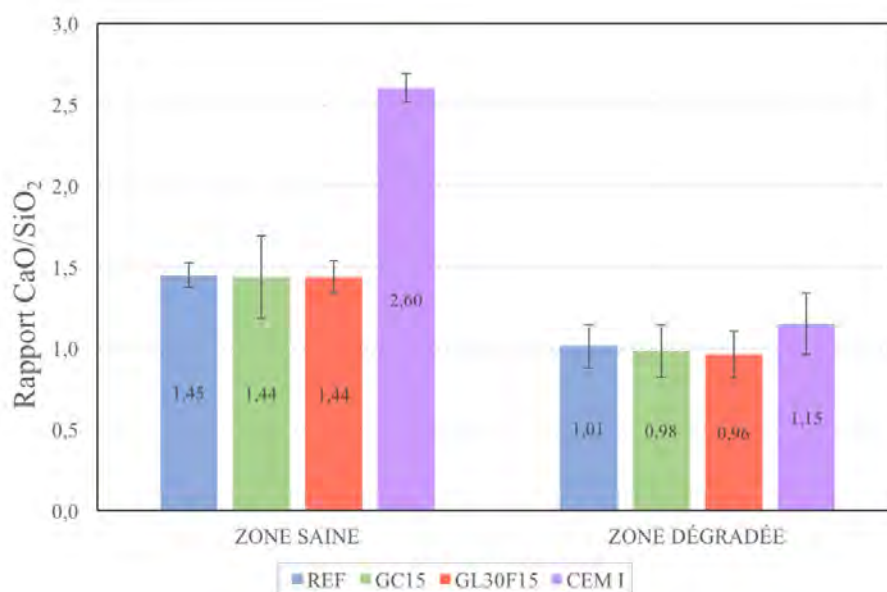


Figure 2.30 Évolution du rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  entre la zone saine et la zone dégradée de mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

### Analyse de l'interface pâte/granulat

Les mortiers de CMC peuvent contenir des granulats divers tels que des caoutchoucs ou des billes d'argile. L'interface pâte/granulats, qui est souvent considérée comme une zone de faiblesse de la matrice cimentaire, peut être le lieu d'une dégradation particulière. Afin d'étudier ce point spécifique, des observations MEB avec analyse EDS ont été menées dans la partie saine et dans la partie dégradée des mortiers. La Figure 2.31 illustre ces interfaces dans la partie fortement décalcifiée en mode BSE et grossissement x400. Une cartographie en calcium est superposée à ces images afin d'observer une éventuelle répartition particulière de ce composé le long de l'interface.

Les principales observations effectuées sur ces interfaces sont les suivantes :

- Le zoom sur le grain de sable a été effectué dans la zone de transition du phénomène de décalcification. On peut observer ici une proportion de calcium décroissante dans la pâte cimentaire. L'interface pâte/sable est bien visible, mais ne présente aucune spécificité au niveau de la répartition de calcium.
- Au niveau du granulat en caoutchouc, le zoom effectué permet d'observer la mauvaise qualité d'interface avec la pâte cimentaire en présentant un décollement d'environ 10 à 15  $\mu\text{m}$ . Il convient toutefois de rappeler ici que ces mesures ne donnent qu'une estimation grossière de l'interface autour des granulats en caoutchouc, la préparation des échantillons (découpe, polissage) décrochant en partie les inclusions. Sur la cartographie en calcium, on peut s'apercevoir que quelques éléments de la pâte sont restés fixés sur la partie supérieure du granulat en caoutchouc lors de l'étape de polissage. La pâte cimentaire visible sur cette image semble relativement pauvre en calcium suite à la décalcification par l'acide acétique. En dehors de la zone de décollement bien visible, il ne semble pas y avoir de répartition particulière du calcium au voisinage du granulat en caoutchouc.
- Sur l'image MEB du granulat d'argile, on peut également distinguer une interface marquée avec la pâte cimentaire d'une épaisseur proche de 10  $\mu\text{m}$ . On rappelle ici que ce granulat fortement poreux peut être en partie comblé, à l'état frais, par un « coulis » de ciment. C'est ce que l'on retrouve ici avec une répartition relativement homogène du calcium entre la pâte cimentaire et la bille d'argile, ce qui assure une bonne continuité mécanique entre ces deux éléments.
- L'analyse de l'interface pâte/fibres est rendue compliquée par la répartition chaotique des fibres dans le mortier. Ainsi, le zoom de la Figure 2.31 montre une fibre non parallèle à la section polie et « sortant » du plan d'analyse. L'adhérence de la fibre avec la pâte cimentaire semble relativement mauvaise sur cette image, mais cela peut être dû aux étapes de découpe et de polissage du mortier. La pâte cimentaire au voisinage de la fibre possède une répartition homogène en calcium.

D'une façon générale, il ne semble pas y avoir de distribution particulière du calcium le long de l'interface pâte/granulats ou pâte/fibres. De plus, le phénomène de détérioration du mortier n'est donc pas particulièrement marqué dans ces zones.



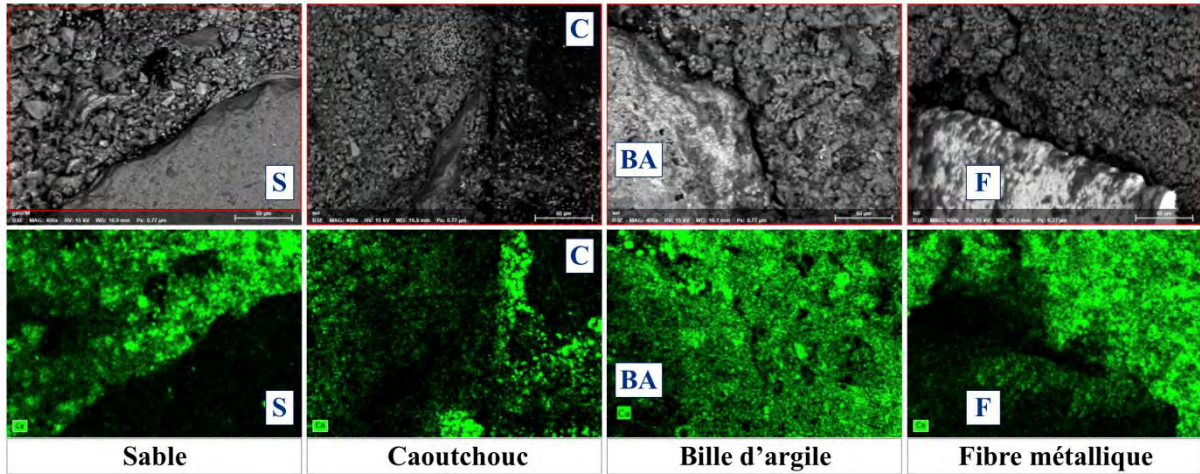


Figure 2.31 Images MEB, mode BSE (en haut) et cartographie en calcium (en bas) de l'interface pâte/granulats-fibres des mortiers après 3 semaines d'attaque dans une solution d'acide acétique à pH 4,5 (x400)

#### 2.3.3.4 Suivi de la résistance en compression

La résistance en compression a été suivie tout au long de l'essai sur des carottes de mortier de diamètre 39 mm et de hauteur 40 mm. La Figure 2.32 illustre les résultats obtenus pour chaque formulation, ainsi que la perte globale de résistance après 9 semaines. Chaque valeur correspond à une moyenne sur deux carottes. Il semble également important d'ajouter que les valeurs de résistances en compression sont indiquées ici à titre comparatif et non qualitatif, les échantillons de mortiers n'étant plus homogènes après dégradation.

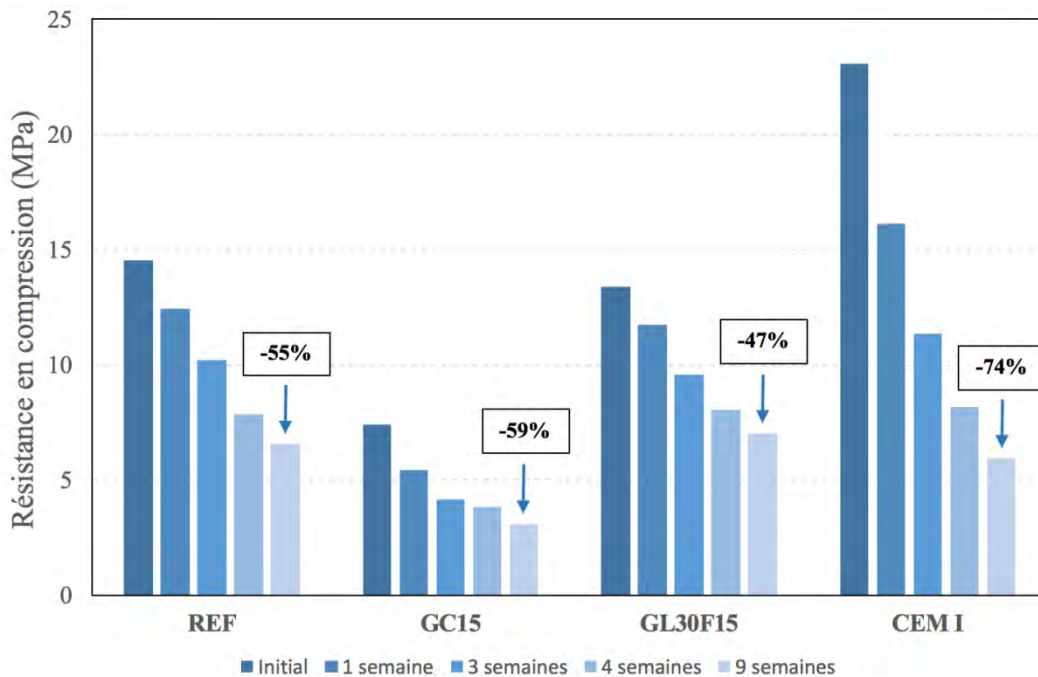


Figure 2.32 Évolution de la résistance en compression des mortiers immergés dans une solution d'acide acétique de pH 4,5

Au niveau de la résistance en compression initiale, on retrouve le même ordonnancement que dans le 1<sup>er</sup> chapitre sur des éprouvettes 11x22cm. Le mortier CEM I possède une résistance initiale supérieure aux autres mortiers avec CEM III/C avec 23,1 MPa. Concernant les autres mortiers, la formulation REF possède une résistance en compression de 14,6 MPa, suivi par le mortier GL30F15 avec 13,4 MPa et enfin le mortier GC15 avec 7,4 MPa.

Durant la période d'immersion dans l'acide acétique, on observe une perte continue de la résistance en compression des mortiers. La cinétique de dégradation de ce paramètre semble plus importante pour le mortier CEM I que pour les autres mortiers avec une perte de 74% de la résistance initiale en compression après 9 semaines d'attaque (résistance résiduelle de 5,9 MPa). Les trois autres mortiers avec du ciment CEM III/C possèdent une cinétique de dégradation de la résistance en compression relativement similaire avec -55% pour le mortier REF (6,5 MPa), -59% pour le mortier GC15 (3,1 MPa) et -47% pour le mortier GL30F15 (7,0 MPa) qui semble résister légèrement mieux que les autres. La continuité mécanique entre matrice cimentaire et granulats d'argile peut expliquer ce phénomène.

Le mortier CEM I présente ainsi une perte de résistance en compression bien plus importante que celle avec les autres mortiers comprenant du ciment CEM III/C, après 9 semaines d'attaque. Cette différence de comportement va à contre-courant de ce qui a été observé sur les mesures de profondeur dégradée, notamment celles avec l'indicateur coloré. La mesure de la profondeur dégradée par phénolphthaléine ne donne finalement qu'une information sur l'état de dissolution de la portlandite dans le mortier, via le changement de pH dans le milieu. Même avec une forte proportion de portlandite dissoute, les mortiers peuvent conserver des résistances mécaniques en compression acceptables tant que les C-S-H ne sont pas fortement décalcifiés. Au final, la cinétique de dégradation va être régie par l'avancée des différents fronts de dégradation (les zones 1 à 4 de la Figure 2.27) au cours de l'attaque acide. La vitesse d'avancée de ces fronts sera elle-même dépendante de la nature du ciment utilisé et donc de la proportion des hydrates en présence.

## 2.4 Conclusions sur la dégradation par attaque acide

Dans cette partie, les différents mortiers ont été soumis à une dégradation accélérée par attaque acide. Les conditions de l'attaque ont été mises en place après étude de la norme NF EN 206 et des conditions environnementales des CMC.

Dans un premier temps, la résistance des différents mortiers aux acides a été analysée via la mesure de la profondeur dégradée avec indicateur coloré de changement de pH (état initial non saturé). Différentes conclusions ont pu être tirées de cette campagne d'essais, notamment l'effet négatif de l'introduction des granulats en caoutchouc et des fibres sur la résistance des mortiers à cette agression chimique. Le mortier comprenant du ciment CEM I a montré une profondeur dégradée plus faible que pour ceux comprenant du CEM III/C ce qui est a priori contraire à la bibliographie. Enfin, les profondeurs dégradées mesurées par indicateur coloré pour les deux niveaux de pH (3,0 et 4,5) n'ont pas montré de différences significatives, à l'exception d'une cinétique de dégradation légèrement plus rapide pour le pH le plus faible. Afin de confirmer ces résultats et de comprendre les phénomènes en jeu, une seconde campagne d'essai a été mise en place.

Lors de cette deuxième étude, le phénomène de dégradation des mortiers par attaque acide a été analysé à travers le suivi de différentes propriétés sur des mortiers présaturés en eau : la masse, la profondeur dégradée par indicateur coloré de pH et par microtomographie aux rayons X, le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  et la résistance en compression.

La mesure de la profondeur dégradée par indicateur coloré de pH a donné les mêmes conclusions que lors de la première étude, mais avec une cinétique plus rapide. Un suivi des échantillons par microtomographie aux rayons X a permis de donner des informations complémentaires sur la profondeur dégradée, notamment à travers le suivi de la perte de densité des échantillons. L'évolution de la profondeur dégradée mesurée via cette technique a été similaire pour tous les mortiers.

Lors de cette deuxième étude, différents éléments ont permis de retrouver la cinétique de dégradation plus rapide du mortier CEM I à commencer par le suivi de perte de masse, plus rapide que pour les autres mortiers comprenant du ciment CEM III/C. Le suivi du rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  par analyses MEB/EDS va également dans ce sens avec un phénomène de décalcification plus marqué pour le mortier CEM I (baisse de 2,60 à 1,15) que pour les autres mortiers (baisse de 1,45 à 1,00). Au final, et après 9 semaines d'essai, la perte de résistance en compression du mortier CEM I a été très importante (74%) et bien supérieure à celle enregistrée avec les autres mortiers (entre 47% et 59%), conduisant après 9 semaines d'essai à des résistances voisines.

Pour conclure sur la problématique de l'attaque acide, on peut affirmer que le mortier CEM I résiste moins bien chimiquement et mécaniquement que les autres mortiers comprenant du ciment CEM III/C. L'addition de granulats en caoutchouc ou de fibres a une influence négative sur la résistance globale du matériau, mais de façon limitée. On peut également ajouter que la technique de mesure de la profondeur dégradée par indicateur coloré de pH

(phénolphthaléine) ne suffit pas à caractériser la dégradation effective et notamment mécanique des mortiers.

### 3 DÉGRADATION PAR ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE

#### 3.1 État de l'art

Les matériaux cimentaires subissent des détériorations dans les environnements riches en sulfates. Les mécanismes généraux de dégradation de la matrice cimentaire par les attaques sulfatiques sont connus, même s'il reste encore aujourd'hui certains éléments qui ne sont pas universellement acceptés. Après avoir défini le contexte de cette attaque chimique, les mécanismes de dégradations seront évoqués, ainsi que les spécificités liées aux différents sulfates. Les paramètres pouvant gouverner la cinétique de dégradation et la sévérité de l'attaque sulfatique seront également passés en revue. Pour finir, un organigramme récapitulatif des essais accélérés en laboratoire sera établi afin de regrouper et comprendre la multitude d'études sur le sujet dans la bibliographie.

##### 3.1.1 Définition des attaques sulfatiques

L'attaque sulfatique représente une part importante des phénomènes de dégradation physico-chimique des bétons au même titre que la lixiviation ou la carbonatation. Ce phénomène se traduit par la formation de produits sulfatés au cœur du matériau cimentaire après les étapes d'hydratation et de durcissement de ce dernier. La formation et l'accroissement de ces produits entraînent des contraintes de traction dans un matériau dont la résistance en traction est limitée. Ce phénomène engendre la fissuration du matériau et peut aller jusqu'à la ruine de l'ouvrage à plus long terme.

Dans la littérature, on sépare les attaques sulfatiques en deux catégories selon l'origine de la source des sulfates. La Figure 2.33, inspirée des travaux de Hausmann [114], indique les sources potentielles de sulfate issues de l'environnement ou des composants du matériau cimentaire.

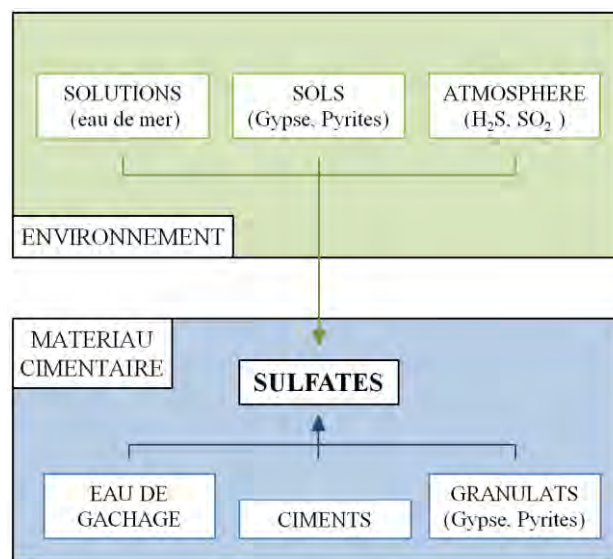


Figure 2.33 Sources potentielles des sulfates issues de l'environnement et du matériau cimentaire

De façon synthétique, on peut définir ces deux types d'attaques comme suit :

- **Les attaques sulfatiques internes** : ce type d'attaque correspond au cas où les sulfates sont présents dans le béton lors de sa confection. Ces sources internes proviennent principalement des granulats (naturels ou issus du recyclage) ou de certains ciments riches en sulfates et plus rarement de l'eau de gâchage. Les sulfates se retrouvent par conséquent répartis de façon uniforme dans le matériau.
- **Les attaques sulfatiques externes** : ce type d'attaque correspond au cas où les sulfates proviennent d'une source extérieure et rentrent en contact avec le béton. Ces sources externes au matériau sont très diverses et peuvent provenir aussi bien des sols que des eaux souterraines. Les sulfates ne sont donc pas répartis de façon uniforme et il apparaît un gradient de sulfates entre la surface et le cœur du matériau.

Dans le cas présent, on peut considérer que tous les « ingrédients » nécessaires à la confection d'un mortier de CMC sont contrôlés et que le risque d'attaque sulfatique interne est très limité. De même, le faible dosage en ciment, le type de ciment utilisé et la faible section des colonnes ne sont pas favorables à une réaction sulfatique différée. Ainsi dans la suite de ce chapitre, on se concentrera uniquement sur la problématique de l'attaque sulfatique externe.

### *3.1.2 Sources et origines des sulfates externes*

Comme expliqué précédemment, les sources de sulfates sont très diverses et peuvent se présenter aussi bien sous forme liquide que solide ou même gazeuse. On peut classer ces sources de sulfates en trois catégories : les sources naturelles qui sont présentes dans les sols ou dans les eaux sans intervention humaine, les sources issues de décompositions chimique ou bactériologique et les sources provenant de la pollution industrielle.

#### *3.1.2.1 Sources naturelles*

Les sources de sulfates dites « naturelles » sont des sources que l'on peut rencontrer dans l'environnement et qui n'ont pas été engendrées par l'activité humaine. Ainsi, elles ne sont pas issues des pollutions industrielles ou de phénomènes de décompositions. Parmi ces sources naturelles, on peut citer tout d'abord certains types de sols qui sont essentiellement composés de sulfates comme les sols gypseux ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ou encore l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). Il existe également certains sols naturellement riches en sulfates ou des dérivés sulfatiques tels que les sols alluviaux ou argileux contenant de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Dans les eaux riches en sulfates, l'exemple le plus évident est celui de l'eau de mer qui contient plusieurs sulfates : du sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) principalement, mais aussi du sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) ou encore du sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Pour finir, on peut citer des eaux séléniteuses qui se chargent naturellement en sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) au contact du gypse.

### *3.1.2.2 Sources issues de décompositions chimiques ou bactériologiques*

Les sources de sulfates peuvent être issues de décompositions chimiques ou même d'activité bactériologique. Au niveau des sols, on peut citer le cas de la décomposition biologique aérobie de substances organiques contenant du soufre, comme les plantes ou certains engrais. On peut également retrouver des eaux riches en sulfates au niveau des égouts. Ce sulfate est issu de la décomposition de matière organique conduisant à la formation de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), lui-même pouvant se transformer en acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) par activité bactérienne.

### *3.1.2.3 Sources issues de la pollution industrielle*

Les sources de sulfates issues de pollution industrielle sont très nombreuses et seuls quelques exemples seront donnés ici à titre illustratif. Dans le domaine de l'agriculture, l'utilisation d'engrais ou de pesticides renfermant des sulfates est relativement courante. Ces produits contiennent généralement du sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ), du sulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2SO_4$ ) ou du sulfate de cuivre ( $CuSO_4$ ). Dans le domaine du bâtiment, certains éléments indispensables à la construction d'un édifice sont riches en sulfates comme le plâtre ou même le ciment. Ainsi, il peut arriver lors des étapes de construction ou de démolition que l'environnement soit pollué (principalement suite à la mise en décharge des matériaux). Les industries métallurgiques (cuivre, zinc), chimiques ou encore textiles utilisent beaucoup de sulfates et sont également susceptibles de polluer leurs environnements.

### *3.1.3 Les mécanismes de dégradation de la matrice cimentaire*

Le mécanisme de dégradation d'un matériau cimentaire par attaque sulfatique externe peut s'exprimer de façon schématique en 3 étapes principales :

1. **Transport ionique** : les ions  $SO_4^{2-}$  sont emmenés au contact du matériau et diffusent à l'intérieur de la matrice cimentaire.
2. **Réactions chimiques** : les ions  $SO_4^{2-}$  réagissent avec des produits hydratés du ciment (aluminates et portlandite principalement) pour former des produits expansifs tels que l'ettringite ou le gypse.
3. **Dégradation du matériau** : les produits expansifs engendrent des contraintes internes puis de la fissuration. Les propriétés mécaniques du matériau cimentaire se dégradent progressivement.

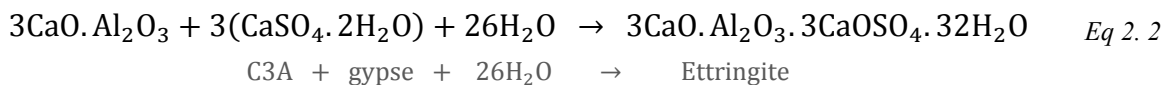
Dans la partie 3.1.2, de nombreux types de sulfates ont été évoqués à travers l'analyse de l'origine des sulfates externes. En plus d'être à l'origine de réactions conduisant à des produits expansifs classiques dans ce type d'attaque, certains types de sulfates peu courants peuvent engendrer des réactions chimiques et des phénomènes de dégradations très spécifiques. Pour cette raison, seuls les sulfates les plus répandus seront analysés dans cette partie : le sulfate de calcium, le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium.

### 3.1.3.1 Le sulfate de calcium $CaSO_4$

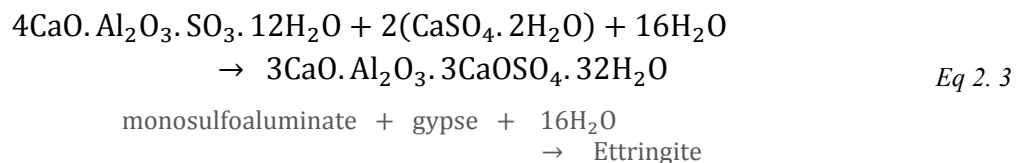
Le sulfate de calcium est un des sulfates les plus courants dans l'environnement, puisqu'on le retrouve dans le gypse, l'anhydrite ou même l'eau séléniteuse. D'après [115], il possède une solubilité faible dans l'eau, de l'ordre de 2,1 g/L à 20°C ( $\approx 1,46$  g/L en  $SO_4^{2-}$ ), ce qui engendre une cinétique d'attaque relativement faible en comparaison des autres types de sulfates.

Le gypse (ou sulfate de calcium hydraté) peut réagir avec les différentes sources d'aluminates présentes dans le ciment pour former de l'ettringite secondaire expansive :

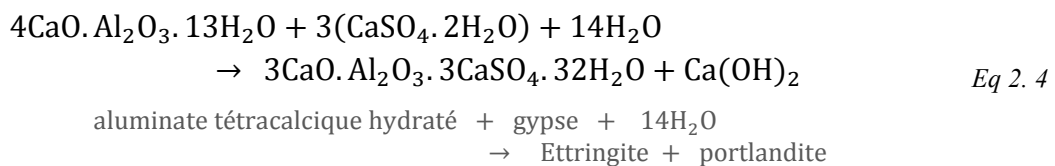
➤ Avec le  $C_3A$



➤ Avec le monosulfoaluminate



➤ Avec l'aluminate tétracalcique hydraté



L'étude de Tixier & al. [116] indique le rapport de volume entre les produits initiaux et l'ettringite pour chacune de ces réactions : 1,26 pour la réaction avec le  $C_3A$  (Eq 2. 2), 0,51 pour la réaction avec le monosulfoaluminate (Eq 2. 3) et 0,48 pour la réaction avec l'aluminate tétracalcique hydraté (Eq 2. 4).

Durant les premières phases de l'attaque par le sulfate de calcium, l'ettringite remplit peu à peu la porosité du matériau cimentaire. D'après [115], ce phénomène peut même engendrer une augmentation des performances mécaniques. Par la suite, la production continue d'ettringite au cœur du matériau engendre des contraintes internes dans la matrice cimentaire, ce qui se traduit par de la fissuration et, au final, une diminution des résistances mécaniques.

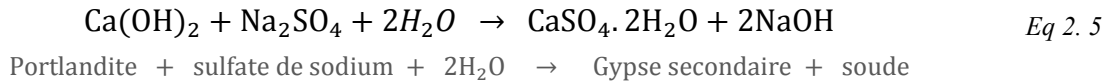
### 3.1.3.2 Le sulfate de sodium $Na_2SO_4$

Les sources de sulfates de sodium sont multiples. D'après [117], ces derniers peuvent être présents dans les produits lessiviels, dans des gisements salifères d'origine sédimentaire ou plus simplement par pollution industrielle. La solubilité du sulfate de sodium dans l'eau est bien plus importante que celle du sulfate de calcium avec environ 194 g/L à 20°C ( $\approx 130$  g/L en  $SO_4^{2-}$ ) ce qui va engendrer une cinétique d'attaque plus rapide [91].



L'attaque d'un matériau cimentaire par sulfate de sodium s'effectue en deux temps :

- Dans un premier temps, la portlandite est dissoute et réagit avec les ions sulfates pour former du gypse secondaire ou de l'ettringite selon la concentration en ions sulfates de la solution interstitielle. La réaction principale de formation du gypse secondaire est la suivante :



- Dans un second temps, les aluminates vont être la cible de réactions chimiques avec les ions sulfates ou même le gypse secondaire récemment formé. Ces réactions chimiques vont entraîner la formation d'ettringite secondaire expansive, causant des pressions internes au cœur du matériau cimentaire. Les réactions chimiques écrites dans le cas du sulfate de calcium sont également valables dans le cas du sulfate de sodium.

La cinétique de dégradation du sulfate de sodium sur des matériaux cimentaires a donné lieu à de nombreuses études parmi lesquelles celles de Santhanam & al. [118], Tian & Cohen [119] ou encore Clifton & al [120]. Tous ces auteurs ont observé une cinétique en deux phases :

- Une phase « dormante » durant laquelle du gypse et de l'ettringite se forment petit à petit dans les pores du matériau cimentaire et où l'expansion est très faible
- Une phase « de dégradation » où la formation continue de produits expansifs crée des pressions internes, engendrant par la même occasion des microfissures. C'est un phénomène autoaccélérateur qui peut aller jusqu'à la ruine du matériau cimentaire.

La Figure 2.34 illustre cette évolution en deux temps de la cinétique de dégradation sur un modèle développé sur l'analyse de résultats expérimentaux d'attaque sulfatique à pH constant par Pommersheim & Clifton en 1993 [121].

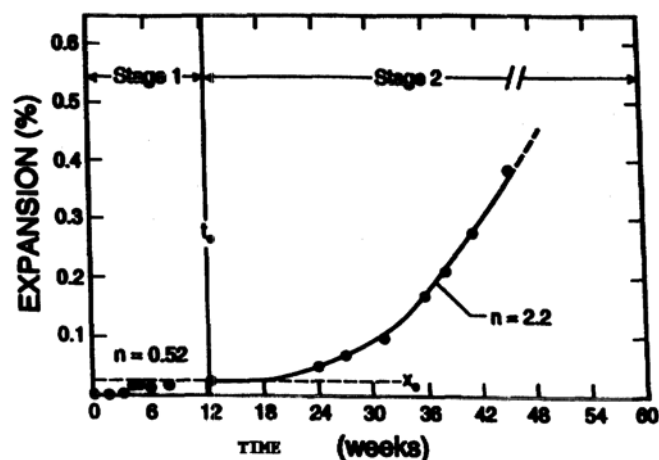
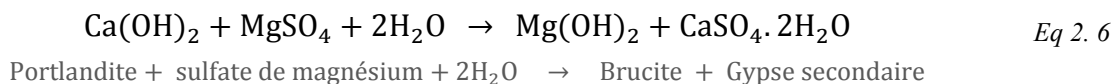


Figure 2.34 Illustration de la cinétique de dégradation en deux temps du sulfate de sodium [121]

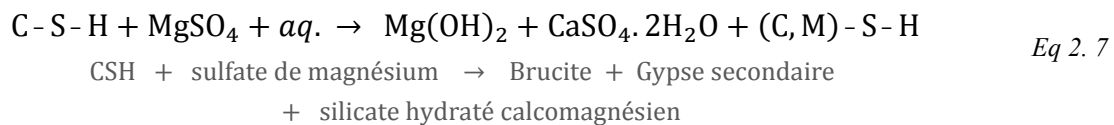
### 3.1.3.3 Le sulfate de magnésium $MgSO_4$

Le sulfate de magnésium est un sulfate que l'on peut rencontrer de façon assez courante en zone côtière puisqu'il est naturellement présent dans l'eau de mer. Comme le sulfate de sodium, il est très soluble dans l'eau à 20°C avec 440 g/L ( $\approx 300$  g/L en  $SO_4^{2-}$ ) ce qui va engendrer une dégradation rapide [91]. Les réactions chimiques s'effectuant entre le sulfate de magnésium et la matrice cimentaire sont assez complexes et font intervenir aussi des échanges entre  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . On peut séparer ces réactions en trois catégories :

- Réaction de la portlandite avec le sulfate de magnésium pour former du gypse et de la brucite sur la couche extérieure du matériau cimentaire.



- Réaction du gypse avec le  $C_3A$  et les aluminates hydratés du liant pour former de l'ettringite secondaire expansive (Eq 2. 2, Eq 2. 3 et Eq 2. 4).
- Décomposition graduelle des C-S-H par la formation de gypse, d'ettringite et de silicate hydraté calcomagnésien de type (C,M)-S-H dans lequel le calcium est remplacé partiellement par le magnésium [91][115].



En présence de sulfates de magnésium, la dégradation des matériaux cimentaires va être très importante. Il y aura tout d'abord, et comme pour les autres sulfates, la formation de produits expansifs qui va engendrer des tensions internes, puis de la fissuration. A cela, va s'ajouter une décomposition très forte des C-S-H entraînant une chute des résistances mécaniques des matériaux cimentaires [122].

Au niveau de la cinétique de dégradation, la présence d'une couche « protectrice » de brucite va avoir une influence primordiale. En effet, cette dernière va se mettre en place sur la périphérie du matériau cimentaire et va agir comme une barrière contre la diffusion des ions sulfates dès les premiers instants de l'attaque sulfatique [123][124]. Il n'y aura pas de phases d'accélération de la dégradation comme pour le sulfate de sodium, car le flux d'ions sulfates devra toujours passer par cette barrière de brucite. La Figure 2.35 indique les résultats obtenus par Santhanam & al [118] sur un mortier soumis à une solution de sulfate de sodium et une solution de sulfate de magnésium ayant la même concentration en équivalent  $SO_3$ . Comme on peut le constater, le sulfate de magnésium produit une expansion qui s'effectue de manière croissante dans le temps, sans changement de pente brutale contrairement au sulfate de sodium.

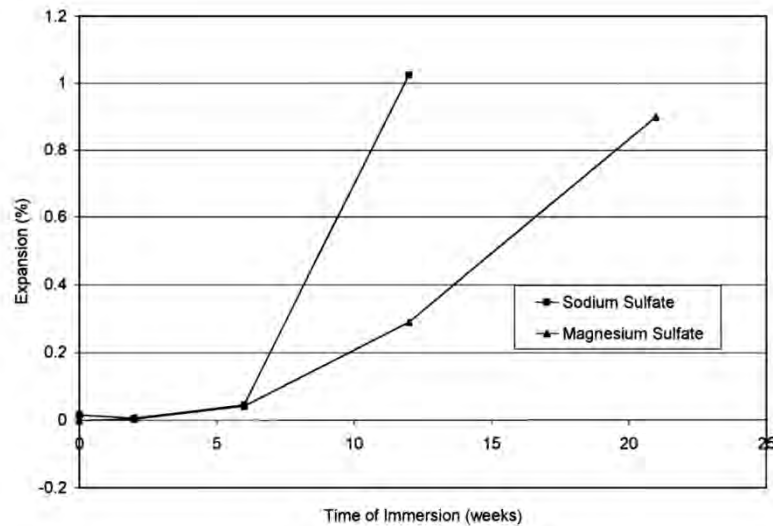


Figure 2.35 Comparaison de la cinétique d'expansion pour des mortiers soumis à un sulfate de sodium et un sulfate de magnésium [118]

### 3.1.4 Les paramètres agissant sur la cinétique de dégradation

#### 3.1.4.1 Facteurs liés à la solution sulfatique

##### Cation associé

Différents types de sulfates ont été évoqués dans les parties 2.1.3 et 2.1.4. La nature du cation associé à l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  va jouer un rôle important dans les réactions chimiques avec la matrice cimentaire. Ainsi l'attaque par le sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$  va entraîner la formation de produits spécifiques à cette attaque tels que la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou les (C,M)-S-H. L'attaque par le sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  s'accompagne, elle, d'un dégagement gazeux d'ammoniac durant la réaction avec la portlandite et les C-S-H [91][115]. Pour finir, on peut également citer le cas particulier de l'attaque par acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui a une double action : une attaque acide par le cation  $\text{H}^+$  et une attaque sulfatique par l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

##### Solubilité du sulfate

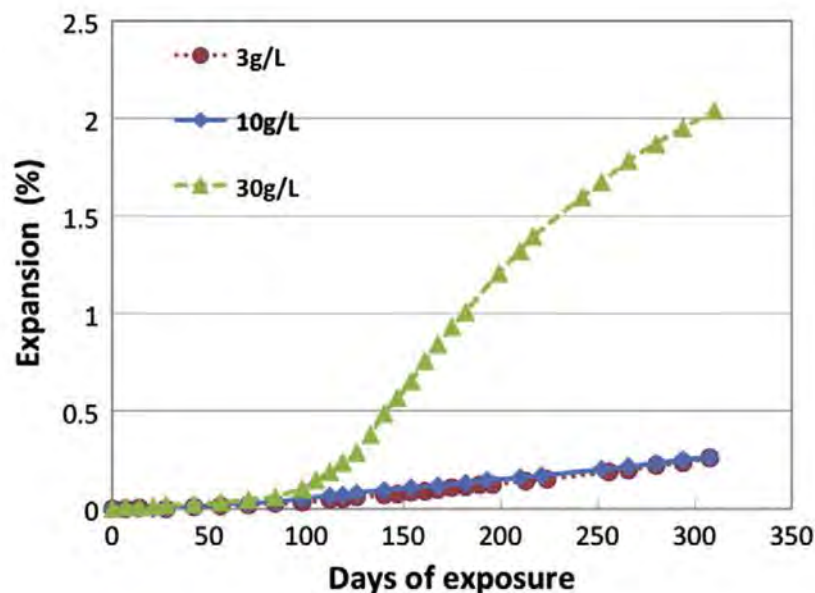
La solubilité d'un sulfate correspond à sa capacité à se dissoudre dans un solvant (de l'eau dans la plupart des cas). Ainsi, un sulfate présentant une grande solubilité pourra être présent en concentration importante dans les eaux en contact direct avec le matériau cimentaire. La cinétique de dégradation étant en partie dépendante du cation associé à l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$ , on ne pourra pas établir de relation directe entre la solubilité d'un sulfate et sa capacité à dégrader la matrice cimentaire. Le Tableau 2.6 issu de [91] établit une liste de la solubilité de différents sulfates dans l'eau à 20°C.

| Type de sulfate         | Solubilité en g/L |
|-------------------------|-------------------|
| $K_2SO_4$               | 111               |
| $Na_2SO_4$              | 58                |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 194               |
| $MgSO_4 \cdot 6H_2O$    | 440               |
| $FeSO_4 \cdot 7H_2O$    | 260               |
| $CaSO_4$                | 2,1               |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$    | 1,2               |

Tableau 2.6 Solubilité de différents sulfates dans l'eau à 20°C [91]

### Concentration en sulfate

La concentration de la solution sulfatée a une influence majeure sur l'expansion des matériaux cimentaires. Plus la quantité de sulfates est élevée, plus les pores vont se remplir rapidement de produits expansifs et provoquer l'étape de forte expansion du matériau. La Figure 2.36 issue des travaux de YU & al [125] illustre ce phénomène sur des mortiers soumis à diverses concentrations en sulfate de sodium.

Figure 2.36 Comparaison de l'expansion de mortiers soumis à différentes concentrations de  $Na_2SO_4$  [125]

#### 3.1.4.2 Facteurs liés au matériau cimentaire

##### Propriétés de transfert

La détérioration par attaque sulfatique externe est liée à la pénétration d'agents au cœur du matériau cimentaire. Les propriétés de transferts telles que la perméabilité et la diffusivité sont par conséquent des paramètres essentiels conditionnant la résistance aux environnements sulfatiques. Ces propriétés sont elles-mêmes dépendantes de la formulation initiale du matériau, via le rapport E/C, le dosage en ciment ou encore la compacité du squelette granulaire.

### Rapport E/C

Le rapport E/C d'un matériau cimentaire va jouer sur la compacité de ce dernier et donc les propriétés de transfert. D'après [91], l'utilisation d'un rapport E/C élevé entraîne une porosité importante dans le matériau ce qui facilite la lixiviation de la chaux et le transfert des ions sulfates à travers le réseau poreux. La production de produits expansifs au cœur du matériau est accélérée, ce qui engendre un effet sur la cinétique d'expansion globale du matériau. La Figure 2.37 issue de [128] illustre ce phénomène pour des mortiers de différents rapports E/C immergés dans une solution sulfatique.

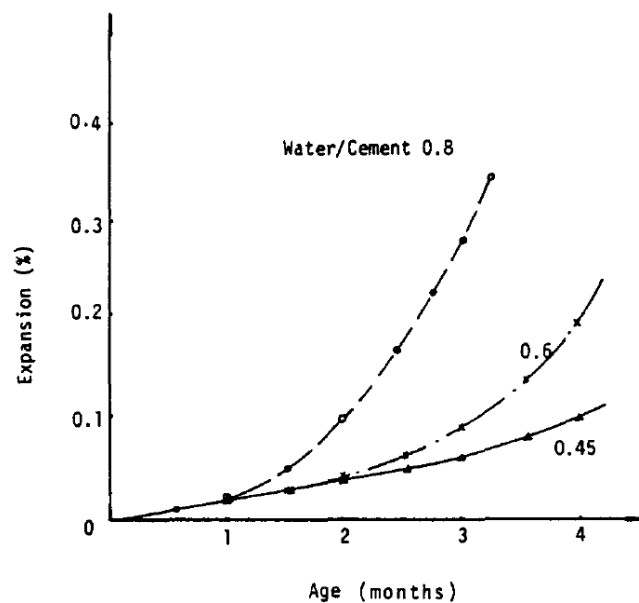


Figure 2.37 Évolution du gonflement des mortiers soumis à une attaque sulfatique externe, en fonction du rapport E/C [128]

### Teneur en C<sub>3</sub>A

Il est admis depuis plus de 50 ans que les aluminates hydratés de la matrice cimentaire sont les supports privilégiés des réactions chimiques entraînant la dégradation par attaque sulfatique. De nombreuses études ont établi un lien direct entre la teneur initiale des ciments en C<sub>3</sub>A et l'expansion des matériaux cimentaires soumis une solution sulfatique (Verbeck en 1967 [126], Mather en 1968 [127] ou bien Ouyang & al. en 1988 [128]). La Figure 2.38 issue de [129] reporte les résultats de Verbeck. Sur cette étude, quatre ciments aux proportions en C<sub>3</sub>A différentes ont été soumis à une attaque sulfatique. La cinétique de détérioration augmente avec la teneur en C<sub>3</sub>A des ciments, mais diminue avec la proportion de ciment.

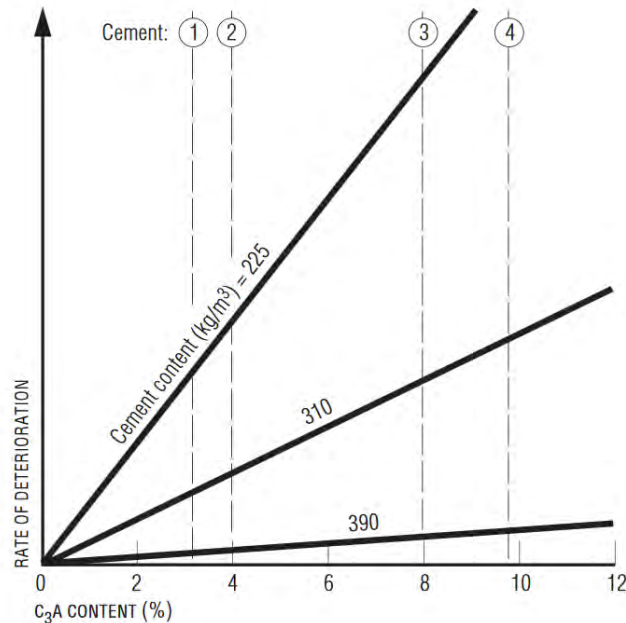


Figure 2.38 Relation entre la proportion de ciment, la teneur en  $C_3A$  et la cinétique de dégradation des bétons soumis à une attaque sulfatique (figure issue de [129], résultats tirés de Verbeck [126])

### Teneur en addition minérale

De manière générale, l'introduction d'additions minérales hydraulique latente ou pouzzolanique dans les bétons (laitiers, cendres volantes, fumées de silices, etc.) à un effet positif sur la résistance de ces derniers aux attaques sulfatiques externes. Plusieurs facteurs expliquent ce phénomène :

- Une augmentation de la compacité du matériau par optimisation de l'étendue granululaire du mélange, ce qui réduit les propriétés de perméabilité et de diffusivité.
- Une réduction de la proportion de clinker dans le matériau par dilution ce qui engendre une diminution de la teneur en  $C_3A$ .
- Une réduction de la teneur en portlandite par consommation de la chaux issue de l'hydratation du clinker suite aux réactions pouzzolaniques.

#### 3.1.5 Synthèse des essais expérimentaux

À l'heure actuelle, il n'y a pas de norme française ou européenne décrivant une méthodologie d'analyse de la résistance des matériaux cimentaires aux milieux sulfatés. Il existe toutefois dans les standards américains, deux normes sur le sujet : l'ASTM C452 [130] concernant l'expansion de mortiers de ciment Portland incorporant une certaine quantité de  $SO_3$  et l'ASTM C1012 [131] concernant l'expansion de mortiers immergés dans une solution sulfatique. Ces standards ne sont cependant que très peu utilisés directement et l'on trouve dans la littérature de nombreuses études sur l'attaque sulfatique des matériaux cimentaires mettant en œuvre des méthodologies différentes.

Dans cette partie, une synthèse des essais expérimentaux disponibles dans la littérature sera présentée en se basant sur le travail de Tittelboom & al dans le chapitre consacré aux essais d'attaque sulfatique [115].

### *3.1.5.1 Type de sulfate*

Comme expliqué dans les parties 3.1.3 et 3.1.4, le cation associé à l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  a une influence majeure sur les réactions chimiques en jeu et la cinétique de dégradation dans le cas d'une attaque sulfatique externe. Dans la bibliographie, la majorité des études sur le sujet utilisent une solution de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ([132] à [137]). Deux raisons principales expliquent le choix de ce type de sulfate :

- Une méthode d'attaque simple, sans formation de produits spécifiques comme le cas de la brucite pour le  $\text{MgSO}_4$ .
- Une solubilité importante permettant des attaques rapides.

La résistance des matériaux cimentaires est ainsi majoritairement mesurée en fonction de leur comportement avec une solution de sulfate de sodium. Malheureusement, dans le cas concret où un béton structural est mis en contact avec un autre type de sulfate, les essais effectués avec le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  peuvent ne pas être suffisamment représentatifs. Santhanam [138] explique ainsi que l'utilisation d'un ciment contenant une faible proportion de  $\text{C}_3\text{A}$  est favorable dans le cas d'une exposition au  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mais ne l'est pas forcément dans le cas d'une exposition au  $\text{MgSO}_4$  ou même au  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On trouve alors dans la bibliographie, certaines études mettant en parallèle le comportement des mortiers à différents types de sulfates ([139], [140] et [141]). Dans tous les cas, il semble essentiel de connaître le type de sulfate présent dans l'environnement d'une structure afin d'évaluer au mieux le type d'essai à mener.

### *3.1.5.2 Concentration de la solution sulfatique*

La norme européenne EN 206 [1] définit des concentrations théoriques en sulfate dans les eaux souterraines relatives aux classes d'expositions des sols. La classe XA3, la plus agressive, indique une concentration maximale de 6000 mg/L exprimée en  $\text{SO}_4^{2-}$ . La norme américaine ACI 201.2R-08 [142] définit, quant à elle, une concentration pouvant dépasser les 10000 mg/L en  $\text{SO}_4^{2-}$ . La méthode ASTM C1012 [131] utilise une concentration de 34000 mg/L en  $\text{SO}_4^{2-}$  ce qui est supérieur aux normes citées précédemment, mais est réaliste dans certaines régions des États-Unis. Dans la bibliographie, les auteurs utilisent des solutions sulfatiques fortement concentrées afin de réduire le temps d'essai. La gamme des concentrations utilisées est généralement comprise entre 10000 et 50000 mg/L en  $\text{SO}_4^{2-}$  ce qui est très élevé. D'après certains chercheurs, l'utilisation de solutions sulfatiques très concentrées peut avoir des effets secondaires indésirables sur le mortier par modification des mécanismes d'attaque. Les études de Biczok [96] et de Cohen et Mather [143] expliquent que lors d'une attaque sulfatique externe par du sulfate de sodium, le produit expansif formé dépend de la concentration de la solution. Ainsi, pour une concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  inférieure à

1000 mg/L, c'est l'ettringite qui se forme principalement alors que pour des concentrations supérieures à 8000 mg/L, c'est le gypse.

### 3.1.5.3 *Formes et dimensions des échantillons*

La majorité des essais en laboratoire utilisent des échantillons de petite taille afin d'obtenir des résultats plus rapidement et de faciliter les essais. L'étude de Ferraris & al [144] s'est focalisée sur l'effet de la taille (25, 50 et 75mm) et de la forme (sphérique, prismatique et cylindrique) d'échantillons soumis à une attaque sulfatique externe. De manière générale, les résultats ont montré que les petits échantillons gonflent plus rapidement et que la forme n'a pas d'influence majeure sur cet aspect. Cependant, le réseau de fissures dépend de la forme des échantillons, les portions angulaires introduisant des pressions internes.

Certains auteurs indiquent qu'une diminution trop importante de la taille des échantillons peut avoir un effet négatif sur la tenue aux sulfates. Dans l'étude de Brunetaud & al [137], les auteurs ont observé l'apparition d'un réseau de fissures endommageant grandement les propriétés de la pâte cimentaire sur des échantillons dont la taille est du même ordre de grandeur que les plus gros granulats.

D'après Santhanam [138], l'utilisation en laboratoire d'échantillons de petite taille est problématique puisque les mécanismes de dégradation sont souvent différents de ceux qui affectent les structures réelles.

### 3.1.5.4 *Mesures*

De nombreuses propriétés sont analysées dans la bibliographie afin d'évaluer la dégradation de mortiers ou béton soumis à une attaque sulfatique externe. La méthode la plus commune repose sur le suivi de la dilatation des matériaux due à la formation de produits expansifs. Elle a pour avantage d'être non destructive et relativement rapide. La plupart des études citées dans cette partie utilisent ce paramètre comme indicateur principal de la dégradation des matériaux cimentaires, y compris les deux méthodes ASTM.

Dans certains cas, la perte de masse peut également être un indicateur pertinent de la résistance aux sulfates des mortiers. Al-Moudi indique que le suivi de ce paramètre est plus judicieux que la variation de longueur de l'éprouvette dans le cas de mortiers immergés dans une solution sulfatique mixte de magnésium et sodium [145]. Le suivi de la perte de masse est particulièrement indiqué dans le cas de l'attaque par acide sulfurique. Ce cas est particulier puisqu'il associe une attaque acide (et donc une perte de masse) avec une attaque sulfatique résultant en la formation de produits au cœur du matériau.

Certains auteurs utilisent également le suivi de la résistance mécanique [141]. Cette méthode a pour défaut d'être destructrice et requiert par conséquent un nombre élevé d'éprouvettes afin d'effectuer un suivi complet durant la durée de l'essai. Il est également important de rappeler que durant les premières phases de l'attaque, la diminution de la porosité consécutive à la formation d'ettringite et de gypse peut entraîner une augmentation des résistances mécaniques [146].



## 3.2 Essais expérimentaux

### 3.2.1 Les formulations testées

L'objectif de ces essais est de déterminer la tenue des mortiers de CMC à l'attaque sulfatique externe. La mise en place et le suivi des essais étant assez lourds, seules quatre formulations de mortier ont été testées :

- Le mortier REF, qui correspond à une synthèse des mortiers utilisés actuellement par Menard en France.
- Le mortier GC15, qui utilise 15% de caoutchouc en remplacement partiel du sable.
- Le mortier GL30F15, qui utilise 30% de billes d'argile en remplacement partiel du sable et qui contient 15kg/m<sup>3</sup> de fibres métalliques.
- Le mortier CEM I, qui est identique au mortier REF à l'exception de son ciment (CEM I vs CEM III/C).

Ces formulations sont les mêmes que celles sélectionnées lors de la deuxième étude d'attaque acide. Le détail de la composition de ces formulations est indiqué dans cette partie (Tableau 2.5 Le mortier CEM I est composé, comme son nom l'indique, d'un ciment de type CEM I qui est moins résistant aux agressions chimiques que les autres mortiers qui contiennent du CEM III/C PM/ES. Le mortier CEM I devrait, par conséquent, moins bien résister aux attaques sulfatiques et servira de base de comparaison pour les autres mortiers.

Comme expliqué dans la partie 3.1.4, la résistance des mortiers aux sulfates dépend fortement de la proportion initiale des ciments en C<sub>3</sub>A. Deux ciments différents sont utilisés pour ces essais : le CEM III/C, qui contient 82% de laitier et 15% de clinker, et le CEM I qui contient au moins 95% de clinker. Le Tableau 2.7 indique pour le clinker et le ciment dans sa globalité, la proportion des quatre principales phases cristallines caractéristiques de la chimie du ciment.

Il est important de relever ici que la proportion globale en C<sub>3</sub>A du ciment CEM III/C est 3 fois plus faible que celle du ciment CEM I (1,3% contre 3,9%).

| Phases cristallines | CEM III/C   |             | CEM I       |             |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                     | Clinker (%) | Globale (%) | Clinker (%) | Globale (%) |
| C <sub>2</sub> S    | 18,8        | 2,8         | 18,0        | 17,5        |
| C <sub>3</sub> S    | 62          | 9,3         | 66          | 64          |
| C <sub>3</sub> A    | 8,7         | <b>1,3</b>  | 4,0         | <b>3,9</b>  |
| C <sub>4</sub> AF   | 10,5        | 1,6         | 7,0         | 6,8         |

Tableau 2.7 Teneurs en principales phases cristallines du clinker des deux ciments utilisés

### 3.2.2 Mise en place des essais

La réalisation des essais accélérés d'attaque sulfatique externe a été effectuée en s'inspirant des travaux de Samir Messad [147] et de la norme ASTM C1012 [131].

Des éprouvettes cylindriques de dimension 11x22 cm ont été confectionnées à partir des formulations précédentes, et placées en cure humide (20°C / 99%HR) pendant 90 jours. A l'issue de cette période, les bases des éprouvettes ont été recouvertes d'une couche de résine imperméable afin que la diffusion des sulfates dans le mortier s'effectue uniquement de façon radiale [144]. Dès la fin de la période de séchage de la résine, les éprouvettes de mortier sont placées dans des bacs en PVC de 150 L puis immergées dans une solution sulfatique pendant 56 semaines (essais dans une pièce à 20°C). Le montage expérimental de cet essai est illustré de façon schématique sur la Figure 2.39. La solution d'immersion est constituée de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dosée à 50 g/L (soit 34 g/L en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et est renouvelée toutes les 8 semaines. Le pH de la solution est maintenu entre 6 et 8 à l'aide d'un régulateur de pH injectant de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dosé à 0,05 mol/L. La solution dans le bac est maintenue homogène à l'aide d'une mini-pompe agitant légèrement la solution. Le rapport entre le volume de solution et le volume des éprouvettes a été maintenu entre 3,5 et 4,5 conformément aux recommandations de l'ASTM C1012.

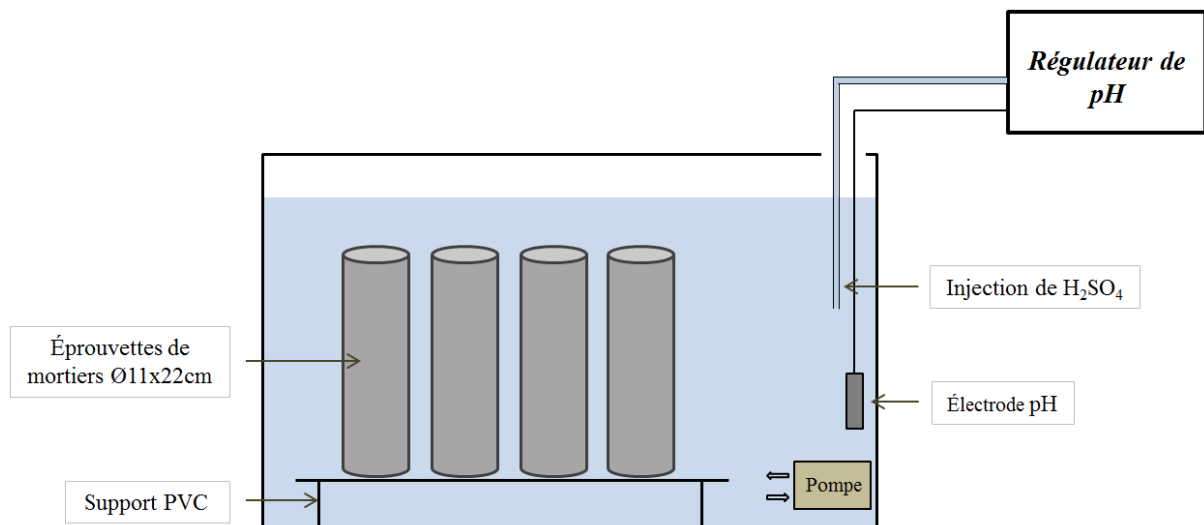


Figure 2.39 Illustration schématique du montage expérimental pour l'essai d'attaque sulfatique externe

### 3.2.3 Caractérisations effectuées au cours de l'essai

Tout au long de l'essai, plusieurs mesures ont été réalisées sur les éprouvettes cylindriques de mortiers afin de suivre avec précision l'évolution de la dégradation par l'action des sulfates. Le détail des caractérisations effectuées au cours de l'essai est présenté dans le Tableau 2.8 Certains paramètres ont été mesurés chaque semaine, comme l'expansion ou la variation de masse, tandis que d'autres l'ont été de façon plus espacée comme l'analyse de la structure

interne par ultrasons. Les propriétés physico-mécaniques des mortiers (résistance en compression, module, porosité accessible à l'eau, perméabilité) ont, quant à elles, été déterminées avant et après l'attaque sulfatique. Il en est de même pour l'observation de la pâte cimentaire au MEB.

En addition des mesures effectuées sur les éprouvettes de mortiers, la concentration en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solution a été suivie chaque semaine afin de quantifier la proportion de sulfates ayant pénétré à l'intérieur des mortiers. Les prélèvements de la solution sulfatique sont dilués 2000 fois, puis analysés par chromatographie ionique.

| Type de caractérisation             | Fréquence d'essai  | Type d'éprouvettes | Nombre |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------|
| Expansion                           | Chaque semaine     | Cylindres Ø11x22cm | 3      |
| Variation de masse                  | Chaque semaine     | Cylindres Ø11x22cm | 9      |
| Analyses par ultrasons              | 2 à 3 semaines     | Cylindres Ø11x22cm | 6      |
| Observations MEB                    | Initiale et finale | Portion <2cm       | 1      |
| Résistance mécanique en compression | Initiale et finale | Cylindres Ø11x22cm | 3      |
| Module d'élasticité                 | Initiale et finale | Cylindres Ø11x22cm | 3      |
| Porosité accessible à l'eau         | Initiale et finale | Cylindres Ø11x3cm  | 5      |
| Perméabilité aux gaz                | Initiale et finale | Cylindres Ø11x5cm  | 3      |

Tableau 2.8 Caractérisations effectuées au cours de l'essai d'attaque sulfatique externe

La structure interne des éprouvettes de mortier a été suivie en s'appuyant sur la propagation des ultrasons à l'aide d'un appareil de type Pundit. La pénétration des sulfates vers le cœur du matériau étant imposée de manière radiale, le suivi des éprouvettes par ultrasons a aussi été fait de façon radiale. La surface latérale des éprouvettes étant courbée, une cale en aluminium a dû être utilisée afin de positionner correctement les électrodes qui ont une surface plane (voir Figure 2.40). Du gel de transmission ultrasonique a été utilisé entre les différents éléments afin d'améliorer le contact et de permettre une transmission optimale des ultrasons.

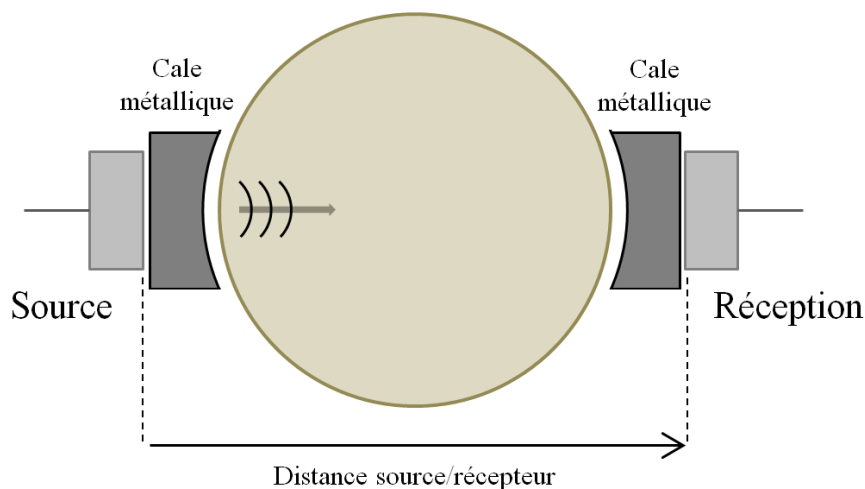


Figure 2.40 Illustration du dispositif de propagation des ultrasons (vue de dessus)

### 3.3 Résultats et discussions

#### 3.3.1 Expansion

L'attaque sulfatique est traditionnellement étudiée à travers le suivi de l'expansion des matériaux cimentaires. Cette expansion est la conséquence de la formation de produits expansifs tels que le gypse et/ou l'ettringite au cœur du matériau. La Figure 2.41 illustre les résultats d'expansion obtenus pour cet essai.

On constate une différence de comportement très nette entre le mortier CEM I et les trois autres formulations. Les mortiers REF, GC15 et GL30F15 montrent une expansion très limitée après 56 semaines d'immersion, avec des valeurs comprises entre 0,01% et 0,02%.

L'expansion du mortier CEM I reste également limitée jusqu'à 8-10 semaines, puis la cinétique accélère jusqu'à dépasser les 0,5% d'expansion après 56 semaines d'immersion. On retrouve ici le comportement en deux phases (phase dormante et phase de dégradation) décrit dans la bibliographie.

Ces valeurs d'expansion différentes s'expliquent essentiellement par la plus forte proportion de  $C_3A$  du ciment CEM I (3,9%) par rapport à celui du mortier CEM III/C (1,3%), ce composant étant à la base de la formation des produits expansifs lors du contact avec les ions sulfates  $SO_4^{2-}$ .

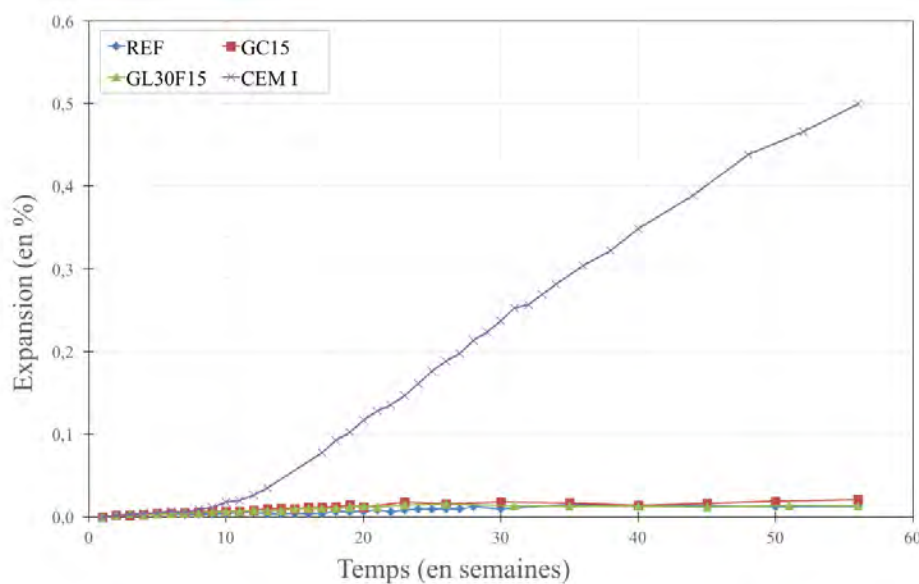


Figure 2.41 Mesure de l'expansion au cours de l'essai d'attaque sulfatique externe

Le même type de suivi d'expansion a été effectué sur des éprouvettes de mortier immergées dans de l'eau. L'expansion mesurée au bout de 56 semaines est comprise entre 0,01% et 0,025% pour tous les mortiers. On retrouve ici le même ordre de grandeur que pour les mortiers REF, GC15 et GL30F15 immergés dans la solution sulfatique ce qui confirme que ce léger gonflement est la conséquence de la pénétration d'une solution à l'intérieur du mortier et non une précipitation de produits pathogènes.

3.3.2 *Suivi de masse*

Lors d'une attaque sulfatique, des produits expansifs se forment dans un premier temps dans la porosité du matériau ce qui peut entraîner une augmentation de masse de ce dernier. Lors des premières étapes de fissuration, la pénétration de l'eau à l'intérieur du réseau de fissures peut également participer à l'augmentation de la masse du matériau. Cependant, lorsque la dégradation est très avancée, certaines portions du matériau peuvent se détacher et venir fausser les mesures du suivi de masse. La Figure 2.42 indique les variations de masse mesurées sur les quatre mortiers analysés.

Il est nécessaire de rappeler ici qu'il n'y a pas eu d'étape de présaturation des éprouvettes de mortier avant immersion dans la solution sulfatique, les éprouvettes ayant simplement été stockées pendant 90 jours dans une salle de cure dont l'humidité relative était proche des 100%.

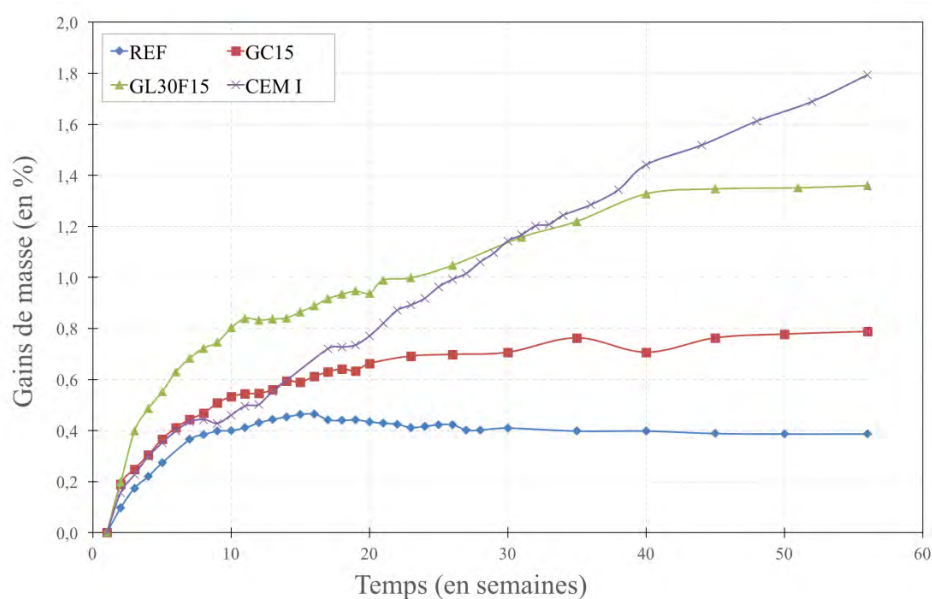


Figure 2.42 Mesures de variation de masse au cours de l'essai d'attaque sulfatique externe

Lors des premières semaines d'immersion, on note une augmentation rapide de la masse des éprouvettes. Des essais d'immersion dans l'eau d'éprouvettes du même type ont montré que ce phénomène pouvait s'expliquer essentiellement par la pénétration de la solution dans le matériau sans réaction particulière. On suppose ici que les conditions de stockage des éprouvettes ainsi que le temps de mise en place du montage expérimental n'ont pas permis d'assurer une totale saturation des éprouvettes avant l'essai ce qui implique que la solution va d'abord remplir certains pores, et donc participer à l'augmentation de la masse.

On remarque ici que la masse des mortiers REF, GC15 et GL30F15 se stabilise de façon plus ou moins nette après la période initiale de pénétration de la solution dans le matériau. Le gain de masse est plus élevé pour le mortier avec granulats d'argile expansée, ce qui peut être relié au remplissage de la porosité intrinsèque des billes, et, de manière moins prononcée, pour le mortier avec granulats en caoutchouc qui présente des interfaces plus poreuses. Il n'y a pas ici d'évolution particulière de la masse des éprouvettes synonyme d'une attaque sulfatique marquée.

Dans le cas du mortier CEM I, la masse ne se stabilise pas après la période initiale de pénétration de la solution dans le matériau. On retrouve ici une cinétique de gain de masse quasi constante entre 10 et 56 semaines. En mettant en parallèle gain de masse et expansion, on peut conclure ici qu'il y a bien une formation de nouveaux produits au cœur du matériau. La présence de microfissures observée sur le mortier CEM I à la fin de l'essai (Figure 2.45) va également dans le sens d'un gain de masse par une pénétration de solution supplémentaire au cœur du matériau.

### 3.3.3 Analyse de la structure interne par ultrasons

Lors d'une attaque sulfatique, la structure interne des matériaux cimentaires évolue. Dans les premiers instants de l'attaque, la porosité du matériau est remplie par des produits expansifs tels que l'ettringite et/ou le gypse. Cette création de produits engendre des pressions internes, puis des fissures.

La structure interne des mortiers a été suivie indirectement par ultrasons durant toute la durée de l'essai. Les résultats obtenus sont fournis sur la Figure 2.43 en fonction du temps de transmission de l'onde et sur la Figure 2.44 en fonction de la variation de la vitesse de transmission.

Le temps de transmission de l'onde ultrasonique à travers les mortiers est directement fonction de la densité et de l'homogénéité du matériau. D'une manière générale, on observe sur la Figure 2.43 lors des premières semaines, une classification logique des mortiers selon leurs densités : le mortier CEM I est un peu plus dense que le mortier REF, lui-même étant plus dense que les deux mortiers GC15 et GL30F15. On retrouve ici l'effet de l'ajout des granulats légers sur les mortiers. L'évolution du temps de transmission de l'onde s'effectue de façon différente pour le mortier CEM I et les trois autres mortiers REF, GC15 et GL30F15. Pour ces derniers, le temps de transmission diminue légèrement les premières semaines, puis tend à se stabiliser. Ce phénomène s'explique de la même façon que lors des précédents suivis : la solution sulfatique pénètre à l'intérieur de la porosité des mortiers non saturés lors des premières semaines et diminue le temps de transmission de l'onde (transmission plus rapide dans la solution que dans l'air). Au niveau du mortier CEM I, le temps de transmission de l'onde diminue les premières semaines grâce à la pénétration de la solution sulfatique, mais ré-augmente ensuite de façon importante en passant de 36 à 39  $\mu$ s. En termes de vitesse de transmission (Figure 2.44), cette évolution est encore plus nette avec une diminution franche à partir de la 8<sup>ème</sup> semaine et une vitesse de transmission après 56 semaines atteignant -6.7% de la vitesse initiale. La création de produits au cœur du matériau allant dans le sens d'une augmentation de la vitesse de transmission, l'explication de cette diminution s'explique par la formation de fissures dans la matrice cimentaire, créant des zones de rupture pour l'onde. Une observation visuelle de la surface des éprouvettes après 56 semaines n'a pas permis de mettre en évidence ces fissures. De la fissuration interne a pu cependant être observée sur les éprouvettes via des tranches obtenues par sciage (Figure 2.45) ce qui conforte notre hypothèse.

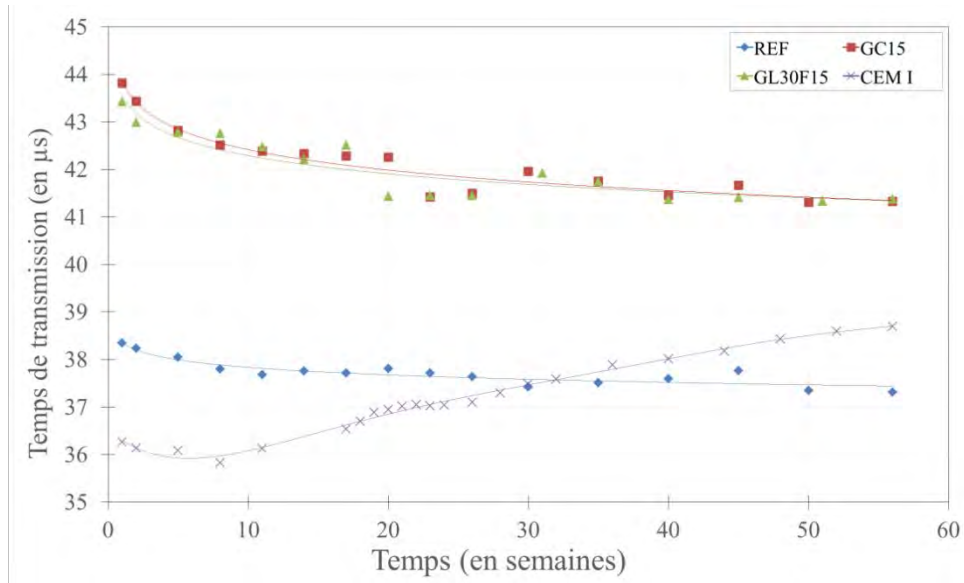


Figure 2.43 Évolution du temps de transmission d'une onde ultrasonique à travers les éprouvettes de mortiers durant l'attaque sulfatique

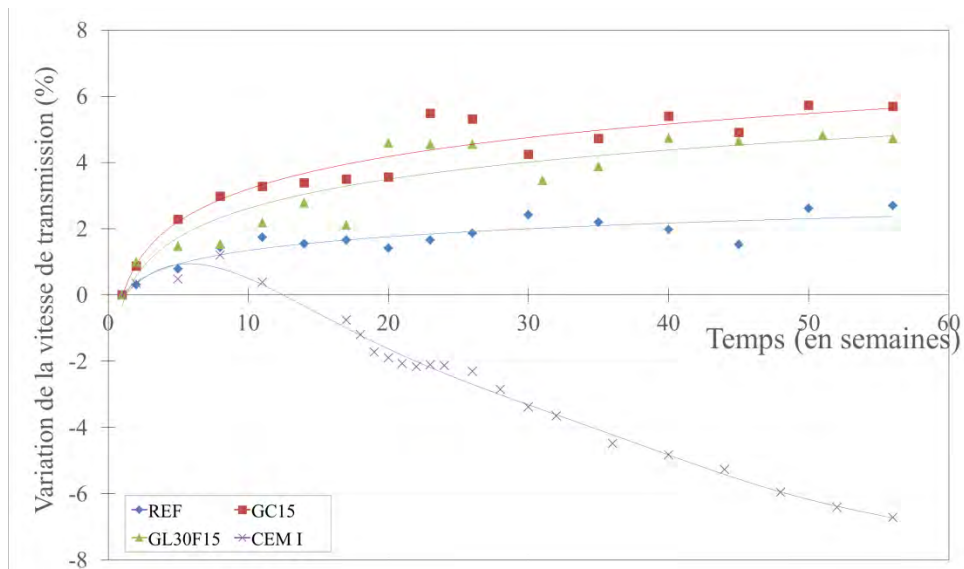


Figure 2.44 Variation de la vitesse de transmission de l'onde ultrasonique durant l'attaque sulfatique



Figure 2.45 Illustration du réseau de fissures interne du mortier CEM I à la fin de l'essai d'attaque sulfatique

### 3.3.4 Suivi de la concentration en sulfate de la solution

Lors d'une attaque sulfatique externe, les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution rentrent en contact avec les matériaux cimentaires et réagissent avec certains hydrates de la pâte afin de créer des produits expansifs. Dans le cas d'un volume fixe de solution, la concentration en sulfate de cette dernière diminue en conséquence. La concentration en sulfate de la solution a été suivie tout au long de l'essai. Les résultats obtenus pour les quatre mortiers analysés sont retranscrits sur la Figure 2.46.

On rappelle ici que la solution sulfatique possède une concentration initiale de 50 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (soit 33,6 g/L ou 33600 mg/L exprimé en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et que cette dernière a été renouvelée toutes les 8 semaines. La Figure 2.46 montre ainsi les différents cycles de renouvellement de la solution avec à chaque début de cycle, le retour à la concentration initiale.

De façon générale on observe le même comportement pour toutes les solutions analysées, mais avec des différences d'intensité : la concentration diminue de façon importante entre tous les cycles pour arriver jusqu'à une perte de 10% à 35% de la concentration initiale. Ces pertes de concentration sont très élevées et ne sont pas directement imputables à la formation de produits expansifs au cœur du matériau.

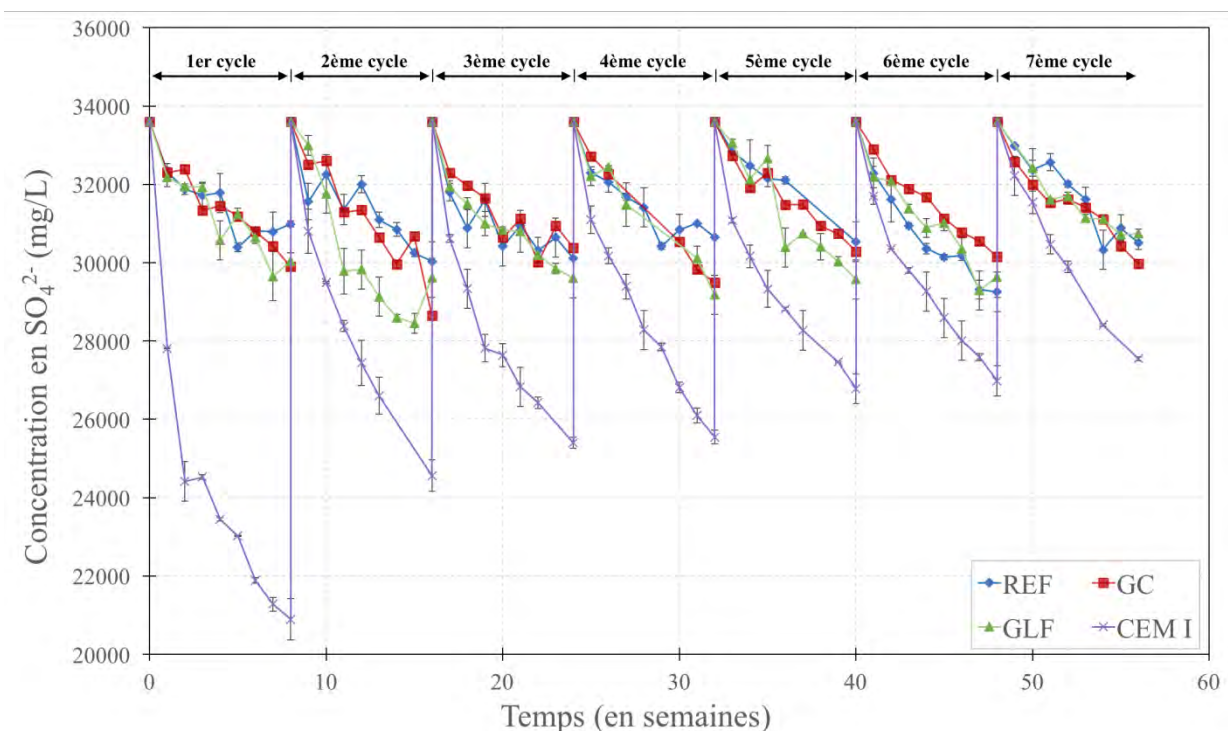


Figure 2.46 Évolution de la concentration en sulfate des solutions en fonction du temps au cours de l'essai d'attaque sulfatique

En effet, une partie de l'évolution de la concentration pourrait être liée au maintien du pH de la solution entre 6 et 8 par injection d'une solution d'acide sulfurique dosée à 0,05 mol/L. Le pH de la solution augmente naturellement car certains hydrates du ciment ne sont pas stables pour cette gamme de pH. Ce phénomène est particulièrement marqué pour le mortier CEM I qui possède une plus grande quantité d'hydrates (portlandite notamment) et qui



relargue plus d'ions  $\text{OH}^-$  en solution, augmentant le pH. Avec les volumes importants de solution et d'éprouvettes de mortier, la quantité d'acide à ajouter est relativement importante ce qui dilue petit à petit la solution d'immersion ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dosée à 0,35 mol/L).

Un suivi précis de la quantité d'acide injectée dans chacune des solutions a été effectué et permet de différencier la perte de sulfate due à la formation de produits expansifs dans les mortiers de celle engendrée par la dilution. La Figure 2.47 illustre ainsi, via une courbe théorique de concentration en sulfate après dilution, une représentation schématique de ces deux phénomènes sur 1 cycle d'immersion.

Les courbes théoriques de perte de concentration ont été calculées pour chacune des solutions d'immersion, à partir de la quantité d'acide sulfurique consommée et des concentrations en jeu. Les résultats théoriques et expérimentaux sont consignés sur la Figure 2.48 pour les quatre mortiers.

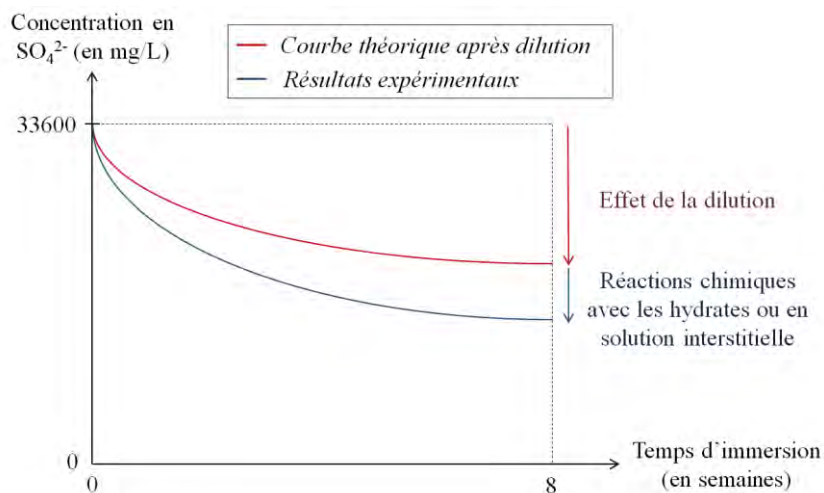


Figure 2.47 Représentation schématique de la perte de concentration et des phénomènes en jeu au cours de l'essai d'attaque sulfatique

Sur la Figure 2.48, on peut observer que la part de perte de concentration de sulfate en solution semble limitée pour tous les mortiers.

Sur les trois mortiers comprenant du ciment CEM III/C (REF, GC15 et GL30F15), les deux courbes sont quasiment confondues. La courbe expérimentale avec son écart type, englobe la majorité des points issus du calcul théorique via la dilution. On peut donc estimer ici, que si il y formation de produits expansifs, ceux-ci ne sont présents que de façon très limitée.

Au niveau du mortier CEM I, on peut observer un léger écart de concentration entre la courbe de dilution théorique et les résultats expérimentaux. Cette différence est relativement marquée sur les premiers cycles d'immersion, puis s'estompe petit à petit. On peut affirmer ici que les ions sulfates ont bien pénétré à l'intérieur du mortier afin de former des produits expansifs comme l'ettringite et/ou le gypse. La réduction de l'écart entre les courbes dans le temps montre également que la formation de produit s'effectue de façon plus importante lors des premières semaines d'immersion pour combler la porosité (sans expansion notable).

En mesurant à chaque échéance l'écart entre les deux courbes, on peut estimer la part d'ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  ayant pénétré le mortier. Le Tableau 2.9 exprime ainsi, pour chaque cycle, la quantité moyenne de sulfates ayant pénétré le mortier (en mg/L/semaine).

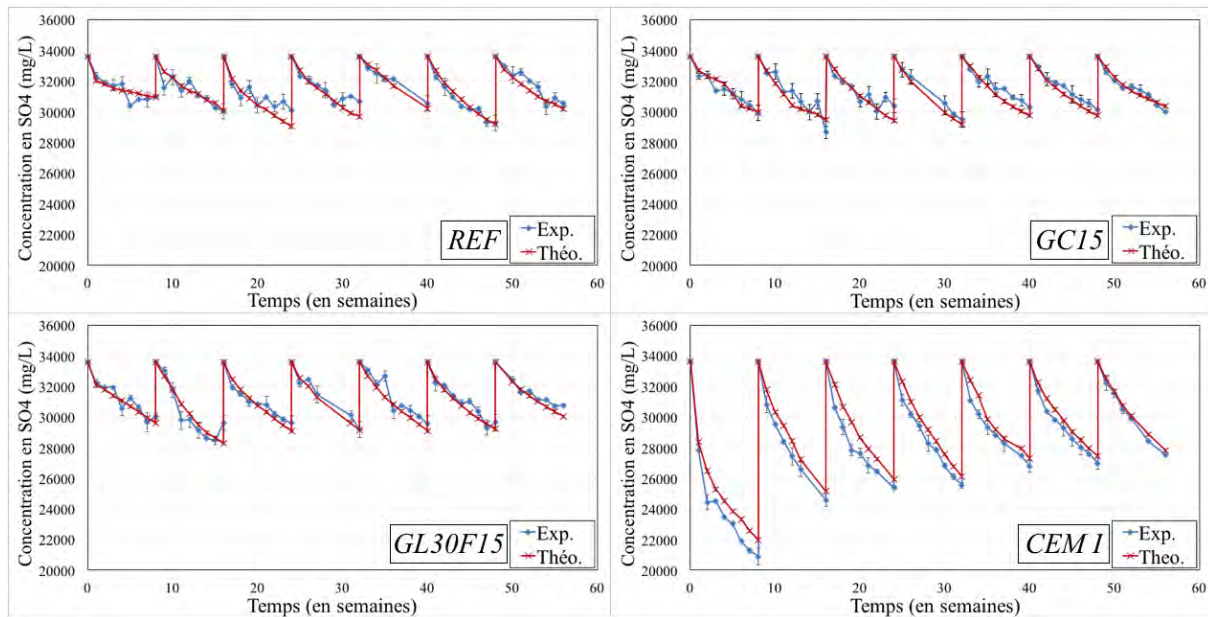


Figure 2.48 Comparaison des concentrations théoriques et expérimentales de sulfate en solution au cours de l'essai d'attaque sulfatique

|                                         | Cycle 1 | Cycle 2 | Cycle 3 | Cycle 4 | Cycle 5 | Cycle 6 | Cycle 7 |
|-----------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Quantité de sulfates par semaine (mg/L) | 1140    | 840     | 1160    | 760     | 670     | 540     | 260     |

Tableau 2.9 Quantité moyenne de sulfates ayant pénétré le mortier CEM I chaque semaine au cours de l'essai d'attaque sulfatique

### 3.3.5 Analyses MEB/EDS

Des analyses MEB ont été effectuées sur des échantillons de mortiers à la fin de l'essai afin d'observer directement la dégradation de la matrice cimentaire. Des portions de quelques centimètres cubes ont été prélevées au cœur de l'éprouvette ainsi que sur la périphérie par sciage. Ces échantillons ont été résinés, polis et métallisés avant d'être analysés par MEB/EDS. Les principaux résultats obtenus sont fournis sur la Figure 2.49. La partie extérieure des mortiers (première zone attaquée) a été analysée avec un grossissement de x100 et de x400, en mettant en parallèle la cartographie de soufre associée. Le même travail a été effectué sur la partie intérieure des mortiers, mais seulement à un grossissement de x100.

Au niveau du mortier CEM I, une fissuration importante de la matrice cimentaire a été observée sur la partie extérieure, avec une présence marquée d'ettringite massive notamment dans les pores et aux interfaces pâte/granulat (1A et 1B). Il est important de rappeler ici que la

préparation des échantillons peut endommager le matériau et entraîner l'apparition de quelques fissures. Dans le cas présent, la fissuration semble trop importante pour n'être due qu'à ce facteur. L'ettringite massive visible sur ces images a créé des pressions internes dans la pâte cimentaire, engendrant la création d'un réseau de fissures (voir Figure 2.45). Sur l'image 1C prise au cœur du matériau, il n'y a pas d'ettringite, mais l'on peut tout de même observer quelques fissures dans la pâte. Ces fissures sont cependant très peu marquées et il semble délicat de statuer sur l'effet des sulfates à ce niveau.

Les observations au MEB sur les trois autres échantillons de mortiers montrent des résultats similaires : une formation localisée d'ettringite dans les pores, accompagnée d'une très légère fissuration de la matrice cimentaire (2A, 2B, 3A et 4A). Les parties intérieures des mortiers sont parfaitement intactes, sans présence d'ettringite et/ou de fissuration (2C, 3C et 4C). Au final, la matrice cimentaire n'est pas dégradée de façon importante et on peut estimer que ces trois formulations résistent relativement bien à l'attaque sulfatique externe.

Il est intéressant de noter que l'ettringite semble pouvoir se développer dans la partie poreuse des billes d'argile (4A), mais sans entraîner de dégradation à ce stade. On peut se demander ici, si le surplus de porosité amené par les billes d'argile ne va pas dans le sens d'une amélioration de la résistance des mortiers. En effet, la création de ces nouveaux espaces peut permettre à l'ettringite de se former sans engendrer de pression sur la matrice cimentaire.

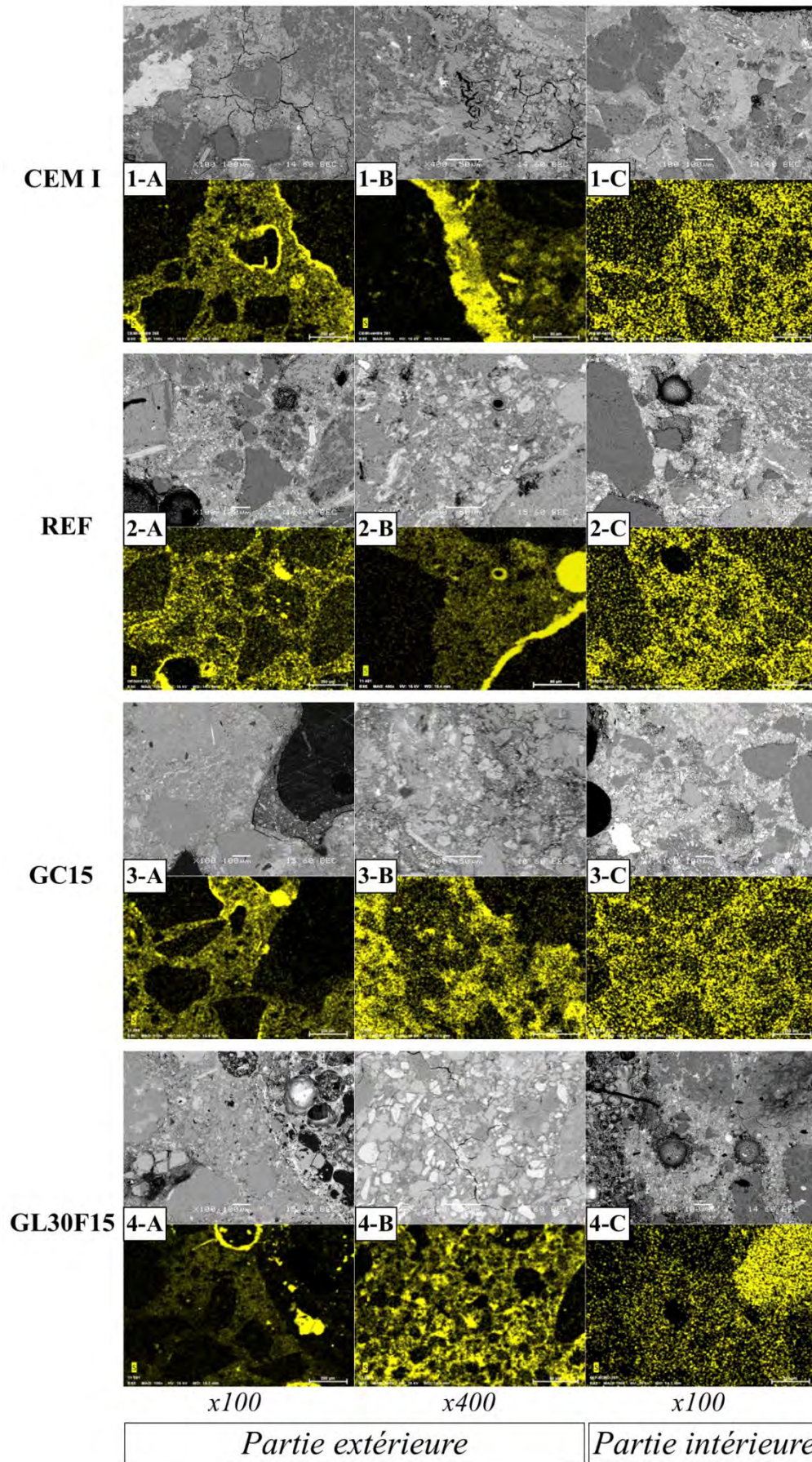


Figure 2.49 Observations MEB après 56 semaines d'immersion dans une solution sulfurique

### 3.3.6 Évolution des propriétés physico-mécaniques

#### 3.3.6.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mortiers ont été évaluées au moment du lancement de l'essai (après 90 jours de cure), puis après 56 semaines d'immersion dans la solution sulfatique. Afin d'évaluer au mieux l'impact de la solution sulfatique sur ces propriétés, nous avons également analysé les performances des mêmes types d'éprouvettes après 56 semaines d'immersion dans l'eau. Les résultats obtenus sur les quatre mortiers analysés sont retranscrits sur la Figure 2.50 pour la résistance en compression et sur la Figure 2.51 pour le module d'élasticité.

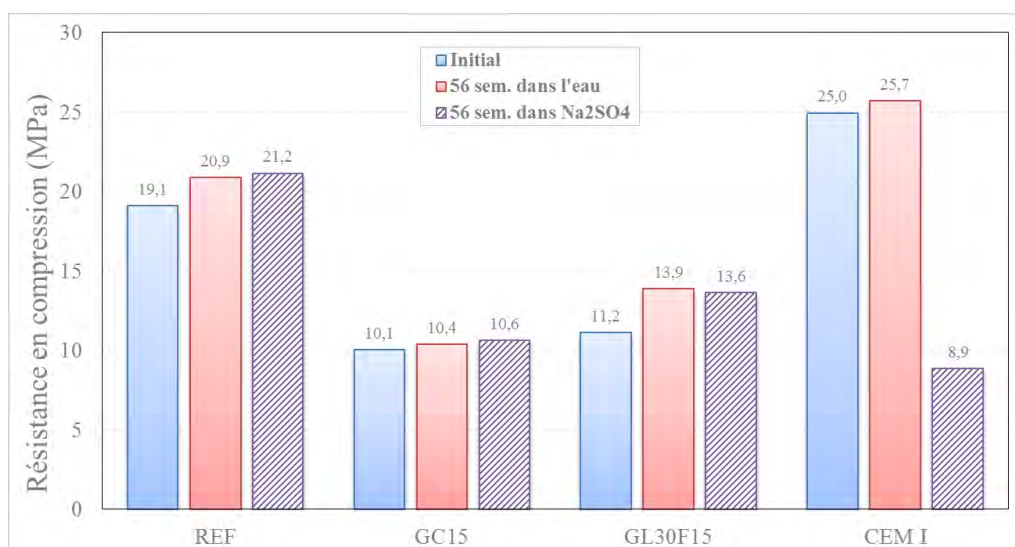


Figure 2.50 Évolution de la résistance en compression des mortiers sains soumis à l'attaque sulfatique

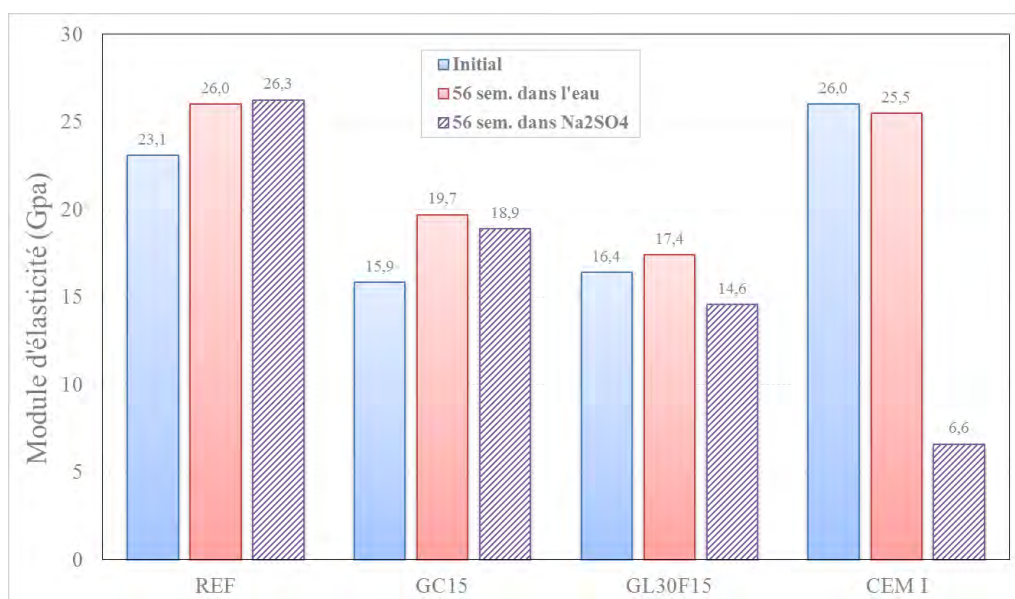


Figure 2.51 Évolution du module d'élasticité des mortiers sains ou soumis à l'attaque sulfatique

Dans un premier temps, il est intéressant d'analyser l'évolution des performances mécaniques des mortiers entre l'état initial (90 jours de cure) et après 56 semaines dans l'eau. On se rend compte ici que les mortiers avec ciment CEM III/C (REF, GC15 et GL30F15) voient leurs propriétés mécaniques légèrement augmenter entre ces deux échéances, ce qui n'est pas le cas du mortier CEM I. Ce phénomène s'explique par la composition du ciment CEM III/C qui est composé de 82% de laitier et qui possède une hydratation relativement lente pouvant améliorer les propriétés mécaniques des mortiers pendant plusieurs mois.

En se concentrant sur l'évolution des résistances mécaniques avant et après immersion dans du sulfate de sodium, on remarque une nette différence de comportement entre le mortier CEM I et les trois autres mortiers.

Au niveau du mortier CEM I, on note une diminution importante des performances mécaniques : -65% pour la résistance en compression et -74% pour le module d'élasticité. Ce mortier ne possède donc pas une bonne tenue aux sulfates.

Les performances mécaniques des mortiers REF, GC15 et GL30F15 sont quasiment similaires après immersion dans l'eau et dans le sulfate (à  $\pm 4\%$  près). On observe toutefois un écart un peu plus important au niveau du module d'élasticité du mortier GL30F15 avec une diminution de 16% après immersion dans le sulfate. Il semble néanmoins délicat de statuer sur l'effet des sulfates à ce niveau-là au vu de la faiblesse des écarts de module : 1,8 GPa seulement. On peut conclure ici que les propriétés mécaniques de ces mortiers ne sont pas affectées par l'immersion dans les sulfates.

### 3.3.6.2 Structure du réseau poreux

Le réseau poreux des mortiers a été analysé après 56 semaines d'immersion dans l'eau et dans la solution sulfatique. La Figure 2.52 illustre ainsi l'évolution de la porosité accessible à l'eau et de la perméabilité intrinsèque aux gaz durant l'attaque sulfatique.

Encore une fois, seul le mortier CEM I évolue de façon importante avec une augmentation notable de la porosité (19,6 à 23,5%) et de la perméabilité (0,4 à  $32 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ). On peut voir ici l'effet du réseau de fissures présent dans ce mortier, et visible sur la Figure 2.45. La présence de ce réseau a augmenté mécaniquement la porosité à l'eau et a eu pour effet de créer de nouveaux chemins de diffusion. A la fin de l'immersion dans la solution sulfatique, le mortier CEM I est ainsi aussi poreux et perméable que le mortier GC15.

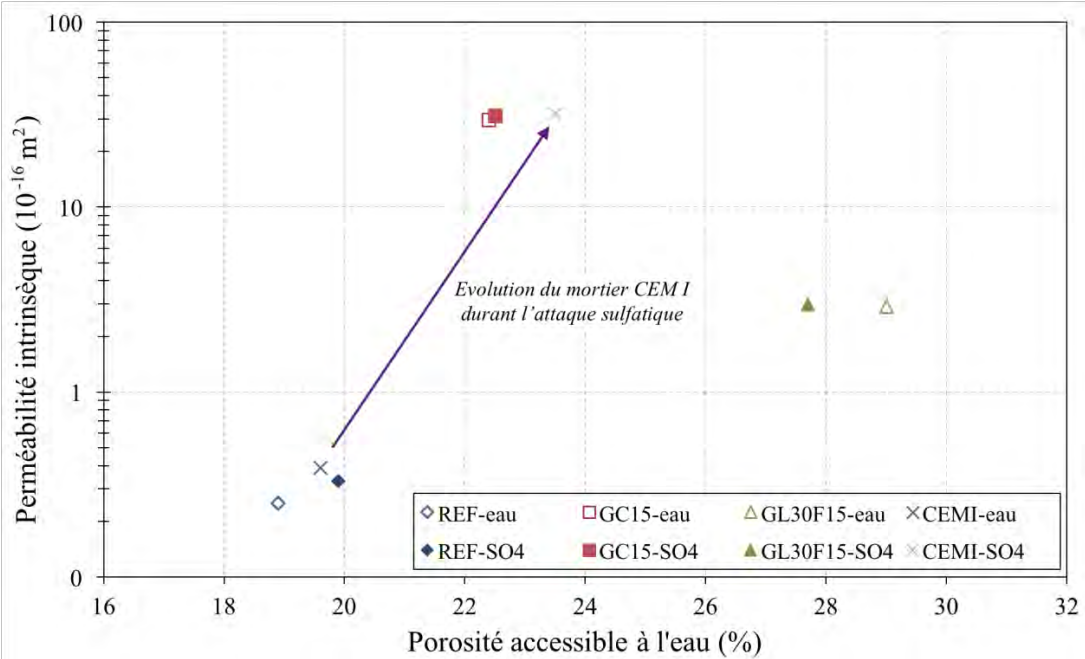


Figure 2.52 Évolution de la structure du réseau poreux après l'attaque sulfatique

### 3.4 Conclusions sur la dégradation par attaque sulfatique externe

Dans cette partie, les différents mortiers ont été soumis à une dégradation accélérée d'attaque sulfatique externe. Les conditions de l'attaque ont été mises en place après étude de la bibliographie et en particulier de la norme ASTM C1012.

Différentes propriétés ont été analysées tout au long de l'essai afin de suivre l'évolution de la dégradation des mortiers durant l'attaque sulfatique : mesure de l'expansion, de la perte de masse et analyse de la densité/homogénéité en se basant sur la vitesse de propagation des ultrasons. Les concentrations en sulfates des solutions d'immersion ont également été observées tout au long de l'essai. Enfin, les propriétés physico-mécaniques des matériaux ont été analysées à la fin de l'essai afin de se rendre compte de la résistance concrète de ces derniers aux sulfates.

Une différence importante de comportement aux sulfates a été observée entre le mortier avec CEM I et les autres mortiers comprenant du ciment CEM III/C (REF, GC15 et GL30F15). Au niveau du mortier CEM I, une quantité importante d'ions sulfates a pénétré au cœur du matériau et a réagi pour former de l'ettringite massive. Ce phénomène s'est traduit par une expansion générale du matériau (0,5% après 56 semaines) et par la création d'un réseau de fissures à l'intérieur de la matrice cimentaire. Les performances mécaniques en ont été fortement dégradées avec une perte de 65% de la résistance en compression et de 74% du module. Il en est de même pour l'état du réseau poreux du mortier CEM I avec une augmentation très importante de la porosité et de la perméabilité intrinsèque aux gaz.

Au niveau des mortiers REF, GC15 et GL30F15, une conclusion tout à fait différente se dessine. Les ions sulfates n'ont que très peu réagi avec la matrice cimentaire de ces mortiers grâce à la proportion limitée en portlandite de la pâte cimentaire ainsi qu'à la faible teneur en  $C_3A$  du ciment CEM III/C. L'expansion générale de ces matériaux a été par conséquent très limitée, sans formation de fissures ou de dégradation marquée de la matrice cimentaire. À la fin de l'essai, les performances physico-mécaniques ont été quasiment inchangées.

Pour conclure sur l'attaque sulfatique externe, on peut affirmer que le mortier CEM I résiste moins bien chimiquement et mécaniquement que les autres mortiers comprenant du ciment CEM III/C. La teneur en  $C_3A$  plus faible de ces derniers joue un rôle primordial dans cette résistance accrue.



## 4 DÉGRADATION PAR CRISTALLISATION DE SELS

### 4.1 État de l'art

#### 4.1.1 La problématique générale

Le contact du matériau cimentaire avec des solutions salines comme les sulfates ou les chlorures peut entraîner des réactions chimiques avec les hydrates de la pâte, voir des dégradations physico-mécaniques à l'échelle du matériau. En plus de ces phénomènes de dégradation chimique, les matériaux cimentaires peuvent être soumis à une dégradation physique par la cristallisation des sels au sein du matériau. La Figure 2.53 illustre des efflorescences et remontées de sels sur différents ouvrages.



Figure 2.53 Illustration de la dégradation d'ouvrages par cristallisation de sels :  
 Façade de bâtiment à Cuba (A) [148], Tunnel de chemin de fer en Chine (B) [149],  
 Fondation de bâtiment résidentiel au Japon (C) [150].

#### 4.1.2 Le processus de détérioration

Le processus de détérioration des milieux poreux sous l'action des sels peut être décomposé en trois étapes : la contamination du milieu, les différents processus intervenant dans le transport des sels dissous et enfin, la cristallisation des sels ainsi que les contraintes et dégradations qu'elle peut exercer sur le milieu.

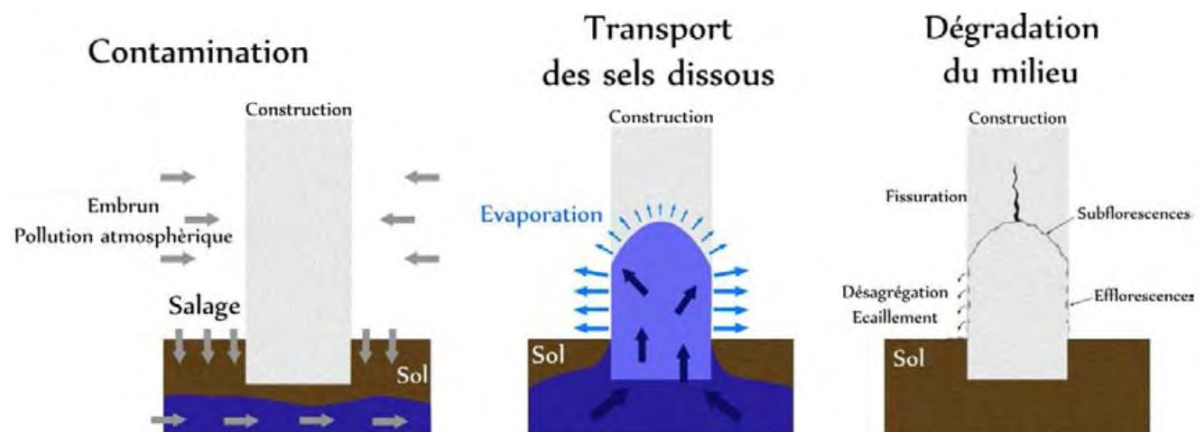


Figure 2.54 Étapes du mécanisme de détérioration des milieux poreux sous l'action des sels [151]

#### 4.1.2.1 Contamination du milieu poreux

Dans le cas des dégradations de milieux poreux liées à la présence de sels, il existe deux types de sources de sels : interne et externe. Ces sources sont très diverses et ont fait l'objet de plusieurs études : Veran-Tissoires [151], Price [152] ou encore Goudie & Viles [153] pour ne citer que celles-là.

Dans le cas d'une source interne au matériau, la pénétration de l'eau dans le milieu poreux va engendrer une dissolution des sels initialement présents. Ces sels pourront alors se déplacer dans le milieu poreux, puis recristalliser sous certaines conditions hydrothermiques. Un des exemples les plus communs de ce type de pathologie est celui de la brique de construction. Ces briques peuvent contenir différents sels (sulfate de sodium) créés au cours d'une cuisson à une température insuffisante [154] mais la mauvaise cuisson des briques n'est pas le seul élément générant des efflorescences. Les mortiers ou ciments permettant de lier les briques peuvent également contenir des sels qui, une fois dissous, peuvent migrer dans les briques. La Figure 2.55, issue du site de l'entreprise Biallais, illustre ce phénomène d'efflorescence en surface des briques.



Figure 2.55 Illustration d'efflorescences à la surface d'un mur en briques (Biallais)

Les sources externes de contamination sont de nature très diverse. On peut séparer ces sources en deux catégories : les sources naturelles et les sources dues à l'activité humaine. Concernant les sources naturelles, on peut citer l'air marin qui transporte des gouttelettes d'eau salée, l'eau de mer ou encore des sels provenant du sol.

Les sources provenant de l'activité humaine sont très nombreuses :

- La déstabilisation du niveau des nappes souterraines par l'irrigation ou l'urbanisation peut engendrer une augmentation de la salinité des sols.
- Le salage des routes et des trottoirs en hiver peut contaminer le sol et les matériaux voisins des zones traitées.
- La pollution atmosphérique peut générer des sels (sulfates, nitrates et carbonates) qui contaminent les surfaces des bâtiments.

#### 4.1.2.2 Mécanismes de transport

Les sels ne peuvent être transportés dans un milieu poreux que sous forme dissoute dans un liquide (de l'eau dans la majorité des cas). Ce transport des sels va donc dépendre directement des mécanismes de transport de l'eau. On distingue généralement deux sortes de processus de transport d'eau dans un milieu poreux : ceux dont le déplacement d'eau est dû à un gradient de pression sans changement de phase et ceux induits par le changement de phase.

##### Transport sans changement de phases

Pour cette première catégorie, le déplacement de l'eau est essentiellement dû à un gradient de pression : c'est le cas du drainage, de l'imbibition ou encore des écoulements. La Figure 2.56 issue de [151] illustre de façon schématique ces trois phénomènes.

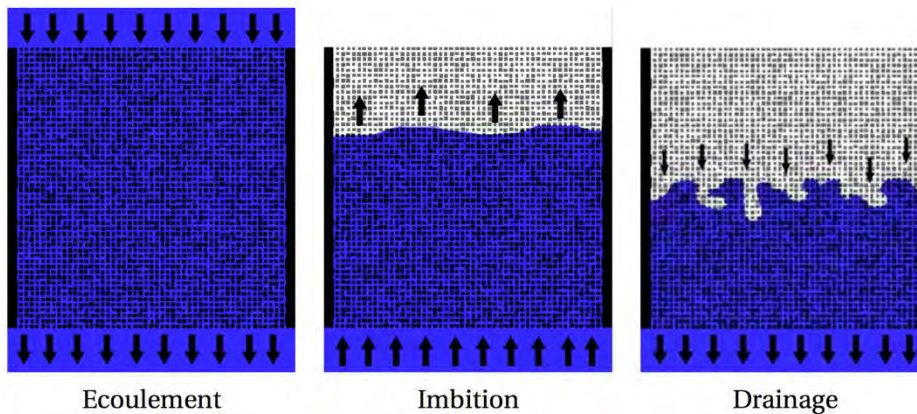


Figure 2.56 Représentation schématique des mécanismes de transport sans changement de phase [151]

L'écoulement est un mécanisme de transport simple, correspondant au cas où le matériau est traversé entièrement par un fluide sous l'effet de la pression. Les mouvements d'eau souterrains comme le déplacement des nappes phréatiques sont des exemples d'écoulement à travers des matériaux poreux.

Le drainage et l'imbibition sont tous deux des phénomènes de transport multiphasiques en milieu poreux. Le drainage correspond au cas où un fluide mouillant (de l'eau par exemple) est déplacé par un fluide non mouillant (gaz) et l'imbibition correspond au cas inverse. Un exemple classique correspondant à ces phénomènes de transport est l'imbibition d'un mur par remontée capillaire de l'eau depuis le sol, puis son déplacement inverse (drainage) lorsque le niveau d'eau s'abaisse.

##### Transport avec changement de phases

Pour cette catégorie, le déplacement de l'eau va résulter d'un changement de phase. L'eau peut par exemple passer de l'état liquide à l'état gazeux (vapeur) lors de phénomènes d'évaporation. Deux configurations distinctes peuvent être établies : le cas du séchage et la situation de mèche. Lors d'un séchage, le volume de liquide présent dans le milieu poreux diminue peu à peu jusqu'à disparition totale. En situation de mèche, le milieu poreux est en contact avec une source quasi infinie de liquide. L'équilibre entre l'apport de liquide et

l'évaporation crée une interface liquide-gaz qui va rester stable au cours du processus. La Figure 2.57 également issue de [151] illustre ces deux configurations.

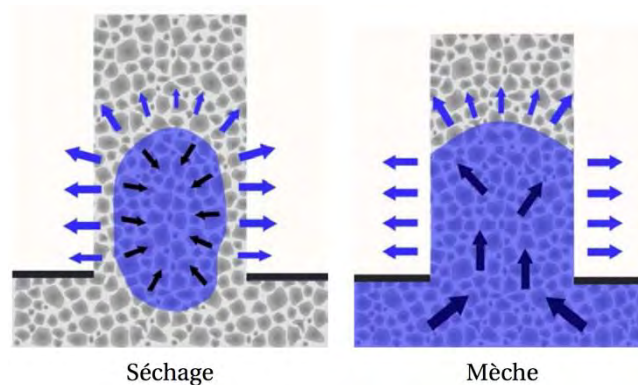


Figure 2.57 Représentation schématique des mécanismes de transport avec changement de phase [151]

#### 4.1.2.3 Dégradation physique de la matrice cimentaire

À l'échelle microscopique, les mécanismes de dégradation de la matrice cimentaire sont encore assez méconnus. Différentes théories ont été avancées depuis les premiers travaux sur le sujet au début du siècle dernier (Becker & Day [155], Taber [156]). Le principe général de détérioration des matériaux est toutefois identique pour les différentes théories : la croissance des cristaux génère des contraintes sur la matrice cimentaire et lorsque ces contraintes deviennent supérieures à la résistance à la traction de la matrice, cette dernière se dégrade. Les mécanismes de dégradation seront détaillés pour les deux principales théories issues de la bibliographie : la cristallisation et l'hydratation des cristaux.

##### **Théorie N°1 : la cristallisation**

L'évaporation constitue l'une des causes principales de cristallisation des sels en solution. Ce phénomène va entraîner une diminution progressive du volume de solution ce qui engendre, par effet mécanique, une augmentation de la concentration des sels et donc, la cristallisation. Dans un milieu poreux, lorsque la cristallisation a lieu en surface des matériaux, les dégâts occasionnés sont généralement limités. L'origine de cette cristallisation peut être interne avec un apport de sel depuis le milieu poreux ou externe via des phénomènes de sels grimpants (creeping). La structure de ces efflorescences de surface peut être diverse : compacte, fibreuse ou sous forme de croûte [151].

La formation et la croissance de cristaux de sels au cœur du matériau poreux sont nettement plus destructrices. D'après de nombreux auteurs, la détérioration des matériaux poreux par les sels s'explique par l'existence d'une pression de cristallisation exercée lors de la croissance de la subsaturation dans les pores. Ce phénomène a été théorisé par Thomson en 1860, puis mis en équation par Correns [157][158] en fonction de la température  $T$ , du volume molaire du cristal  $v$  et de la sursaturation de la solution (Eq 2. 8). La pression de cristallisation augmente avec le degré de sursaturation de la solution saline. Différents auteurs comme Flatt

& al. [159] ou Steiger [160] ont proposé des équations dérivées prenant en compte différents paramètres comme le nombre d'ions du cristal ou encore son indice d'activité.

$$P = \frac{RT}{v} \ln \left( \frac{c}{c_{sat}} \right) \quad \text{Eq 2. 8}$$

|      |                  |                                                                           |
|------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Avec | P                | = pression de cristallisation (Pa)                                        |
|      | R                | = constante des gaz parfaits (8,31 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|      | T                | = température (°K)                                                        |
|      | c                | = concentration de la solution entourant le cristal (g/g de solution)     |
|      | c <sub>sat</sub> | = concentration de saturation (g/g de solution)                           |

Ces études montrent également qu'un film de solution persiste à l'interface entre le cristal et la paroi de l'objet. Ce film de solution permet l'échange d'ions entre le cristal et la solution et donc la croissance du cristal vers les parois. Sans ce film de solution, la croissance des cristaux s'arrête au contact des parois et n'exerce pas de pression de cristallisation [161].

### **Théorie N°2 : l'hydratation des cristaux**

Certains sels possèdent des formes hydratées comme le sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,10H<sub>2</sub>O) ou le sulfate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O - MgSO<sub>4</sub>,6H<sub>2</sub>O - MgSO<sub>4</sub>,7H<sub>2</sub>O). Plusieurs auteurs ont évoqué l'existence d'une pression d'hydratation liée au passage des sels de la forme anhydre à la forme hydratée. L'hydratation des sels produirait ainsi une augmentation du volume du cristal qui induirait des pressions plus importantes sur les parois du matériau. Ce processus serait même plus destructeur que la pression de cristallisation.

Cette théorie a été remise en cause par de nombreux auteurs comme Tsui & al [162] ou Rodriguez-Navarro & al [163]. En réalité, le passage de la phase anhydre des sels à la phase hydratée ne s'effectue pas par absorption de l'eau, mais par une dissolution suivie d'une recristallisation. Les travaux de Shahidzadeh-Bonn & al [164] ont permis de démontrer ce phénomène sur des sels de sulfate de sodium.

#### *4.1.3 Paramètres agissant sur la cinétique de dégradation*

La cinétique de dégradation des matériaux cimentaires par les sels dépend de trois éléments principaux : les caractéristiques de la solution saline, les caractéristiques du milieu poreux et enfin les conditions environnementales.

##### *4.1.3.1 La solution saline*

La nature du sel présent en solution va avoir une influence certaine sur la création et la croissance des cristaux de sels. Plusieurs paramètres intrinsèques aux sels sont à prendre en considération comme la densité des cristaux ou la solubilité de ces derniers dans l'eau. Le Tableau 2.10 reprenant des données d'Espinosa-Marzal & Scherer [165] présente ces deux caractéristiques pour différents sels.

| Type de sulfate | Formule chimique                                    | Solubilité dans l'eau à 21°C ( $C_{\text{sat}}$ ) | Densité des cristaux ( $\rho_c$ ) |
|-----------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Halite          | NaCl                                                | 6,14 mol/kg                                       | 2,16                              |
| Kieserite       | MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O                 | 6,15 mol/kg                                       | 2,66                              |
| Hexahydrate     | MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O                | 3,67 mol/kg                                       | 1,72                              |
| Epsomite        | MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                | 2,85 mol/kg                                       | 1,68                              |
| Thénardite      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 3,63 mol/kg                                       | 2,68                              |
| Mirabilite      | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O | 1,46 mol/kg                                       | 1,46                              |

Tableau 2.10 Différents types de sels de sulfates avec leurs solubilités dans l'eau (données de [165])

Au cours d'une cristallisation interne, la pression de cristallisation appliquée sur les parois du matériau dépend également de la nature du sel en solution. En utilisant une équation dérivée de celle de Correns (Eq 2. 8), Steiger a mis en évidence la différence de pression de cristallisation exercée par les différents sels en solution [160]. La Figure 2.58 issue de cette étude montre l'évolution de la pression de cristallisation en fonction de la sursaturation pour des sels de sulfates, de chlorures et de nitrates. Il semble évident, d'après les courbes de la Figure 2.58., qu'il existe des pressions de cristallisation importantes même avec une sursaturation modérée. Ces pressions internes vont générer des efforts de traction sur la matrice cimentaire. La résistance en traction des matériaux cimentaires étant limitée (<10 MPa), un faible degré de sursaturation pourra produire des pressions internes suffisantes pour causer des dommages internes importants.

Ces résultats illustrent également le potentiel destructeur du NaCl lorsque la cristallisation prend place dans le milieu poreux. Les pressions de cristallisation générées par ce sel pourraient même être plus importantes que lors de la cristallisation de sels de sulfates. L'étude de Noiriel & al. [166] est en cohérence avec cet état général. Les auteurs ont pu observer une dégradation importante d'échantillons de grès en situation de mèche, via l'apparition de fronts de cristallisation successifs.

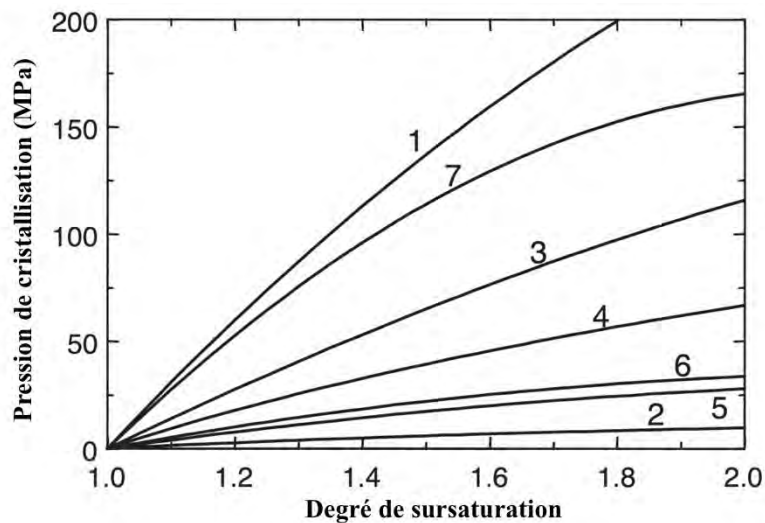


Figure 2.58 Pression de cristallisation à 25°C pour des sels de :  
 1-NaCl (halite), 2-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O (mirabilite), 3-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (thénardite), 4-NaNO<sub>3</sub> (nitratine),  
 5-MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (epsomite), 6-MgSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (hexahydrate) et MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (kieserite) [160]

#### 4.1.3.2 Le milieu poreux

La dégradation par les sels est, comme pour tous les phénomènes de dégradation de matériaux nécessitant la pénétration d'agents agressifs, dépendante des propriétés de transfert du milieu poreux. Ainsi, un matériau peu poreux et peu perméable sera plus résistant à ce genre de dégradation.

En dehors de ces informations générales sur la pénétration d'agents agressifs au cœur du matériau, certains chercheurs ont pu démontrer l'influence précise des caractéristiques du réseau poreux sur l'apparition et la croissance des sels. Différentes études théoriques de Scherer sur le sujet ont permis de révéler l'influence de la taille des pores sur la cinétique de dégradation par les sels. Il a ainsi été montré que la cristallisation des sels s'effectue préférentiellement dans les pores les plus petits [167] et que les pressions de cristallisation restent limitées pour les pores les plus larges [161]. Il a également été établi que la croissance des cristaux de sels ralentit au niveau des jonctions du réseau poreux [168].

Les travaux expérimentaux menés jusqu'à présent n'ont pas permis de valider les prédictions des modèles théoriques concernant la localisation de la cristallisation. Différentes études montrent que les sels commencent à cristalliser dans les pores dont le diamètre est inférieur à 15  $\mu\text{m}$  [169] [170], mais cette limite est loin de faire l'unanimité [171].

#### 4.1.3.3 Les conditions environnementales

Comme expliqué dans la partie concernant les mécanismes de transport, les matériaux poreux peuvent être soumis à différentes situations de contact avec une solution saline. La cinétique de dégradation des matériaux attaqués par les sels dépend également de ces conditions environnementales. Le marnage représente un exemple de situation particulièrement agressive pour les matériaux en leur faisant subir des cycles d'immersion et de séchage ce qui accélère les phénomènes de cristallisation.

Les conditions hygrothermiques vont également avoir une influence sur la nature des sels formés à l'intérieur du réseau poreux du matériau. Certains sels cristallisent sous leurs formes anhydres ou sous leurs formes hydratées en fonction de ces conditions ce qui engendre des pressions de cristallisation différentes. Le diagramme des phases des sels de sulfate de sodium (mirabilite et thénardite) a par exemple été tracé par Tsui & al [162] à partir de données expérimentales de Kracek [172] (Figure 2.59).

La température de l'environnement va avoir un effet plus ou moins marqué sur la solubilité des sels. La solubilité du sulfate de sodium varie fortement avec la température (notamment entre 0 et 30°C), tandis que celle du chlorure de sodium n'en dépend que très peu. La Figure 2.60 issue de [173] illustre la solubilité de différents types de sels en fonction de la température.

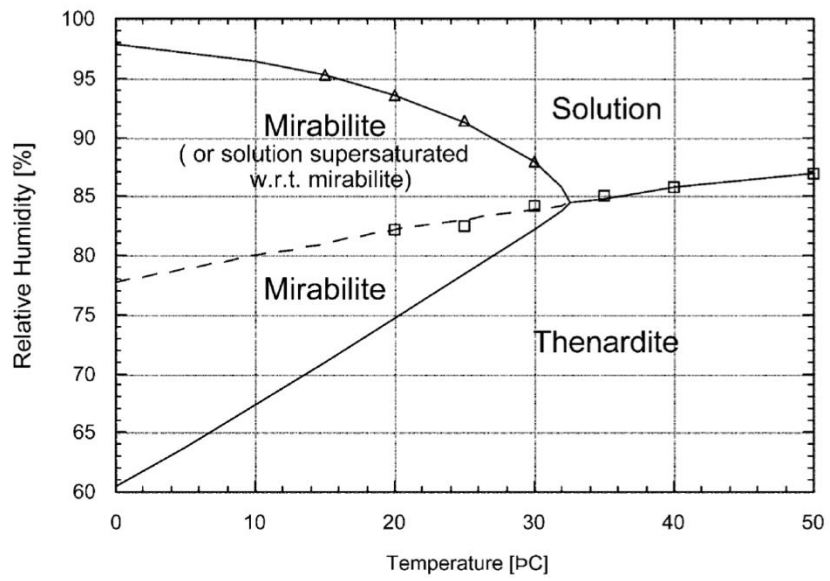


Figure 2.59 Diagramme des phases du sulfate de sodium – effet de la température et de l’humidité relative

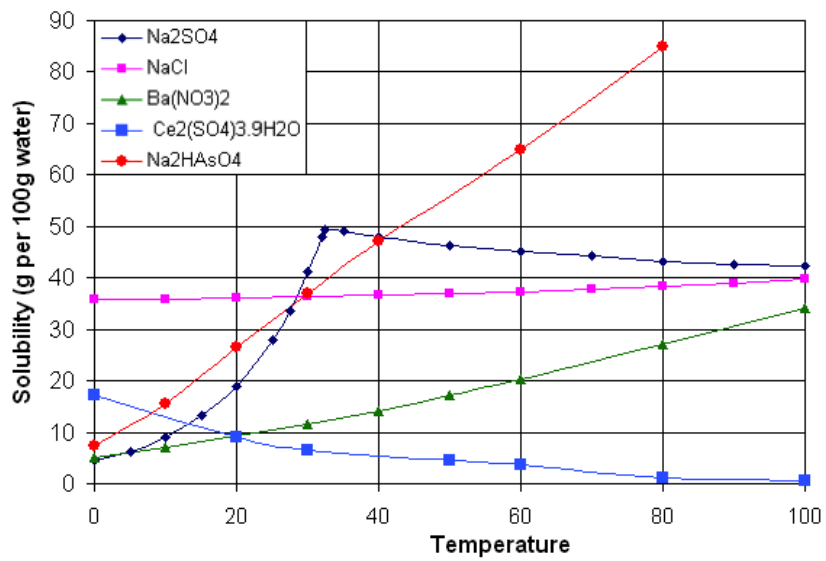


Figure 2.60 Solubilité de différents sels en fonction de la température [173]



## 4.2 Essais expérimentaux

### 4.2.1 Les formulations testées

L'objectif de ces essais est d'observer le comportement des mortiers de CMC à l'attaque physique des sels par cristallisation. De la même façon que pour les essais d'attaque acide et d'attaque sulfatique externe, quatre formulations performantes de CMC seront analysées :

- Le mortier REF, qui correspond à une synthèse des mortiers utilisés actuellement par Menard en France.
- Le mortier GC15, qui utilise 15% de caoutchouc en remplacement partiel du sable.
- Le mortier GL30F15, qui utilise 30% de billes d'argile en remplacement partiel du sable et qui contient 15kg/m<sup>3</sup> de fibres métalliques.
- Le mortier CEM I, qui est identique au mortier REF à l'exception de son ciment (CEM I vs CEM III/C).

Le détail de la composition de ces formulations est indiqué dans la partie 2.2.4 sur l'attaque acide, via le Tableau 2.5

### 4.2.2 Absorption d'eau par capillarité

Ces mortiers devant faire l'objet d'une campagne expérimentale afin d'analyser leurs comportements et leurs résistances aux effets de la cristallisation de sels, en utilisant la remontée capillaire comme mécanisme de transport des sels à travers le milieu poreux, il est essentiel d'effectuer, au préalable de ces études, des essais de caractérisation de ce mécanisme de transport sur nos mortiers.

L'essai d'absorption d'eau par capillarité consiste à mesurer la masse d'eau absorbée par une éprouvette préalablement conditionnée par un étuvage à 80°C (procédure AFREM [174]). Les échantillons testés sont des disques de mortier de dimensions Ø11 x h5 cm. La préparation et le conditionnement des échantillons s'effectuent en trois phases :

- Mise en cure humide des éprouvettes de mortier 11x22 cm pendant 90 jours.
- Sciage des éprouvettes et mise en étuve à 80°C jusqu'à stabilisation de la masse.
- Mise en place d'un papier aluminium autocollant sur la surface latérale des disques pour éviter des échanges radiaux.

L'essai d'absorption est réalisé à la suite de ce préconditionnement. Les disques de mortiers sont plongés sur 3 mm dans de l'eau comme illustré sur la Figure 2.61 et l'on vient suivre l'évolution de leurs masses après ¼, ½, 1, 2, 4, 8, et 24 heures. Le coefficient d'absorption capillaire se détermine alors à partir de la formule (Eq 2. 9) et s'exprime en kg/m<sup>2</sup>.

$$C_a = \frac{M_x - M_0}{A} \quad \text{Eq 2. 9}$$

Avec  $M_x$  = masse de l'éprouvette à une échéance donnée (kg)  
 $M_0$  = masse initiale de l'éprouvette (kg)  
 $A$  = section de l'éprouvette ( $m^2$ )

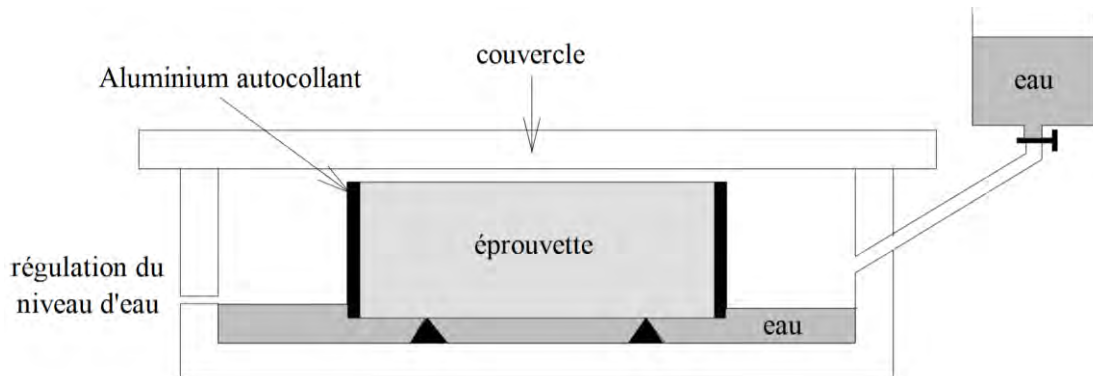


Figure 2.61 Dispositif expérimental de mesure d'absorption d'eau par capillarité (illustration de [82])

#### 4.2.3 Première étude : cristallisation par remontée capillaire

L'objectif de cette première étude est de comprendre les mécanismes de cristallisation des sels à la surface d'un matériau poreux en situation de mèche. Les essais se déroulent sur des échantillons de mortier cylindriques de dimensions  $\text{Ø}24 \times h85$  mm obtenus par carottage après 90 jours de cure humide. Ces carottes sont plongées sur 3 mm dans un grand volume d'une solution de sulfate de sodium dosé à 0.35 mol/L pendant 28 jours (Figure 2.62). Cette concentration élevée a été choisie dans le but d'accélérer la cristallisation des sels. Ce type de solution devrait également permettre la formation de deux types de sels de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  selon les conditions hygrothermiques : la thénardite qui est la forme anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et la mirabilite qui est la forme hydratée ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Les essais sont réalisés dans une salle climatisée avec une température maintenue à  $20 \pm 2$  °C et une humidité relative comprise entre 50 et 60%.

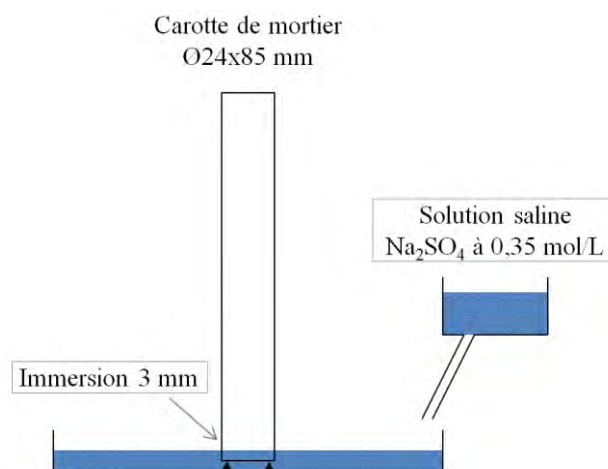


Figure 2.62 Illustration de l'essai de cristallisation par remontée capillaire (état initial)

L'apparition des cristaux de sels sur les mortiers ainsi que leurs développements dans le temps seront analysés tout au long de l'essai. Les carottes de mortiers seront brossées consciencieusement à la fin de l'essai afin d'étudier l'état de leurs surfaces. La structure interne des carottes sera également analysée via des essais non destructifs de microtomographie aux rayons X ainsi que des analyses MEB/EDS.

#### 4.2.4 Deuxième étude : Marnage

Pour cette deuxième étude, l'objectif principal est d'analyser le comportement des mortiers à des cycles répétés de type marnage (variation de hauteur d'immersion), ainsi que le développement particulier des sels dans cette configuration. Comme précédemment, les essais se déroulent sur des carottes de mortier de dimensions  $\text{Ø}24 \times \text{h}85 \text{ mm}$  obtenues par carottage après 90 jours de cure humide. La solution saline utilisée reste le sulfate de sodium, mais le dosage change puisqu'il est cette fois-ci fixé à  $8,9 \text{ g/L}$  (ou  $0,074 \text{ mol/L}$ ), soit le maximum prévu dans la norme EN 206 [1] pour la classe d'exposition XA3. Les carottes de mortier ont été soumises à 8 cycles de marnage sur une durée totale de 16 semaines. Pour chaque cycle d'immersion, le niveau de solution est maintenu à  $8 \text{ mm}$  pendant 7 jours, puis à  $30 \text{ mm}$  pendant 7 jours supplémentaires (Figure 2.63). Les essais sont réalisés dans une salle maintenue à une température de  $20 \pm 2 \text{ °C}$  et une humidité relative comprise entre 50 et 60%.

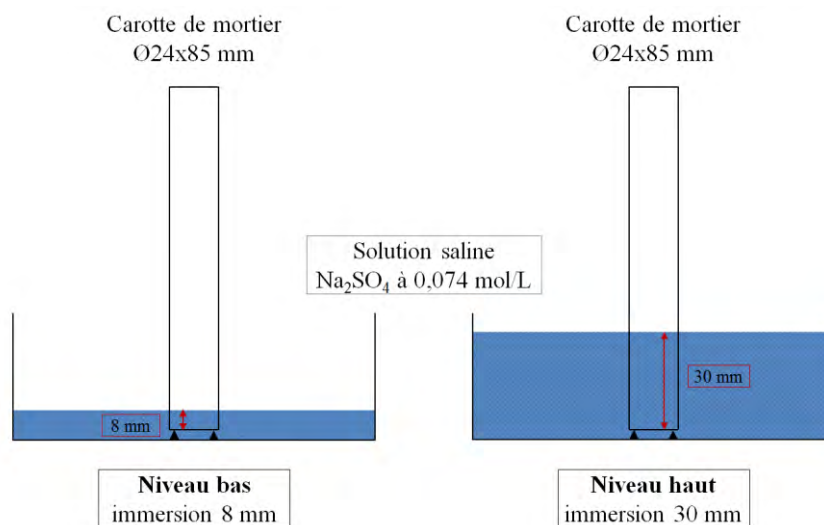


Figure 2.63 Illustration d'un cycle de marnage

Pour chaque formulation, trois carottes de mortier seront mises en place dans ce dispositif. L'apparition et la croissance des cristaux de sels sur ces carottes seront analysées tout au long de l'essai à travers un suivi photographique. L'état de surface des carottes sera investigué après 2, 5 et 8 cycles d'immersion en effectuant un brossage minutieux de leurs surfaces pour retirer le sel accumulé. Enfin, la matrice cimentaire et les cristaux de sels seront analysés au MEB et en spectrométrie afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation physique agissant sur la matrice cimentaire.

#### 4.2.5 Troisième étude : Cristallisation interne forcée

L'objectif de cette troisième étude est de forcer l'apparition d'un front de cristallisation à l'intérieur du réseau poreux des mortiers en évitant la formation de sels grimpants extérieurs et d'analyser les dégradations induites. Comme précédemment, les essais se déroulent sur des carottes de mortier Ø24 x h85 mm, obtenues par carottage après 90 jours de cure humide. L'objectif étant d'accélérer la cristallisation des sels, la solution de sulfate de sodium est dosée à 0,35 mol/L comme lors de la première étude. Les surfaces latérales des carottes sont imperméabilisées à l'aide d'une résine de façon à permettre la remontée capillaire de la solution sur 3 mm en partie basse et l'évaporation sur 20 mm en partie haute. Les carottes sont ensuite mises en place dans un récipient hermétique (Figure 2.64), puis maintenues dans des enceintes climatiques pendant 6 mois afin de favoriser l'apparition d'un front de cristallisation interne (étude de Noiriel & al. [166]). Trois ambiances hygrothermiques ont été testées :

- Température 30°C et humidité relative à 30%.
- Température 45°C et humidité relative non contrôlée.
- Température 60°C et humidité relative non contrôlée.

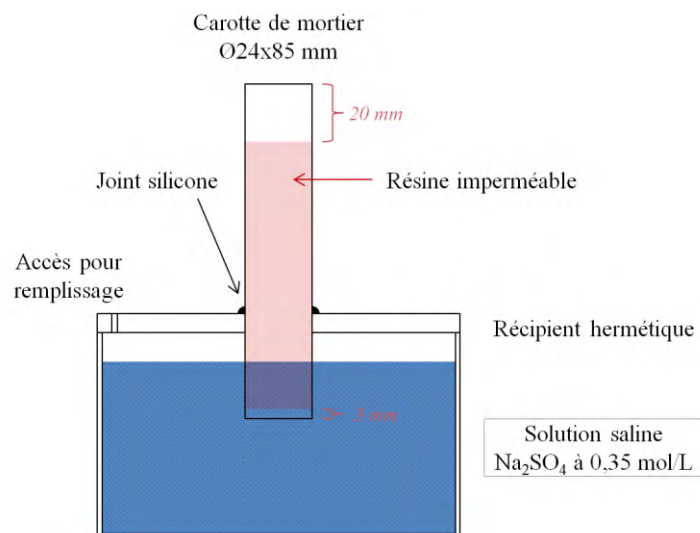


Figure 2.64 Illustration du montage expérimental mis en place pour les essais de cristallisation interne forcée

Après 6 mois en enceinte climatique, les carottes de mortier sont retirées du montage expérimental. La structure interne des mortiers est ensuite analysée par microtomographie aux rayons X afin de statuer sur la présence effective de front de cristallisation au cœur du réseau poreux.

### 4.3 Résultats et discussions

#### 4.3.1 Absorption d'eau par capillarité

La masse des disques de mortiers a été mesurée régulièrement durant l'essai d'absorption, ce qui a permis de représenter l'évolution de la quantité d'eau absorbée en fonction de la racine du temps (Figure 2.65). Le coefficient d'absorption a été déterminé après 1, 2, 4 et 24 heures à partir de ces données. Il en va de même pour la cinétique d'absorption qui a été calculée à partir du coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe entre 2 heures et 24 heures. Ce terme a été renommé « absorptivité » par Hall [175] qui estime que chaque matériau poreux peut être caractérisé par la pente de cette droite (relation linéaire entre la masse d'eau et la racine du temps). Les données chiffrées du coefficient d'absorption, de l'absorptivité et de la porosité accessible à l'eau sont reportées dans le Tableau 2.11

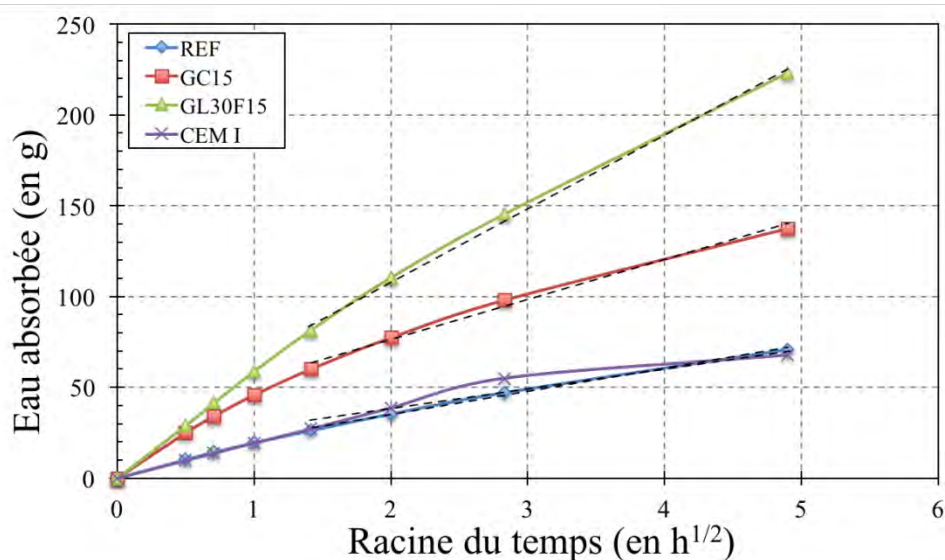


Figure 2.65 Absorption d'eau par capillarité des mortiers de CMC

| Formulations | Porosité accessible à l'eau (%) | Absorptivité ( $\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}^{0.5}$ ) | Coefficient d'absorption ( $\text{kg/m}^3$ ) |       |       |       |
|--------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------|-------|-------|
|              |                                 |                                                       | 1h                                           | 4h    | 8h    | 24h   |
| REF          | 19,0                            | 12,6                                                  | 1,98                                         | 3,60  | 4,78  | 7,19  |
| GC15         | 22,5                            | 21,8                                                  | 4,65                                         | 7,86  | 7,86  | 13,97 |
| GL30F15      | 29,0                            | 40,1                                                  | 5,96                                         | 11,20 | 11,20 | 22,64 |
| CEM I        | 19,5                            | 11,2                                                  | 1,97                                         | 3,92  | 5,57  | 6,86  |

Tableau 2.11 Coefficient d'absorption et absorptivité mesurés sur les quatre mortiers de CMC testés

On constate que les mortiers REF et CEM I possèdent une cinétique d'absorption plus lente que celles des mortiers GC15 et GL30F15. Nous pouvons relier ces tendances avec les résultats de la porosité accessible à l'eau. L'absorption élevée du mortier GC15 s'expliquerait par la faiblesse de l'interface pâte/caoutchouc et celle du mortier GL30F15 par la porosité intrinsèque des granulats d'argile expansée.

Différentes études bibliographiques présentent des résultats similaires sur des matériaux cimentaires possédant des résistances mécaniques limitées. L'étude d'Assié [82] sur des

bétons autoplaçants de faible résistance en compression (entre 15 et 30 MPa à 28 jours) montre un coefficient d'absorption à 24h compris entre 7 et 10 kg/m<sup>3</sup>. Il en est de même pour l'étude de Balayssac & al. [176] qui montre un coefficient d'absorption à 24h de 8,9 kg/m<sup>3</sup> sur un béton possédant une résistance en compression de 25 MPa à 28 jours.

Il semble toutefois important de rappeler que l'absorption capillaire des matériaux cimentaires dépend avant tout des caractéristiques de son réseau poreux (volume et finesse), elles-mêmes étant influencées par le rapport E/C ou la proportion de fines par exemple.

#### 4.3.2 Première étude : cristallisation par remontée capillaire

Afin de connaître la vitesse et la hauteur de remontée capillaire de la solution saline sur les carottes de mortiers, des essais préliminaires ont été effectués avec de l'eau. D'après ces essais, la solution se stabilise rapidement au niveau du front d'évaporation, à une hauteur comprise entre 14 et 21 mm de la surface de l'eau selon les mortiers. Cette hauteur devrait permettre d'observer l'apparition et la croissance des sels dans de bonnes conditions.

La cristallisation des sels sur les carottes de mortier a été suivie par photographie durant les 28 jours de l'essai. A l'issue de cette période, les carottes ont été brossées afin de retirer la couche de sel et révéler leurs états de surface. Les résultats sont fournis sur la Figure 2.66 pour le mortier REF, la Figure 2.67 pour le mortier GC15 et la Figure 2.68 pour le mortier GL30F15.

L'évolution globale de la cristallisation est similaire sur les trois mortiers. Elle peut être décrite de la façon suivante :

- Lors des premiers instants de l'essai, la solution de sulfate de sodium remonte par capillarité dans les carottes jusqu'au front d'évaporation. À ce niveau, l'évaporation du solvant (eau) conduit à un phénomène de sursaturation du soluté (sulfate de sodium) et, à terme, la cristallisation des sels. L'évaporation étant plus marquée sur la périphérie des carottes qu'au centre, ce phénomène apparaît préférentiellement sur ces zones.
- Après plusieurs jours d'essai, les sels formés initialement créent un nouveau chemin capillaire pour la solution qui remonte ainsi par la surface. La cristallisation se répartit alors de façon superficielle sur la quasi-totalité de l'éprouvette. Deux zones distinctes de cristallisation apparaissent alors : une zone humide avec des sels de sulfate hydratés (mirabilite) et une zone plus sèche en hauteur avec des sels de sulfate anhydre (thénardite).
- La formation des sels s'amplifie tout en conservant les deux zones de cristallisation décrite précédemment.

La Figure 2.69 illustre de façon schématique la répartition des deux zones de cristallisation observée sur les carottes de mortier lors de cet essai. Les deux types de sels sont facilement reconnaissables visuellement, la mirabilite formant des cristaux plus volumineux que la

thénardite du fait de la présence de 10 molécules d'eau dans sa composition (volume molaire 3,15 fois plus important que la thénardite [177]).

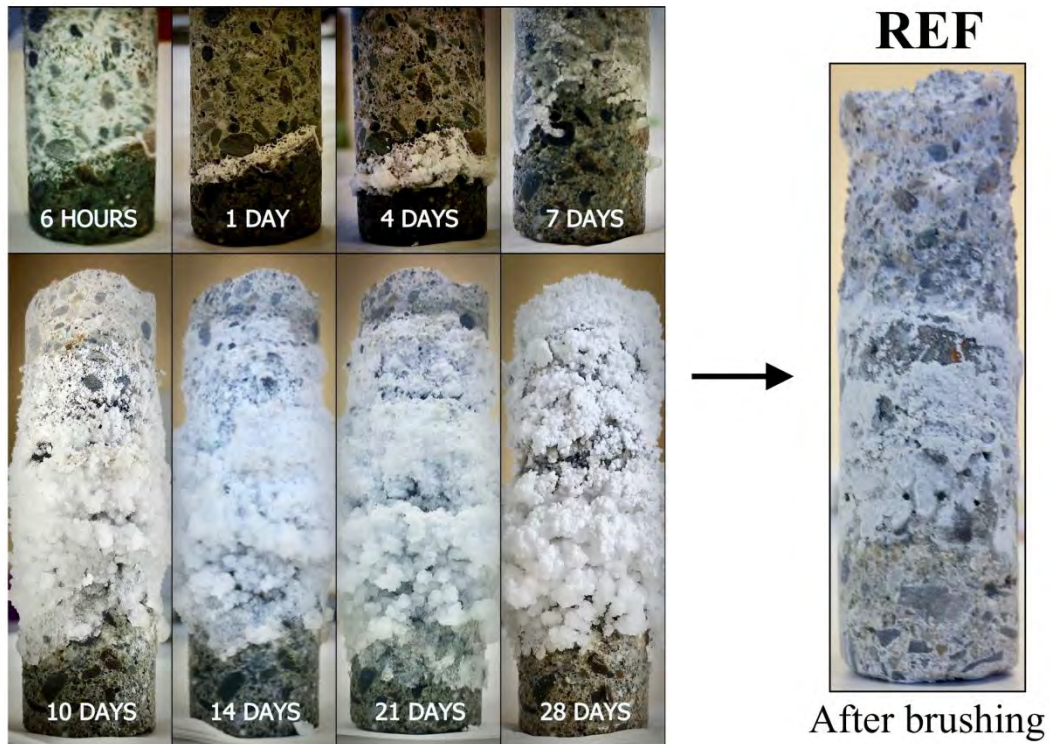


Figure 2.66 Suivi de la cristallisation sur le mortier REF et état de surface après brossage au cours de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L

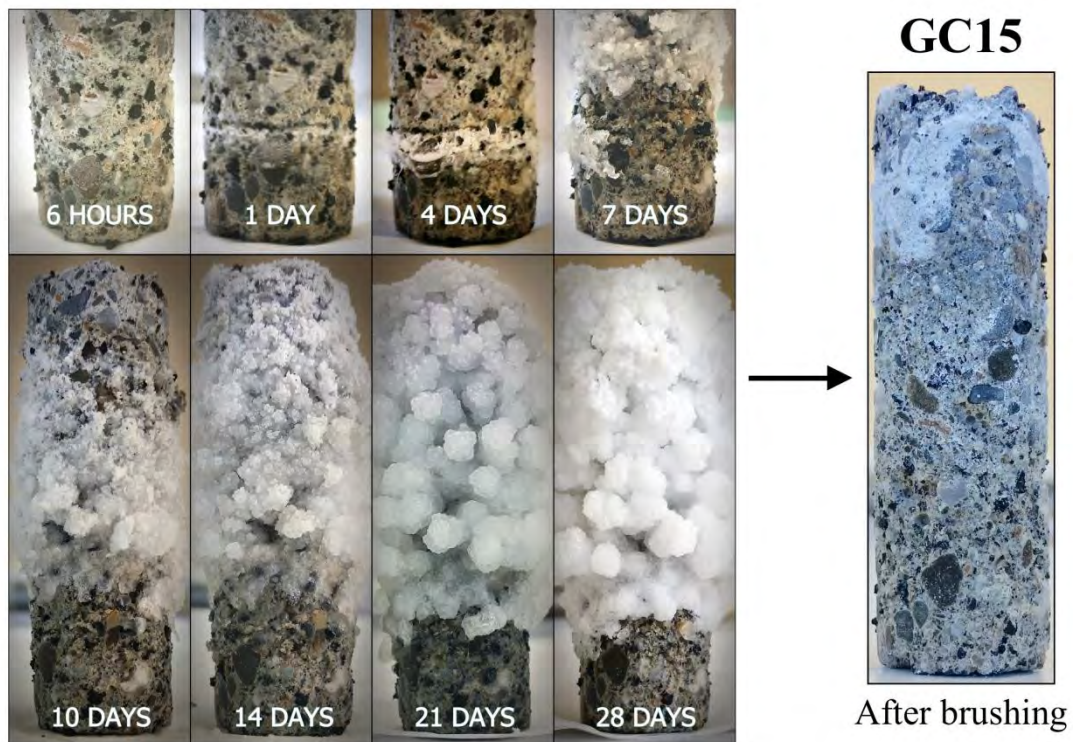


Figure 2.67 Suivi de la cristallisation sur le mortier GC15 et état de surface après brossage au cours de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L

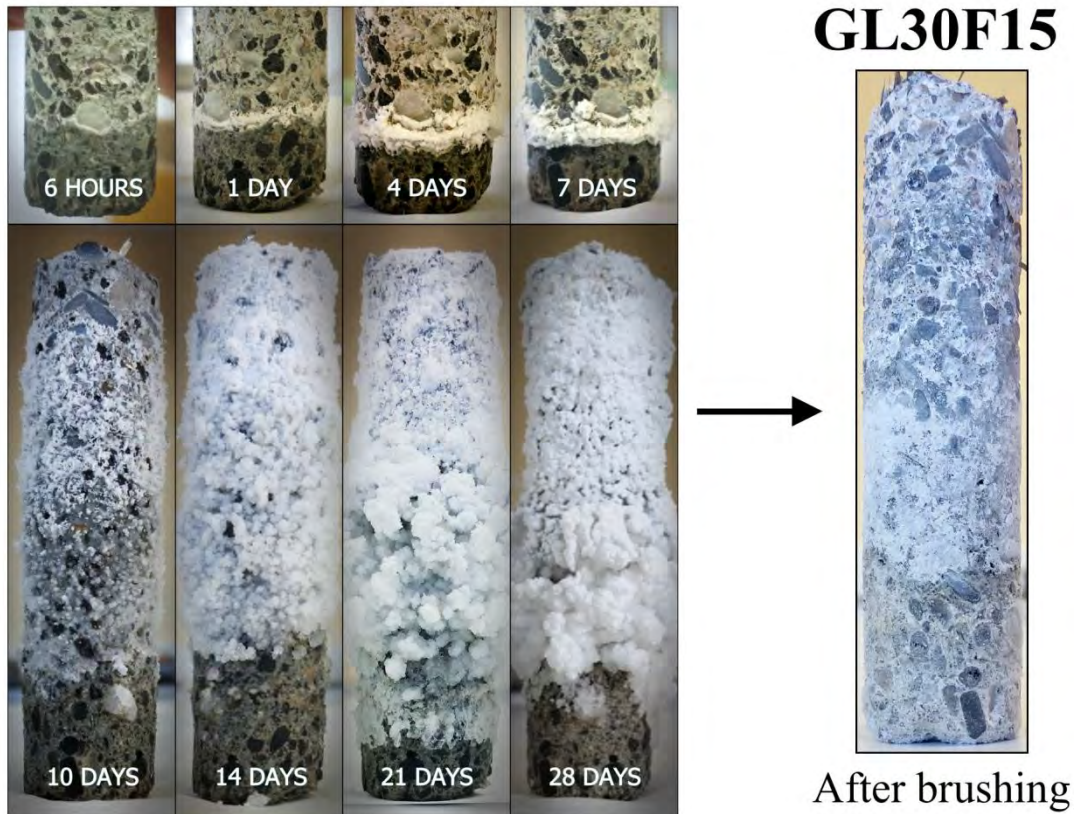


Figure 2.68 Suivi de la cristallisation sur le mortier GL30F15 et état de surface après brossage au cours de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L

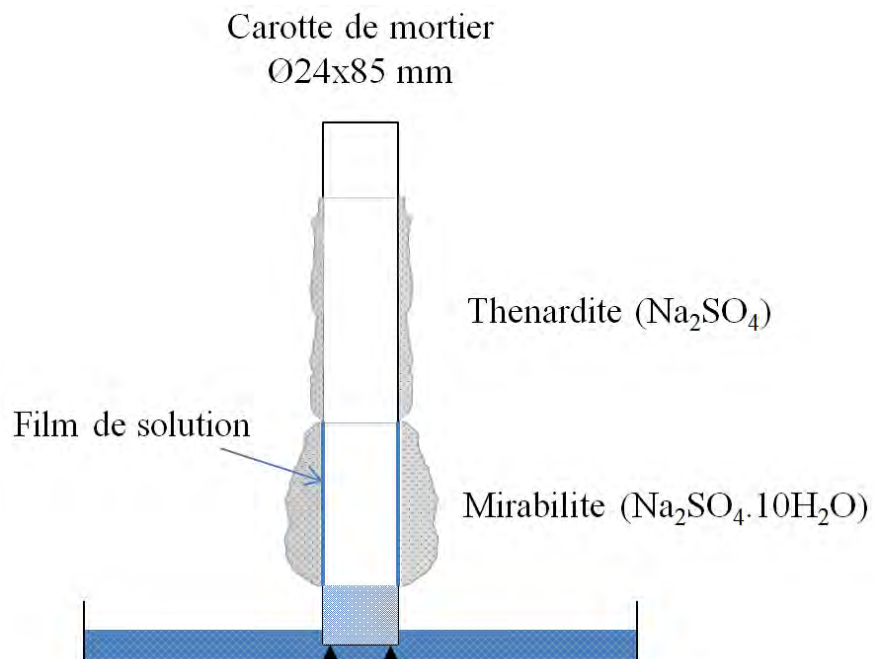


Figure 2.69 Représentation schématique des deux zones de cristallisation observées sur les carottes de mortier lors de l'essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L

Les photographies prises après le brossage des carottes révèlent une dégradation irrégulière de la matrice cimentaire, les granulats se retrouvant à nu en périphérie des carottes avec un



phénomène plus marqué en partie haute qu'en partie basse. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en partie basse, la surface latérale des éprouvettes est maintenue humide avec un film de solution empêchant la formation de sels dans la porosité proche de ces zones. Ce film de solution protégerait en partie des pressions de cristallisations et éviterait la mise à nu des granulats. En partie haute, les sels anhydres précipitent sans aucun film de solution laissant donc les pressions de cristallisation agir et dégrader la matrice cimentaire. Le mécanisme de dégradation observé ici est également expliqué dans la publication de Liu & al. [149].

Pour évaluer la pénétration de la dégradation, la structure interne des carottes de mortier a été investiguée par microtomographie aux rayons X (Figure 2.70). Ces essais ont permis de démontrer l'absence de front de cristallisation interne dans les matériaux. La dégradation causée par la cristallisation des sels s'effectue donc de la surface vers le cœur de l'éprouvette et dépend essentiellement des conditions d'évaporation. La matrice cimentaire est ainsi fragilisée par les pressions de cristallisation, ce qui engendre de la fissuration et un déchaussement des granulats.

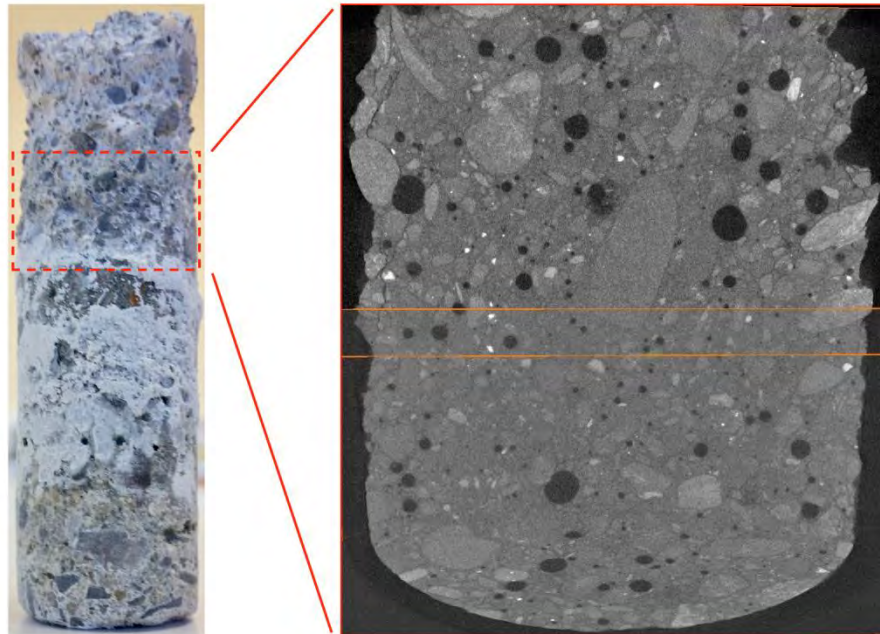


Figure 2.70 Investigation de la structure interne des carottes par microtomographie aux rayons X après essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L

Afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques en jeu, des analyses MEB/EDS ont été menées sur des portions de carottes situées dans les deux zones de cristallisation. Une décalcification de la pâte cimentaire a été identifiée sur ces portions comme l'illustre la Figure 2.71, avec un phénomène plus marqué en partie basse (épaisseur décalcifiée  $\approx 0,5$  mm) qu'en partie haute ( $\approx 0,2$  mm). Cela s'explique par la présence constante du film de solution en partie basse, venant déstabiliser le milieu.

Après analyse EDS, la zone décalcifiée possède un rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  de 1,15 contre 1,45 pour la partie saine au cœur du matériau. Les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  diffuseraient alors vers la surface, puis précipiteraient localement sous forme de gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en présence de sulfates. Un équilibre chimique va se mettre en place dans la zone décalcifiée entre les ions

calcium et les ions sodium, ces derniers étant plus présents dans cette zone qu'au cœur (5,5% contre 1,7%).

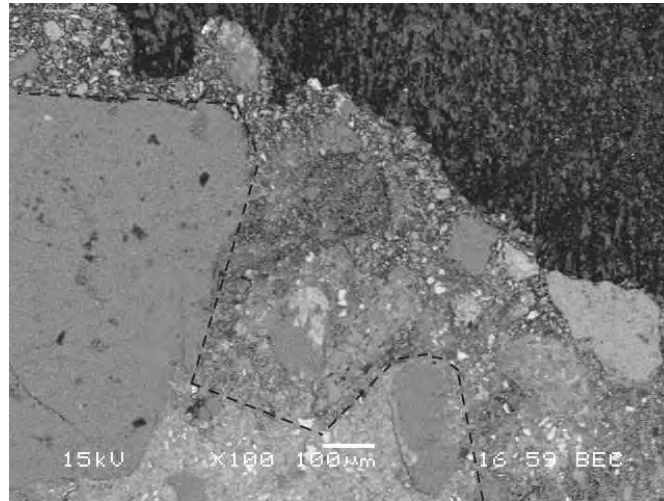


Figure 2.71 Analyses MEB sur le mortier GLF (mode BSE, x100) après essai de remontée capillaire au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L : la ligne pointillée sépare la zone saine (en bas à gauche) de la zone décalcifiée (en haut à droite)

#### 4.3.1 Deuxième étude : marnage

La croissance et le développement des sels ont été suivis pendant les 16 semaines (soit 8 cycles avec variation de profondeur d'immersion) de l'essai de marnage.

Comme pour la première étude, la cristallisation des sels de sulfate de sodium peut être séparée en deux zones distinctes : une zone de sel anhydre et une zone de sel hydraté. Cependant, comme lors de ces essais, le niveau de solution varie chaque semaine, ce qui a pour effet de modifier les pressions capillaires au cœur du mortier, la séparation entre les deux zones de cristallisation apparaît moins nette que précédemment, les deux types de sels pouvant se former au même niveau selon les cycles.

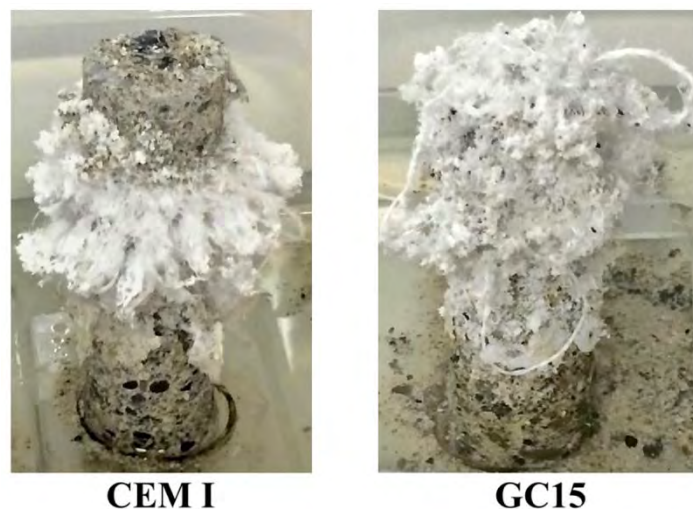


Figure 2.72 Cristallisation des sels lors des essais de marnage au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,074 mol/L

Il apparaît également important de noter que l'apport continu de sels de sulfate engendre la formation de structures cristallines particulières comme l'illustre la Figure 2.72. Les sels croissent les uns sur les autres vers l'extérieur et finissent par former une « chevelure » originale.

L'état de surface des éprouvettes de mortier est illustré sur la Figure 2.73 après 2, 5 et 8 cycles d'immersion. Le Tableau 2.12 récapitule de façon synthétique l'état de dégradation des surfaces latérales et de la face supérieure.

Sur ces figures, on observe une dégradation surfacique des mortiers plus importante que celle observée pour les essais de remontée capillaire (bien que réalisée avec une concentration en sulfates de sodium plus faible). La variation du niveau d'immersion des carottes engendre des pressions internes différentes selon les cycles. Cette situation provoque une usure générale de la matrice cimentaire, accélérant la détérioration du matériau.

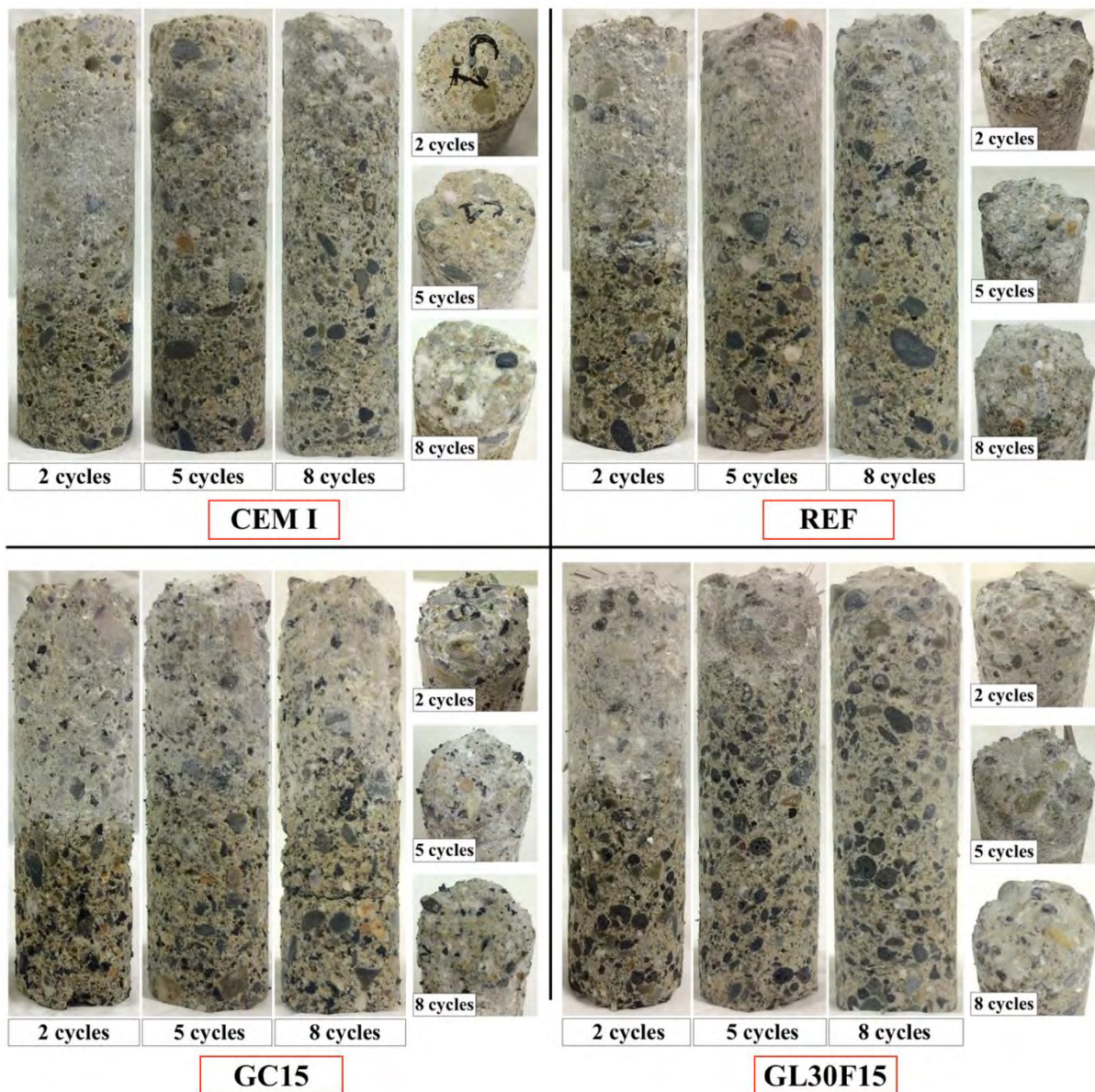


Figure 2.73 État de surface des carottes de mortier après 2, 5 et 8 cycles d'immersion lors des essais de marnage au contact d'une solution de sulfate de sodium à 0,074 mol/L

À partir des observations visuelles, on constate une évolution plus lente de dégradation du mortier CEM I par rapport à celle des trois autres mortiers avec CEM III/C : REF, GC15 et GL30F15. Cette différence est particulièrement marquée après 5 cycles d'immersion où le mortier CEM I ne présente qu'une dégradation superficielle. La solution saline et les conditions environnementales étant identiques pour tous les mortiers, le comportement du mortier CEM I peut s'expliquer par les caractéristiques de son réseau poreux (cf. partie 4.1.3). Des analyses complémentaires de porosité mercure ont permis de confirmer cette particularité, avec un mortier présentant un volume de pores dans la gamme 10-300 nm trois fois moins élevé que les autres.

| Nombre de cycles d'immersion | REF / GC15 / GL30F15 |                 | CEM I              |                 |
|------------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
|                              | Surfaces latérales   | Face supérieure | Surfaces latérales | Face supérieure |
| 2 cycles                     | +                    | ++              | /                  | /               |
| 5 cycles                     | +                    | ++              | +                  | +               |
| 8 cycles                     | +                    | +++             | +                  | ++              |

Tableau 2.12 État de dégradation des mortiers : aucune (/), légère (+), marquée (++), importante (+++)

Des tranches de mortier situées au-delà de la zone de marnage des carottes (entre 40 et 50 mm) ont été prélevées à la fin de l'essai et analysées au MEB/EDS. Les résultats de ces analyses sont présentés pour le mortier REF sur les figures Figure 2.74 et Figure 2.75.

La Figure 2.74 illustre une portion de carotte en grossissement x25 et en mode SEI (électrons secondaires) au MEB. Cette image est complétée par deux analyses élémentaires (EDS) sur les sels formés dans les pores en surface des échantillons (image B) et dans la pâte cimentaire proche de la surface (image C).

Sur la Figure 2.74-B, on peut observer une forte présence des éléments soufre et sodium et une présence très faible, voire négligeable, des éléments silice et calcium. Nous pouvons donc confirmer que les sels formés lors de cet essai sont bien uniquement des sels de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  qui n'ont pas entraîné d'éléments de la matrice cimentaire lors de leurs formations. Cette analyse ne permet cependant pas de distinguer la forme anhydre des sels (thénardite), de la forme hydratée (mirabilite).

L'analyse en éléments de la Figure 2.74-C permet de montrer aussi la présence de sodium et de soufre en grande quantité dans la pâte cimentaire proche de la surface. Cette observation soulève la question de la présence de ces éléments au cœur du matériau cimentaire, et au-delà de la zone de marnage.

La Figure 2.75 illustre une zone de mortier située au cœur des carottes en grossissement x25 et en mode BSE (électrons rétrodiffusés) au MEB. Cette figure est complétée par deux cartographies : une pour le sodium (image B) et une pour le soufre (image C). Ces cartographies montrent que ces deux éléments sont bien présents au cœur de la matrice cimentaire, même 10 à 20 mm au-dessus de la zone de marnage. Cependant, aucune

crystallisation particulière n'a été observée dans la pâte ce qui laisse supposer que le seuil de sursaturation en sulfate de sodium n'a pas été atteint dans les conditions de l'essai réalisé.

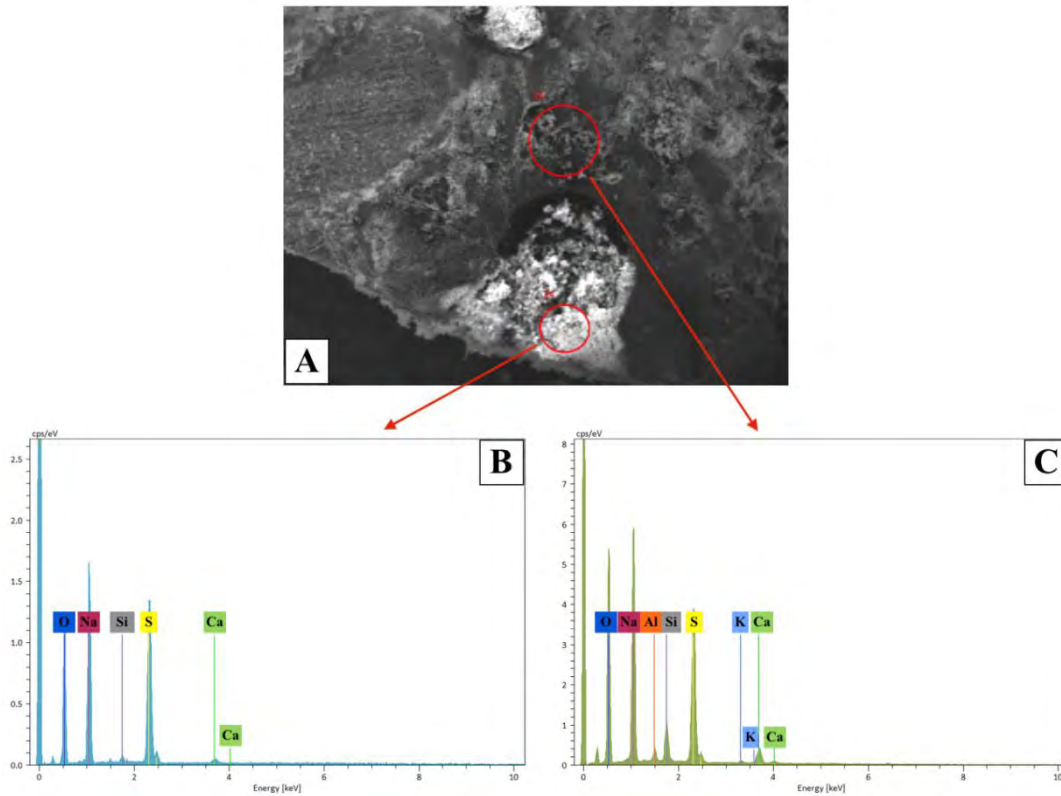


Figure 2.74 Analyses MEB/EDS sur le mortier REF après un essai de marnage au contact d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 8,9 g/L : mode SEI x25 (image A), spectre EDS des sels (image B) et spectre EDS de la pâte cimentaire (image C)

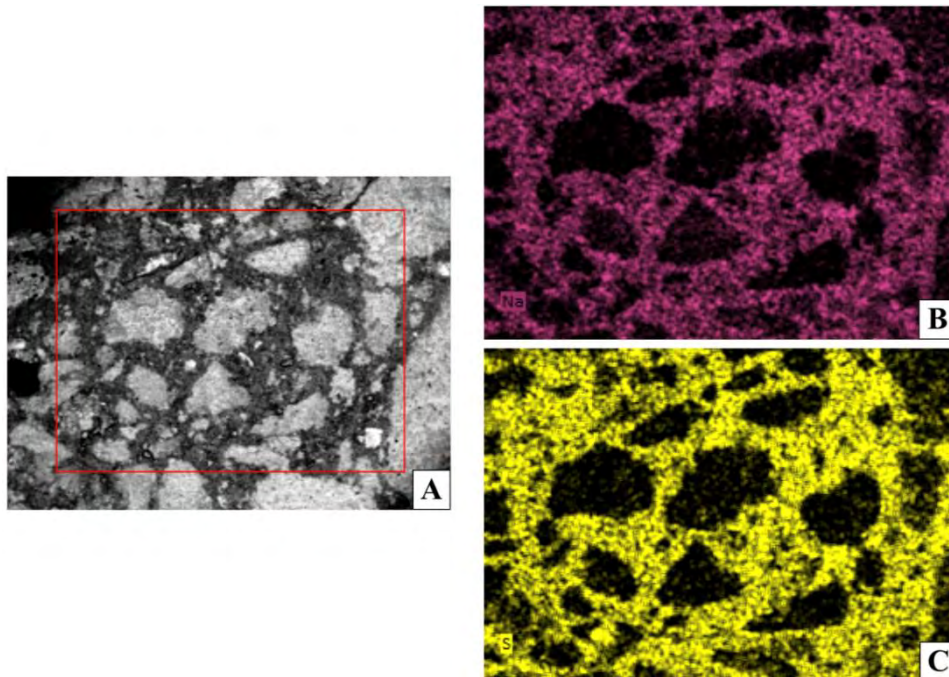


Figure 2.75 Analyses MEB/EDS sur le mortier REF après un essai de marnage au contact d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 8,9 g/L : mode BSE x25 (image A), cartographie EDS en sodium (image B) et cartographie EDS en soufre (image C)

#### 4.3.2 Troisième étude : cristallisation interne forcée

L'essai de remontée capillaire est cette fois-ci réalisé sur des carottes de mortier placées pendant 6 mois dans des étuves ventilées à 30, 45 et 60°C. Ces conditions permettent de favoriser l'évaporation de la solution saline par la partie supérieure de l'éprouvette, les surfaces latérales étant résinées. À la fin de l'essai, les carottes sont retirées des enceintes afin d'analyser les dégradations internes et de statuer sur l'apparition d'un front de cristallisation interne.

L'image A de la Figure 2.76, prise sur le mortier GC15, est représentative des observations réalisées sur tous les mortiers. On note ici une absence de front de cristallisation interne conformément à ce qui est constaté dans certains essais expérimentaux de la bibliographie sur d'autres matériaux poreux [166], malgré les conditions thermiques sévères auxquelles les carottes de mortiers ont été soumises. Aucune dégradation de la matrice cimentaire n'est à noter contrairement aux deux études précédentes.

L'image B de la Figure 2.76, également prise sur le mortier GC15, illustre la présence de sels perforant la résine d'étanchéité. Ce phénomène révèle encore une fois l'importance des pressions de cristallisation pouvant être générées par les sels sur les matériaux cimentaires. On peut décomposer ces désordres en quatre étapes :

- Cristallisation dans la porosité du mortier.
- Pression de cristallisation sur la résine d'étanchéité.
- Rupture de la résine.
- Formation de sels grimpants.

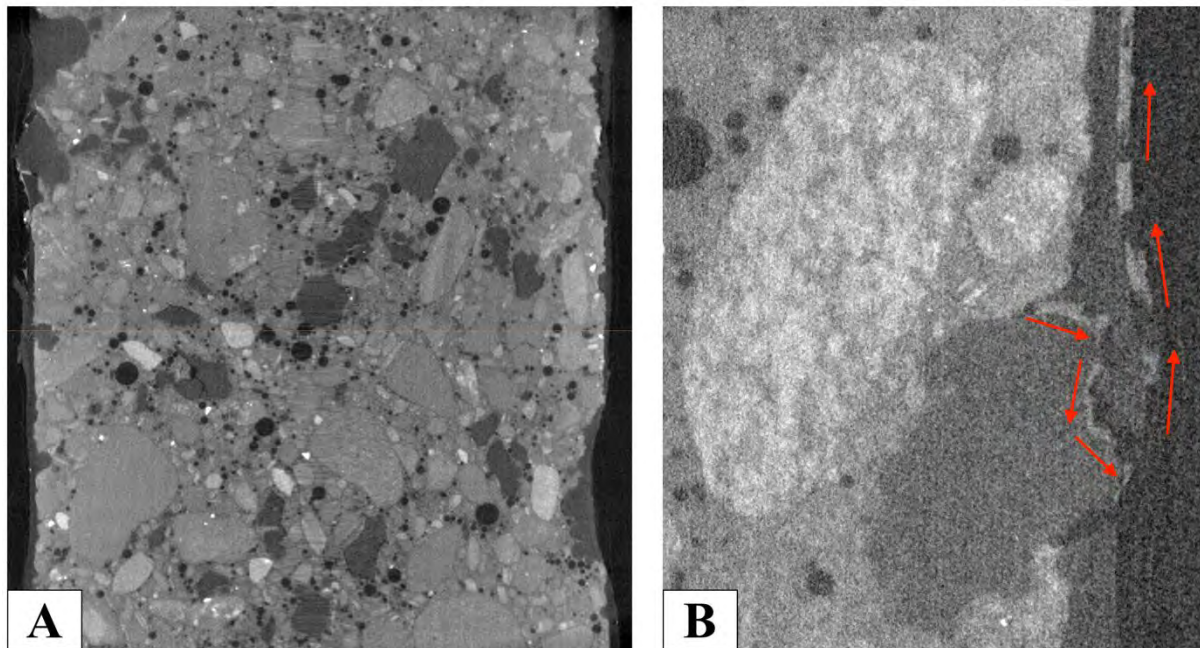


Figure 2.76 Investigation de la structure interne des carottes de mortiers par microtomographie aux rayons X (exemple sur le mortier GC15 partiellement immergé dans une solution de sulfate de sodium à 0,35 mol/L et maintenue dans une enceinte climatique à 60°C pendant 6 mois) : Portion totale de 24x40 mm (A) et zoom 4x8 mm (B)

Pour conclure sur cette troisième étude, on peut affirmer que la dégradation des colonnes de CMC par la formation d'un front de cristallisation interne est peu probable au vu des difficultés rencontrées en laboratoire pour reproduire ce phénomène avec des conditions environnementales sévères.

#### 4.4 Conclusion sur la dégradation par cristallisation de sels

Dans cette partie, les différents mortiers ont été mis dans des conditions favorisant une dégradation par la cristallisation de sels de sulfate de sodium. Trois études différentes ont été menées : cristallisation par remontée capillaire, essais de marnage et cristallisation interne forcée.

Lors de la première étude, des carottes de mortier ont été mises au contact pendant 28 jours d'une solution concentrée de sulfate de sodium (0,35 mol/L) dans des conditions classiques d'évaporation ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et 50-60% HR). L'observation de l'apparition et de la cinétique de croissance des cristaux de sels a permis de mettre en évidence la formation de deux zones distinctes de cristallisation sur les carottes de mortiers. La partie basse, humidifiée par un film d'eau remontant sur les carottes, est constituée de sels hydratés (mirabilite  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) tandis que la partie haute comprend des sels anhydres (thénardite  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Le potentiel destructif de la cristallisation de sels de sulfate a également été démontré à travers la détérioration importante de la pâte cimentaire par la thénardite en partie haute des carottes. En partie basse, la mirabilite n'a pas engendré de pression de cristallisation sur le matériau, ce dernier étant en partie « protégé » par le film de solution.

Lors de la deuxième étude, des carottes de mortier ont été soumises pendant 16 semaines, à un essai de marnage dans une solution de sulfate de sodium à 0,074 mol/L. Cet essai est divisé en 8 cycles d'immersion partielle, chacun consistant en 7 jours avec un niveau d'immersion bas (8 mm) suivi de 7 jours avec un niveau haut (30 mm). Les deux zones de cristallisation décrites précédemment ont également été observées dans ce cas, mais avec une délimitation moins marquée à cause des pressions de remontée capillaire variant selon les cycles. La variation du niveau d'immersion des carottes engendre également des pressions internes de cristallisation différentes à chaque étape des cycles d'immersion et provoque à terme, une dégradation générale du matériau. Enfin, une cinétique de dégradation plus faible a été constatée sur le mortier avec CEM I par rapport aux autres mortiers avec CEM III/C. Ce phénomène s'expliquerait par les caractéristiques du réseau poreux de ce mortier, comprenant moins de pores de petite taille que les autres.

Lors de la troisième étude, des carottes de mortiers ont été mises au contact pendant 6 mois dans une solution concentrée de sulfate de sodium (0,35 mol/L) et ont été soumises à des conditions d'évaporation plus sévères (30, 45 et  $60^\circ\text{C}$  dans une étuve ventilée). Les surfaces latérales des carottes ont été résinées dans le but de favoriser l'apparition d'un front de cristallisation interne. Après 6 mois d'essai, des investigations par microtomographie aux rayons X ont montré qu'il n'y avait pas de front de cristallisation, quelle que soit la nature de l'échantillon et la température utilisée. Des cristaux de sels se sont toutefois formés dans certains pores proches des surfaces latérales et ont rompu la résine d'étanchéité, prouvant encore une fois l'importance des pressions engendrées par la cristallisation des sels.

Pour conclure sur le sujet, il est important de rappeler que la cristallisation des sels dépend avant tout des conditions d'évaporation auxquels le matériau support est soumis. Dans la



majorité des cas, l'inclusion des CMC dans le sol permet de limiter l'évaporation au cœur du matériau et donc les risques de dégradation par cristallisation de sels. Il existe toutefois des cas particuliers où, en fonction des conditions climatiques plus ou moins sévères ou de la nature du sol (sableux par exemple), l'évaporation peut être élevée dans les couches de sols supérieures ce qui peut favoriser le phénomène.

## Conclusion générale du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la durabilité des mortiers soumis à différentes agressions physico-chimiques. Trois phénomènes de détérioration des matériaux ont été retenus après analyse environnementale des CMC : l'attaque acide, l'attaque sulfatique externe et la cristallisation de sels.

Dans un premier temps, les différents mortiers ont été soumis à une dégradation accélérée par attaque acide. Les conditions de l'attaque ainsi que le choix de l'acide ont été sélectionnés après analyse complète des conditions environnementales des CMC. Les résultats obtenus sur ces essais ont permis de statuer sur la résistance accrue des mortiers à base de ciment CEM III/C par rapport au ciment CEM I, notamment du point de vue mécanique. La plus faible proportion en portlandite et le plus faible rapport C/S des C-S-H des mortiers avec CEM III/C sont responsables de cette meilleure tenue aux acides. L'addition dans les mélanges de granulats en caoutchouc ou de fibres métalliques a un léger effet sur les propriétés de transfert des mortiers à l'état durci, ce qui augmente faiblement la cinétique de dégradation. Cette campagne expérimentale a également été l'occasion de démontrer que la mesure classique de profondeur dégradée par indicateur coloré ne suffit pas à caractériser la dégradation effective des matériaux soumis à ce type d'attaque.

Les mortiers de CMC ont ensuite été soumis à une dégradation accélérée d'attaque sulfatique externe. Les conditions de l'attaque ont été mises en place après étude de la bibliographie et en particulier de la norme ASTM C1012. De façon similaire aux essais d'attaque acide, les mortiers à base de ciment CEM III/C résistent mieux à l'attaque sulfatique externe que ceux comprenant du ciment CEM I. Ici, c'est la plus faible teneur en  $C_3A$  de ce liant qui va jouer un rôle primordial dans cette meilleure tenue en limitant la production de produits expansifs au cœur du matériau comme l'ettringite tout comme la faible teneur en portlandite limite la formation de gypse. Après 56 semaines d'immersion, les mortiers à base de ciment CEM III/C ont conservé les mêmes propriétés physico-mécaniques tandis que le mortier CEM I a, quant à lui, perdu 60 à 70% de sa résistance en compression et de son module d'élasticité dans la même période et présente de nombreuses fissures à cœur.

Enfin, les différents mortiers de CMC ont été soumis à des conditions favorisant la dégradation par cristallisation de sels de sulfate de sodium. Trois configurations différentes ont été testées : cristallisation par remontée capillaire, essais de marnage et cristallisation interne forcée. La première configuration a permis de mettre en évidence la formation de deux types de sels selon les conditions hygrothermiques : la thénardite qui est la forme anhydre du sulfate de sodium et la mirabilite qui en est la forme hydratée. La matrice cimentaire des mortiers a été dégradée par la cristallisation des sels de thénardite dans la porosité proche de la surface des échantillons. Lors de la deuxième configuration, une usure progressive du matériau a pu être observée. La variation du niveau d'immersion des échantillons de mortiers a engendré des pressions internes de cristallisation différentes à chaque étape des cycles d'immersion ce qui a provoqué une détérioration de la matrice cimentaire. Ce phénomène étant fonction de l'état du réseau poreux des mortiers, la dégradation du mortier à base de

CEM I a été moins marquée que pour les autres mortiers de par sa plus faible proportion de pores capillaires. Pour finir, la dernière configuration d'essai a permis de démontrer que la dégradation des CMC par un front de cristallisation interne était peu probable, des essais en laboratoire avec des conditions d'évaporation sévères n'ayant pas permis de reproduire un tel scénario.

Au final, il convient de retenir que le choix du ciment CEM III/C pour les mortiers constitutifs des CMC est judicieux dans la majorité des cas étudiés (c'est le cas choix que fait actuellement l'entreprise pour ses chantiers). Ce ciment contient une faible teneur en  $C_3A$  et produit des C-S-H avec un faible rapport C/S et peu de portlandite ce qui permet de limiter la production de produits expansifs tels que l'ettringite ou le gypse dans le cas d'une attaque sulfatique externe et confère aux mortiers une bonne résistance aux milieux sulfatés. De plus, ce faible rapport C/S des C-S-H et la faible teneur en portlandite sont aussi à l'origine d'une meilleure tenue des mortiers aux solutions acides. Dans le cas moins courant d'une dégradation par cristallisation de sels, l'utilisation du ciment CEM III/C présente moins d'intérêt. Lors de ces phénomènes, la dégradation des mortiers est une conséquence de la pression exercée sur la matrice cimentaire par la cristallisation des sels, l'importance de cette pression dépendant avant tout des caractéristiques du réseau poreux (microporosité) et des conditions limites environnementales.





# Chapitre 3

## Prédiction des propriétés de diffusion des mortiers constitutifs des colonnes à module contrôlé

### Introduction

Les précédents chapitres ont porté sur l'étude des caractéristiques physico-mécaniques des mortiers de CMC et sur leur durabilité vis-à-vis des sollicitations environnementales. La majorité des phénomènes de dégradation pouvant affecter les CMC étant liés à la pénétration d'agents agressifs au cœur du matériau cimentaire par des phénomènes diffusifs, la caractérisation des propriétés de diffusion de ces matériaux semble essentielle en vue de prédire la cinétique de dégradation au niveau de la structure. Ainsi, ce troisième chapitre sera consacré à la prédiction des propriétés de diffusion des mortiers de CMC quelles que soient la nature et la proportion des constituants présents.

Après avoir décrit les différentes approches de modélisation possibles et rappelé les principaux schémas d'homogénéisation existants, le modèle développé dans le cadre de cette thèse sera présenté. Les résultats obtenus par modélisation seront ensuite comparés aux résultats expérimentaux décrits dans les chapitres précédents. Enfin, les limitations du modèle ainsi que les pistes d'améliorations seront évoquées à la fin de ce chapitre.

## Notations des variables

### Notations tensorielles générales

- $\vec{\mathbb{T}}$  : Tenseur d'ordre 1  
 $\underline{\mathbb{T}}$  : Tenseur d'ordre 2  
 $\mathbb{T}$  : Tenseur d'ordre 4  
 $\overline{\mathbb{T}}$  : Moyenne du tenseur d'ordre 2  
 $\cdot$  : Produit contracté des tenseurs d'ordre 2

### Notations de micromécanique

- $\underline{\underline{\Sigma}}$  : Tenseur des contraintes macroscopiques  
 $\underline{\underline{E}}$  : Tenseur des déformations macroscopiques  
 $\underline{\underline{\sigma}}_i$  : Tenseur des contraintes microscopiques de la phase i  
 $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$  : Tenseur des déformations microscopiques de la phase i  
 $A_i$  : Tenseur de localisation de la phase i  
 $C_i$  : Tenseur de rigidité de la phase i  
 $S_i$  : Tenseur de souplesse de la phase i  
 $\mathbb{S}^{esh}$  : Tenseur d'Eshelby  
 $\underline{\mathbb{1}}$  : Tenseur identité d'ordre 2  
 $\mathbb{I}$  : Tenseur identité d'ordre 4

### Notations de diffusion

- $\vec{j}^\gamma$  : Vecteur densité de courant de particule, soit le flux de l'espèce  $\gamma$   
 $C^\gamma$  : Concentration de l'espèce  $\gamma$   
 $D^\gamma$  : Coefficient de diffusion de l'espèce  $\gamma$  dans le milieu considéré  
 $f_i$  : Fraction volumique de la phase i  
 $\emptyset$  : Fraction volumique de pores dans le milieu considéré

# 1 LES MODELES PREDICTIFS EXISTANTS

La modélisation des propriétés de diffusion des mortiers a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 70. Une synthèse de ces modèles est présentée dans cette partie à travers une répartition par approche analytique, périodique ou phénoménologique.

## 1.1 Approche analytique

L'approche analytique correspond à la détermination d'une équation générale de diffusion homogénéisée sur un volume élémentaire représentatif (VER) à partir d'un déroulement logique d'équations partant de l'expression de lois simples (lois de Fick, lois de conservations) et de conditions aux limites du VER. La détermination de cette équation générale fait appel à différentes notions de micromécanique et d'homogénéisation qui seront rappelées dans cette partie.

### 1.1.1 Généralités sur la micromécanique

#### 1.1.1.1 Micromécanique et changement d'échelle

La micromécanique est une branche de la mécanique qui se concentre sur la description du comportement de matériaux hétérogènes. Dans ce domaine, les matériaux hétérogènes sont définis comme étant un assemblage de constituants dont la répartition, la forme ou même la taille ont une influence sur les propriétés générales de ces derniers. Chaque constituant a un volume propre à l'intérieur duquel ses propriétés physiques sont établies et dont la taille définit l'échelle des hétérogénéités prises en compte.

#### 1.1.1.2 Notion de VER

La mise en œuvre d'une approche micromécanique nécessite de définir un volume élémentaire représentatif (VER) du matériau étudié. Le VER se doit de comprendre l'ensemble des constituants choisis pour la description du matériau étudié. Il doit aussi être choisi de manière à reproduire de façon adéquate les hétérogénéités de la structure interne du matériau. La définition précise de ce volume élémentaire a été discutée dans de nombreuses publications ([178], [179], [180]). Les chercheurs sont arrivés à la conclusion que le VER doit être défini sur une échelle où les propriétés mesurables sont significatives statistiquement et où ces dernières sont plus ou moins stables. La Figure 3.1 tirée de l'étude de Brown & al. [181] donne une illustration de l'étendue du domaine d'un VER en fonction de la variation des propriétés recherchées.

Dans le cas présent, l'objectif est d'analyser le comportement diffusif global d'une colonne CMC à partir de l'approche utilisée en micromécanique. Pour cela, il est nécessaire de décrire



l'hétérogénéité des différents éléments qui composent la colonne. Une approche à trois échelles de modélisation peut être choisie à titre illustratif (Figure 3.2) :

- **Une échelle microscopique** : la pâte de ciment est décrite comme un assemblage en 3 dimensions de phases anhydres, de phases hydratées et de microporosité.
- **Une échelle mésoscopique** : le mortier est décrit comme une combinaison 3D de pâte de ciment, de grains de sable et de porosité.
- **Une échelle structure** : la colonne à module contrôlée (portion) est représentée par un élément en mortier entouré par des éléments de sols.

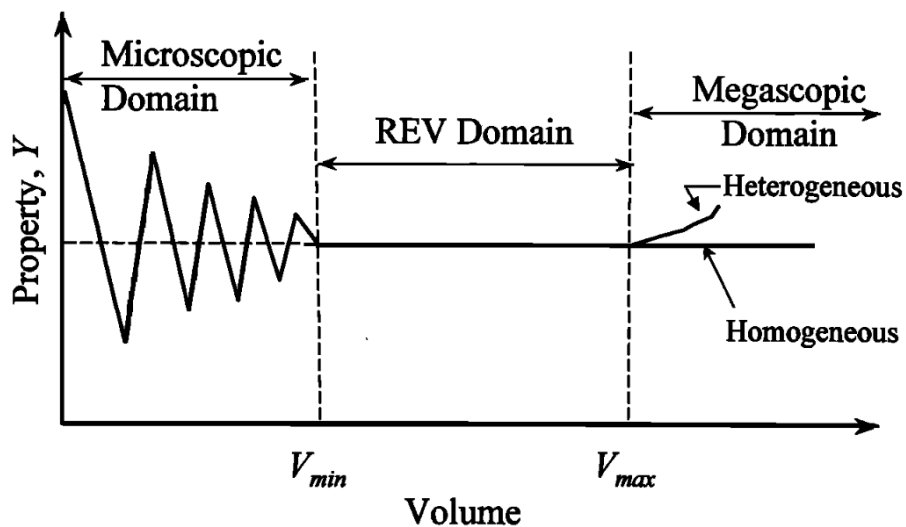


Figure 3.1 Conceptualisation du Volume Élémentaire Représentatif (VER) par Brown & al. [181]

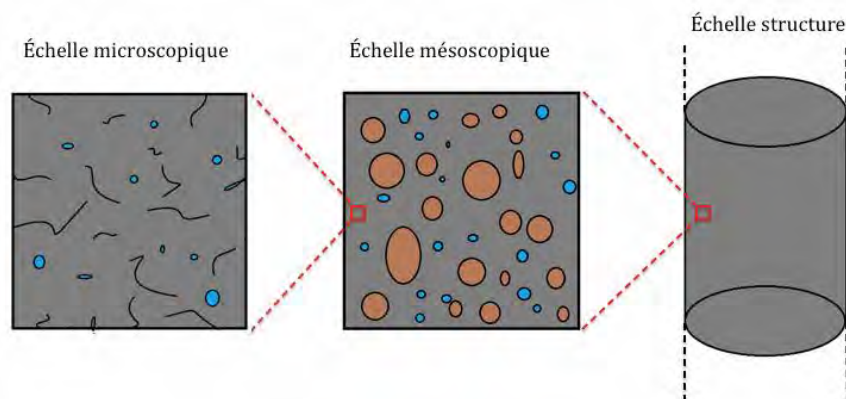


Figure 3.2 Représentation schématique du changement d'échelle

### 1.1.1.3 Conditions aux limites et sollicitations du VER

Une fois que la structure interne du matériau a été correctement définie par son VER, il est nécessaire de trouver un moyen de relier les propriétés des différentes phases le composant au comportement global du matériau. Pour cela, on considère une sollicitation homogène au

contour du VER, puis on détermine la réponse globale de ce dernier grâce à la mécanique des milieux continus. En micromécanique, on distingue deux cas principaux : les déformations homogènes au contour et les contraintes homogènes au contour. Nous supposons ici les déformations et contraintes homogènes par phase. Si l'on considère un matériau composé de  $N$  phases notées  $i$  et de fraction volumique  $f_i$ , on peut alors écrire l'équation (Eq 3. 1) lorsque les déformations sont homogènes au contour et l'équation (Eq 3. 2) pour le cas des contraintes homogènes au contour. La première relation exprime le fait que la déformation macroscopique  $\underline{\underline{E}}$  correspond à la moyenne des déformations des différentes phases  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  (en supposant les propriétés homogènes par phases). De la même façon, la deuxième relation traduit la correspondance entre la contrainte macroscopique  $\underline{\underline{\Sigma}}$  et la moyenne des contraintes des différentes phases  $\underline{\underline{\sigma}}$ .

$$\sum_{i=1}^N f_i \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{E}} \quad \text{Eq 3. 1}$$

$$\sum_{i=1}^N f_i \cdot \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\Sigma}} \quad \text{Eq 3. 2}$$

#### 1.1.1.4 Écritures tensorielles

A l'échelle de la microstructure, les déformations et contraintes sont notées respectivement  $\underline{\underline{\sigma}}_i$  et  $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$ . Ces deux tenseurs peuvent être reliés par la Loi de Hooke (en cas élastique) à travers les tenseurs de rigidité  $\mathbb{C}_i$  ou de souplesse  $\mathbb{S}_i$  de la phase  $i$  selon les équations Eq 3. 3 et Eq 3. 4.

$$\underline{\underline{\sigma}}_i = \mathbb{C}_i : \underline{\underline{\varepsilon}}_i \quad \text{Eq 3. 3}$$

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_i = \mathbb{S}_i : \underline{\underline{\sigma}}_i \quad \text{Eq 3. 4}$$

Si l'on considère que les phases ont un comportement élastique et linéaire, le tenseur de déformation d'une phase donnée  $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$  et le tenseur de déformation global du matériau  $\underline{\underline{E}}$  peuvent être reliés linéairement par l'utilisation des tenseurs de localisation  $\mathbb{A}_i$  (Eq 3. 5). Pour les contraintes, il s'agit des tenseurs de localisation  $\mathbb{B}_i$  (Eq 3. 6).

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_i = \mathbb{A}_i : \underline{\underline{E}} \quad \text{Eq 3. 5}$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_i = \mathbb{B}_i : \underline{\underline{\Sigma}} \quad \text{Eq 3. 6}$$

Finalement, on peut schématiser les raisonnements de changements d'échelles en micromécanique par la Figure 3.3.

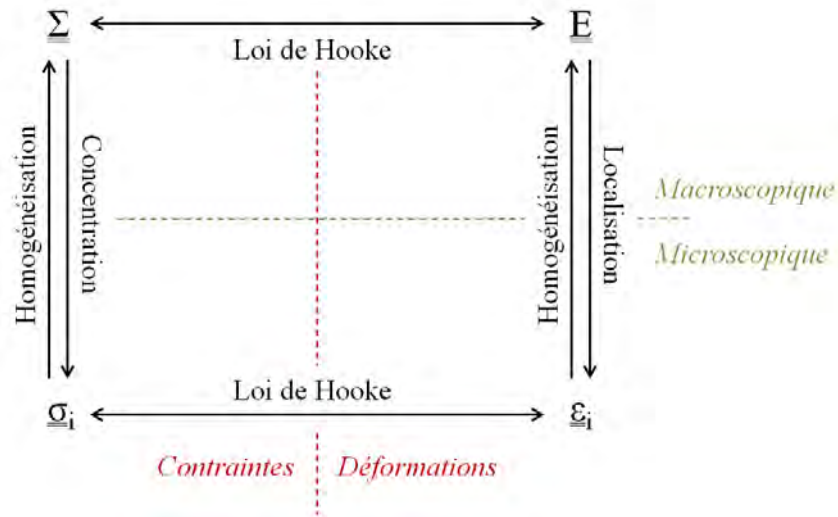


Figure 3.3 Principe général de la micromécanique

### 1.1.2 Schémas d'homogénéisation

L'estimation du comportement homogénéisé d'un matériau dépendra des choix effectués sur la définition du VER et sur la façon d'imposer le chargement. Parmi les premiers travaux d'homogénéisation, on peut citer ceux de Voigt [182] et Reuss [183] permettant d'encadrer le comportement homogénéisé d'un matériau à travers des approximations. Nous présenterons différents schémas d'homogénéisation qui permettent d'estimer le comportement global du matériau, ils seront présentés dans cette sous-section, parmi lesquels : le schéma des distributions diluées, le schéma de Mori-Tanaka ou encore le schéma autocohérent.

#### 1.1.2.1 Schéma des distributions diluées

Le schéma des distributions diluées, ou plus simplement « schéma dilué », s'appuie sur les résultats d'Eshelby en 1957 [184]. Dans ce schéma, le matériau considéré est constitué d'une matrice entourant des hétérogénéités différentes. Si les fractions volumiques des phases sont faibles et donc les hétérogénéités suffisamment éloignées les unes des autres, alors ces dernières peuvent être considérées comme isolées et noyées dans une matrice infinie. Dans ce cas, les interactions entre ces hétérogénéités peuvent être négligées. D'après plusieurs auteurs, l'utilisation du schéma dilué n'est pertinente que si la proportion d'inclusion ne dépasse pas les 10% (Xu [185], Benhamida & al [186]).

La Figure 3.4 illustre le VER considéré dans le cas du schéma dilué. Si l'on considère un matériau composé de  $n$  types d'inclusions de fractions volumiques  $f_i$  et de rigidités  $C_i$  noyées dans une matrice infinie, alors les tenseurs de rigidité effectifs  $C^{hom}$  et de localisation  $A_i^{dl}$  peuvent s'exprimer sous la forme des équations Eq 3. 7 et Eq 3. 8 respectivement (développement de Nguyen [191]). La phase de matrice a pour indice  $n+1$ . On introduit ici le tenseur d'Eshelby  $S_{n+1}^{esh}$  dépendant de la rigidité de la matrice et de la forme de l'inclusion.

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}_{n+1} + \sum_{i=1}^n f_i (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}_{n+1}) : \mathbb{A}_i^{dl} \quad Eq 3. 7$$

$$\mathbb{A}_i^{dl} = [\mathbb{I} + \mathbb{S}_{n+1}^{esh}(\mathbb{C}_{n+1})^{-1} : (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}_{n+1})]^{-1} \quad Eq 3. 8$$

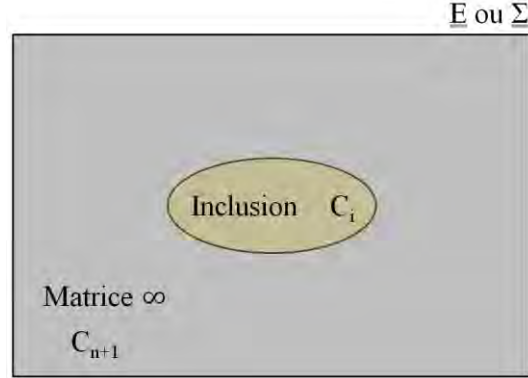


Figure 3.4 Illustration du VER pour le schéma dilué

Dans le schéma dilué, les déformations ou contraintes au contour du VER sont considérées comme homogènes et égales à celles de la matrice. La présence des inclusions ne perturbe pas la déformation macroscopique. La déformation au sein de ces inclusions est considérée uniforme et peut être reliée directement à la déformation macroscopique.

### 1.1.2.2 Schéma de Mori-Tanaka

Ce schéma a été décrit par Mori & Tanaka dans une publication datant de 1973 [187]. L'approximation de Mori-Tanaka suppose que les inclusions sont noyées dans un milieu infini ayant les propriétés de la matrice. La déformation considérée à l'infini correspond à la déformation moyenne de la matrice, comme pour le schéma dilué. Cependant, la déformation de la matrice est, avec ce schéma, influencé par la présence des inclusions ce qui n'est pas le cas dans le schéma dilué.

Les travaux de Benveniste sur ce schéma permettent de simplifier le problème en considérant uniquement les rapports entre la déformation moyenne des inclusions et celle de la matrice [188].

Si l'on considère un matériau composé d'une matrice dans laquelle sont plongées  $n$  types d'inclusions de fractions volumiques  $f_i$  et de rigidités  $\mathbb{C}_i$ , alors les tenseurs de rigidité effectifs  $\mathbb{C}^{hom}$  et de localisation  $\mathbb{A}_i$  peuvent s'exprimer sous la forme des équations Eq 3. 9 et Eq 3. 10 respectivement ([191]). La phase de matrice a pour indice  $n+1$ .

$$\mathbb{C}^{hom} = \sum_{i=1}^{n+1} f_i \mathbb{C}_i : \mathbb{A}_i^{MT} \quad Eq 3. 9$$

$$\mathbb{A}_i^{MT} = \mathbb{A}_i^{dl} : \left[ \sum_{i=1}^{n+1} f_i \mathbb{A}_i^{dl} \right]^{-1} \quad Eq 3. 10$$

### 1.1.2.3 Schéma autocohérent

Le schéma autocohérent a été introduit dans la littérature par Hershey [189] pour un matériau de type polycristallin, puis reformulé par Hill [190] pour le matériau comportant des inclusions elliptiques. Ce schéma se différencie des deux approximations présentées précédemment par la définition de son VER. On considère ici que chaque élément (matrice ou inclusion) est plongé dans un milieu homogène comprenant toutes les phases que l'on nomme Milieu Homogène Équivalent (MHE). Les déformations autour du VER sont égales à la déformation macroscopique effective du composite.

La Figure 3.5 illustre le principe du schéma autocohérent pour un matériau comprenant  $n$  phases. Comme précédemment, si l'on considère un matériau composé de  $n$  type d'inclusions de fractions volumiques  $f_i$  et de rigidités  $\mathbb{C}_i$ , alors les tenseurs de rigidité effectifs  $\mathbb{C}^{hom}$  et de localisation  $\mathbb{A}_i$  peuvent s'exprimer sous la forme des équations Eq 3. 11 et Eq 3. 12 respectivement ([191]). La phase de matrice a pour indice  $n+1$ .

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}_{n+1} + \sum_{i=1}^n f_i (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}_{n+1}) : \mathbb{A}_i^{AC} \quad Eq 3. 11$$

$$\mathbb{A}_i^{AC} = [\mathbb{I} + \mathbb{S}_{n+1}^{esh} (\mathbb{C}^{hom})^{-1} : (\mathbb{C}_i - \mathbb{C}^{hom})]^{-1} \quad Eq 3. 12$$

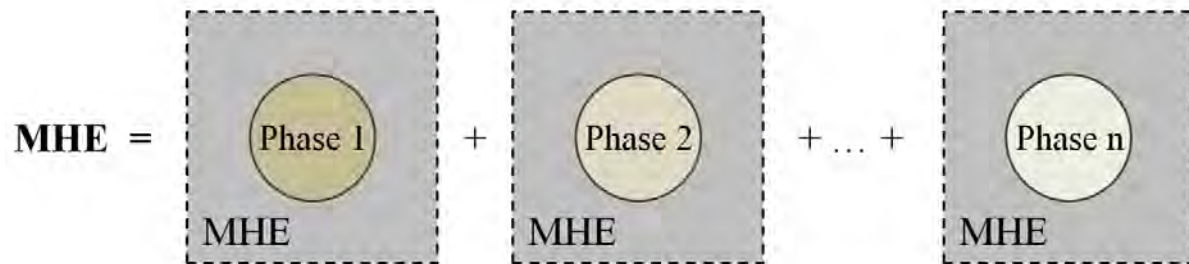


Figure 3.5 Illustration du principe du schéma autocohérent

### 1.1.3 Modélisation de la diffusion

#### 1.1.3.1 Rappel des lois de Fick

Les phénomènes de diffusion d'une espèce chimique à travers un matériau poreux peuvent être définis au moyen de lois simples et généralistes dites « lois de Fick ». Ainsi, la première loi de Fick énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Soit un milieu dans lequel se trouve une espèce chimique  $\gamma$ , la 1<sup>ère</sup> loi de Fick peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\vec{j}^\gamma = -D^\gamma \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C^\gamma \quad Eq 3. 13$$

Avec :

- $C^\gamma$  est la concentration de l'espèce  $\gamma$  en un point donné
- $\vec{j}^\gamma$  est le vecteur densité de courant de particules, soit le flux de l'espèce  $\gamma$
- $D^\gamma$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $\gamma$  dans le milieu considéré

La deuxième loi de Fick est une loi dite de « conservation des espèces » qui relie la quantité de particules dans un volume donné  $V$  au flux de particules  $j$  à travers une surface fermée  $S$ . Elle s'écrit de la manière suivante :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C^\gamma \cdot dV = \iint_S \vec{j}^\gamma \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div } \vec{j}^\gamma \cdot dV \quad \text{Eq 3. 14}$$

Ou encore, en simplifiant :

$$\frac{\partial C^\gamma}{\partial t} + \text{div } \vec{j}^\gamma = 0 \quad \text{Eq 3. 15}$$

### 1.1.3.2 Parallèles micromécanique / diffusion

Il est possible d'effectuer un parallèle entre la loi de Hooke en micromécanique et la loi de Fick en diffusion. En comparant les termes intervenant dans les équations reliant déformation et contrainte d'un côté (Eq 3. 3 et Eq 3. 4) et flux et concentration de l'autre (Eq 3. 13 et Eq 3. 15), on peut mettre en avant les analogies suivantes d'après [193] :

|                                    |   |                                         |          |
|------------------------------------|---|-----------------------------------------|----------|
| $\underline{\underline{\sigma}}$   | → | $\vec{j}^\gamma$                        |          |
| $\underline{\underline{E}}$        | → | $C^\gamma$                              |          |
| $\underline{\underline{\epsilon}}$ | → | $\overrightarrow{\text{grad}} C^\gamma$ | Eq 3. 16 |
| Loi de Hooke                       | → | Loi de Fick                             |          |
| Pores                              | → | Solide                                  |          |
| Solide                             | → | Pores                                   |          |

Il est intéressant de remarquer que le passage de micromécanique à diffusion s'accompagne d'une inversion de la localisation des fractions volumiques entre pores et solide. Ainsi, en micromécanique, la porosité pourra être considérée comme un ensemble d'inclusions locales entourées par une matrice cimentaire tandis qu'en diffusion, ce sont les matériaux solides qui seront considérées comme des inclusions à l'intérieur d'un réseau poreux diffusif. La Figure 3.6 illustre cette localisation des phases solides et poreuses en micromécanique et en diffusion.

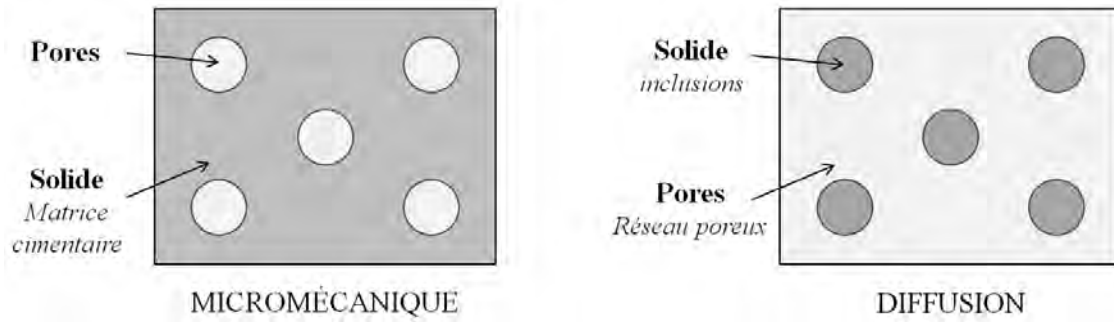


Figure 3.6 Localisation des phases solides et poreuses en micromécanique et en diffusion

Moyennant ce parallèle entre micromécanique et diffusion, l'homogénéisation des propriétés de transfert sur les mortiers peut s'effectuer simplement à partir des schémas définis précédemment.

### 1.1.3.3 Application aux différents schémas d'homogénéisation

Le développement de cette sous-section se fonde sur les travaux de Yang [192], Dormieux & al. [193] et Lemarchand [194].

L'objectif est ici de résoudre le problème de la diffusion d'une espèce chimique  $\gamma$  dans un milieu hétérogène à travers l'utilisation des schémas d'homogénéisation classiques définis précédemment. Pour cela, on considère un gradient de concentration uniforme  $\vec{H}$  au contour du domaine du VER (domaine  $\Omega$ ), ce qui signifie que  $C^\gamma(\vec{z}) = \vec{H} \cdot \vec{z}$  si  $z$  appartient à  $\partial\Omega$ . Dans ce cas, on peut exprimer le problème de diffusion par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \text{div}_z \vec{j}^\gamma = 0 & \forall \vec{z} \in \Omega \\ \vec{j}^\gamma(\vec{z}) = -D(\vec{z}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_z C^\gamma & \forall \vec{z} \in \Omega \\ C^\gamma(\vec{z}) = \vec{H} \cdot \vec{z} & \forall \vec{z} \in \partial\Omega \end{cases} \quad \text{Eq 3. 17}$$

Yang explique que ce système d'équations peut être traité comme un problème d'Eshelby, mais pour la diffusion. La solution de ce problème est une fonction linéaire du gradient de concentration macroscopique  $\vec{H}$  faisant intervenir le tenseur de localisation  $\underline{A}$  défini précédemment (Eq 3. 18). Ce tenseur de localisation est fonction de la géométrie de la microstructure.

$$\overrightarrow{\text{grad}}_z C^\gamma = \underline{A}(\vec{z}) \cdot \vec{H} \quad \text{Eq 3. 18}$$

Compte tenu des conditions uniformes au contour (gradient de concentration  $\vec{H}$ ) et de l'expression de la quantité moyenne d'une propriété physique à l'échelle locale (développements de [192] et [193]), on peut écrire l'égalité suivante :

$$\overline{\text{grad}}_z C^Y = \vec{H} \Leftrightarrow \underline{\underline{A}}(\vec{z}) = \underline{\underline{1}} \quad \text{Eq 3. 19}$$

En introduisant l'expression du gradient de concentration définie dans l'équation (Eq 3. 19) dans l'équation (Eq 3. 13), on peut définir une expression de la première loi de Fick au niveau macroscopique.

$$\vec{J}^Y = \overline{\vec{j}^Y}(\vec{z}) = -\underline{\underline{D}}^{hom} \cdot \vec{H} \quad \text{Eq 3. 20}$$

En considérant l'égalité suivante :

$$\underline{\underline{D}}_i = D_i \cdot \underline{\underline{1}} \quad \text{Eq 3. 21}$$

On en déduit que :

$$\underline{\underline{D}}^{hom} = \overline{\underline{\underline{D}}_i \underline{\underline{A}}_i} \quad \text{Eq 3. 22}$$

Si l'on considère maintenant un cas simple où le milieu poreux est constitué d'une phase solide (inclusion) possédant un coefficient de diffusion  $D^S$  nul et d'une phase liquide  $D^Y$ , on peut alors exprimer le coefficient de diffusion homogénéisé par l'expression (Eq 3. 23). Le terme  $\emptyset$  correspond ici à la fraction volumique de pores dans le matériau considéré.

$$D^{hom} = \overline{\underline{\underline{D}}_i \underline{\underline{A}}_i} = \emptyset \cdot D^Y \overline{\underline{\underline{A}}_i} = D^Y (1 - (1 - \emptyset) \overline{\underline{\underline{A}}_s}) \quad \text{Eq 3. 23}$$

D'après cette expression, la caractérisation du coefficient de diffusion homogénéisé du matériau dépend de la détermination des tenseurs de localisation  $\underline{\underline{A}}_s$ . Le calcul exact de ces tenseurs étant difficile, on va se baser ici sur des estimations obtenues à partir des schémas d'homogénéisation classiques.

Si l'on se place dans le cas d'une microstructure isotrope incluant des inclusions sphériques, on peut estimer le tenseur de localisation de cette dernière pour plusieurs schémas d'homogénéisation :

$$\text{Schéma dilué :} \quad A_s = \frac{3}{2} \quad (1 - \emptyset \ll 1) \quad \text{Eq 3. 24}$$

$$\text{Schéma Mori-Tanaka :} \quad A_s = \frac{3}{3-\emptyset} \quad \text{Eq 3. 25}$$

$$\text{Schéma autocohérent :} \quad A_s = \frac{3}{2} \quad (\emptyset \geq 1/3) \quad \text{Eq 3. 26}$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation (Eq 3. 23) et en conservant les mêmes hypothèses, on déduit une expression globale du coefficient de diffusion homogénéisé pour ces schémas d'homogénéisation. Ces expressions sont fournies ici sous forme scalaire et correspondent aux résultats fournis dans travaux de Dormieux & al. [193] et Lemarchand [194] :



Schéma dilué :  $D^{hom} = (1 - \frac{3}{2}(1 - \emptyset)) D^{\gamma}$   $(1 - \emptyset \ll 1)$  Eq 3. 27

Schéma Mori-Tanaka :  $D^{hom} = \frac{2\emptyset}{3 - \emptyset} D^{\gamma}$  Eq 3. 28

Schéma autocohérent :  $D^{hom} = \frac{3\emptyset - 1}{2} D^{\gamma}$   $(\emptyset \geq 1/3)$  Eq 3. 29

## 1.2 Approche périodique

### 1.2.1 Introduction

Une autre façon de modéliser efficacement le phénomène de diffusion macroscopique est de poser une hypothèse de distribution périodique des inclusions dans le VER. Plusieurs morphologies d'inclusions ont été étudiées dans la bibliographie et seront présentées dans cette partie.

Les principaux tenseurs nécessaires à la résolution du problème de diffusion macroscopique et propre au modèle périodique sont introduits dans un premier temps. Ainsi on peut écrire, de façon analogue aux équations Eq 3. 20 et Eq 3. 23, les expressions du flux diffusif macroscopique et du coefficient de diffusion homogénéisé via l'introduction du tenseur de localisation périodique  $\underline{\underline{A}}_{per}$ .

$$\vec{j}^\gamma = - \underline{\underline{D}}_{per}^{hom} \cdot \vec{H} \quad Eq 3. 30$$

$$\underline{\underline{D}}_{per}^{hom} = \overline{\underline{\underline{D}}^\gamma \underline{\underline{A}}_{per}} \quad Eq 3. 31$$

On introduit également le tenseur de tortuosité propre au modèle périodique  $\underline{\underline{T}}_{per}$  qui peut être défini comme la moyenne intrinsèque du tenseur de localisation périodique  $\underline{\underline{A}}_{per}$ .

$$\underline{\underline{T}}_{per} = \overline{\underline{\underline{A}}_{per}} \quad Eq 3. 32$$

### 1.2.2 Travaux de Dormieux & Lemarchand

C'est au niveau du tenseur de localisation périodique que les notions de morphologie et de fluctuation périodique de la phase fluide vont rentrer en compte. D'après Dormieux et Lemarchand [195], le tenseur  $\underline{\underline{A}}_{per}$  est fonction d'un champ  $\chi(z)$  dépendant uniquement de la morphologie du domaine occupé par la phase fluide dans le VER. On peut donner l'expression de la fluctuation périodique de la phase fluide en fonction de ce champ  $\chi(z)$  et du gradient macroscopique  $\vec{H}$ .

$$r(\vec{z}) = \vec{\chi}(\vec{z}) \cdot \vec{H} \quad Eq 3. 33$$

En faisant un parallèle avec l'expression de l'équation Eq 3. 18, on peut ainsi écrire :

$$\overline{\underline{\underline{grad}}_z C^\gamma} = \underline{\underline{A}}_{per}(\vec{z}) \cdot \vec{H} \quad Eq 3. 34$$

Avec 
$$\underline{\underline{A}}_{per}(\vec{z}) = \mathbb{I} + \overline{\underline{\underline{grad}}_z \chi} \quad Eq 3. 35$$

Ainsi, la détermination du tenseur de localisation  $\underline{A}_{\text{per}}$  (et donc du tenseur de tortuosité  $\underline{T}_{\text{per}}$ ) pourra s'obtenir à partir de la connaissance de la morphologie du domaine occupé par la phase fluide. Numériquement, le calcul pourra se faire à partir de la résolution d'un problème différentiel sur la fluctuation  $r(z)$  dont on ne détaillera pas les équations ici.

Des estimations numériques du coefficient de diffusion dans le cas périodique ont été effectuées dans la publication de Dormieux et Lemarchand [195] à partir de modélisation aux éléments finis (cellule périodique 3D avec un maillage tétraédrique à 4 nœuds). La cellule de base  $\alpha$  est cubique et comporte, en son centre, une inclusion  $\beta$  qui est de forme cubique ou sphérique (Figure 3.7).

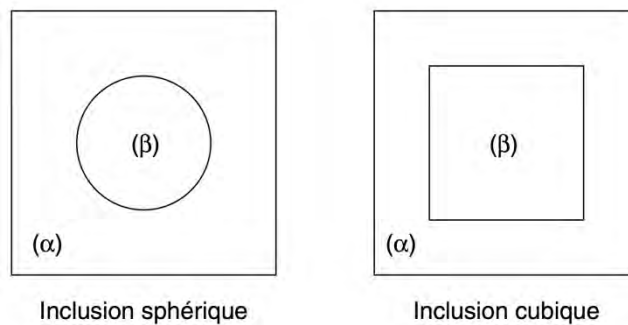


Figure 3.7 Cellule de base cubique avec inclusion sphérique ou cubique (représentation 2D par [195])

Avec cette méthode, il est nécessaire de préciser que, contrairement aux inclusions cubiques, les inclusions sphériques ne permettent pas d'explorer des valeurs de porosité inférieures à une valeur seuil de  $1 - \pi/6$  (interconnexion des sphères).

La Figure 3.8 donne l'estimation du coefficient de diffusion homogénéisé pour ces deux types d'inclusions périodiques, ainsi que les résultats de la méthode analytique de Mori-Tanaka pour des inclusions sphériques. A porosité égale, le passage de la forme sphérique à la forme cubique des inclusions ne fait pas varier significativement les estimations du coefficient de diffusion. Si l'on compare maintenant les estimations de la méthode périodique avec ceux de la méthode analytique appliquée au schéma de Mori-Tanaka, on constate qu'ils sont très proches. Ce constat permet de mettre en avant la qualité de l'estimation du coefficient de diffusion par la méthode analytique et de son expression qui reste simple (Eq 3. 28).

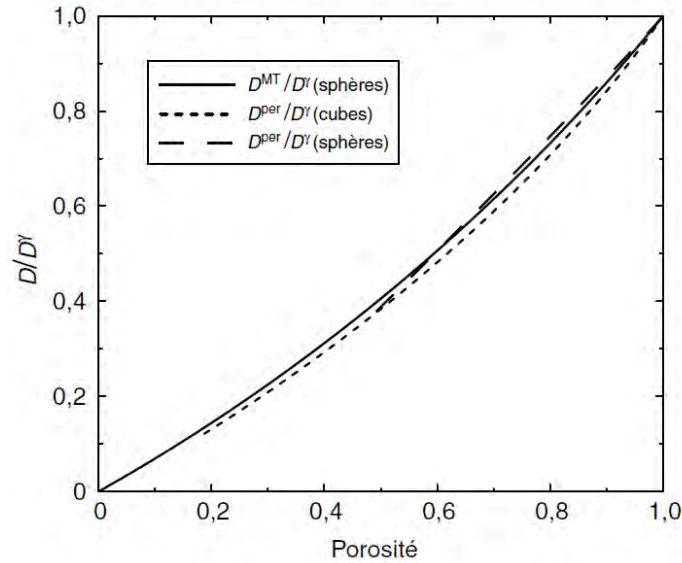


Figure 3.8 Cas périodique : inclusion solide sphérique ou cubique [195]

### 1.2.3 Travaux de Bourbatache

Les travaux de Bourbatache [196] concernent la modélisation des ions chlorures dans les matériaux cimentaires par homogénéisation périodique. Dans cette étude, l'expression analytique des différents paramètres intervenant dans le processus de diffusion se fait de façon similaire à la publication de Dormieux et Lemarchand [195]. On retrouve ainsi, une expression du coefficient de diffusion homogénéisé  $\underline{D}_{per}^{hom}$  dépendant du coefficient de diffusion de l'espèce  $\gamma$  dans une phase fluide  $D^\gamma$  et d'une fluctuation périodique  $\chi$ . L'expression donnée pour une cellule élémentaire 3D de domaine  $\Omega$  (sous-domaine fluide  $\Omega_f$ ) est la suivante :

$$\underline{D}_{per}^{hom} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega_f} D^\gamma \left( \underline{1} + \frac{\partial \chi}{\partial y} \right) d\Omega \quad \text{Eq 3. 36}$$

Des estimations du coefficient de diffusion homogénéisé ont été effectuées pour des inclusions sphériques et cubiques à l'aide d'une modélisation aux éléments finis (maillage tétraédrique à 4 nœuds). Les résultats obtenus sont proches de ceux de Dormieux et Lemarchand, avec des courbes quasiment superposables.

La comparaison de ces résultats avec des coefficients de diffusions obtenus expérimentalement montre que les cellules élémentaires simples (inclusion sphérique et cubique) ne donnent pas des résultats satisfaisants. Les résultats théoriques obtenus par modélisation sont systématiquement plus élevés que les résultats expérimentaux de l'ordre de 20 à 30 fois. Bourbatache explique cette différence par une prise en compte insuffisante des paramètres de tortuosité et de constrictivité.

Pour pallier ce problème, Bourbatache a imaginé deux cellules plus complexes afin de mieux prendre en compte ces paramètres clés :

- Cellule A : cellule cubique comprenant une sphère en son centre et des huitièmes de sphère aux sommets de la cellule élémentaire.
- Cellule B : cellule cubique comprenant une sphère en son centre, des huitièmes de sphères sur les sommets et des quarts de sphère au milieu des arêtes de la cellule élémentaire.

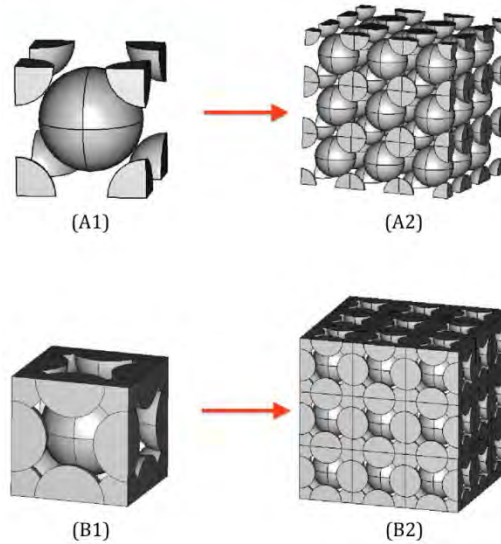


Figure 3.9 Représentation schématique des cellules élémentaires étudiées par Bourbatache [196]

À partir de ces deux cellules, on peut obtenir en faisant varier le diamètre des différentes sphères, toute une gamme de VER ayant des porosités croissantes. Contrairement à la cellule contenant une inclusion sphérique, il est ici possible d'atteindre des porosités très faibles (<10%).

La Figure 3.10 montre l'évolution du coefficient de diffusion relatif  $\mathbb{D}_{per}^{hom} / D^V$  en fonction de la porosité pour les deux types de cellules. On observe ici une diminution du coefficient de diffusion relatif lorsque la porosité diminue. Cette diminution est quasiment linéaire lorsque la porosité est supérieure à 30%. En dessous de cette valeur, la variation devient non linéaire à cause de la pénétration des inclusions entre elles et de l'augmentation de la tortuosité et de la constrictivité de la cellule élémentaire.

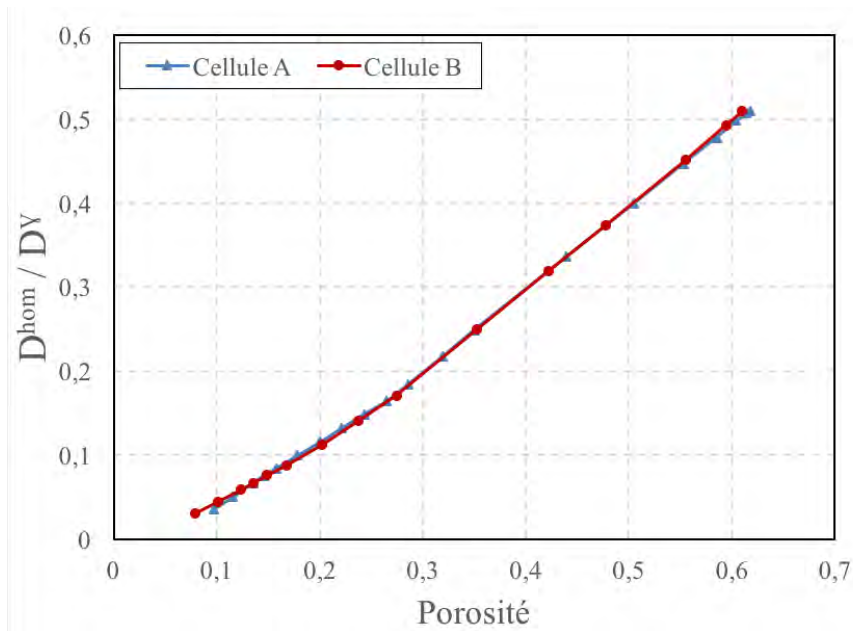


Figure 3.10 Estimation du coefficient de diffusion relatif en fonction de la porosité pour les cellules A et B (d'après les résultats de [196])

Malgré ces cellules plus complexes et « réalistes », les valeurs obtenues en termes de coefficients de diffusions par cette méthode ne sont toujours pas en adéquation avec les valeurs expérimentales. D'après les travaux de Bourbatache, les résultats expérimentaux des valeurs de coefficient de diffusion sont 11 à 12 fois moins importants que ceux obtenus par la modélisation. Ce constat montre toutefois une amélioration notable des cellules complexes par rapport aux cellules plus classiques (inclusions sphérique ou cubique).

Ces différents résultats mettent en évidence le fait que le caractère géométrique de la cellule élémentaire n'est pas suffisant pour modéliser de façon adéquate le transfert ionique au sein des matériaux cimentaires. Certains phénomènes physiques intervenant lors d'un transfert ionique doivent être pris en compte comme les phénomènes de fixation chimique ou de double couche électrique.

### 1.3 Approche phénoménologique

Cette approche se base sur l'analyse de résultats expérimentaux sur des matériaux cimentaires et sur l'expression des phénomènes et processus en jeu afin d'en déduire une loi générale de diffusion à l'échelle macroscopique. Dans la bibliographie, la diffusion d'espèces ioniques a été principalement analysée à travers deux phénomènes : la diffusion des ions chlorures dans le cas de la corrosion des armatures et la diffusion des ions calcium dans le cas de la lixiviation. Par contre, le cas de la diffusion des ions sulfates à l'intérieur du réseau poreux lors d'une attaque sulfatique n'a que très peu été étudié. Les expressions empiriques développées dans cette partie ne seront donc pas directement transposables à ce phénomène.

#### 1.3.1 Études menées sur la diffusion des ions chlorures

La problématique de la corrosion des armatures du béton armé représente un phénomène de dégradation majeur des ouvrages dans le génie civil. Ce problème a deux origines possibles : la carbonatation du matériau cimentaire ou la pénétration des ions chlorures. Dans ce dernier cas, les chlorures qui se dissolvent dans l'environnement autour du béton peuvent pénétrer à l'intérieur du réseau poreux du matériau. Lorsque la proportion de chlorure au contact de l'armature atteint un niveau suffisant, celle-ci commence à se corroder. Le temps nécessaire à l'obtention de cette limite critique dépend du coefficient de diffusion des ions chlorures.

D'après Atkinson & Nickerson [197], les paramètres qui ont un effet sur le coefficient de diffusion des ions chlorures sont le rapport eau sur ciment (E/C) du matériau cimentaire ainsi que la proportion de granulats. D'après l'observation de résultats expérimentaux, ces auteurs estiment également qu'il existe une relation approximativement exponentielle entre le coefficient de diffusion des ions chlorures  $D_{cl}$  et le rapport E/C.

Certains auteurs ont proposé une relation empirique reliant ces deux paramètres. L'étude de Hobbs & Matthews [198] dans le cas de bétons exposés à un environnement marin propose la relation suivante :

$$D_{cl} = 0,04(1166^{E/C}).10^{-12} \quad \text{Eq 3. 37}$$

D'après Hobbs [199], le coefficient de diffusion des ions chlorures dans le béton dépend effectivement du rapport E/C mais la corrélation entre ces deux paramètres est moins forte pour un béton que pour une pâte cimentaire ce qui montre encore une fois l'influence non négligeable du squelette granulaire dans un matériau cimentaire sur cette grandeur. Hobbs précise également dans cette étude que le degré d'hydratation du matériau peut avoir une influence sur le coefficient des ions chlorures.

### 1.3.2 Études sur la diffusion du calcium dans le cas de la lixiviation

Le phénomène de lixiviation des bétons correspond à un lessivage des hydrates de la pâte de ciment au contact de milieux fluides. Lorsque le pH de ces milieux devient plus acide que celui de la solution interstitielle du matériau, il se produit alors un ensemble de déséquilibres chimiques entraînant la dissolution des produits hydratés du ciment. Ce phénomène de décalcification engendre une diffusion du calcium de la pâte cimentaire vers le milieu extérieur.

L'analyse et la prédiction de la lixiviation des matériaux cimentaires sur le long terme ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. Tognazzi [200] propose ainsi une relation empirique reliant de façon exponentielle le coefficient de diffusion des ions calcium  $D_{ca}$  et la porosité du matériau sain  $\emptyset$  dans le cas de pâtes de ciment (Eq 3. 38).

$$D_{Ca}(\emptyset) = D_0 \cdot e^{k\emptyset} \quad \text{Eq 3. 38}$$

Les valeurs des paramètres de diffusion  $D_0$  et  $k$  sont proposées dans les travaux de Mainguy & al. [201] pour un ciment CEM I avec  $D_0 = 2,355 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $k = 9,95$ . Ce modèle présente une bonne adéquation aux résultats expérimentaux issus des travaux d'Adenot [202] et Richet & al. [203] comme l'illustre la Figure 3.11. La publication de Mainguy & al précise également que pour des porosités élevées, le coefficient de diffusion des ions calcium dans un matériau ne peut dépasser celui dans l'eau pure. Ainsi, ces auteurs estiment que lorsque la porosité devient supérieure à 0,92, alors  $D_{ca}$  est égal au coefficient de diffusion libre des ions calcium dans l'eau, soit  $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

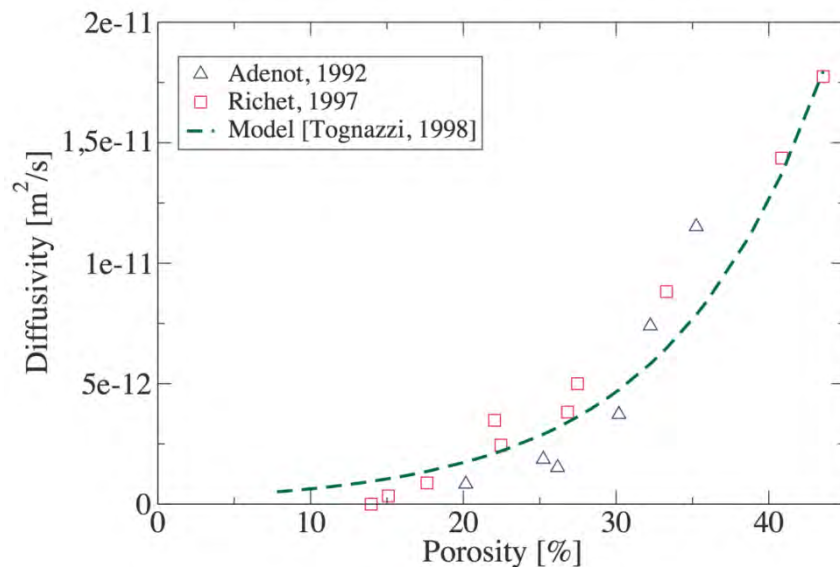


Figure 3.11 Comparaison du modèle de Tognazzi avec des résultats expérimentaux issus de la bibliographie sur des pâtes de ciment (figure de De Larrard [204])



Il est nécessaire de rappeler que les résultats présentés ci-dessus ne concernent que la pâte de ciment et non pas un mortier ou un béton. Si l'on veut déterminer une équation générale de diffusion pour un béton, il est nécessaire de prendre en compte la présence des granulats. En effet, ces derniers représentent un volume qui n'est pas poreux dans la majorité des cas et où aucun phénomène de diffusion ne peut survenir. Cependant, la présence de granulats engendre aussi la formation d'une ITZ qui a une porosité plus élevée que celle de la pâte de ciment et est par conséquent favorable à la diffusion d'espèces chimiques.

Les effets contradictoires des granulats et de l'ITZ sur la diffusion globale semblent se compenser pour des granulats de petite taille (taille du sable). En effet, d'après Tognazzi [200] et Nguyen & al [205], la cinétique de dégradation de lixiviation est similaire entre une pâte de ciment et un mortier ayant un même E/C.

Pour un béton, la présence de gros granulats (gravillons) va avoir une influence sur la diffusion globale avec la prise en compte de la notion de tortuosité  $\tau$ . Ce coefficient est un paramètre macroscopique du modèle qui représente l'influence des gros granulats sur le phénomène macroscopique de diffusion dans le milieu par rapport à la diffusion dans le mortier. Ainsi, la publication de Nguyen & al [206] propose un modèle d'expression simple du coefficient de diffusion des ions calcium dans un béton, prenant en compte ce paramètre et se basant sur le modèle de Tognazzi (Eq 3. 39).

$$D_{Ca}(\emptyset) = \tau \cdot D_0 \cdot e^{k\emptyset} \quad \text{Eq 3. 39}$$

Les travaux de Deby & al. [207] vont plus loin sur le sujet avec l'introduction de deux paramètres de fraction volumique :  $f_{p/m}$  qui correspond à la proportion de pâte dans le mortier et  $f_{m/c}$  qui correspond à la proportion de mortier dans le béton. Dans cette équation,  $\tilde{\emptyset}$  est la porosité du béton tandis que  $\emptyset$  correspond à celle de la pâte de ciment.

$$\tilde{D}_{Ca}(\tilde{\emptyset}) = \tau \cdot f_{p/m} D_0 \cdot e^{k\tilde{\emptyset}} \quad \text{Eq 3. 40}$$

$$\tilde{\emptyset} = f_{p/m} \cdot f_{m/c} \cdot \emptyset \quad \text{Eq 3. 41}$$

## 2 PRESENTATION DU MODELE GENERALISE

### 2.1 Introduction

Les différentes approches de prédiction des propriétés de diffusion des matériaux cimentaires ont été passées en revue dans la première partie de ce chapitre. L'objectif étant ici de proposer un nouveau modèle généralisé de diffusion, l'utilisation de l'approche phénoménologique/empirique est d'ores et déjà exclue. L'approche périodique n'est également pas retenue pour cette étude car les résultats obtenus par cette méthode sont assez éloignés des résultats expérimentaux malgré la complexité des calculs et modèles mis en jeu. Le modèle prédictif développé dans le cadre de cette étude sera par conséquent basé sur une approche analytique.

Ce modèle prédictif devra permettre d'estimer les propriétés de diffusion de différents mortiers de CMC présentant plusieurs types de granulats (sable, caoutchouc ou billes d'argile). Pour ces matériaux, la diffusion d'espèces ioniques s'effectuera principalement à travers le réseau poreux de la matrice cimentaire, mais également au niveau de l'interface entre pâte et granulats. Certains granulats poreux comme les billes d'argile pourront également contribuer à la diffusion.

Les schémas d'homogénéisation classiques (schéma dilué, Mori-Tanaka et autocohérent) ne permettent pas la prise en compte directe de l'ITZ dans le mortier ce qui tend à sous-estimer les propriétés de diffusion. Le modèle développé dans le cadre de cette étude sera par conséquent basé sur un modèle d'inclusion sphérique à  $n$  phases publié par Hervé & Zaoui [208] et permettant la prise en compte de cette interface de transition.

## 2.2 Modèle de l'inclusion sphérique à $n$ couches

Ce modèle a été présenté pour la première fois en 1993 par Hervé & Zaoui [208] pour une utilisation en micromécanique. Il a par la suite été adapté pour une utilisation en diffusion dans les articles [209] et [210].

Dans ce modèle, on considère une sphère composite de  $n$  phases isotropes plongée dans une phase infinie  $n+1$  (Figure 3.12). La phase 1 constitue le noyau central et la phase  $i$  correspond à la zone définie entre deux sphères concentriques de rayon  $R_{i-1}$  et  $R_i$ . Les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  prennent leurs origines au centre commun des sphères définies précédemment.

Chaque phase est définie par sa fraction volumique  $f_i$  et par son coefficient de diffusion  $D_i$  et respecte les deux lois de Fick définies dans la partie 1.1.3.1 (Eq 3. 13 et Eq 3. 15). En considérant une concentration fixe d'ions dans le temps et en régime permanent, on peut écrire d'après la seconde loi de Fick :

$$\operatorname{div} \vec{j}^V = 0 \quad \text{Eq 3. 42}$$

A partir des équations (Eq 3. 13) et (Eq 3. 42), on peut écrire pour chaque phase  $k$  :

$$\Delta C^{(k)} = 0 \quad \text{Eq 3. 43}$$

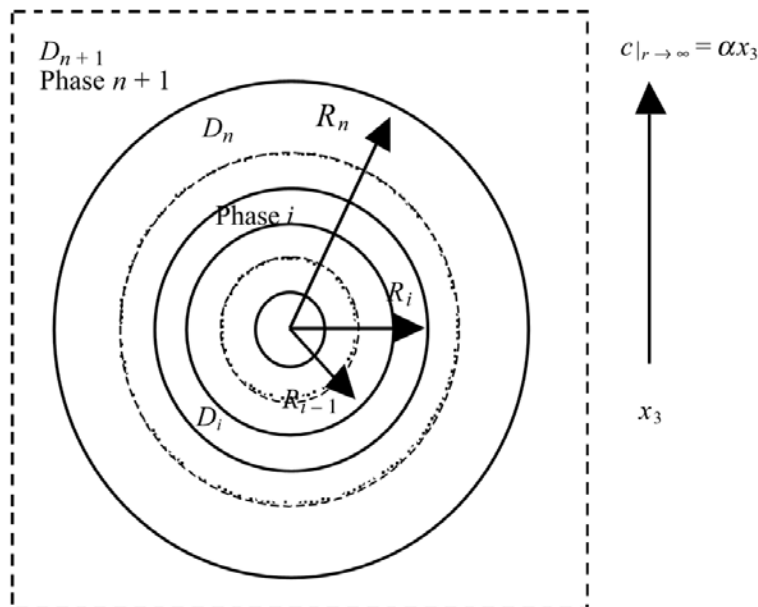


Figure 3.12 VER du modèle de l'inclusion sphérique à  $n$  couches dans le cas de la diffusion [210]

A l'infini, on impose la condition de concentration suivante où  $\alpha$  est un scalaire :

$$c_{r \rightarrow \infty} = \alpha x_3 \quad \text{Eq 3. 44}$$

En coordonnées sphériques, la solution générale de l'équation (Eq 3. 43) respectant la condition de concentration à l'infini est donnée par la relation suivante :

$$C^{(k)} = \left( A_k r + \frac{B_k}{r^2} \right) \cos \theta \quad \text{Eq 3. 45}$$

Dans cette équation,  $A_k$  et  $B_k$  sont des constantes à ne pas confondre avec les tenseurs de localisation. Deux constantes sont déjà connues :  $B_1 = 0$  pour éviter une singularité à l'origine et  $A_{n+1} = \alpha$  par rapport à la condition de concentration à l'infini. Les trois composantes du flux de l'espèce ionique sont :

$$\begin{cases} j_r^{(i)} = -D_i \left( A_i - 2 \frac{B_i}{r^3} \right) \cos \theta \\ j_\theta^{(i)} = +D_i \left( A_i + \frac{B_i}{r^3} \right) \sin \theta \\ j_\varphi^{(i)} = 0 \end{cases} \quad \text{Eq 3. 46}$$

Les travaux d'Hervé [211] donnent une expression de la troisième composante du gradient moyen de concentration sur la totalité de l'inclusion (Eq 3. 47). Ici  $V_n$  correspond au volume de la sphère composée de  $n$  phases.

$$\bar{C}_3 = \frac{1}{V_n} \int_{V_n} C_3 dV = \left( A_{n+1} + \frac{B_{n+1}}{R_n^3} \right) \quad \text{Eq 3. 47}$$

On en déduit la troisième composante du flux moyen de l'espèce ionique :

$$\bar{J}_3 = -D_{n+1} \left( A_{n+1} + \frac{B_{n+1}}{R_n^3} \right) \quad \text{Eq 3. 48}$$

D'après Hervé [211], la détermination du coefficient de diffusion effectif d'un matériau composite isotrope par cette méthode passe par l'utilisation des conditions du schéma autocohérent. La première condition est d'imposer que la troisième composante du gradient moyen de concentration dans l'inclusion soit égale à la troisième composante du gradient de concentration macroscopique imposé sur tout le composite à l'infini ( $\bar{C}_3 = \alpha$ ). La deuxième condition correspond à la même égalité au niveau des flux de l'espèce ionique ( $\bar{J}_3 = -\gamma$ ). Dans les deux cas, ces conditions emmènent à la relation  $B_{n+1} = 0$  ce qui permet de déterminer l'expression du coefficient de diffusion effectif [211] :

$$D_{(i)}^{eff} = D_i + \frac{D_i (R_{i-1}^3 / R_i^3)}{(D_i / (D_{i-1}^{eff} - D_i)) + (1/3) ((R_i^3 - R_{i-1}^3) / R_i^3)} \quad \text{Eq 3. 49}$$

Cette relation générale fait intervenir le terme  $D_{i-1}^{eff}$  qui correspond au coefficient de diffusion effectif de la phase (i-1). Cela signifie que la détermination du coefficient de diffusion effectif global d'un matériau à  $n$  phases passera par un calcul itératif permettant de définir les ( $n-1$ ) coefficients de diffusion intermédiaires.

## 2.3 Description du modèle généralisé

### 2.3.1 Schéma à double échelle

La prédiction des propriétés de diffusion des mortiers de CMC s'effectuera sur un modèle utilisant un schéma à deux échelles : l'échelle pâte de ciment et l'échelle mortier.

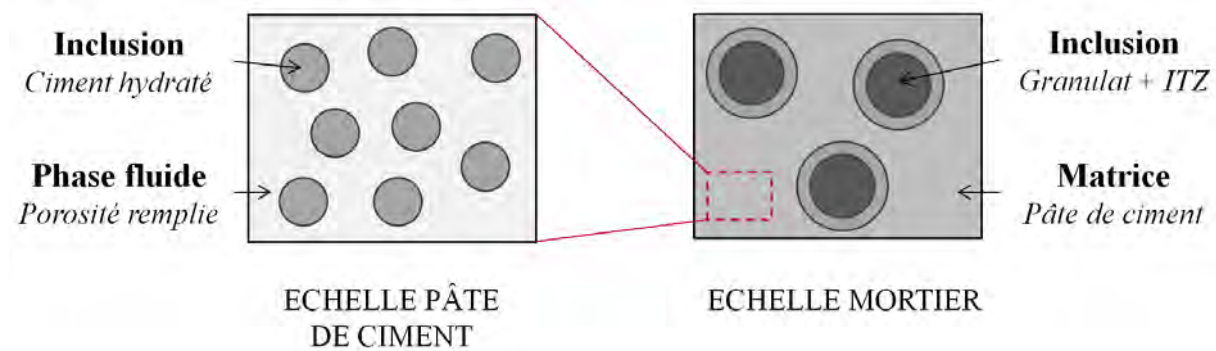


Figure 3.13 Représentation du schéma à double échelle utilisé pour le modèle généralisé

Au niveau de l'échelle pâte de ciment, le milieu sera considéré comme un ensemble de grains de ciment hydraté entourés par une phase fluide représentant la porosité remplie du matériau. Les grains de ciment hydraté seront représentés par une inclusion sphérique non diffusive dont on pourra faire varier les proportions afin d'obtenir le rapport solide sur pores désiré.

Le milieu considéré au niveau de l'échelle mortier est un ensemble de sphères concentriques mises en place à l'intérieur d'une matrice homogène possédant les propriétés du mortier. Concernant les sphères concentriques, la sphère centrale correspondra aux granulats et la sphère suivante à l'interface de transition (ITZ). Toutes les phases en présence pourront être diffusive à cette échelle, y compris les granulats.

### 2.3.2 Méthodologie de résolution

#### 2.3.2.1 Détermination du coefficient de diffusion à l'échelle pâte de ciment

À l'échelle de la pâte de ciment, le VER illustré sur la Figure 3.13 représente un cas classique d'inclusion sphérique entourée par une matrice. La détermination du coefficient de diffusion homogène de cet ensemble pourra être effectuée par l'utilisation des schémas classiques d'homogénéisation définis dans la partie 1.1.3.3. En estimant que l'inclusion centrale ne diffuse pas, alors on peut donner les expressions suivantes du coefficient de diffusion à l'échelle pâte de ciment  $D_c^{hom}$  :

Schéma dilué : 
$$D_{pc}^{hom} = (1 - \frac{3}{2}(1 - \phi_f)) D_f \quad (1 - \phi_f \ll 1) \quad Eq\ 3. 50$$

Schéma Mori-Tanaka : 
$$D_{pc}^{hom} = \frac{2\phi_f}{3 - \phi_f} D_f \quad Eq\ 3. 51$$

Schéma autocohérent : 
$$D_{pc}^{hom} = \frac{3\phi_f - 1}{2} D_f \quad \text{Eq 3. 52}$$

Avec  $\phi_f$  la porosité de la pâte de ciment (fraction volumique de la phase fluide) et  $D_f$  le coefficient de diffusion dans la phase fluide.

### 2.3.2.2 Détermination du coefficient de diffusion à l'échelle mortier

À l'échelle du mortier, le VER illustré sur la Figure 3.13 correspond parfaitement au cas du modèle de l'inclusion sphérique à  $n$  couches défini par Hervé & Zaoui [208]. La représentation du mortier par ce schéma comprend 4 phases : les granulats, l'interface de transition, la matrice cimentaire et le milieu homogène équivalent (noté MHE). Comme indiqué dans la partie 2.2, la détermination du coefficient de diffusion homogénéisé par cette méthode nécessite le développement de calculs intermédiaires afin de définir le coefficient de diffusion de toutes les phases en présence. Ainsi, la résolution de ce problème va passer par la décomposition du VER en 2, 3 et 4 phases comme l'illustre la Figure 3.14.

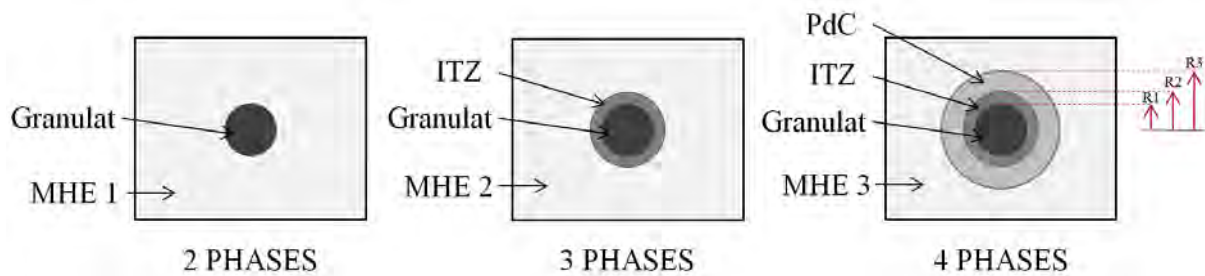


Figure 3.14 Décomposition de la représentation du mortier en 2 phases, 3 phases et 4 phases

Chaque représentation de cette figure correspond à un cas qu'il faudra traiter en utilisant l'équation générale Eq 3. 49.

- Si l'on considère un matériau homogène fait de granulat (indice 1) :

$$D_{(1)}^{eff} = D_g \quad \text{Eq 3. 53}$$

- Si l'on considère maintenant un matériau composé d'une inclusion centrale sphérique (granulat) entourée par une matrice homogène représentant l'ITZ (indice 2) :

$$D_{(2)}^{eff} = D_2 + \frac{D_2(R_1^3/R_2^3)}{(D_2/(D_{(1)}^{eff} - D_2)) + (1/3)((R_2^3 - R_1^3)/R_2^3)} \quad \text{Eq 3. 54}$$

On peut ici remplacer les rapports entre rayons par la fraction volumique des granulats  $f_g$  et de l'ITZ  $f_{itz}$  par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_2^3} = \frac{f_{itz}}{f_g + f_{itz}} \\ \frac{R_1^3}{R_2^3} = \frac{f_g}{f_g + f_{itz}} \end{array} \right. \quad \text{Eq 3. 55}$$

On obtient ainsi l'expression suivante :

$$D_{(2)}^{eff} = D_{itz} + \frac{D_{itz}(f_g/(f_g + f_{itz}))}{(D_{itz}/(D_g - D_{itz})) + (1/3)(f_{itz}/(f_g + f_{itz}))} \quad \text{Eq 3. 56}$$

- Enfin, si l'on considère une inclusion composée de deux sphères concentriques (granulat et ITZ) entourée d'une matrice cimentaire (indice 3) :

$$D_{(3)}^{eff} = D_3 + \frac{D_3(R_2^3/R_3^3)}{(D_3/(D_{(2)}^{eff} - D_3)) + (1/3)((R_3^3 - R_2^3)/R_3^3)} \quad \text{Eq 3. 57}$$

Comme précédemment, on peut remplacer les rapports entre rayons par la fraction volumique des granulats  $f_g$  et de l'ITZ  $f_{itz}$  par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{R_3^3 - R_2^3}{R_3^3} = 1 - f_g - f_{itz} \\ \frac{R_2^3}{R_3^3} = f_g + f_{itz} \end{array} \right. \quad \text{Eq 3. 58}$$

On obtient ainsi l'expression suivante :

$$D_{(3)}^{eff} = D_m + \frac{D_m(f_g + f_{itz})}{(D_m/(D_{(2)}^{eff} - D_m)) + (1/3)(1 - f_g - f_{itz})} \quad \text{Eq 3. 59}$$

Si on remplace  $D_{(2)}^{eff}$  par son expression (Eq 3. 56), l'équation (Eq 3. 59) permet d'établir l'expression générale du coefficient de diffusion effectif pour le VER à quatre phases :

$$D^{eff} = D_m * \frac{N}{D} \quad \text{Eq 3. 60}$$

Avec :

$$N = 6D_m D_{itz} (1 - f_g)(f_g + f_{itz}) + f_{itz} (1 + 2f_g + 2f_{itz})(D_{itz} - D_m)(2D_{itz} + D_g) + 3D_g [f_{itz} D_m + f_g D_{itz} (1 + 2f_g + 2f_{itz})]$$

$$D = 3D_m D_{itz} (2 + f_g)(f_g + f_{itz}) + f_{itz} (1 - f_g - f_{itz})(D_{itz} - D_m)(2D_{itz} + D_g) + 3D_g [f_{itz} D_m + f_g D_{itz} (1 - f_g - f_{itz})]$$

2.3.2.3 Détermination du coefficient de diffusion homogène sur les mortiers de CMC

Dans le cadre de l'application CMC, des formulations de mortiers contenant des granulats spéciaux en remplacement partiel du sable (granulats en caoutchouc, billes d'argile) ont été développées [3]. Il y a donc des configurations spécifiques où les mortiers de CMC peuvent contenir deux types différents de granulats.

La méthode de résolution présentée à l'échelle du mortier n'est valable en l'état que pour un seul type d'inclusion. Afin de prédire le coefficient de diffusion de mortiers contenant deux types d'inclusions A et B, on suppose que le coefficient de diffusion de la matrice de ce mortier  $D_{m,k}$  est égal au coefficient de diffusion d'un mortier ne comprenant qu'un seul type de granulat A ou B. Dans le cas présent, le coefficient de diffusion  $D_{REF}$  du mortier REF ne comprenant que du sable sera utilisé comme paramètre d'entrée pour le calcul des autres mortiers utilisant des granulats spéciaux en remplacement partiel du sable.

La mise en place de cette hypothèse implique la non-prise en compte de l'interaction entre les granulats de sable et les autres types de granulats. Par conséquent, la précision du modèle devrait diminuer avec l'augmentation de la proportion en granulats autre que le sable dans les mortiers.

La résolution du modèle généralisé est décrite sur la Figure 3.15. Les paramètres d'entrées peuvent être classés en deux grandes catégories : les fractions volumiques (y compris la porosité) et les coefficients de diffusion des différentes phases. Les méthodes de détermination de ces paramètres seront évoquées dans la partie suivante.

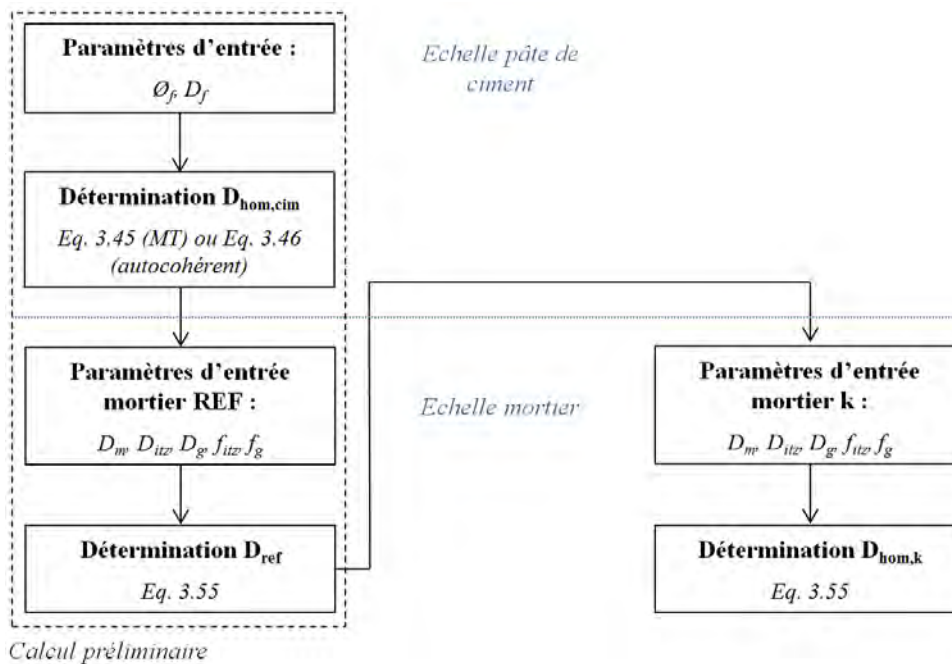


Figure 3.15 Méthode de résolution du modèle (\* le mortier k comprend 2 types de granulats différents)



## 2.4 Détermination des données d'entrée

### 2.4.1 Fractions volumiques

#### 2.4.1.1 Fraction volumique des granulats

La fraction volumique des granulats au sein du composite se détermine à partir des formulations initiales des mortiers définies dans le chapitre 1 et des masses volumiques des granulats.

Si l'on considère un ensemble de granulats  $i$  de masse volumique  $\rho_{g,i}$ , de volume  $V_{g,i}$  et de masse  $M_{g,i}$ , alors la fraction volumique de ces granulats dans un mortier de volume  $V_m$  sera donnée par l'expression suivante :

$$f_{g,i} = \frac{V_{g,i}}{V_m} = \frac{M_{g,i}}{V_m * \rho_{g,i}} \quad \text{Eq 3. 61}$$

Si l'on considère maintenant un calcul sur  $1 \text{ m}^3$  de mortier, alors le terme  $V_m$  disparaît dans l'équation précédente et la fraction volumique de granulat dans le mortier  $f_{g,i}$  ne dépend alors que de la masse de granulats introduite initialement dans le mélange et de leurs masses volumiques.

#### 2.4.1.2 Fraction volumique de l'ITZ

Cette zone d'interface entre le granulat et la pâte cimentaire est due, dans la majorité des cas, à un effet de paroi à l'état frais (« wall effect »). A l'état durci, cette zone présente une porosité capillaire plus élevée qu'au cœur de la pâte de ciment ce qui engendre une modification des propriétés de transfert du composite dans son ensemble. Les dimensions et propriétés de cette zone de transition dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels la nature du granulat, la finesse du ciment, le dosage en additions minérales ou encore le rapport E/C.

La fraction volumique de l'ITZ d'un ensemble de granulats au sein du composite se détermine à partir de l'épaisseur moyenne de leurs interfaces de transition avec la pâte cimentaire. Si l'on considère un ensemble de granulat de rayon moyen  $r_{g,i}$  et dont l'épaisseur de l'interface de transition avec la pâte cimentaire est définie par le terme  $e_{itz,i}$ , alors l'expression de la fraction volumique est donnée par l'expression :

$$f_{itz,i} = f_{g,i} * \frac{(r_{g,i} + e_{itz,i})^2 - r_{g,i}^2}{r_{g,i}^2} \quad \text{Eq 3. 62}$$

### Épaisseur de l'ITZ autour des grains de sable

Sur plusieurs matériaux et avec différents moyens d'évaluations, la littérature donne des résultats très variables, voire contradictoires sur l'épaisseur de l'ITZ autour d'un grain de

sable. Ainsi certains auteurs estiment que l'épaisseur de l'ITZ autour des grains de sable est relativement faible et reste en dessous de 20  $\mu\text{m}$  [212] [213]. D'autres, au contraire, estiment que cette épaisseur varie entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  [214].

Des observations de l'interface des grains de sable ont été effectuées dans le cadre de cette thèse à l'aide d'un microscope électronique à balayage et de la microtomographie aux rayons X. En tomographie, la précision des images ne nous permet pas de distinguer facilement des épaisseurs inférieures à 25  $\mu\text{m}$  (taille du voxel : 11  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas présent aucune interface n'a été remarquée par cette technique ce qui indique que l'épaisseur de l'ITZ autour des grains de sable serait inférieure à 25  $\mu\text{m}$ . Les observations au MEB confirment cette première approche et indiquent une épaisseur comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ .

### Épaisseur de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc

Comme indiqué dans la première partie de ce mémoire, l'interface des granulats en caoutchouc avec la pâte de ciment est très mauvaise du fait de leurs surfaces hydrophobes. Cette interface est très hétérogène et son épaisseur n'est pas uniforme sur toute sa périphérie. On ne trouve pas dans la bibliographie beaucoup d'informations concernant l'épaisseur moyenne de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc mais dans la pratique, on observe régulièrement des zones de décollement entre la pâte cimentaire et les granulats en caoutchouc.

La liaison des granulats en caoutchouc à la pâte cimentaire étant très fragile, toute opération de découpe ou de polissage du matériau introduit un artéfact (une dégradation marquée de l'interface) et rend complexes les observations au MEB. La technique de microtomographie aux rayons X permet d'observer cette interface sans dégradation.

La Figure 3.16 montre la mauvaise adhérence des granulats en caoutchouc à la matrice cimentaire, avec des zones marquées de décollement (encadrées en rouge sur la figure). On supposera ici que l'épaisseur moyenne de l'ITZ des granulats en caoutchouc correspond à l'épaisseur des décollements visibles en microtomographie aux rayons X, soit entre 50 et 150  $\mu\text{m}$  d'après nos mesures.

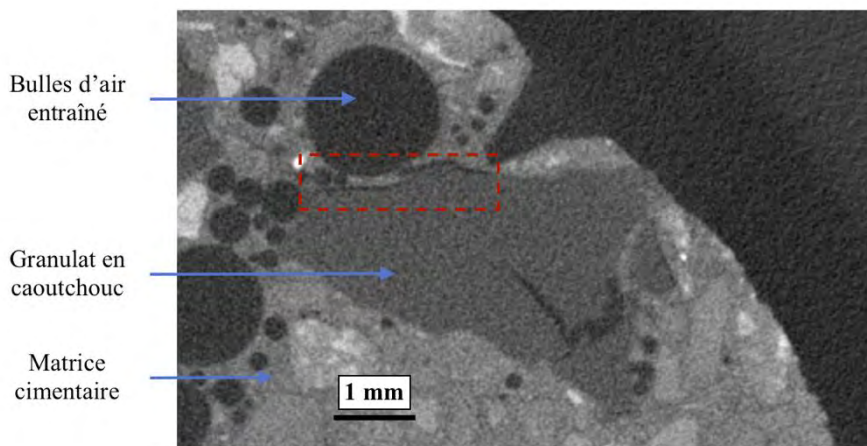


Figure 3.16 Observation de l'ITZ des granulats en caoutchouc par microtomographie aux rayons X

### Épaisseur de l'ITZ autour des granulats d'argile expansée

Au niveau des granulats d'argile expansée, la présence d'une interface de transition n'est pas systématique. En effet, les granulats d'argile présentent une porosité importante ce qui peut permettre la pénétration de la pâte cimentaire à l'intérieur des granulats à l'état frais et d'assurer une bonne continuité mécanique entre les deux phases à l'état durci [18]. Dans des cas plus spécifiques où la coque externe des billes d'argile est peu poreuse, la pénétration de la pâte cimentaire s'effectue difficilement et une zone d'interface peut exister. Dans ces cas, l'épaisseur de l'ITZ est comprise entre 5 et 60  $\mu\text{m}$  [30] [31].

Dans le cas présent, les analyses en microtomographie n'ont pas permis d'observer d'interface entre la pâte et les granulats d'argile (Figure 3.17). Des observations plus fines au MEB ont mis en évidence une épaisseur entre 0 et 5  $\mu\text{m}$  selon les endroits (Figure 3.18). Afin de simplifier le modèle, nous considérerons ici que l'interface est négligeable.

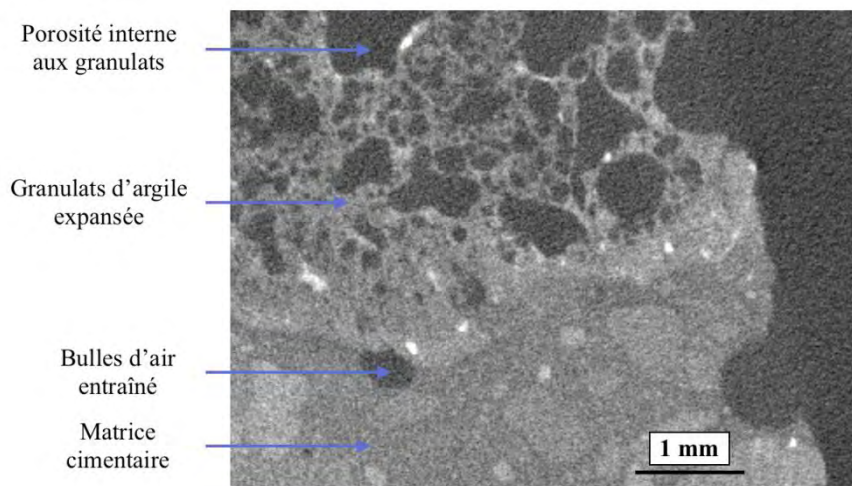


Figure 3.17 Observation de l'ITZ autour des granulats d'argile expansée par microtomographie aux rayons X

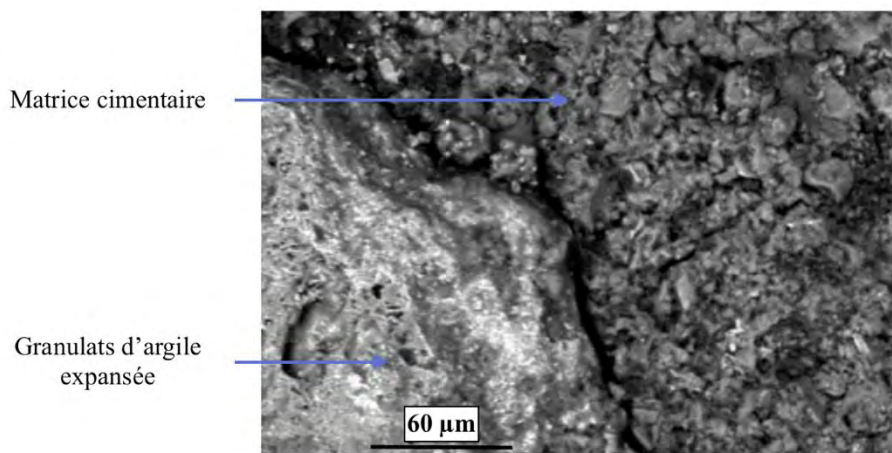


Figure 3.18 Observation de l'ITZ autour des granulats d'argile expansée au MEB

### 2.4.1.3 Porosité de la pâte cimentaire

La fraction volumique à prendre en compte ici correspond à la fraction de porosité contenue dans la matrice cimentaire  $\emptyset_f$ . Expérimentalement, la détermination de cette valeur est indirecte et passe par des essais de porosité accessible à l'eau sur les mortiers de CMC (norme NF P18-459 [75]). La valeur obtenue lors de cet essai englobe la porosité des granulats et la porosité de l'interface de transition.

En considérant une porosité nulle dans les grains de sable et les granulats en caoutchouc, et en négligeant le surplus de porosité contenue dans l'ITZ autour de ces deux granulats, alors on peut estimer la porosité dans la matrice cimentaire  $\emptyset$  comme étant égale à la porosité accessible à l'eau  $p_{acc}$  diminuée de la porosité apportée par les granulats d'argile  $p_{argile}$ . Dans le cas où le mortier ne contient pas de granulats d'argile, la valeur de porosité accessible à l'eau pourra être utilisée directement.

$$\emptyset = p_{acc} - p_{argile} \quad \text{Eq 3. 63}$$

$$\text{Avec} \quad p_{argile} = 0,156 \cdot f_{argile} \quad \text{Eq 3. 64}$$

On déduit de cette relation la proportion de porosité comprise dans la matrice cimentaire (valeur à prendre en compte dans les calculs) :

$$\emptyset_f = \frac{\emptyset}{f_m} = \frac{p_{acc} - p_{argile}}{f_m} \quad \text{Eq 3. 65}$$

## 2.4.2 Coefficients de diffusion

### 2.4.2.1 Coefficient de diffusion des granulats

La porosité interne des grains de sable et de granulats en caoutchouc est négligeable ou nulle. On considérera par conséquent ces phases comme étant non diffusive.

Les granulats d'argile expansée possèdent eux, une porosité interne très élevée. Cependant, et comme expliqué précédemment, la pâte cimentaire pénètre en partie dans les granulats à l'état frais et engendre une continuité à l'état durci entre les deux phases. On peut donc supposer ici que le coefficient de diffusion de ces granulats n'est pas homogène sur tout leur volume, avec une diffusion différente entre la partie centrale et la partie extérieure remplie par la pâte cimentaire. Les informations de la bibliographie sur le sujet étant très limitée, on supposera ici que le coefficient de diffusion moyen de ces granulats est compris entre 10 et 20 fois celui de la pâte cimentaire.

#### 2.4.2.2 Coefficient de diffusion de l'ITZ du sable

Le coefficient de diffusion de l'ITZ du sable est un paramètre intervenant dans les calculs préliminaires de la résolution du problème généralisé pour un mortier possédant deux types de granulats. L'objectif étant d'initialiser le modèle par un calage sur les résultats expérimentaux du mortier de référence (100% de sable), ce coefficient sera déterminé par analyse inverse. L'analyse inverse sera ici réalisée à l'aide du logiciel d'optimisation ModeFrontier couplé à Matlab et de l'algorithme de résolution génétique MOGA 2. La méthodologie précise de détermination de ce paramètre est indiquée en annexe.

Les résultats obtenus par Caré & Hervé [210] indiquent que le ratio entre le coefficient de diffusion de l'ITZ autour des grains de sable  $D_{itz,s}$  et le coefficient de diffusion de la matrice cimentaire  $D_m$  dépend de la fraction volumique d'ITZ considérée initialement et qu'il est généralement compris entre 10 et 20.

#### 2.4.2.3 Coefficient de diffusion de l'ITZ du caoutchouc

L'interface entre les granulats en caoutchouc et la matrice cimentaire est plus marquée que celle entre le sable et cette même matrice. Comme le montre la Figure 3.16, l'adhérence de ces granulats avec la pâte cimentaire est très mauvaise et présente de nombreuses zones de décollement. Dans le cas présent, on supposera ici que le coefficient de diffusion de cette zone se rapproche de celui de la diffusion libre des ions dans l'eau ( $1-2 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s pour les ions sulfates et chlorures).

#### 2.4.2.4 Coefficient de diffusion de la pâte

Le coefficient de diffusion de la matrice cimentaire à l'échelle du mortier sera considéré comme étant égal au coefficient de diffusion homogénéisé de la pâte de ciment défini à l'échelle inférieure. Cette hypothèse suppose que l'introduction des granulats dans la matrice cimentaire n'influence pas les propriétés de diffusion de cette dernière.

Comme pour l'ITZ du sable, le coefficient de diffusion de la matrice du mortier de référence est un paramètre rentrant en jeu dans la résolution du problème généralisé. Il sera déterminé de la même façon par analyse inverse à partir du logiciel d'optimisation ModeFrontier (voir annexe). On rappelle ici que d'après [210], le rapport  $D_{itz,s} / D_m$  est compris entre 10 et 20.

Comme expliqué dans la partie 2.3.2.3, le coefficient de diffusion des mortiers GC (sable + caoutchouc) et GL (sable + argile expansée) sera considéré comme égal au coefficient de diffusion homogénéisé du mortier de référence  $D_{REF}$ .

## 2.5 Comparaisons avec les valeurs expérimentales

### 2.5.1 Calage avec le mortier REF

#### 2.5.1.1 Fractions volumiques

##### Les granulats

La formulation REF est composée de 1644 kg de sable par m<sup>3</sup> de mortier. D'après les fiches techniques présentées en annexes, la densité des grains de sable est égale à 2,67. La fraction volumique de granulats dans le mortier REF se calcule simplement à partir de l'équation (Eq 3. 61).

$$f_g = \frac{M_g}{V_m * \rho_g} = \frac{1644}{1 * 2670} = 0,616 \quad \text{Eq 3. 66}$$

##### L'interface de transition

D'après les observations MEB effectuées au niveau de l'interface sable/pâte, l'épaisseur de l'ITZ est comprise entre 10 et 20 µm. Nous choisissons ici de nous mettre dans le cas le plus défavorable en termes de diffusion avec une épaisseur  $e_{itz}$  de 20 µm. En se basant sur la courbe granulométrique fournie par le producteur, on estime le diamètre moyen du sable comme étant égal à 750 µm (soit  $r_g = 375$  µm), on déduit la fraction volumique d'ITZ du mortier REF à partir de l'équation (Eq 3. 62) :

$$f_{itz} = f_g * \frac{(r_g + e_{itz})^2 - r_g^2}{r_g^2} = 0,616 * \frac{(375 + 20)^2 - 375^2}{375^2} = 0,067 \quad \text{Eq 3. 67}$$

#### 2.5.1.2 Coefficients de diffusion

L'expression générale du coefficient de diffusion à l'échelle du mortier définie dans l'équation (Eq 3. 60) prend en compte trois phases diffusives : la matrice cimentaire, l'ITZ et le granulat. Le mortier REF ne comprenant que du sable considéré comme non diffusif, seuls les deux coefficients  $D_m$  et  $D_{itz}$  seront pris en compte dans le modèle.

On considère le coefficient de diffusion de la matrice  $D_m$  comme étant égal au coefficient de diffusion de la pâte cimentaire (sans inclusions) déterminé à partir des schémas classiques d'homogénéisation. Les équations de la partie 2.3.2.1 permettent de relier directement le coefficient de diffusion ionique dans la phase fluide  $D_f$  à celui de la pâte cimentaire à partir de la fraction volumique de pores à cette échelle. Le mortier REF possédant une porosité accessible à l'eau  $p_{acc}$  égale à 18,9 %, la fraction volumique de pores à l'échelle de la pâte de ciment se détermine directement à partir de l'équation (Eq 3. 65). On en déduit que  $\emptyset_f$  est égal à 0,532. Le paramètre  $\emptyset_f$  est alors introduit dans l'équation (Eq 3. 51) pour le schéma de Mori-Tanaka et dans l'équation (Eq 3. 52) pour le schéma autocohérent. Le schéma dilué

n'étant adapté que pour des fractions volumiques solides très petites ( $1 - \phi_f \ll 1$ ), le cas du mortier REF ne respecte pas cette hypothèse.

La détermination des paramètres  $D_f$  et  $D_{itz}$  est effectuée par analyse inverse à l'aide du logiciel d'optimisation ModeFrontier et de la mise en place des contraintes suivantes :

- Le coefficient de diffusion dans la phase fluide  $D_f$  est compris entre  $1.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s et  $1.10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.
- Le coefficient de diffusion dans la zone d'interface  $D_{itz}$  est compris entre  $1.10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s et  $1.10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.
- Le rapport entre le coefficient dans la zone d'interface et celui dans la matrice cimentaire est supérieur à 10 ( $D_{itz}/D_m > 10$ ).

Au final, les coefficients de diffusion obtenus par cette méthode pour les deux schémas d'homogénéisation sont présentés dans le Tableau 3.1. Ces valeurs permettent de se rapprocher du coefficient de diffusion expérimental du mortier REF, soit  $1,89.10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

Les rapports entre les coefficients de diffusion de l'ITZ et celui de la matrice sont légèrement supérieurs à la fourchette trouvée dans l'étude de Caré & Hervé [210]. On trouve ainsi un rapport de 23 pour le schéma Mori-Tanaka et de 31 pour le schéma autocohérent ce qui reste tout à fait cohérent.

| Données d'entrée            | Schéma Mori-Tanaka                | Schéma autocohérent               |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $D_{itz}$                   | $5,25.10^{-11}$                   | $6,18.10^{-11}$                   |
| $D_f$                       | $4,89.10^{-12}$                   | $6,60.10^{-12}$                   |
| $D_m$                       | $2,25.10^{-12}$                   | $1,97.10^{-12}$                   |
| <b><math>D_{REF}</math></b> | <b><math>1,82.10^{-12}</math></b> | <b><math>1,92.10^{-12}</math></b> |

Tableau 3.1 Coefficients de diffusion des différentes phases obtenues par analyse inverse pour le schéma de Mori-Tanaka et le schéma autocohérent

## 2.5.2 Mortiers à deux types de granulats

### 2.5.2.1 Mortiers mettant en œuvre des granulats en caoutchouc

#### **Données d'entrée**

Les paramètres sélectionnés au niveau des mortiers de caoutchouc sont synthétisés dans le Tableau 3.2.

La fraction volumique des granulats en caoutchouc dans le mortier dépend directement du taux de substitution utilisé. Ce paramètre varie dans le modèle afin de prendre en compte tous les taux de substitution possibles. La fraction volumique correspondant à l'interface entre la matrice cimentaire et les granulats en caoutchouc a été déterminée à partir de l'équation (Eq 3. 62) et en supposant une épaisseur d'ITZ de 50 µm entourant des granulats de diamètre moyen 1300 µm (estimation à partir de la courbe granulométrique fournie par le producteur).

Le coefficient de diffusion des granulats en caoutchouc a été considéré comme nul dans le modèle. D'après les observations MEB, l'interface de transition est assez mauvaise et présente de nombreuses zones de décollements. Pour cette raison, nous avons fixé un coefficient de diffusion élevé pour cette zone à  $7,00.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Enfin, le coefficient de diffusion de la matrice cimentaire a été pris égal au coefficient de diffusion du mortier de référence  $D_{\text{REF}}$  obtenu précédemment pour le schéma de Mori-Tanaka et le schéma autocohérent.

| Schéma     |                       | Mori-Tanaka     | Autocohérent    |
|------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Paramètres | Unités                |                 |                 |
| $f_g$      | -                     | varie           | varie           |
| $f_{itz}$  | -                     | $0,160 * f_g$   | $0,160 * f_g$   |
| $D_g$      | $\text{m}^2/\text{s}$ | 0               | 0               |
| $D_{itz}$  | $\text{m}^2/\text{s}$ | $7,00.10^{-10}$ | $7,00.10^{-10}$ |
| $D_m$      | $\text{m}^2/\text{s}$ | $1,82.10^{-12}$ | $1,92.10^{-12}$ |

Tableau 3.2 Paramètres utilisés dans le modèle prédictif pour les mortiers de caoutchouc

### Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les résultats obtenus avec le modèle prédictif ont été comparés avec les résultats expérimentaux issus du 1<sup>er</sup> chapitre (section 2.3.4.2) dans le Tableau 3.3 avec les erreurs relatives et sur la Figure 3.19 sous forme de graphique.

| Schéma                   | -               | Mori-Tanaka                            |                                        | Autocohérent    |                                        |
|--------------------------|-----------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|
|                          |                 | $D_{\text{exp}} (\text{m}^2/\text{s})$ | $D_{\text{mod}} (\text{m}^2/\text{s})$ | Erreur rel. (%) | $D_{\text{mod}} (\text{m}^2/\text{s})$ |
| Taux de substitution (%) |                 |                                        |                                        |                 |                                        |
| 0                        | $1,89.10^{-12}$ | $1,82.10^{-12}$                        | 3,7                                    | $1,92.10^{-12}$ | 1,6                                    |
| 5                        | $2,36.10^{-12}$ | $2,00.10^{-12}$                        | 15,2                                   | $2,11.10^{-12}$ | 10,6                                   |
| 15                       | $2,64.10^{-12}$ | $2,41.10^{-12}$                        | 8,7                                    | $2,54.10^{-12}$ | 3,8                                    |
| 30                       | $3,29.10^{-12}$ | $3,15.10^{-12}$                        | 4,2                                    | $3,32.10^{-12}$ | 0,9                                    |

Tableau 3.3 Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc : mesures expérimentales et prédictions

Les deux modèles prédictifs diffèrent par la méthode de détermination du coefficient de diffusion de la matrice. Entre ces deux modèles prédictifs, le modèle autocohérent apparaît le plus précis pour les mortiers de caoutchouc, avec des erreurs relatives inférieures à 11%. Si l'on excepte le cas particulier du mortier à 5% de caoutchouc, les erreurs relatives sont en dessous des 4%.

L'hypothèse d'inclusion sphérique utilisée à l'échelle du mortier dans les modèles prédictifs n'est pas vraiment adaptée pour les granulats en caoutchouc (forme plus irrégulière) ce qui peut expliquer ces écarts importants.



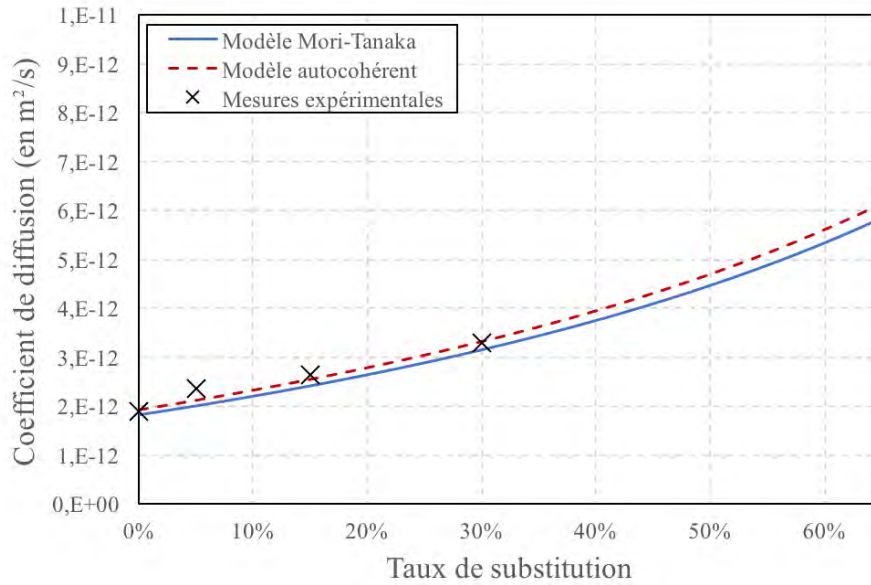


Figure 3.19 Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc en fonction du taux de substitution du sable : mesures expérimentales et prédictions

### 2.5.2.2 Mortiers mettant en œuvre des granulats d'argile expansée

#### Données d'entrée

Les paramètres sélectionnés au niveau des mortiers d'argile expansée sont synthétisés dans le Tableau 3.4

| Schéma     |                   | Mori-Tanaka            | Autocohérent           |
|------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| Paramètres | Unités            |                        |                        |
| $f_g$      | -                 | varie                  | varie                  |
| $f_{itz}$  | -                 | 0                      | 0                      |
| $D_g$      | m <sup>2</sup> /s | 1,82.10 <sup>-11</sup> | 1,92.10 <sup>-11</sup> |
| $D_{itz}$  | m <sup>2</sup> /s | -                      | -                      |
| $D_m$      | m <sup>2</sup> /s | 1,82.10 <sup>-12</sup> | 1,92.10 <sup>-12</sup> |

Tableau 3.4 Paramètres utilisés dans le modèle prédictif pour les mortiers d'argile expansée

La fraction volumique des granulats d'argile expansée dans le mortier dépend directement du taux de substitution utilisé. Ce paramètre varie dans le modèle afin de prendre en compte tous les taux de substitution possibles. La pâte cimentaire pénétrant en partie dans ces granulats à l'état frais, une continuité mécanique existe à l'état durci entre ces deux phases ce qui engendre donc une quasi-absence d'interface de transition.

De la même façon que pour les mortiers de caoutchouc, le coefficient de la matrice cimentaire a été pris égal au coefficient de diffusion du mortier de référence  $D_{REF}$  obtenu pour le schéma de Mori-Tanaka et le schéma autocohérent. Le coefficient de diffusion moyen des granulats d'argile a été fixé à 10 fois celui de la matrice cimentaire.

**Comparaison avec les résultats expérimentaux**

Les résultats obtenus avec le modèle prédictif ont été comparés avec les résultats expérimentaux dans le Tableau 3.5 avec les erreurs relatives et sur la Figure 3.20 sous forme de graphique.

| Schéma                   | -                     | Mori-Tanaka           |                 | Autocohérent          |                 |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Taux de substitution (%) | $D_{exp}$ ( $m^2/s$ ) | $D_{mod}$ ( $m^2/s$ ) | Erreur rel. (%) | $D_{mod}$ ( $m^2/s$ ) | Erreur rel. (%) |
| 0                        | $1,89.10^{-12}$       | $1,82.10^{-12}$       | 3,7             | $1,92.10^{-12}$       | 1,6             |
| 30                       | $2,88.10^{-12}$       | $2,69.10^{-12}$       | 6,6             | $2,84.10^{-12}$       | 1,4             |
| 60                       | $3,98.10^{-12}$       | $3,89.10^{-12}$       | 3,0             | $4,10.10^{-12}$       | 5,4             |

Tableau 3.5 Coefficient de diffusion des mortiers d'argile : mesures expérimentales et prédictions

Les deux modèles prédictifs diffèrent par la méthode de détermination du coefficient de diffusion de la matrice. La précision des deux modèles est ici équivalente avec des erreurs relatives inférieures à 7% pour le modèle Mori-Tanaka et 6% pour le modèle autocohérent. Les erreurs relatives sont globalement meilleures que pour les mortiers de caoutchouc. L'hypothèse d'inclusion sphérique utilisée à l'échelle du mortier dans les modèles prédictifs décrit mieux ici la forme des granulats d'argile expansée.

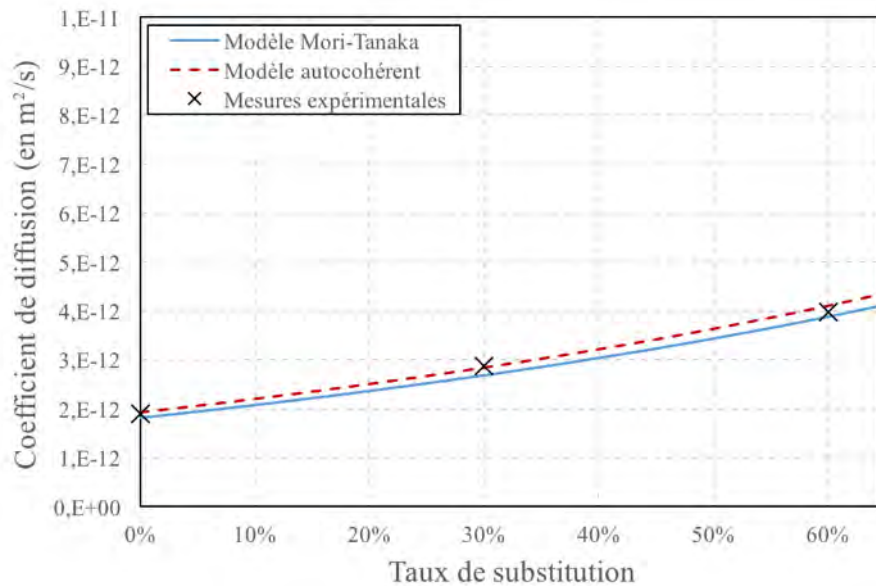


Figure 3.20 Coefficient de diffusion des mortiers d'argile en fonction du taux de substitution du sable : mesures expérimentales et prédictions

## 2.6 Études paramétriques

Dans cette section, les paramètres des tableaux Tableau 3.2 et Tableau 3.4 sont utilisés pour les deux schémas.

### 2.6.1 Effet de l'épaisseur de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc

L'effet d'une variation d'épaisseur de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc sur les prédictions des deux modèles est montré sur la Figure 3.21. L'interface entre les granulats en caoutchouc et la pâte cimentaire étant très poreuse et diffuse, la variation de son épaisseur a un effet significatif sur le coefficient de diffusion global des mortiers. Ainsi, pour un taux de substitution de 30% et pour le modèle utilisant le schéma de Mori-Tanaka, le coefficient de diffusion passe de  $3,15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour une épaisseur d'ITZ de  $50 \mu\text{m}$  à  $3,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour une épaisseur d'ITZ de  $150 \mu\text{m}$ , soit une augmentation supérieure à 20%.

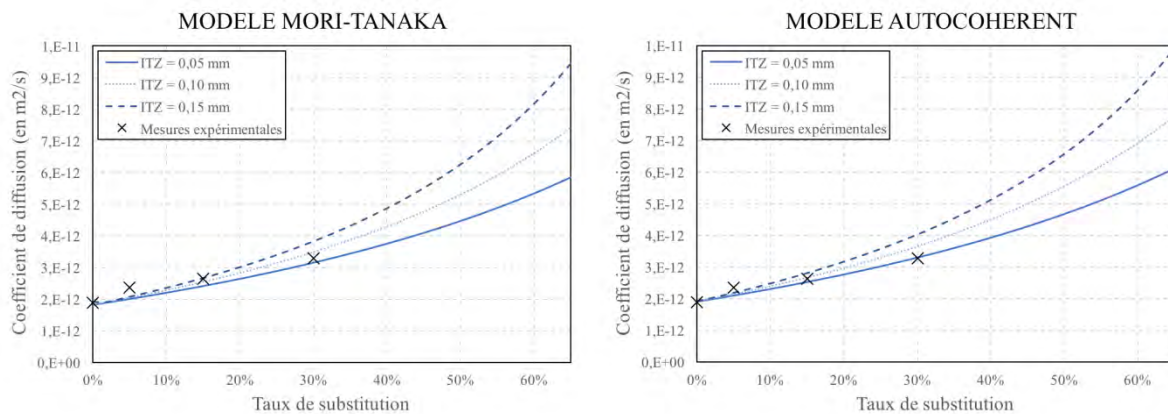


Figure 3.21 Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc en fonction du taux de substitution de sable : influence de la variation d'épaisseur de l'ITZ

### 2.6.2 Effet des propriétés diffusives de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc

L'effet de la variation des propriétés diffusives de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc sur les prédictions des deux modèles est montré sur la Figure 3.22. La zone d'interface entre les granulats en caoutchouc et la pâte cimentaire est quasiment vide et ne contient que très peu d'éléments solides ralentissant la diffusion ionique. Pour cette raison, le coefficient de diffusion de cette zone se rapproche de la diffusion libre dans l'eau (entre  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour les ions chlorures et les ions sulfates). L'influence de la variation du coefficient de diffusion de l'ITZ autour des granulats en caoutchouc sur le comportement global du matériau reste relativement limitée entre  $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . L'utilisation d'un coefficient de  $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  engendre cependant une variation importante de la réponse du modèle.

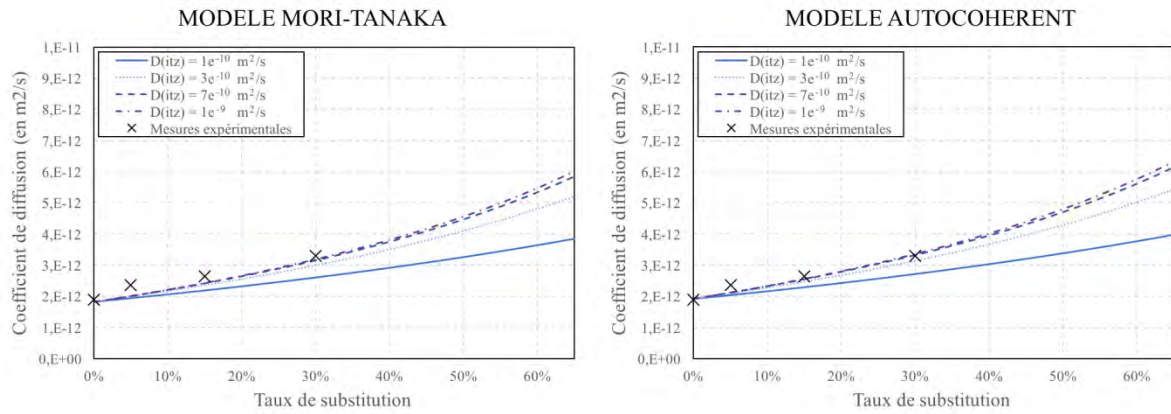


Figure 3.22 Coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc en fonction du taux de substitution du sable : influence de la variation des propriétés diffusives de l'ITZ

### 2.6.3 Effet des propriétés diffusives des granulats d'argile expansée

L'effet de la variation de la diffusivité des granulats d'argile expansée sur les prédictions des deux modèles est montré sur la Figure 3.23. Comme expliqué précédemment, la pâte de ciment pénètre en partie à l'intérieur des granulats d'argile expansée à l'état frais. Il en résulte qu'à l'état durci, le granulat ne possède pas des propriétés diffusives homogènes sur tout son volume avec une diffusion différente entre la partie centrale et la périphérie (zone comblée par la pâte cimentaire). La gamme testée au niveau du coefficient de diffusion moyen de ces granulats est comprise entre 10 et 100 fois celle de la matrice cimentaire. L'influence de ce paramètre sur le comportement global du matériau est relativement limitée pour des taux de substitution allant jusqu'à 30-40%. Au-delà, la fraction volumique de granulats d'argile dans le mortier est telle qu'un léger changement dans leurs propriétés diffusives engendre une modification globale du coefficient de diffusion du mortier.

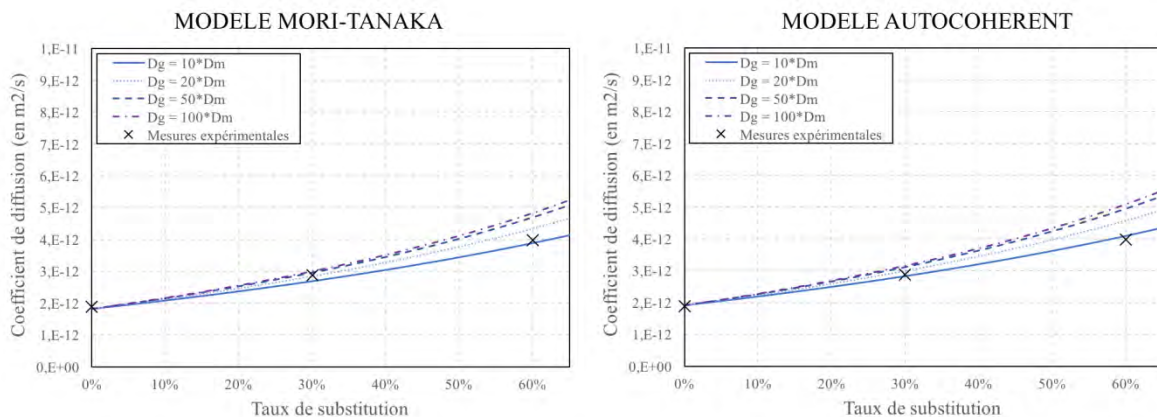


Figure 3.23 Coefficient de diffusion des mortiers d'argile expansée en fonction du taux de substitution du sable : influence de la variation des propriétés diffusives des granulats

## 2.7 Limitations du modèle et pistes d'améliorations

Les modèles prédictifs présentés dans ce chapitre permettent une estimation relativement correcte du coefficient de diffusion des mortiers de CMC, avec des erreurs relatives généralement inférieures à 15%. Différents aspects de la modélisation peuvent cependant être améliorés, notamment au niveau des interactions entre les différents types de granulats ou de la prise en compte de leurs formes.

Le modèle de l'inclusion sphérique à  $n$  phases utilisé dans nos développements à l'échelle du mortier ne permet pas la prise en compte de plusieurs types de granulats. Pour pallier à ce problème, et comme décrit dans la partie 2.3.2.3, on suppose que le coefficient de la matrice d'un mortier composé de deux types de granulats est égal au coefficient de diffusion homogénéisé d'un mortier ne comprenant qu'un seul de ces granulats. Cette hypothèse est forte et engendre la non-prise en compte des interactions entre granulats. La précision du modèle généralisé peut par conséquent en pâtir avec l'augmentation de la proportion de granulat.

Afin de prendre en compte de façon précise les interactions entre plusieurs types de granulats, il apparaîtrait intéressant d'utiliser à l'échelle du mortier, les schémas de Mori-Tanaka ou autocohérent qui s'appuient sur la détermination des tenseurs de localisation de ces phases. L'expression de ces tenseurs dépendra de différents paramètres tels le schéma d'homogénéisation sélectionné, la fraction volumique des phases en présence, leurs propriétés diffusives, etc. Certaines recherches ont déjà été effectuées sur le sujet, dont notamment celles de :

- Dormieux et Lemarchand : détermination des tenseurs de localisation et des coefficients de diffusions homogénéisés pour des VER simples présentant une inclusion centrale. Différents schémas d'homogénéisations sont utilisés : schéma dilué, autocohérent, Mori-Tanaka et différentiel [193] [194] [195].
- Yang : détermination des tenseurs de localisation et des coefficients de diffusions homogénéisés pour des VER plus complexes présentant diverses inclusions : granulats, pores remplis d'eau, pores remplis d'air. Deux schémas d'homogénéisation sont utilisés : schéma de Mori-Tanaka et schéma autocohérent [192].

Certains développements dans ces études peuvent être utilisés dans le cas de mortiers de CMC à plusieurs granulats, mais nécessitent une étape d'adaptation.

En ce qui concerne la forme des granulats, l'hypothèse d'inclusion sphérique utilisée dans le modèle à l'échelle du mortier pour représenter les granulats permet de simplifier les développements, mais n'est pas toujours adéquate. Dans le cas présent, les mortiers de CMC peuvent contenir des granulats de forme sphérique (billes d'argile expansée), arrondie (grains de sable) ou plus ou moins élancée (granulats en caoutchouc). Il pourrait être judicieux d'utiliser des formes d'inclusions ellipsoïdales dans nos futurs développements afin de modéliser de façon plus précise la forme des différents granulats introduits.

## Conclusion générale du chapitre

La majorité des mécanismes de dégradation sur les structures de génie civil sont en lien avec la pénétration d'agents agressifs dans le matériau cimentaire. Pour cette raison, la prédiction des propriétés de diffusion de ces matériaux est essentielle afin d'anticiper la cinétique de dégradation au niveau de la structure. Dans ce chapitre, les travaux issus de la bibliographie sur la prédiction du coefficient de diffusion ionique ont été classés en trois grandes catégories : l'approche phénoménologique, l'approche « périodique » et l'approche analytique. Les problèmes de précision rencontrés par de nombreux chercheurs sur l'approche périodique nous ont poussés à choisir l'approche analytique dans le développement de notre modèle généralisé.

La prédiction du coefficient de diffusion homogénéisé sur les mortiers de CMC dans le modèle proposé utilise une double échelle : l'échelle pâte de ciment et l'échelle mortier. À l'échelle de la pâte de ciment, la détermination du coefficient de diffusion passe par l'utilisation des schémas classiques d'homogénéisation. Les résultats obtenus à cette échelle sont ensuite utilisés à l'échelle du mortier afin de déterminer le coefficient de diffusion homogénéisé de ce dernier. Le modèle d'homogénéisation utilisé à l'échelle du mortier ne permettant pas l'introduction de plusieurs types de granulats, la détermination du coefficient de diffusion des mortiers de caoutchouc (sable + caoutchouc) ou d'argile expansée (sable + argile) s'effectue de façon indirecte et néglige les interactions entre les différents types de granulats.

Les résultats obtenus par les modèles prédictifs sont relativement proches des résultats expérimentaux avec des erreurs relatives inférieures à 15%. L'estimation des coefficients de diffusion est globalement plus précise pour les mortiers d'argile expansée que pour les mortiers de caoutchouc. Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation d'une forme sphérique d'inclusion dans les modèles ce qui ne correspond pas réellement à la forme des granulats en caoutchouc.



## Conclusion générale de la thèse

L'objectif initial de cette thèse CIFRE financée par Menard était d'analyser la durabilité des matériaux cimentaires destinés au procédé CMC vis-à-vis des sollicitations environnementales. Ces travaux font suite à la thèse de F. Duplan soutenue en 2014 sur le développement de nouveaux composites cimentaires destinés à cette application industrielle.

La première partie de cette thèse a été dédiée à la caractérisation physico-mécanique des différentes formulations de mortiers issues des travaux de Duplan, aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Ces travaux complètent les analyses de Duplan, notamment en termes d'indicateur de durabilité (perméabilité aux gaz, diffusion aux chlorures) et de comportement à long terme via des essais de fluage.

Une première série de mortiers incorporant des granulats en caoutchouc en remplacement partiel du sable a été étudiée. Ces granulats ont la particularité d'être hydrophobes ce qui engendre une augmentation de la teneur en air occlus des mortiers à l'état frais. L'introduction de ces granulats entraîne une augmentation importante de la porosité et de la perméabilité des mortiers à l'état durci de par une liaison médiocre avec la pâte cimentaire. En termes mécaniques, l'introduction de 15% de caoutchouc en remplacement du sable permet d'obtenir un faible module d'élasticité répondant au cahier des charges de l'application, tout en conservant une résistance en compression acceptable. Enfin, des essais de fluage ont démontré que ce mortier présentait des déformations différées qui pouvaient être importantes sous un chargement de 5 MPa, correspondant aux sollicitations normales, ce qui nécessite leurs prises en compte au moment du dimensionnement pour ne pas poser de problèmes au cours de l'exploitation de la structure.

Une deuxième série de mortiers incorporant des granulats d'argile expansée en remplacement partiel du sable, ainsi que des fibres métalliques, a été étudiée. Ces granulats sont fortement poreux et possèdent, par conséquent, une forte capacité d'absorption. Une étape de présaturation s'impose donc avant leur introduction dans le mélange. Dans cet état, l'incorporation de ces matériaux dans les mortiers n'entraîne pas de modification de consistance à l'état frais contrairement aux fibres métalliques qui, elles, présentent un effet marqué sur la maniabilité. À l'état durci, les mortiers sont logiquement plus poreux qu'un mortier traditionnel, mais conservent une bonne perméabilité grâce à un phénomène de bouchage de la coquille externe des billes d'argile. En termes mécaniques, l'introduction des billes d'argile permet de réduire significativement le module d'élasticité des composites tout en conservant une résistance en compression acceptable, même à de forts taux de substitution. Ainsi, un remplacement volumique de 30% du sable par des granulats d'argile et l'addition de 15 kg/m<sup>3</sup> de fibres métalliques permet de répondre au cahier des charges de l'application. Enfin, la déformation de fluage de ces mortiers est similaire à celle d'un mortier de référence.



Les meilleures formulations de ces deux séries de mortiers ont été utilisées sur un chantier expérimental, dans des conditions industrielles de fabrication et de réalisation de CMC. Différentes problématiques sont apparues, notamment au niveau de la méthode d'introduction des granulats spéciaux en centrale, ainsi que de la présaturation des granulats d'argile. Cependant, il a été possible de fabriquer ces formulations et de réaliser des colonnes CMC de 12 m de hauteur. Après durcissement, les contrôles sur les colonnes ont montré que les mortiers étaient homogènes sur au moins les 4 m supérieurs (hauteur investiguée) et leurs performances équivalentes à celles mesurées sur les éprouvettes de contrôle réalisées en centrale BPE. Les performances obtenues pour les mortiers avec granulats légers se sont avérées non conformes au cahier des charges, mais elles pourraient être facilement corrigées en modifiant le rapport Eau efficace / Liant par exemple.

Dans une deuxième partie, les différentes formulations de mortier ont été soumises à des agressions physico-chimiques accélérées, représentatives des dégradations potentielles de l'application CMC dans les conditions réelles d'exploitation. La présence d'eau souterraine en contact avec les CMC peut être la source de différents phénomènes : la lixiviation et l'attaque acide pour des eaux à faible pH, l'attaque sulfatique externe pour des eaux contenant des sulfates ou encore la dégradation par remontée capillaire et cristallisation de sels pour des eaux chargées en sels. Un mortier avec ciment CEM I a été utilisé dans cette partie à titre comparatif.

Les mortiers ont tout d'abord été soumis à un phénomène d'attaque acide par immersion dans une solution d'acide acétique à différents pH. Les résultats obtenus ont montré la résistance accrue à ce genre d'attaque, notamment du point de vue mécanique, des mortiers avec ciment CEM III/C par rapport à celui avec ciment CEM I grâce à une plus faible proportion de portlandite dans la pâte et un plus faible rapport C/S des C-S-H. L'addition dans les mélanges de granulats en caoutchouc ou de fibres métalliques s'avère légèrement préjudiciable au niveau des propriétés de transfert des mortiers à l'état durci, ce qui augmente légèrement la cinétique de dégradation. Cette campagne expérimentale a également été l'occasion de démontrer que la mesure classique de profondeur dégradée par indicateur coloré de pH ne suffit pas à caractériser la dégradation effective des matériaux soumis à ce type d'attaque.

Les mortiers ont ensuite été soumis à une dégradation accélérée d'attaque sulfatique externe. De façon similaire aux essais d'attaque acide, les résultats obtenus ont permis de statuer sur la résistance accrue des mortiers à base de ciment CEM III/C par rapport au ciment CEM I. Ici, c'est la teneur plus faible en  $C_3A$  de ce ciment qui va jouer un rôle primordial dans cette bonne tenue en limitant la production de produits expansifs au cœur du matériau, comme le gypse ou l'ettringite, ce qui permet aux mortiers de conserver de bonnes propriétés physico-mécaniques.

Enfin, les différents mortiers ont été soumis à une dégradation par remontée capillaire et cristallisation de sels de sulfate de sodium. Ces essais ont permis de mettre en évidence une dégradation plus marquée de la pâte cimentaire dans la zone la plus élevée de remontée capillaire où se forme la thénardite (forme anhydre des sels de sulfate) que dans la zone

intermédiaire ou se forme la mirabilite (forme hydratée). Cette dégradation est liée à des phénomènes de pression de cristallisation dont l'importance dépend surtout des caractéristiques du réseau poreux (microporosité) et beaucoup moins du type de ciment (l'utilisation du ciment CEM III/C présente donc ici moins d'intérêt). Enfin, cette étude a permis de démontrer que la dégradation des colonnes CMC par des fronts de cristallisation internes était peu probable, des essais accélérés en laboratoire avec des conditions sévères d'évaporation n'ayant pas permis de reproduire ces phénomènes.

Au final, le choix du ciment CEM III/C pour les mortiers constitutifs des CMC s'avère particulièrement judicieux, sa faible teneur en  $C_3A$  permet de limiter la production de produits expansifs dans le cas d'une attaque sulfatique externe et sa proportion limitée en hydrates du clinker, et en particulier en portlandite, ainsi que le faible rapport C/S des C-S-H, assurent une meilleure tenue aux attaques acides.

La majorité des phénomènes de dégradation des structures de génie civil étant liée à la pénétration d'agents agressifs dans les matériaux cimentaires, la dernière partie de ce mémoire était consacrée à la prédiction des propriétés de transfert par diffusion de ces éléments dans les mortiers par diffusion. Le modèle proposé utilise une échelle à deux niveaux d'homogénéisation : l'échelle pâte de ciment et l'échelle mortier.

À l'échelle de la pâte de ciment, la détermination des coefficients de diffusion passe par l'utilisation des schémas classiques d'homogénéisation. Ces coefficients sont ensuite introduits comme donnée d'entrée à l'échelle du mortier afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif du matériau. Le modèle d'homogénéisation utilisé à l'échelle du mortier ne permettant pas l'introduction de plusieurs types de granulats, la détermination des coefficients de diffusion des mortiers de caoutchouc (sable + caoutchouc) et d'argile expansée (sable + argile) s'effectue de façon indirecte et néglige de fait les interactions entre les différents types de granulats.

Les résultats obtenus par les modèles prédictifs sont relativement fidèles des résultats expérimentaux avec des erreurs relatives inférieures à 15%. L'estimation des coefficients de diffusion est globalement plus précise pour les mortiers d'argile expansée que pour les mortiers de caoutchouc, ceci étant une conséquence de la forme des granulats en caoutchouc qui n'est pas conforme aux hypothèses du modèle.

La problématique principale de MENARD concernait la tenue des colonnes à module contrôlée vis-à-vis des sollicitations environnementales et la pertinence du choix du ciment CEM III/C comme liant pour l'application. Les diverses campagnes expérimentales réalisées sur les principales causes de dégradation chimiques identifiées ont démontré que le choix de ce ciment était judicieux et conférait au composite une bonne tenue à la majorité des phénomènes de dégradation plausibles. Il reste essentiel de connaître avec précision les caractéristiques des sols dans lesquels les CMC vont s'ancrer afin d'appréhender au mieux les potentielles dégradations physico-chimiques, l'utilisation de colonnes tubées pouvant s'avérer pertinente dans certains cas.



## Perspectives de la thèse

A l'issue de ce travail de thèse, plusieurs problématiques demeurent et mériteraient d'être plus développées. Elles concernent les effets directs des nouveaux constituants (granulats de caoutchouc ou d'argile expansée), les attaques chimiques et la modélisation.

La caractérisation des mortiers incorporant des granulats en caoutchouc utilisé dans cette thèse a confirmé un défaut d'adhérence entre ce type de granulat et la matrice cimentaire qui favorise la pénétration des agents agressifs. Il s'agit d'une conséquence directe du caractère hydrophobe du caoutchouc. La littérature montre quelques tentatives pour développer une adhérence entre ces deux phases, notamment par traitement de surface des granulats en caoutchouc par une solution à base d'hydroxyde de sodium Na(OH).

Une autre approche est actuellement en cours au LMDC. Elle consiste à doter, à travers un processus de coating, le granulat en caoutchouc d'une surface permettant le développement de liaisons épitaxiales avec la matrice cimentaire. La pertinence de la technique mise en œuvre est essentiellement évaluée sur la base de l'incidence de ce traitement sur les propriétés de transfert du nouveau composite, y compris dans les conditions environnementales des CMC.

La mise en œuvre de mortiers incorporant des granulats d'argile expansée dans les conditions industrielles a montré la nécessité de prendre quelques précautions pour gérer le dosage en eau qui doit tenir compte de la spécificité de ce type de granulat. L'industrialisation de ce type de formulation doit intégrer une phase de présaturation des granulats d'argile expansée. Une approche alternative consisterait à ajuster le dosage initial en eau pour compenser l'absorption de ces granulats. Il conviendrait de valider cette approche en déterminant la quantité d'eau supplémentaire à introduire (absorption initiale, saturation totale des granulats, ...).

Dans ce travail, plusieurs dégradations d'origine chemo-mécanique du matériau exposé à l'environnement plus ou moins agressif des CMC ont été étudiées (attaque acide, attaque sulfatique externe, recristallisation des sels). Il a été montré que la recristallisation de sels pouvait fortement dégrader le mortier dans des conditions de laboratoire. Il conviendrait de poursuivre cette approche pour étudier le risque de dégradation en conditions se rapprochant de la réalité (en mettant le mortier au contact d'une solution saline mais dans un environnement sableux ou argileux par exemple). D'autres mécanismes qui peuvent pourtant affecter nos matériaux n'ont pas été abordés. C'est particulièrement le cas du lessivage du mortier à l'état frais pour des CMC partiellement immergés dans une nappe phréatique, ce phénomène étant d'autant plus critique que le débit d'eau est important. Il conviendrait de valider une solution pour se prémunir de ce risque (la présence d'agent de viscosité dans les formulations devrait contribuer à le diminuer).

Enfin, le modèle prédictif du coefficient de diffusion des mortiers de CMC pourrait également être amélioré sur divers aspects, notamment par la prise en compte des interactions entre les différents granulats ainsi que la forme des inclusions. Ce modèle devrait aussi être enrichi pour tenir compte des autres modes de transfert dans le composite CMC.

Enfin, les solutions proposées étant actuellement plus coûteuses que la solution de base, il conviendrait de continuer à rechercher d'autres solutions pour limiter le surcoût tout en garantissant leur durabilité et leur facilité de mise en œuvre quel que soit le pays. L'utilisation de granulats obtenus à partir de déchets de plastiques thermodurcissables ou de composites représenterait à la fois une voie de valorisation pour ces matériaux et une solution ubiquiste pour la société MENARD.





# Bibliographie

- [1] NF EN 206-1, Béton – Partie 1 : spécifications, performances, production et conformité, 2013
- [2] EN 1992 : EUROCODE 2, Calcul des structures en béton, 2005
- [3] DUPLAN F., Composites cimentaires à module d'élasticité contrôlé : conception, caractérisation et modélisation micromécanique. PhD thesis, 2014, Université Toulouse III Paul Sabatier
- [4] ALAMO-NOLE L.A., PERALES-PEREZ O., ROMAN-VELAZQUEZ F.R., Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires crumb rubber. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Volume 185, Issue 1, Pages 107–111
- [5] COLOM X., CARRILLO F., CANAVETE J., Composites reinforced with reused tyres: surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites Part A Applied Science and manufacturing*, 2007, Volume 38, Issue 1, Pages 44-50
- [6] DECRET N° 2002-1563 du 24 décembre 2002 relatif à l'élimination des pneumatiques usagés
- [7] NAJIM K.B., HALL M.R., A review of the fresh / hardened properties and applications for plain (prc) and self-compacting rubberised concrete (scrc). *Construction and Building Materials*, 2010, Volume 24, Issue 11, Pages 2043–2051
- [8] TURATSINZE A., GARROS M., On the modulus of elasticity and strain capacity of self-compacting concrete incorporating rubber aggregates. *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, Volume 52, Issue 10, Pages 1209–1215
- [9] REDA TAHA M.M., EL-DIEB A.S., ABDEL-WAHAB M.M., Fracture toughness of concrete incorporating rubber tire particles. *ICPCM A New Era of Building*, 2003, Cairo Egypt
- [10] GARROS M., Composites cimentaires incorporant des granulats caoutchouc issus du broyage de pneus usagés : optimisation de la formulation et caractérisation, PhD thesis, 2007, Université Toulouse III Paul Sabatier
- [11] EL-DIEB A.S., ABDEL-WAHAB M.M., ABDEL-HAMEED M.E., Performance of concrete using rubber tyre particles, *International Symposium of Recycling and Reuse Tyres*, 2001, University of Dundee UK



- [12] AL-AKHRAS N., SAMADI M.M., Properties of tire rubber ash mortar, *Cement and Concrete Composites*, 2004, Volume 26, Issue 7, Pages 821–826
- [13] TOPCU I.B., DEMIR A., Durability of rubberized mortar and concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2007, Volume 19, Issue 2, Pages 173–178
- [14] MARQUES A.C., AKASAKI J.L., TRIGO A.P.M., M.L., Influence of the surface treatment of tire rubber residues added in mortars. *IBRACON Structures and Materials Journal*, 2008, Volume 1, Issue 2, Pages 113–120
- [15] KHALOO A.R., DEHESTANI M., RAHMATABADI P., Mechanical properties of concrete containing a high volume of tire–rubber particles, *Waste Management*, 2008, Volume 28, Issue 12, Pages 2472–2482
- [16] ELSHARIEF A. COHEN M.D., OLEK J., Influence of lightweight aggregate on the microstructure and durability of mortar, *Cement and Concrete Research*, 2005, Volume 35, Issue 7, Pages 1368-1376
- [17] GLORY J., RAMAMURTHY K., Influence of fly ash on strength and sorption characteristics of cold-bonded fly ash aggregate concrete, *Construction and Building Materials*, 2009, Volume 23, Issue 5, Pages 1862-1870
- [18] KE Y., BEAUCOUR A.L., ORTOLA S., DUMONTET H., CABRILLAC R., Influence of volume fraction and characteristics of lightweight aggregates on the mechanical properties of concrete, *Construction and Building Materials*, 2009, Volume 23, Issue 8, Pages 2821–2828
- [19] CHEN H.J., YEN T., LIA T.P., HUANG Y.L., Determination of the dividing strength and its relation to the concrete strength in lightweight aggregate concrete. *Cement and Concrete Composites*, 1999, Volume 21, Issue 1, Pages 29–37
- [20] LO T.Y., CUI H.Z., Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete, *Materials letter*, 2004, Volume 58, Issue 6, Pages 914-919
- [21] KIM H.K., JEON J.H., LEE H.K., Workability, and mechanical, acoustic and thermal properties of lightweight aggregate concrete with a high volume of entrained air, *Construction and Building Materials*, 2012, Volume 29, Pages 193-200
- [22] KIM H.K., LEE H.K., Use of power plant bottom ash as fine and coarse aggregates in high-strength concrete, *Construction and Building Materials*, 2011, Volume 20, Issue 2, Pages 1115–1122.
- [23] LEE H.K., KIM H.K., HWANG E.A., Utilization of power plant bottom ash as aggregates in fiber-reinforced cellular concrete. *Waste Management*, 2010, Volume 30, Issue 2, Pages 274–84
- [24] MINDESS S., YOUNG J.F., DARWIN D., *Concrete* (2<sup>nd</sup> ed.), 2003, Prentice-Hall, Englewood cliffs, New Jersey.
- [25] HOSSAIN K.M.A., AMHED S., LACHEMI M., Lightweight concrete incorporating pumice based blended cement and aggregate: Mechanical and durability characteristics. *Construction and Building Materials*, 2011, Volume 25, Issue 3, Pages 1186–1195

- [26] BONNET M., Matériaux cimentaires à haute déformabilité par incorporation de granulats issus du broyage de pneus usagés. PhD thesis, 2004, Université Toulouse III Paul Sabatier
- [27] SEGRE N., JOEKES I., Use of tire rubber particles as addition to cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2000, Volume 30, Issue 9, Pages 1421–1425
- [28] KE Y., Caractérisation du comportement mécanique des bétons de granulats légers : expérience et modélisation. PhD thesis, 2008, Université Cergy-Pontoise
- [29] KHOKHRIM N.K., The durability of lightweight concrete structural members, Kuibyshev, 1973, USSR
- [30] ZHANG M. H., GJORV O. E., Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste, *Cement and Concrete Research*, 20, P610-618, 1990.
- [31] LO Y.T., CUI H.Z., Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete, *Materials Letters*, 2004, Volume 58, Issue 6, Pages 916-919
- [32] ELDIN N.N., SENOUCI A.B., Measurement and prediction of strength of rubberized concrete, *Cement and Concrete Composites*, 1994, Volume 16, Pages 287-298
- [33] TOPCU I.B., AVCULAR N., Analysis of rubberized concretes, *Cement and Concrete Research*, 1997, Volume 27, Issue 8, Pages 1135-1139
- [34] TURATSINZE A., BONNET S., GRANJU J.L., Mechanical of cement-based mortar incorporating rubber aggregate from recycled worn tyres. *Building and Environment*, 2005, Volume 40, Issue 2, Pages 221-226
- [35] TURATSINZE A., BONNET S., GRANJU J.L., Potential of rubber aggregates to modify properties of cement based-mortars: Improvement in cracking shrinkage resistance, *Construction and Building Materials*, 2007, Volume 21, Issue 1, Pages 176–181
- [36] SENOUCI A.B., ELDIN N.N., Observation on rubberized concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, 1993, Volume 15, Issue 1, Pages 74-84
- [37] BENAZZOUK A., DOUZANE O., QUENEUDEC-T’KINT M., Transport of fluids in cement-rubber composites, *Cement and Concrete Composites*, 2004, Volume 26, Issue 1, Pages 21-29
- [38] TOPCU I.B., BILIR T., Analysis of rubberized concrete as a three-phase composite material, *Journal of composite materials*, 2009, volume 43, Issue 11, pages 1251-1263
- [39] HIRSCH T.J., Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate, *Journal of the American Concrete Institute*, 1962, Pages 427-451
- [40] CUI H.Z., LO Y.T., MEMON S.A., XU W., Effect of lightweight aggregates on the mechanical properties and brittleness of lightweight aggregate concrete, *Construction and Building Materials*, 2012, Volume 35, Pages 149-158

- [41] MULLER ROCHHOLZ J., Determination of the elastic properties of lightweight aggregate by ultrasonic pulse velocity measurement, *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1979, Volume 1, Issue 2, Pages 87–90
- [42] CHI J.M., HUANG R., YANG C.C., CHANG J.J., Effects of aggregate properties on the strength and stiffness of lightweight concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2003, Volume 25, Issue 2, Pages 197-205
- [43] ACI COMMITTEE 544, State-of-the-Art Report on Fiber Reinforced Concrete, American Concrete Institute, 1997, Detroit Michigan
- [44] HAMEED R., Apport d'un Renfort de Fibres sur les Performances des Structures en Béton Armé pour les Applications Parasismiques. PhD thesis, 2010, Université Toulouse III Paul Sabatier
- [45] ASTM A820, Standard specification for steel fibers for fiber-reinforced concrete, ASTM Standards for Concrete and Mineral Aggregates, 2006
- [46] ZOLLO R.F., Fiber-reinforced concrete: an overview after 30 years of development. *Cement and Concrete Composites*, 1997, Volume 19, Issue 2, pages 107–122
- [47] COOK D.J., Concrete and cement composites reinforced with natural fibres, *Concrete International Construction Press*, 1980, Pages 99-114
- [48] AZIZ M.A., PARAMASIVAM P., LEE S.L., Concrete reinforced with natural fibres, *Concrete Technology and Design, Vol.2: New Reinforced Concretes*, 1984, pp. 107-140
- [49] LEWIS G., MIRIHAGALIA P., Natural vegetable fibres as reinforcement in cement sheets, *Magazine of Concrete Research*, 1979, Volume 31, Issue 107, Pages 104-108
- [50] GRAM H.E., Durability of natural fibres in concrete. Technical report, Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1983.
- [51] ROSSI P., Bétons de fibres métalliques. Editions T.I., 2013.
- [52] CASANOVA P., Bétons renforcés de fibres métalliques : du matériau à la structure – étude expérimentale et analyse du comportement de poutres soumises à la flexion et à l'effort tranchant. PhD thesis, 1995, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
- [53] BAYASI M.Z., ZENG J., Properties of polypropylene fiber reinforced concrete. *ACI Materials Journal*, 1993, Volume 90, Issue 6, Pages 605–610
- [54] HUGHES B., FATTUHI N., The workability of steel fiber reinforced concrete. *Magazine of Concrete Research*, 1976, Volume 28, Issue 96, Pages 157–161
- [55] BAYASI M.Z., SOROUSHIAN P., Effect of steel fiber reinforcement on fresh mix properties of concrete, *Cement and Concrete Research*, 1992, Volume 89, issue 4, Pages 369–374
- [56] HANNANT D.J., *Fibre cements and fibre concretes*, Wiley, 1978
- [57] ANDERSON T.L., *Fracture Mechanics*, CRC Press, 1991

- [58] ALHOZAIMY A.M., SOROUSHIAN P., MIRZA F., Mechanical properties of reinforced concrete and materials polypropylene fiber the effects of pozzolanic, Cement and Concrete Composites, 1996, Volume 18, Issue 2, Pages 85–92
- [59] MAZAHERIPOUR H., GHANBARPOUR S., MIRMORADI S.H., HOSSEINPOUR I., The effect of polypropylene fibers on the properties of fresh and hardened lightweight self-compacting concrete, Construction and Building Materials, 2011, Volume 25, Issue 1, Pages 351–358
- [60] ROSSI P., ACKER P., MAILER Y., Effect of steel fibers at two different stages: the material and structure, Materials and Structures, 1987, Volume 20, Pages 436-439
- [61] BENCARDINO F., RIZZUTI L., SPADEA G., SWAMY R., Stress-strain behaviour of steel fiber-reinforced concrete in compression, Journal of Materials in Civil Engineering, 2008, Volume 20, Issue 3, Pages 255–263
- [62] SHAH S.P., Do fibers increase the tensile strength of cement-based matrixes?, ACI Material Journal, 1991, Volume 88, Issue 6, pages 595-602
- [63] LI Z., LI F., CHANG T.Y.P., MAI Y.W., Uniaxial tensile behaviour of concrete reinforced with randomly distributed short fibers, ACI Material Journal, 1998, Volume 95, Issue 5, pages 564-574
- [64] SHAH S.P., RANGAN B.V., Fibre reinforced concrete properties, ACI Journal, proceedings, 1971, Volume 68, Issue 2, Pages 126–35
- [65] HUGHES B.P., Experimental test results for flexure and direct tension of fibre cement composites, International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1981, Volume 3, Issue 1, pages 13–18
- [66] BENTUR A., MINDESS S., Fiber Reinforced cementitious Composites, Modern Concrete Technology, 2005
- [67] BENCARDINO F., RIZZUTI L., SPADEA G., SWAMY R., Experimental evaluation of fiber reinforced concrete fracture properties, Composites Part B: engineering, 2010, Volume 41, Issue 1, Pages 17–24
- [68] HAMEED R., TURATSINZE A., DUPRAT F., SELIER A., Metallic fiber reinforced concrete: effect of fiber aspect ratio on the flexural properties, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2009, Volume 4, Issue 5, Pages 67–72
- [69] KANG S.T., LEE Y., PARK Y.D., KIM J.K., Tensile fracture properties of an Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC) with steel fiber, Composite Structures, 2010, Volume 92, Issue 1, Pages 61–71
- [70] GENÇEL O., BROSTOW W., DATASHVILI T., THEDFORD M., Workability and mechanical performance of steel fiber-reinforced self-compacting concrete with fly ash, Composite Interfaces, 2011, Volume 18, Issue 2, Pages 169–184
- [71] ALWAN J.M., NAAMAN A.E., New formulation for elastic modulus of fiber reinforced quasibrittle matrices, Journal of Engineering Mechanics, 1994, volume 120, Issue 1, Pages 2443-2460

- [72] NEVES R.D, FERNANDES DE ALMEIDA J.C.O., Compressive behaviour of steel fibre reinforced concrete, *Structural Concrete*, 2005, Volume 6, Issue 1, Pages 1-7
- [73] NF EN 12350-2, Essais pour béton frais – Partie 2 : Essai d'affaissement, 2012
- [74] NF EN 12350-7, Essais pour béton frais – Partie 7 : Teneur en air - méthode de la compressibilité, 2012
- [75] NF P18-459, Essai pour béton durci – Essai de porosité et de masse volumique, 2010
- [76] NF EN 12390-3, Essais pour béton durci – Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes, 2012
- [77] RILEM Recommendations for the Testing and Use of Constructions Materials, CPC 8 Modulus of elasticity of concrete in compression, 1975
- [78] CAGNON H, VIDAL T, SELIER A, TORRENTI J.M., Transient thermal creep at moderate temperature, *Consec* 2016
- [79] AFGC-AFREM, Groupe de travail, Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Indicateurs de durabilité, 2004
- [80] XP P18-463, Bétons – Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci, 2011
- [81] NT BUILD 492, Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, 1999
- [82] ASSIE S., Durabilité des bétons autoplaçants, PhD thesis, 2004, INSA Toulouse, France
- [83] DUGNOLLE E., Corrosion biologique des bétons au contact avec les eaux résiduaires, *Revue Centre Scientifique et Technique de la Construction*, 1973, Issue 4, Pages 26-28.
- [84] ADENOT F., BUIL M., Modelling of the cement paste by deionized water, *Cement and Concrete Research*, 1992, Volume 22, Pages 489-496.
- [85] PAVLIK V, Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids; Part I: Calculation of corrosion depth. *Cement and Concrete Research*, 1994, Volume 24, Pages 551-562.
- [86] PAVLIK V, Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids; Part II: Formation and chemical composition of the corrosion products layer. *Cement and Concrete Research*, 1994, Volume 24, Pages 551-562.
- [87] DE CEUKELAIRE L., The effects of Hydrochloric Acid on Mortar, *Cement and Concrete research*, 1992, Volume 22, Issue 5, Pages 903-914.
- [88] CARDE C., FRANCOIS R., TORRENTI J.M., Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste : modeling the mechanical behavior, *Cement and Concrete Research*, 1996, Volume 26, Issue 8, Pages 1257-1268.
- [89] MEHTA P.K., MONTEIRO J.M., *Concrete: structure, properties and materials*, Prentice Hall, 1993.
- [90] BENZAAZOUA M., Caractéristiques des liants utilisés dans les remblais miniers cimentés, *Colloque NEDEM, Rouyn-Noranda Quebec*, 1996, Volume 1, Pages 31-44.

- [91] ESCADEILLAS G., HORNAIN H., La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs, La durabilité des bétons, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2008.
- [92] FAUCON P., LE BESCOP P., ADENOT F., BONVILLE P., JACQUINOT J.F., PINEAU F., FELIX B., Leaching of cement: study of the surface layer, Cement and Concrete Research, 1996, Volume 26, Issue 11, Pages 1707-1715.
- [93] BERTRON A., DUCHESNE J., ESCADEILLAS G., Degradation of cement pastes by organic acids, Material and Structures, 2007, Volume 40, Issue 3, Pages 341-354.
- [94] ZIVICA V., BAJZA A., Acidic attack of cement based materials: a review. Part 1. Principle of acidic attack, Construction and Building Materials, 2001, Volume 15, Issue 8, Pages 331-340.
- [95] PAVLIK A., UNCICK S., The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids, Cement and Concrete Research, 1997, Volume 27, Issue 11, Pages 1731-1745.
- [96] BICZOK I., Concrete corrosion and concrete protection, Materials and Corrosion, 1965, Volume 16, Issue 3, Pages 185-276.
- [97] OUESLATI O., Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques, PhD thesis, 2011, Université Laval, Quebec
- [98] ACHOURA D., LANOS C.H., JAUBERTHIE R., REDJEL B., Influence d'une substitution partielle du ciment par du laitier de hauts fourneaux sur la résistance des mortiers en milieu acide, Journal de Physique IV, 2004, Volume 118, Pages 159-164.
- [99] SOUKATCHOFF P., Étude de résistance à l'eau douce de quelques ciments, Materials and Structures, 1985, Volume 18, Issue 2, Pages 115-122.
- [100] BERTRON A., ESCADEILLAS G., DUCHESNE J., Cement pastes alteration by liquid manure organic acids: Chemical and mineralogical characterization, Cement and Concrete Research, 2004, Volume 34, Issue 10, Pages 1823-1835.
- [101] BAJZA A., Corrosion of hardened cement paste by  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and acetic and formic acids – Pore structure and Permeability of cementitious materials, Roberts L.R. and Skalny J.P. Ed., Materials Research Society Symposia Proceedings, 1988, Volume 137.
- [102] DE BELIE N., DEBRUYCKERE M., VAN NIEUWENBURG D., DE BLAERE B., Attack of concrete floors in pig houses by feed acids: Influence of fly ash addition and cement-bond surface layers, Journal of Agricultural Engineering Research, 1997, Volume 68, Issue 2, Pages 101-108.
- [103] DIAMOND S., The characterization of fly ashes, Proceedings of the symposium effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, 1981, Pages 12-23.
- [104] JAWED I., SKALNY J., BACH T., SCHUBERT P., BIJEN J.M., GRUBE H., NAGATAKI S., OHGA H., WARD M.A., Hardened mortar and concrete with fly ash, Fly Ash and Concrete, Properties and performance, Wesche K. Ed. 1991, London Chapman and Hall.

- [105] OLLIVIER J.P., TORRENTI J.M., La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert, La durabilité des bétons, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2008.
- [106] BELARIBI N.B., SEMCHA M., LAOUFI L., Influence de la pouzzolane de Beni-saf sur les caractéristiques mécaniques des bétons, Revue canadienne de génie civil, Volume 30, Issue 3, Pages 580-584.
- [107] AL-MOUDI O.S.B., Studies on the evaluation of permeability and corrosion resisting characteristics of Portland pozzolan concrete, MS Thesis, 1985, Konh Kong Fahd University of petroleum and minerals, Saudi Arabia.
- [108] HEGYI G., KARDOS J., KOVACS M., MALNASI-CSIZMADIA A., NYITRAY L., PAL G., RADNAI L., REMENYI A., VENEKEI I., Introduction to Practical Biochemistry, 2011, Eotvos Lorand University, Hungary.
- [109] BURLION N., BERNARD D., CHEN D., X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process, Cement and Concrete Research, 2006, Volume 36, Issue 2, Pages 346-357.
- [110] ROUGELOT T., BURLION N., BERNARD D., SKOCZYLAS F., About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach, Cement and Concrete Research, 2010, Volume 40, Issue 2, Pages 271-283.
- [111] REDON C., CHERMANT J.L., Damage mechanics applied to concrete reinforced with amorphous cast iron fibers, concrete subjected to compression, Cement and Concrete Composites, 1999, Volume 21, Issue 3, Pages 197-204.
- [112] SARDINI P., BERTRON A., DE LA ASUNCION-PARREIRA C., SIITARI-KAUPPI M., PRET D., ESCADEILLAS G., SAMMARTINO S., AMIRI O., Distribution spatiale de la porosité des matériaux cimentaires, Revue Européenne de Génie Civil, 2011, Volume 11, Issue 6, Pages 739-749.
- [113] ISHIDA A., IWASAKI M., ARAKI A., Shotcrete with blended cement and calcium aluminate based powder accelerator for improved durability, In Shotcrete: Elements of a System – Bernard (ed), 2010, Taylor & Francis Group, London.
- [114] HAUSMANN D.A., Steel corrosion in concrete – How does it occur?, Materials Protection, 1967, Volume 6, Issue 11, Pages 19-23.
- [115] ALEXANDER M., BERTRON A., DE BELIE N., Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments, RILEM State-of-the-art Report, 2013, Springer
- [116] TIXIER R. MOBASHER B, Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack, I: Formulation, Journal of Materials in Civil Engineering, 2003, Volume 15, Issue 4, Pages 305-313
- [117] MERTZ J., Structures de porosité et propriétés de transport dans les grés. PhD Thesis, 1991, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France

- [118] SANTHANAM M., COHEN M.D., OLEK J., Mechanism of sulfate attack: a fresh look / Part 1: summary of experimental results, *Cement and Concrete Research*, 2002, Volume 32, Issue 6, Pages 915-921.
- [119] TIAN B., COHEN M.D., Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, *Cement and Concrete Research*, 2000, Volume 30, Issue 1, Pages 117-123.
- [120] CLIFTON J.R., FROHNSDORFF G., FERRARIS C., Standards for evaluating the susceptibility of cement-based materials to external sulfate attack, *Materials Science of Concrete*, 1999, Special Volume, Pages 337-355.
- [121] POMMERSHEIM J.M., CLIFTON J.R., Expansion of cementitious materials exposed to sulfate solutions, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1993, Volume 333, Pages 363-368.
- [122] GOLLOP R.S., TAYLOR H.F.W., Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 1996, Volume 26, Issue 7, Pages 1013-1028.
- [123] LEA F.M., *The chemistry of cement and concrete*, Third edition, Chemical Publishing Company, 1971
- [124] MEHTA P.K., Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete – Another look, *Cement and Concrete Research*, 1983, Volume 13, Issue 3, Pages 401-406.
- [125] YU C., SUN W., SCRIVENER K., Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, 2013, Volume 43, Pages 105-111.
- [126] VERBECK G.J., Field and laboratory studies of the sulphate resistance of concrete, Portland Cement association Research Department, 1967, Bulletin 227, Skokie, Illinois, USA.
- [127] MATHER B., Field and laboratory studies of the sulphate resistance of concrete, Performance of concrete, Swenson E.G., University of Toronto press, 1968, Toronto, Canada.
- [128] OUYANG G., NANNI A., CHANG W.F., Internal and external sulphate sources of sulphates ions in Portland cement mortar: two types of chemical attack, *Cement and Concrete Research*, 1988, Volume 18, Issue 5, Pages 699-709.
- [129] DATASHEET, Sulfate-Resisting Cement and Concrete, Cement Concrete & Aggregates Australia, 2002.
- [130] ASTM C452-06, Standard test method for potential expansion of Portland-cement mortars exposed to a sulfate solution, 2006
- [131] ASTM C1012-04, Standard test method for length change of hydraulic cement mortars exposed to a sulfate solution, 2004.
- [132] FERRARIS C., STUTZMAN P., PELTZ M., WINPIGLER J., Developing a more rapid test to assess sulfate resistance of hydraulic cements, *Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2005, Volume 110, Issue 5, Pages 529-540.



- [133] GUIRGUIS S., CUSACK D., Developing performance specification for cement, Concrete Institute of Australia Conference, 2001, Perth, Australia.
- [134] HUGHES D.C., GROUNDS T., The use of beams with a single edge notch to study the sulphate resistance of OPC and OPC/PFA pastes. Magazine of Concrete Research, 1985, Volume 37, Issue 131, Pages 67-74.
- [135] ALMEIDA I.R., Resistance of high strength concrete to sulfate attack: Soaking and drying test, Concrete durability second international conference, 1991, Montreal, Canada.
- [136] ZHANG M., CHEN J., LV Y., WANG D., YE J., Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions, Construction and Building Materials, 2013, Volume 39, Pages 26-32.
- [137] BRUNETAUD X., KHELIFA M.R., AL-MUKHTAR M., Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack, Cement and Concrete Composites, 2012, Volume 34, Issue 3, Pages 370-376.
- [138] SANTHANAM M., Sulphate attack from an engineering perspective, In: Workshop on Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments – characterization, modelling, test methods and engineering aspects – De Belie (ed), 2007, Pages 106-113.
- [139] PARK Y.S., SUH J.K., LEE J.H., SHIN Y.S., Strength deterioration of high strength concrete in sulfate environment, Cement and Concrete Research, 1999, Volume 29, Issue 9, Pages 1397-1402.
- [140] GIRARDI F., VAONA W., DI MAGGIO R., Resistance of different types of concretes to cyclic sulfuric acid and sodium sulfate attack, Cement and Concrete Composites, 2010, Volume 32, Issue 8, Pages 595-602.
- [141] MEHTA P.K., GJORV O.E., A new test for sulfate resistance of cements, Journal of Testing and Evaluation, 1974, Volume 2, Issue 6, Pages 510-515.
- [142] ACI 202.R-08, Guide to Durable Concrete, ACI Committee 201, 2008.
- [143] COHEN M.D., MATHER B., Sulfate attack on concrete – Research needs?, ACI Materials Journal, 1991, Volume 88, Issue 1, Pages 62-69.
- [144] FERRARIS C.F., CLIFTON J.R., STUTZMAN P.E., GARBOCZI E.J., Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack, In: Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems, Scrivener K.L., Young J.F. (Eds), 1997, Spon Press, London, UK.
- [145] AL MOUDI O.S.B., Performance of 15 reinforced concrete mixtures in magnesium-sodium sulphate environments, Construction and Building Materials, 1995, Volume 9, Issue 3, Pages 149-158.
- [146] PAGLIA C., WONBACHER F., BOHNI H., SOMMER M., An evaluation of the sulfate resistance of cementitious material accelerated with alkali-free and alkaline admixtures laboratory vs. Field, Cement and Concrete Research, 2002, Volume 32, Issue 4, Pages 665-671.

- [147] MESSAD S., Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente dans le cadre de la norme NF EN 206-1, PhD thesis, 2009, Université Toulouse III Paul Sabatier, France.
- [148] FLATT R.J., CARUSO F., SANCHEZ A.M.A., SCHERER G.W., Chemomechanics of salt damage in stone, *Nature Communication*, 2014, Volume 5.
- [149] LIU Z., DE SCHUTTER G., DENG D., YU Z., « Salt Weathering » Distress on Concrete by Sulfates ?, In: *Advances in Crystallization Processes*, Mastai Y. (Ed), 2012, InTech.
- [150] YOSHIDA N., MATSUNAMI Y., NAGAYAMA M., SAKAI E., Salt weathering in residential concrete foundation exposed to sulfate bearing ground, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2010, Volume 8, Issue 2, Pages 121-134.
- [151] VERAN-TISSOIRES S., Sur le phénomène de cristallisation discrète à la surface ou à l'intérieur d'un milieu poreux, PhD thesis, 2011, Université Toulouse, France
- [152] PRICE C.A., *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, The Getty Conservation Institute, 1996.
- [153] GOUDIE A.S., VILES H., *Salt Weathering Hazards*, John Wiley & sons, 1997.
- [154] CHAROLA A.E., Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview, *Journal of the American Institute for Conservation*, 2000, Volume 39, Issue 3, Pages 327-343.
- [155] BECKER G.F., DAY A.L., The linear force of growing crystals, *Proceedings of the Washington Academy of Science*, 1905, Volume 7, Pages 283-288.
- [156] TABER S., The growth of crystals under external pressure, *American Journal of Science*, Volume 41, Pages 532-556.
- [157] CORRENS C.W., Growth and dissolution of crystals under linear pressure, *Discussions of the Faraday Society*, 1949, Volume 5, Pages 267-271.
- [158] CORRENS C.W., STEINBORN W., Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft, *Z. Krist (A)*, 1939, Volume 101, Pages 117-133.
- [159] FLATT R.J., STEIGER M., SCHERER G.W., A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure, *Environmental Geology*, 2007, Volume 52, Pages 187-203.
- [160] STEIGER M., Crystal growth in porous materials-I: the crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal growth*, 2005, Volume 282, Issue 3-4, Pages 455-469.
- [161] SCHERER G.W., Crystallization in pores, *Cement and Concrete Research*, 1999, Volume 28, Issue 8, Pages 1347-1358.
- [162] TSUI N., FLATT R.J., SCHERER G.W., Crystallization damage by sodium, *Journal of Cultural Heritage*, 2003, Volume 4, Issue 2, Pages 109-115.
- [163] RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E., SEBASTIAN E., How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials, *Cement and Concrete Research*, 2000, Volume 30, Issue 10, Pages 1527-1534.

- [164] SHAHIDZADEH-BONN N., DESARNAUD J., BERTRAND F., CHATEAU X., BONN D., Damage in porous media due to salt crystallization, *Physical Review*, 2010, Volume 81, Issue 6.
- [165] ESPINOSA-MARZAL R.M., SCHERER G.W., Impact of in-pore crystallization on transport properties, *Environmental Earth Sciences*, 2013, Volume 69, Issue 8, Pages 2657-2669.
- [166] NOIRIEL C., RENAUD F., DOAN M.L., GRATIER J.P., Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rock, *Chemical Geology*, 2010, Volume 269, Issue 3-4, Pages 197-209.
- [167] SCHERER G.W., Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research*, 2004, Volume 34, Issue 9, Pages 1613-1624.
- [168] SCHERER G.W., GUPTA S., Pressure from Crystallization in Pore Channels, In *Poromechanics V – Proceedings of the fifth Biot conference on poromechanics*, 2013, Pages 766-771, ASCE
- [169] ZEHNDER K., ARNOLD A., Crystal growth in salt efflorescence, *Journal of crystal growth*, 1989, Volume 97, Issue 2, Pages 513-521.
- [170] LARSEN E.S., NIELSEN C.B., Decay of bricks due to salt, *Materials and structures*, 1990, Volume 23, Issue 1, Pages 16-25.
- [171] CANER-SALTIK E.N., SCHUMANN I., FRANKE L., Stages of damage in the structure of brick due to salt crystallization, In *Conservation of historic brick structures: case studies and reports or research*, 1998, Pages 47-58, Shaftesbury, UK: Donhead.
- [172] KRACEK F.C., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, McGraw-Hill Book Company, 1928, Volume 3, Pages 351
- [173] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 27th edition, Charles D. (Ed), 1943, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio.
- [174] AFPC-AFREM, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM « Durabilité des bétons »*, 1997, Toulouse.
- [175] HALL C., Water sorptivity of mortars and concretes: a review, *Magazine of Concrete Research*, 1989, Volume 41, Issue 147, Pages 51-61.
- [176] BALAYSSAC J.P., DETRICHE C.H., GRANDET J., Intérêt de l'essai d'absorption d'eau pour la caractérisation du béton d'enrobage, *Materials and Structures*, 1993, Volume 26, Issue 4, Pages 226-230.
- [177] *Encyclopedia of Soil Science*, W. Chestword (Ed.), 2008, *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Springer.
- [178] BEAR J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, 1972, American Elsevier Publishing Company, New York.

- [179] BACHMAT Y., BEAR J., On the concept and size of a representative elementary volume (REV), *Advances in Transport Phenomena in Porous media*, J. Bear and M.Y. Corapciogly (Eds.), 1987, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston.
- [180] BEAR J., BACHMAT Y., *Introduction to Modelling of Transport Phenomena in Porous Media*, Springer, 1991, Heidelberg.
- [181] BROWN G.O., HSIEH H.T., *Water Resources Research*, 2000, Volume 36, Issue 5, Pages 1199-1207.
- [182] VOIGT W., *Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle*, *Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen*, 1887, Volume 34, Pages 53-100.
- [183] REUSS A., *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*, *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 1929, Volume 9, Pages 49-58.
- [184] ESHELBY J.D., *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems*, *Proceedings of the Royal Society*, 1957, Volume 241, Issue 1226, Pages 376-396.
- [185] XU Y., *Approche multi-échelle pour l'étude du comportement des systèmes polyphasiques : application aux milieux poreux non saturés*, PhD thesis, 2004, Ecole des ponts et chaussées, Paris, France.
- [186] BENHAMIDA A., DJERAN-MAIGRE I., DUMONTET H., SMAOUI S., *Clay compaction modelling by homogenization theory*, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2005, Volume 42, Issues 7-8, Pages 996-1005.
- [187] MORI T. TANAKA K., *Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions*, *Acta Metallurgica*, 1973, Volume 21, Issue 5, Pages 571-574.
- [188] BENVENISTE Y., *A new approach to the application of Mori-Tanaka theory in composite materials*, *Mechanics of Materials*, 1987, Volume 6, Issue 2, Pages 147-157.
- [189] HERSHEY A.V., *The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals*, *Journal of Applied Mechanics*, 1954, Volume 21, Issue 3, Pages 226-240.
- [190] HILL R., *A self-consistent mechanics of composite materials*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1965, Volume 13, Issue 4, Pages 213-222.
- [191] NGUYEN H.G., *Approche micromécanique pour la modélisation du comportement élastoplastique des composites : application aux mortiers de résine*, PhD thesis, 2008, Université de Cergy-Pontoise, France.
- [192] YANG R., *Contributions à la modélisation micromécanique du transport et des phénomènes de gel dans les milieux poreux non saturés*, PhD thesis, 2013, Université Paris-Est, France.
- [193] DORMIEUX L., KONDO D., ULM F., *Microporomechanics*, 2006, Wiley New York.

- [194] LEMARCHAND E., Contribution de la micromécanique à l'étude des phénomènes de transport et de couplage poromécanique dans les milieux poreux : Application aux phénomènes de gonflement des géomatériaux, PhD thesis, 2001, Ecole des Ponts Paris-Tech, France.
- [195] DORMIEUX L., LEMARCHAND E., Modélisation macroscopique du transport diffusif, *Oil & Gas Science and Technology*, 2000, Volume 55, Issue 1, Pages 15-34.
- [196] BOURBATACHE M.K., Modélisation du transfert des ions chlorures dans les matériaux cimentaires par homogénéisation périodique, PhD thesis, 2009, Université de La Rochelle, France.
- [197] ATKINSON A., NICKERSON A.K., The diffusion of ions through water-saturated cement, *Journal of Materials Science*, 1984, Volume 19, Issue 9, Pages 3068-3078.
- [198] HOBBS D.W., MATTHEWS J.D., Minimum requirements for concrete to resist deterioration due to chloride induced corrosion, *Minimum Requirements for Durable Concrete*, D.W. Hobbs (Ed.), 1998, British Cement Association, Crowthorne, UK.
- [199] HOBBS D.W., Aggregate influence on chloride ion diffusion into concrete, *Cement and Concrete Research*, 1999, Volume 29, Issue 12, Pages 1995-1998.
- [200] TOGNAZZI C., Couplage fissuration – Dégradation chimique dans les matériaux cimentaires: Caractérisation et modélisation, PhD thesis, 1998, INSA, Toulouse, France.
- [201] MAINGUY M., TOGNAZZI C., TORRENTI J.M., ADENOT F., Modelling of leaching in pure cement paste and mortar, *Cement and Concrete Research*, 2000, Volume 30, Issue 1, Pages 83-90.
- [202] ADENOT F., Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, PhD thesis, 1992, Université d'Orléans, France
- [203] RICHEL C., LE CALLONEC C., MAZOIN C., PIN M., ADENOT F., Amélioration du modèle de dégradation de la fiabilité du modèle DIFFUZON, Technical Report RT SESD/97.60, 1997, CEA, France
- [204] DE LARRARD T., BENBOUDJEMA F., COLLIAT J.B., TORRENTI J.M., DELERUYELLE F., Concrete calcium leaching at variable temperature: experimental data and numerical model inverse identification, *Computational Materials Science*, 2010, Volume 49, Issue 1, Pages 35-45.
- [205] NGUYEN V.H., COLINA H., TORRENTI J.M., BOULAY C., NEDJAR B., Chemomechanical coupling behaviour of leached concrete. part 1: experimental results, *Nuclear Engineering and Design*, 2007, Volume 237, Issue 20-21, Pages 2083-2089.
- [206] NGUYEN V.H., NEDJAR B., COLINA H., TORRENTI J.M., A separation of scales homogenisation analysis for the modelling of calcium leaching in concrete, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2006, Volume 195, Issue 52, Pages 7196-7210.
- [207] DEBY F., CARCASSES M., SELIER A., Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment, *Cement and Concrete Research*, 2009, Volume 39, Issue 5, Pages 466-471.

- [208] HERVE E., ZAOUI A., N-layered inclusion-based micromechanical modelling, *International Journal of Engineering Science*, 1993, Volume 31, Issue 1, Pages 1-10.
- [209] CARE S., HERVE E., Prediction of the chloride diffusion coefficient in concrete using the homogenization technique, *Proceedings pro019 : 2<sup>nd</sup> International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, C. Andrade & J. Kropp (Eds), 2000, RILEM Publications.
- [210] CARE S., HERVE E., Application of a n-phase model to the diffusion coefficient of chloride in mortar, *Transport in Porous Media*, 2004, Volume 56, Issue 2, Pages 119-135.
- [211] HERVE E., Thermal and thermoelastic behaviour of multiply coated inclusion-reinforced composites, *International Journal of Solids and Structures*, 2002, Volume 39, Issue 4, pages 1041-1058.
- [212] HU J., STROEVEN P., Properties of the interfacial transition zone in model concrete, *Interface Science*, 2004, Volume 12, Issue 4, Pages 389-397.
- [213] BRETON D., CARLES-GIBERGUES A., BALLIVY G., GRANDET J., Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste, *Cement and Concrete Research*, 1993, Volume 23, Issue 2, Pages 335-346.
- [214] MINDESS S., Interfaces in concrete, *Materials Science of Concrete*, J. Skalny (Ed.), 1989, American Ceramic Society.



# **Annexes**



**Annexe A : Traitement des données issues de la microtomographie aux rayons X**

Les essais de microtomographie aux rayons X ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire CIRIMAT à Toulouse, à partir de l'appareil Phoenix nanotom de GE measurement & control. Cet essai repose sur l'analyse de l'interaction entre un faisceau de rayons X et l'objet étudié, ce dernier étant placé sur un support rotatif. Le rayonnement X transmis après la traversée de l'objet est enregistré par un détecteur plan pour différentes positions angulaires. L'ensemble des radiographies ainsi obtenu est traité et une image 3D est reconstruite mathématiquement.

**A. Reconstruction des volumes à partir des données brutes de l'appareil de microtomographie aux rayons X**

Lors de nos essais de microtomographie aux rayons X, chaque radiographie a été enregistrée après une rotation de  $0,25^\circ\text{C}$  de l'échantillon de mortier ce qui représente un ensemble de 1441 images au format TIFF. Les traitements nécessaires à l'obtention d'un volume 3D de qualité sont synthétisés sur la Figure A.1. Ces traitements sont directement réalisés sur le logiciel fourni avec l'appareil de microtomographie : Phoenix datos-x.

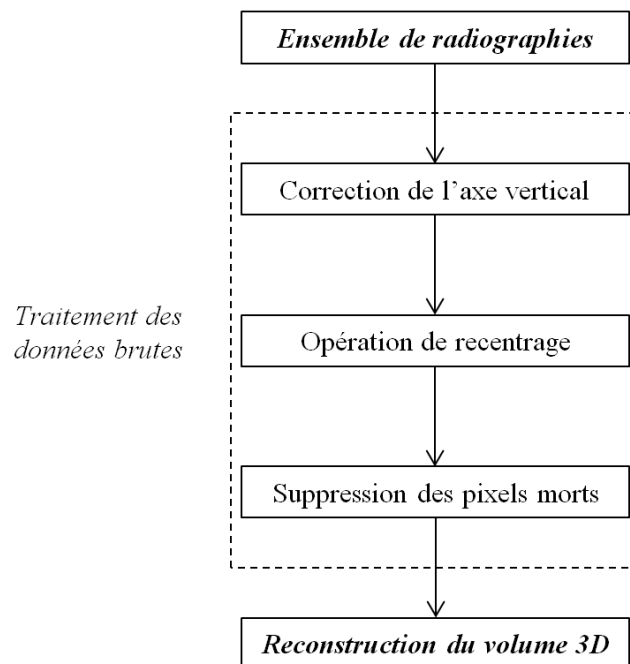


Figure A.1 Représentation schématique des étapes de traitement de données avec le logiciel Phoenix datos-x

La première étape de traitement correspond à la correction de l'axe vertical de l'échantillon, ce dernier pouvant s'incliner durant l'essai en particulier après un essai de dégradation (surface irrégulière).

L'utilisateur procède ensuite à une opération de recentrage de l'échantillon à partir de la superposition des premières et dernières radiographies. Ces deux images étant enregistrées

pour une même position angulaire, leur comparaison permet de se rendre compte du déplacement éventuel des échantillons en cours d'essai.

Enfin, la dernière étape de traitement concerne le traitement des pixels morts sur les radiographies, ces derniers formant des anneaux dans le volume en trois dimensions. Cette étape de « ring correction » consiste en la suppression manuelle de ces pixels jusqu'à 1% du nombre total de pixels disponible sur les radiographies.

Un volume 3D en 16 bit est reconstruit à la fin de ce dernier traitement.

## B. Traitement des données avec le logiciel Avizo

Le logiciel Avizo 8.1 permet le traitement de volumes en trois dimensions à travers l'application de coupes virtuelles et de processus de traitement variés : filtres, segmentations, opérations arithmétiques, etc.

Dans le cas présent, nous avons mis en place le même traitement sur tous les volumes reconstruits par Phoenix datos-x :

- Conversion des volumes initiaux en 8 bits afin de faciliter les opérations de traitement. Cette conversion s'accompagne d'un recentrage de l'histogramme en niveau de gris afin d'améliorer le contraste global des images.
- Application d'un filtre médian permettant de réduire le bruit de l'image, l'idée étant de remplacer chaque entrée par la valeur médiane de son voisinage.
- Processus de rendu volumique.

Différentes opérations peuvent être effectuées à partir de ces volumes comme la quantification de la porosité incluse dans le matériau à partir d'une segmentation en niveau de gris, ou encore l'évolution de la dégradation d'un échantillon à partir de la soustraction de deux volumes. Ce dernier procédé, illustré sur la Figure A.2, a été utilisé lors des essais de dégradation par attaque acide dans le deuxième chapitre.

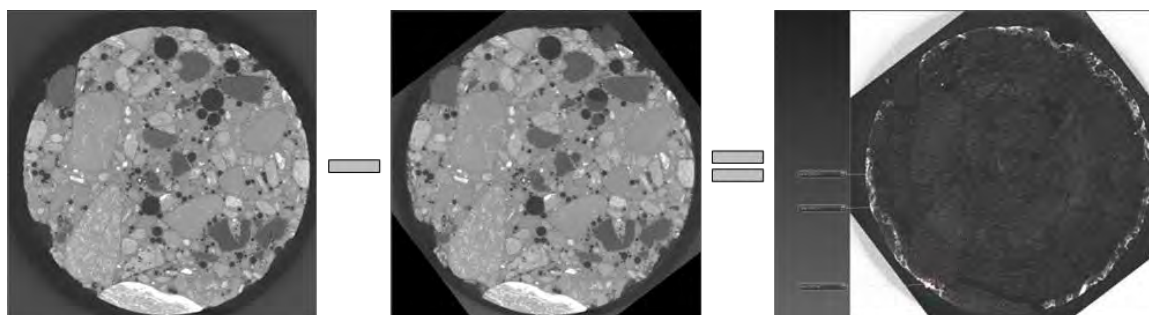


Figure A.2 Exemple de soustraction volumique lors d'un essai de dégradation par attaque acide

### Annexe B : Détermination des coefficients de diffusions par analyse inverse avec le logiciel ModeFrontier

Le modèle de prédiction des propriétés de transfert développé dans le troisième chapitre nécessite une étape d'initialisation consistant en un calage avec les résultats expérimentaux obtenus sur le mortier REF. Le modèle développé à l'échelle du mortier contient 5 termes correspondants aux coefficients de diffusion des différentes phases  $D_{itz}$ ,  $D_m$  et  $D_g$  et à leurs fractions volumiques  $f_{itz}$  et  $f_g$ . Parmi ces données d'entrée, seuls les termes  $D_{itz}$  et  $D_m$  correspondant respectivement au coefficient de diffusion de l'ITZ et à celui de la matrice sont inconnus. Il est important de noter que ce dernier coefficient dépend, à l'échelle du ciment, de la porosité de la matrice  $\emptyset$  et de son coefficient de diffusion  $D_f$ , ainsi que du schéma d'homogénéisation sélectionné.

Au final, le calage du modèle avec les résultats expérimentaux du mortier REF s'effectue pour chaque schéma d'homogénéisation à partir de l'estimation des coefficients de diffusion dans l'ITZ  $D_{itz}$  et dans la porosité du mortier  $D_f$ . Le processus de détermination de ces coefficients s'effectue par analyse inverse à l'aide du logiciel ModeFrontier. La Figure B.1 illustre le schéma de résolution utilisé.

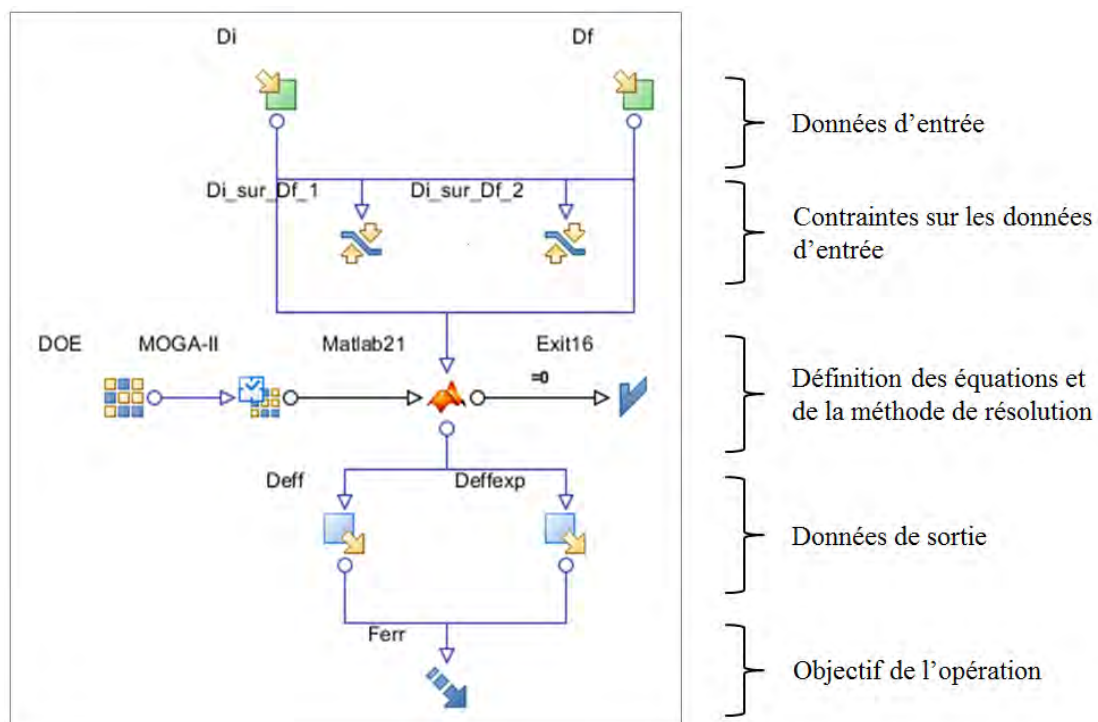


Figure B.1 Schéma de résolution par analyse inverse utilisé pour le modèle prédictif développé dans cette thèse (ModeFrontier)

Les données d'entrée se limitent à deux paramètres : le coefficient de diffusion dans l'ITZ  $D_{itz}$  et le coefficient de diffusion dans la porosité  $D_f$  dont les valeurs seront fixées entre  $1.10^{-10}$  et  $1.10^{-12} \text{ m}^2$ .

Les contraintes sur les données d'entrée correspondent au rapport  $D_{itz} / D_m$  issu des travaux de Caré & Hervé [210] appliqué aux différents schémas d'homogénéisation. Connaissant la porosité du mortier REF, on obtient ainsi des gammes de valeurs pour le rapport  $D_{itz} / D_f$ .

Les données d'entrée associées à leurs contraintes sont introduites dans un modèle sous Matlab dépendant de l'équation générale du coefficient de diffusion homogénéisé (Eq 3. 60). Ce modèle est relié à un algorithme de résolution génétique de type MOGA II qui fournit, une fois la procédure terminée, une collection de jeux de paramètres permettant la détection de minima secondaires et l'obtention d'informations sur la fonction objectif. Il sera ainsi possible de sélectionner parmi tous les couples  $D_{itz}$  et  $D_f$ , ceux permettant d'obtenir un coefficient de diffusion effectif proche de la valeur expérimentale tout en respectant les seuils fixés initialement.

L'algorithme est initialisé par une série de 1000 couples de données d'entrée, celle-ci étant déterminée de façon aléatoire à partir des fourchettes de valeurs fixées initialement. Le nombre de générations de couples par l'algorithme étant fixé à 10, on arrive à un total de 10000 couples de données d'entrée à traiter. La sélection des meilleurs couples s'effectue sur plusieurs critères : la proximité du coefficient de diffusion effectif avec la valeur expérimentale, le respect des seuils, la crédibilité physico-chimique des valeurs, etc.

Au final, nous obtenons des couples de valeurs pour les schémas de Mori-Tanaka et autocohérent (voir Tableau 3.1).

**Annexe C : Fiches techniques des matériaux utilisés**

Fiche technique du ciment CEM III/C

Fiche technique du ciment CEM I

Fiche technique du sable

Fiche technique des granulats en caoutchouc

Fiche technique des granulats d'argile expansée

Fiche techniques des fibres Fibraflex

Fiche technique du filler calcaire

Fiche technique du superplastifiant Glénium 27

Fiche technique du superplastifiant Optima 224

Fiche technique de l'agent de viscosité Rheomac 890f

## Fiche technique du ciment CEM III/C

## CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA

Ciment pour applications durables en milieux agressifs



## Le produit et ses applications

Le ciment CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA est un ciment de haut fourneau dont les constituants principaux sont le clinker portland (K) et le laitier granulé de haut fourneau (S). La teneur en laitier est comprise entre 81% et 95 %. Ce ciment est un ciment à faible chaleur d'hydratation (LH), tel que défini par la norme EN 197-1.

Le ciment CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA est par définition un ciment à haute résistance aux sulfates (HSR).

Le ciment CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA est un ciment à teneur limitée en alcalis (LA) : la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  équivalent est inférieure à 2,00 %.

## Domaines d'application préférentiels

- Bétons de classes de résistance faible et moyenne.
- Bétons pour constructions massives.
- Bétons en milieux agressifs, tels que l'eau de mer, les eaux usées et les eaux de sols contenant des sulfates. La norme NBN B15-001 prescrit des ciments HSR pour des teneurs en sulfates :
  - $\text{SO}_4^{2-} > 500$  mg/kg dans l'eau
  - $\text{SO}_4^{2-} > 3000$  mg/kg dans le sol

## Recommandation particulière

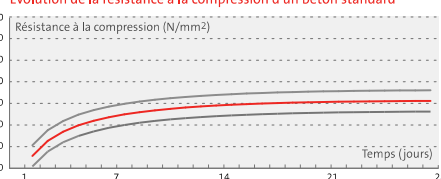
- Bien protéger le béton contre la dessiccation afin d'éviter la pulvérisation de la surface

## Contre-indications

- Mortiers et enduits
- Ouvrages de faible épaisseur
- Bétons précontraints
- Bétons exposés aux sels de déverglaçage

## Résistances béton

## Evolution de la résistance à la compression d'un béton standard\*



| PAYS     | NORME                                        | DÉNOMINATION                  | MARQUE |
|----------|----------------------------------------------|-------------------------------|--------|
| Belgique | NBN EN 197-1<br>NBN B 12-108<br>NBN B 12-109 | CEM III/C 32,5 N-LH<br>HSR LA | Benor  |
| France   | NF EN 197-1<br>NF P15-317<br>NF P15-319      | CEM III/C 32,5 N-LH PM-ES     | NF     |

Usine de Lumbres (F)  
certifiée



Le ciment CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA est marqué CE (en tant que CEM III/C 32,5 N-LH), ce qui garantit la conformité à la norme EN 197-1. En outre, il répond à plusieurs normes nationales et porte différentes marques de qualité nationales, comme indiqué ci-contre :



La fiche MSDS de ce produit est disponible sur [www.holcim.be](http://www.holcim.be)

## Avantages du CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA

- Haute résistance aux sulfates
- Minimalisation du risque de réaction alcalis-granulats
- Faible chaleur d'hydratation
- Teinte claire

## Spécifications techniques

## Caractéristiques mécaniques et physiques \*\*

|                             | UNITÉS             | RÉSULTATS | SPECIFICATIONS EN 197-1 ET PTV 603 |
|-----------------------------|--------------------|-----------|------------------------------------|
| Prise                       |                    |           |                                    |
| Besoin en eau               | %                  | 32        | -                                  |
| Début                       | hh:mm              | 4:30      | ≥ 1:15                             |
| Fin                         | hh:mm              | 6:20      | ≤ 12:00                            |
| Stabilité                   | mm                 | ≤ 1       | ≤ 10                               |
| Résistance à la compression |                    |           |                                    |
| 7 jours                     | N/mm <sup>2</sup>  | 24        | ≥ 16                               |
| 28 jours                    | N/mm <sup>2</sup>  | 40        | ≥ 32,5 ≤ 52,5                      |
| Chaleur d'hydratation       | J/g                | 145       | ≤ 270                              |
| Surface spécifique Blaine   | m <sup>2</sup> /kg | 410       | -                                  |
| Masse volumique absolue     | kg/m <sup>3</sup>  | 2900      | -                                  |
| Masse volumique apparente   | kg/m <sup>3</sup>  | 950       | -                                  |
| Refus au tamis de 200 µm    | %                  | 0,3       | ≤ 3,0                              |

## Composition chimique \*\*\*

|                                | RÉSULTATS (%) | SPECIFICATIONS (%) EN 197-1 ET NBN B12-109 |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------------------|
| CaO                            | 46,1          | -                                          |
| SiO <sub>2</sub>               | 32,4          | -                                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,9           | -                                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,9           | -                                          |
| MgO                            | 6,1           | -                                          |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,58          | -                                          |
| K <sub>2</sub> O               | 0,56          | -                                          |
| Na <sub>2</sub> O-eq           | 0,95          | ≤ 2,00                                     |
| SO <sub>3</sub>                | 1,0           | ≤ 4,5                                      |
| Cl <sup>-</sup>                | 0,32          | ***                                        |
| Perte au feu                   | 1,4           | ≤ 5,0                                      |
| Résidu insoluble               | 0,2           | ≤ 5,0                                      |
| Chrome (VI)                    | < 0,0002      | < 0,0002 ****                              |

Par sa teneur élevée en laitier, le ciment CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA convient particulièrement aux bétons exposés aux sulfates.

Par sa faible teneur en alcalis, le ciment CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA convient également dans les cas où le risque de réaction alcalis-granulats est réel.

\* Remarque : La résistance d'un béton dépendant de beaucoup de facteurs, la courbe de la figure n'est pas nécessairement représentative pour l'évolution des résistances d'un béton quelconque à base de CEM III/C 32,5 N-LH HSR LA.

\*\* Remarque: Les résultats repris dans les tableaux sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif et n'ont en aucun cas un caractère contractuel. En conséquence, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim (Belgique) s.a.

\*\*\* Ce ciment contient plus de 0,1 % de chlorures, ce qui est admis par la norme EN 197-1, à condition que la teneur réelle en chlorures soit déclarée.

\*\*\*\* Selon la Directive européenne 2003/53/CE.

Holcim (Belgique) S.A.

Avenue Jean Monnet 12 - B-1400 Nivelles

T +32 67 87 66 01 - F +32 67 87 91 30

Technical helpdesk : [tech-be@holcim.com](mailto:tech-be@holcim.com)

[www.holcim.be](http://www.holcim.be)

Fiche technique du ciment CEM I

CIMENTS



# DURABAT® X-TREM

35kg



## CARACTÉRISTIQUES

• APPELLATIONS NORMATIVES :

CEM I 52,5 N - SR 5 CE PM-CP2 NF (Le Teil)  
CEM II/A-S 52,5 N CE PM-CP2 NF (Contes)

• RÉSIDENCES (VALEURS MOYENNES) :

|            | DURABAT® XTREM | LE CLASSIC® |
|------------|----------------|-------------|
| à 1 jour   | 17 MPa         | 16 MPa      |
| à 2 jours  | 28 MPa         | 16 MPa      |
| à 28 jours | 62 MPa         | 40 MPa      |

• DÉBUT DE PRISE : 3h00

• RESISTANCE AU :

- Chlorure marin
- Acides (milieu faiblement agressif)\*
- Sulfates (milieu faiblement agressif)\*



POUR PLUS D'INFORMATIONS



FLASHEZ ICI

## Ciment résistant en milieux faiblement agressifs et pour bétonnage par temps froid

### ATOUTS PRODUIT

**UN CIMENT TRÈS PERFORMANT, À PRIVILÉGIER EN PÉRIODE HIVERNALE**

- Durabat® X-Trem est un ciment de classe 52,5 : il tire vite et durcit rapidement, ce qui permet un décoffrage accéléré
- Durabat® X-Trem résiste mieux aux agressions mécaniques notamment au cycle gel/dégel
- Avec sa performance élevée, ce ciment est apprécié pour la réparation de barrages ou les infrastructures routières

**DES OUVRAGES DURABLES EN BORD DE MER**

- Résiste aux eaux de mer et aux embruns marins
- Limite les efflorescences
- Augmente significativement la durée de vie des ouvrages

**RECOMMANDÉ POUR LES OUVRAGES SOUMIS À DES ENVIRONNEMENTS CHIMIQUES AGRESSIFS\***

- Résiste aux attaques sulfatiques et aux acides dans des milieux faiblement et moyennement agressifs

\* Le CEM I 52,5 N-SR 5 CE PM-CP2 NF du Teil convient pour les sulfates (milieu fortement agressif) et pour les acides (milieu moyennement agressif)

### ATOUTS LAFARGE



CERTIFICATIONS ISO 9001 (QUALITÉ) ET ISO 14001 (MANAGEMENT ENVIRONNEMENTAL)  
par Bureau Veritas de toutes nos cimenteries

LAFARGE | LES SOLUTIONS POUR LA DISTRIBUTION

Fiche technique du sable



**SABLIERES MALET**  
 25. avenue de Larrieu BP 1014  
 31023 TOULOUSE CEDEX 1

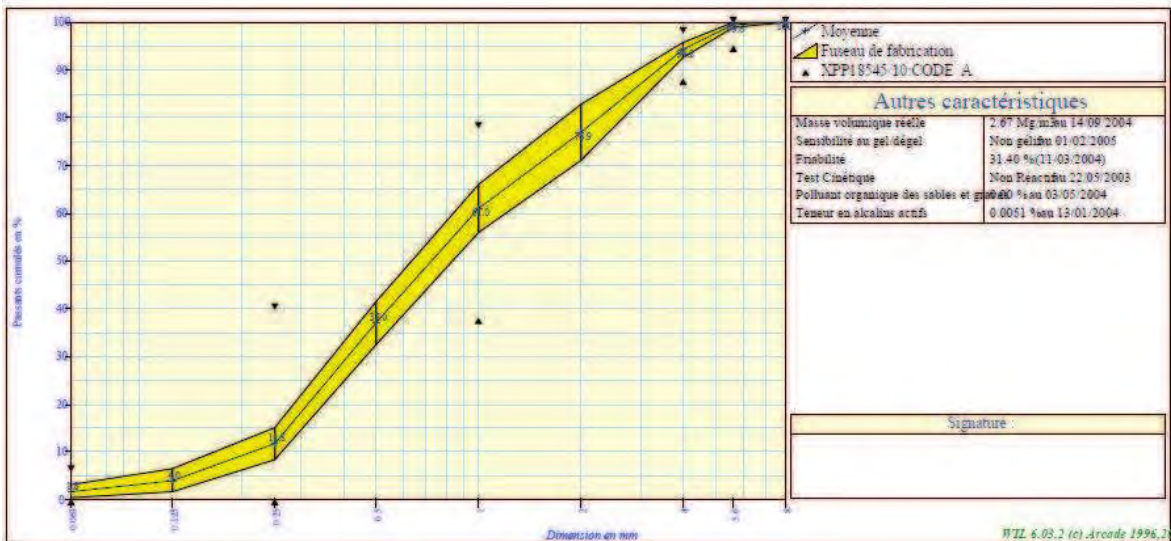
**FICHE  
 TECHNIQUE PRODUIT**  
 Engagement du 01/02/2005 au 31/07/2005  
 Page 1/1

## SABLE 0/4 Roulé - code 22

**Producteur :** SABLIERES MALET  
**Pétrographie :** Alluvionnaire - Siliceux  
**Elaboration :** Roulé  
**Site de production :** PORTET SUR GARONNE

| Classe granulaire | Partie normative                                                                  |       |       |     |       |   |     |     |     |        |      |      |      |      |       |      | Spécification |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----|-------|---|-----|-----|-----|--------|------|------|------|------|-------|------|---------------|
|                   | Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage                          |       |       |     |       |   |     |     |     |        |      |      |      |      |       |      |               |
| 0    4            | Norme                                                                             |       |       |     |       |   |     |     |     |        |      |      |      |      |       |      | CODE A        |
|                   | XPP18-545 Art 10 - EN12620/EN13139 - Granulats pour bétons hydrauliques, mortiers |       |       |     |       |   |     |     |     |        |      |      |      |      |       |      |               |
|                   | du 04/08/04 au 03/02/05                                                           |       |       |     |       |   |     |     |     |        |      |      |      |      |       |      |               |
|                   | 0,063                                                                             | 0,125 | 0,25  | 0,5 | 1     | 2 | 4   | 5,6 | 8   | C      | FM   | ImP  | MB   | S    | SE    | WA24 | f             |
| Incertitude U     | 1                                                                                 |       | 2     |     | 4     |   | 2   | 0   |     | 0,008  | 0,15 |      | 0,5  | 0,1  | 6     | 0,5  | 1             |
| V.S.S.+U          | 7,8                                                                               |       | 42    |     | 62    |   | 100 | 100 |     | 0,0130 | 3,71 |      | 2,00 | 0,50 |       | 9,0  | 7,00          |
| V.S.S.            | 6,8                                                                               |       | 40    |     | 78    |   | 98  | 100 | 100 | 0,0100 | 3,58 | 0,10 | 1,50 | 0,40 |       | 2,5  | 6,00          |
| V.S.I.            | 0,0                                                                               |       | 0     |     | 38    |   | 88  | 96  | 100 |        | 2,66 |      |      |      | 66,00 |      | 0,00          |
| V.S.I.-U          | 0,0                                                                               |       | 0     |     | 34    |   | 88  | 96  |     |        | 2,81 |      |      |      | 66,00 |      | 0,00          |
| Ecart-type max    |                                                                                   |       | 12,12 |     | 12,12 |   |     |     |     |        | 0,16 |      |      |      |       |      |               |

|                     | Partie informative      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|---------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                     | Résultats de production |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|                     | du 04/08/04 au 03/02/05 |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|                     | 0,063                   | 0,125      | 0,25       | 0,5        | 1          | 2          | 4          | 5,6        | 8          | C          | FM         | ImP        | MB         | S          | SE         | WA24       | f          |
| Maximum             | 5,5                     | 9          | 18         | 43         | 68         | 87         | 97         | 100        | 100        |            | 3,41       |            |            |            | 94,00      |            | 5,51       |
| Xf+1,25xEcart-types | 3,1                     | 6          | 15         | 42         | 66         | 83         | 96         | 100        | 100        |            | 3,34       |            |            |            | 93,07      |            | 3,12       |
| Moyenne Xf          | 1,8                     | 4          | 12         | 37         | 61         | 77         | 94         | 100        | 100        | 0,0010     | 3,15       | 0,00       | 0,40       | 0,02       | 67,61      | 0,8        | 1,76       |
| Xf-1,25xEcart-types | 0,4                     | 2          | 9          | 32         | 56         | 71         | 93         | 99         | 100        |            | 2,96       |            |            |            | 62,75      |            | 0,40       |
| Minimum             | 0,3                     | 1          | 8          | 30         | 53         | 69         | 91         | 98         | 100        |            | 2,94       |            |            |            | 76,00      |            | 0,33       |
| Ecart-type          | 1,09                    | 1,63       | 2,70       | 3,61       | 4,09       | 4,70       | 1,19       | 0,44       | 0,00       |            | 0,15       |            |            |            | 4,13       |            | 1,09       |
| Demier              | 01/02/2004              | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 01/02/2005 | 03/05/2004 | 01/02/2005 | 29/11/2004 | 04/08/2004 | 03/05/2004 | 01/02/2005 | 14/04/2004 | 01/02/2005 |





## Fiche technique des granulats en caoutchouc

## COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE

## LE PROTOCOLE DE TEST

Différentes analyses chimiques ont été réalisées, en laboratoire, sur plusieurs lots provenant de quatre usines de granulation européennes. Obtenus par différents modes de production (broyages successifs, broyage par écrasement, cryogénie) et à partir de matières premières variées (pneus

VL et pneus PL), ces lots fournissent une vue globale des granulats disponibles sur le marché et assurent une bonne représentativité des résultats. Les résultats des deux campagnes de mesure successives (menées en 2007 et 2013) sont cohérents et ne font pas apparaître d'évolution significative.

## LES RÉSULTATS

Les campagnes de mesure ont mis en évidence les résultats suivants :

- le carbone, l'hydrogène et l'oxygène représente 90 % de la masse des granulats,
- ce pourcentage atteint 96 % en tenant également compte du zinc, du soufre et du silicium.

En outre, on observe une grande stabilité des paramètres mesurés : ni le lieu, ni le mode de fabrication n'influent sur la composition des produits, pas plus que le type de pneus dont ils sont issus. A l'échelle de la tonne, les valeurs obtenues sont homogènes et les proportions de chaque composant restent constantes (de 78 à 82 % pour le carbone, par exemple).

| Eléments majoritaires (>1%)* |             |
|------------------------------|-------------|
| <b>Carbone (C)</b>           | 78 à 82 %   |
| <b>Hydrogène (H)</b>         | 7 à 7,5 %   |
| <b>Oxygène (O)</b>           | 2,8 à 3,2 % |
| <b>Zinc (Zn)</b>             | 1,6 à 3,1 % |
| <b>Soufre (S)</b>            | 1,1 à 2,1 % |
| <b>Silicium (Si)</b>         | 1 à 2,3 %   |

| Eléments mineurs (<1%)* |               |
|-------------------------|---------------|
| Azote (N)               | 0,3 à 0,5 %   |
| Calcium (Ca)            | 0,09 à 0,53 % |
| Fer (Fe)                | 0,02 à 0,20 % |

| Eléments en traces (< 0,06 %)* |                   |
|--------------------------------|-------------------|
| Aluminium (Al)                 | 0,03 à 0,06 %     |
| Antimoine (Sb)                 | 0,0006 à 0,0009 % |
| Brome (Br)                     | 0,02 à 0,04 %     |
| Cadmium (Cd)                   | 0,0002 %          |
| Chlore (Cl)                    | 0,02 à 0,06 %     |

| Eléments en traces (< 0,06 %)* suite |                 |
|--------------------------------------|-----------------|
| Cobalt (Co)                          | 0,009 à 0,06 %  |
| Cuivre (Cu)                          | 0,002 à 0,02 %  |
| Etain (Sn)                           | 0,0005 %        |
| Magnésium (Mg)                       | 0,03 à 0,05 %   |
| Phosphore (P)                        | 0,01 à 0,03 %   |
| Plomb (Pb)                           | 0,002 à 0,004 % |
| Potassium (K)                        | 0,03 à 0,06 %   |
| Sodium (Na)                          | 0,03 à 0,06 %   |
| Titane (Ti)                          | 0,004 à 0,01 %  |

| Eléments en traces dont certaines valeurs sont en limite de quantification |                |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Sélénium (Se)                                                              | Molybdène (Mo) |
| Arsenic (As)                                                               | Nickel (Ni)    |
| Baryum (Ba)                                                                | Vanadium (V)   |
| Chrome (Cr)                                                                | Mercure (Hg)   |
| Manganèse (Mn)                                                             | Fluor (F)      |
| Béryllium (Be)                                                             | Thallium (Tl)  |

\* Teneurs en % massique

## PERSPECTIVES

Grâce aux travaux menés par le service R&D d'Aliapur, la composition élémentaire des granulats de PUNR est désormais connue. Ces valeurs de référence ont été

communiquées à l'ensemble des acteurs de la filière, de même que les protocoles validés qui ont servi à la déterminer.

Ainsi, en fournissant aux professionnels des données mesurées, représentatives et directement exploitables dans leurs activités quotidiennes, Aliapur contribue, une nouvelle fois, à faire des granulats de PUNR une matière première secondaire à part entière.

ALIAPUR - 71, cours Albert Thomas - 69003 Lyon - France  
Tél. : +33 (0)4 37 91 43 20 - Fax : +33 (0)4 78 54 67 14  
www.aliapur.fr - contact@aliapur.fr

FILÈRE DE VALORISATION DES PNEUS USAGÉS



## GRANULOMÉTRIE



### LE PROTOCOLE DE TEST

Pour effectuer les mesures de granulométrie, on utilise une colonne de six tamis. Leurs mailles sont de taille décroissante, choisie en fonction du type d'application à laquelle sont destinés les granulats. Par exemple, on pourra faire des mesures avec des mailles de 2,5 mm, puis 2 mm, 1,6 mm, 1,25 mm, 1 mm et enfin 0,8 mm. Les tamis sont placés sur un vibreur que l'on fait fonctionner pendant cinq minutes. Par la suite, on recueille les granulats piégés dans chaque tamis et on les pèse.

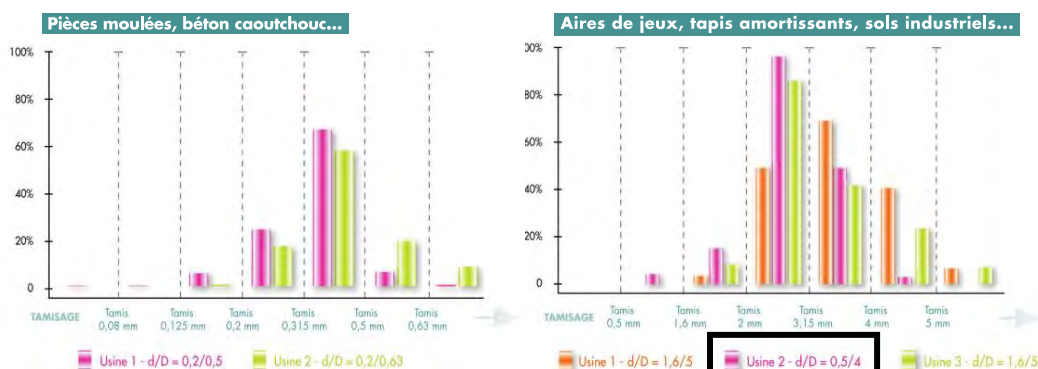
Les tests ont été menés sur lots provenant de huit usines de granulation européennes. Obtenus par différents modes de production (broyages successifs, broyage par écrasement, cryogénie) et à partir de matières premières variées (pneus VL et pneus PL), ces lots fournissent une vue globale des produits disponibles sur le marché et assurent une bonne représentativité des résultats.

Ils fournissent ainsi une vue globale des produits disponibles sur le marché et assurent une bonne représentativité des résultats.

### LES RÉSULTATS

Les valeurs granulométriques sont typiques d'une production et varient en fonction des réglages machines. La campagne de mesure a fourni une image des produits issus des différentes usines, testés en fonction des applications les plus courantes.

On peut constater que, bien qu'ils soient, a priori, destinés au même type d'application, les lots de granulats affichent des courbes granulométriques différentes selon qu'ils proviennent de tel ou tel site de production.



### PERSPECTIVES

Grâce aux travaux menés par le service Recherche & Développement d'Aliapur, l'ensemble des acteurs de la filière disposent désormais d'une méthode simple et fiable, validée par un laboratoire <sup>2</sup> spécialisé, permettant de caractériser la granulométrie d'un lot de granulats de PUNR.

Ce protocole permet, en particulier, aux granulateurs de contrôler et d'optimiser leurs paramètres de production afin de fournir à leurs clients des produits tout à fait adaptés à leurs besoins. Il a donné lieu à la rédaction des normes AFNOR XP T47-752 et CEN TS 14243.

Ainsi, en fournissant aux professionnels des données mesurées, représentatives et directement exploitables dans leurs activités quotidiennes, Aliapur contribue, une nouvelle fois, à faire des granulats de PUNR une matière première secondaire à part entière.

<sup>2</sup> Pour cette étude, le service R&D d'Aliapur a travaillé en collaboration avec le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM - Orléans).

ALIAPUR - 71, cours Albert Thomas - 69003 Lyon - France  
Tél. : +33 (0)4 37 91 43 20 - Fax : +33 (0)4 78 54 67 14  
www.aliapur.fr - contact@aliapur.fr

FILIÈRE DE VALORISATION DES PNEUS USAGÉS



## Fiche technique des granulats d'argile expansée

|                                                                                                                                                                     |                                                                                   |                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|   | <b>ARGEX NV</b><br>Kruibeeksesteenweg 227<br>B-2070 Burcht-Zwijndrecht<br>Belgium | <b>Fiche Technique</b><br>du 1/01/2010 au 31/12/2010 |
|                                                                                                                                                                     | Page 1/2                                                                          |                                                      |

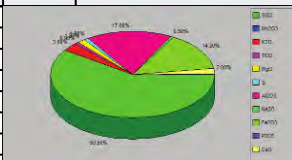
**AM 4/8-650**

Produit : Argile expansée

 Client : Quality Control Argex  
 Tel.: 0032/32.50.15.08  
 Fax.: 0032/32.50.15.28

|                           |                                                                                                                                        |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| lab                       |                                                                                                                                        |
| Classe granulaire         | 4/8 mm                                                                                                                                 |
| Certificats               | CE:EN 13055-1, EN 13055-2 : .KOMO (LT-001). ISO 9001:2008                                                                              |
| CE:EN 13055-1, EN 13055-2 | Granulats légers:                                                                                                                      |
|                           | -Partie 1: granulats légers pour bétons et mortiers                                                                                    |
|                           | -Partie 2: granulats légers pour mélanges hydrocarbonés, enduits, superficiels et pour utilisation en couches traitées et non traitées |

| ESSAIS                                      | Minimum | Valeur                  | Maximum | Val.théo. | Norme         |
|---------------------------------------------|---------|-------------------------|---------|-----------|---------------|
| Forme de granulat                           |         | Mix                     |         |           | EN 13055-1    |
| Résistance à l'écrasement en vrac (T-2x30") | 6.80    | 10.61 N/mm <sup>2</sup> | 11.40   |           | EN 13055-1    |
| Masse volumique en vrac                     | 552     | 704 kg/m <sup>3</sup>   | 748     | 650       | EN 1097-3     |
| Masse volumique réelle                      | 980     | 1233 kg/m <sup>3</sup>  | 1280    | 1130      | EN 1097-6     |
| Résistance au gel/dégel                     |         | 0.3 %                   |         | 4         | EN 13055-1    |
| Los Angeles + Micro Deval (4-6.3)           |         | PPD*                    |         |           | EN 1097-1 & 2 |
| Los-Angeles (4-6.3)                         |         | PPD*                    |         |           | EN 1097-2     |
| Coefficient au polissage accéléré           |         | PPD*                    |         |           | EN 1097-8     |
| Stabilité en volume                         |         | 0.22 %                  |         |           | EN 13055-1    |
| Humidité                                    | 0.0     | 0.9 %                   | 25.0    |           | EN 1097-5     |
| Absorption d'eau (5')                       | 4.00    | 9.03 %                  | 10.00   |           | EN 1097-6     |
| Absorption d'eau (30')                      | 7.00    | 11.63 %                 | 14.00   |           | EN 1097-6     |
| Absorption d'eau (24h)                      | 16.00   | 20.15 %                 | 23.00   |           | EN 1097-6     |
| Alcali-réaction                             |         | Pas Pertinent           |         |           | EN 13055-1    |
| Analyse chimique d'Argex                    |         | 100.00 %                |         |           |               |
| SiO <sub>2</sub>                            | 55      | 59.50 %                 | 65      |           |               |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 0.15    | 0.20 %                  | 0.25    |           |               |
| K <sub>2</sub> O                            | 1.5     | 3.00 %                  | 3.5     |           |               |
| TiO <sub>2</sub>                            | 0.8     | 0.90 %                  | 1       |           |               |
| MgO                                         | 1       | 1.50 %                  | 2       |           |               |
| S                                           | 0.7     | 1.00 %                  | 1.3     |           |               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 15      | 17.00 %                 | 19      |           |               |
| Na <sub>2</sub> O                           | 0.3     | 0.50 %                  | 0.7     |           |               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 12      | 14.30 %                 | 16      |           |               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | 0.05    | 0.10 %                  | 0.15    |           |               |
| CaO                                         | 1       | 2.00 %                  | 3       |           |               |
| Chlorine                                    |         | 0.005 %                 |         | 0.02      | EN 1744-1     |
| Propreté                                    |         | OK                      |         |           | EN 1744-1     |
| Emission de radioactivité                   |         | PPD*                    |         |           | EN 13055-1    |
| Perte au feu                                |         | -0.18 %                 |         | 5         | EN 1744-1     |
| Libération de métaux lourds                 |         | PPD*                    |         |           | EN 13055-1    |
| Libération d'autres substances dangereuses  |         | PPD*                    |         |           | EN 13055-1    |
| Libération de carbones polyaromatiques      |         | PPD*                    |         |           | EN 13055-1    |
| Réaction au feu                             |         | A1                      |         |           | EN 13501-1    |
| Souffre total                               |         | 0.46 %                  |         | 0.8       | EN 1744-1     |
| Sulfate soluble dans l'acide                |         | 0.055 %                 |         | 0.8       | EN 1744-1     |



PPD\* = Pas de Performance Déterminée



**ARGEX NV**  
Kruibeeksesteenweg 227  
B-2070 Burcht-Zwijndrecht  
Belgium

## Fiche Technique

du 1/01/2011 au 31/12/2011

Page 1/1

### AR 0/4-650

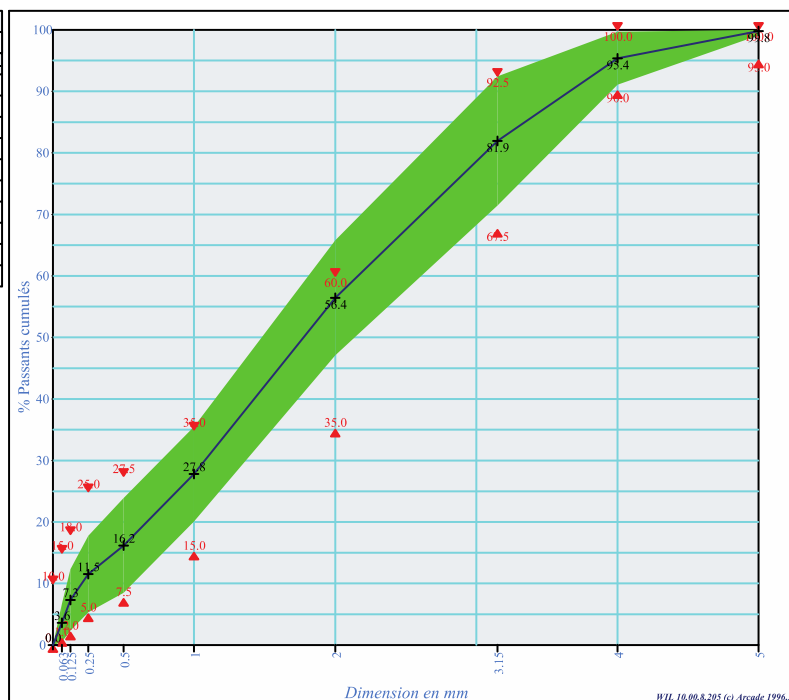
Produit : Argile expansée

Client : Quality Control Argex  
Tel.: 0032/32.50.15.08  
www.argex.eu

|                   |                                                                     |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------|
| lab               | Quality Control Argex Tel.: 0032/32.50.15.08 Fax.: 0032/32.50.15.28 |
| Classe granulaire | 0/4 mm                                                              |
| Certificats       | CE:EN 13055 : KOMO ( LT-001 ), ISO 9001-2008                        |

| ESSAIS                                        | Minimum | Valeur                 | Maximum | Val.Théo | Norme          |
|-----------------------------------------------|---------|------------------------|---------|----------|----------------|
| Forme de granulat                             |         | Rond                   |         |          | EN 13055       |
| Résistance à l'écrasement en vrac (T-2x30°)   |         | Pas Pertinent          |         |          | EN 13055       |
| Masse volumique en vrac                       | 552     | 682 kg/m <sup>3</sup>  | 747     | 650      | EN 1097-3      |
| Masse volumique réelle après séchage en étuve | 858     | 1097 kg/m <sup>3</sup> | 1162    | 1010     | EXCA Guideline |
| Résistance au gel/dégel                       |         | Pas Pertinent          |         |          | EN 13055       |
| Los Angeles + Micro Deval (4-6.3)             |         | PPD*                   |         |          | EN 1097-1 & 2  |
| Los-Angeles (4-6.3)                           |         | PPD*                   |         |          | EN 1097-2      |
| Coefficient au polissage accéléré             |         | PPD*                   |         |          | EN 1097-8      |
| Stabilité en volume                           |         | Pas Pertinent          |         |          | EN 13055       |
| Humidité                                      | 0,0     | 2,8 %                  | 30,0    |          | EN 1097-5      |
| Absorption d'eau (5')                         |         | 15,56 %                |         |          | EXCA Guideline |
| Teneur en alcalins actifs ( Na2O eq )         |         | 0,061 %                |         |          | LPC 37         |
| Alcali-réaction ( qualification )             |         | Non réactif (NR)       |         |          | FD P18-542     |
| Alcali-réaction                               |         | Pas Pertinent          |         |          | EN 13055       |
| Chlorure                                      |         | 0,005 %                |         | 0,02     | EN 1744-1      |
| Propreté                                      |         | OK                     |         |          | EN 1744-1      |
| Emission de radioactivité                     |         | PPD*                   |         |          | EN 13055       |
| Perte au feu                                  |         | -0,18 %                |         | 5        | EN 1744-1      |
| Libération de métaux lourds                   |         | PPD*                   |         |          | EN 13055       |
| Libération d'autres substances dangereuses    |         | PPD*                   |         |          | EN 13055       |
| Libération de carbonés polyaromatiques        |         | PPD*                   |         |          | EN 13055       |
| Réaction au feu                               |         | Class A1               |         |          | EN 13501-1     |
| Souffre total                                 |         | 0,28 %                 |         | 0,8      | EN 1744-1      |
| Sulfate soluble dans l'acide                  |         | 0,096 %                |         | 0,8      | EN 1744-1      |

| Analyse granulométrique (norme EN 933-1) |     |            |      |           |
|------------------------------------------|-----|------------|------|-----------|
| Masse                                    |     |            |      | Val.Théo. |
| Tamis                                    | min | % Passants | max  |           |
| 0,000                                    | 0,0 | 0,0        | 10,0 |           |
| 0,063                                    | 1,0 | 3,6        | 15,0 |           |
| 0,125                                    | 2,0 | 7,3        | 18,0 |           |
| 0,250                                    | 5   | 12         | 25   |           |
| 0,500                                    | 8   | 16         | 28   |           |
| 1,000                                    | 15  | 28         | 35   |           |
| 2,000                                    | 35  | 56         | 60   |           |
| 3,150                                    | 68  | 82         | 93   |           |
| 4,000                                    | 90  | 95         | 100  |           |
| 5,000                                    | 95  | 100        | 100  |           |



PPD\* = Pas de Performance Déterminée

## Fiche technique des fibres Fibraflex



# Caractéristiques

## Dimensions

| Références disponibles sur stock | Longueur en mm | Largueur en mm | Epaisseur en $\mu\text{m}$ | Nombre de fibres/kg | Surface spécifique en $\text{m}^2/\text{kg}$ |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------|
| FF5E0                            | 5              | 1              | 24                         | 1 100 000           | 11,6                                         |
| FF10E0                           | 10             | 1              | 24                         | 580 000             | 11,6                                         |
| FF15E0                           | 15             | 1              | 24                         | 385 000             | 11,6                                         |
| FF20E0                           | 20             | 1              | 24                         | 275 000             | 11,6                                         |
| FF20L6                           | 20             | 1,6            | 29                         | 150 000             | 9,6                                          |
| FF30L6                           | 30             | 1,6            | 29                         | 100 000             | 9,6                                          |

SAINT-GOBAIN SEVA a le souci permanent d'améliorer la qualité de ses produits et services. Les caractéristiques de FIBRAFLEX® font l'objet de spécifications détaillées qui peuvent être communiquées à la demande. Les renseignements indiqués dans cette fiche sont donc donnés à titre indicatif et ne sont pas contractuels.



Photographie de FIBRAFLEX® au microscope

## Densité

- 7,2

## Résistance à la traction

- $\geq 1400$  MPa.

## Composition

- Métal amorphe  $(\text{Fe,Cr})_{80} (\text{P,C,Si})_{20}$ .

## Résistance à la corrosion

- Excellente résistance dans les milieux salins (chlorures, sulfates) et acides.
- Essais de corrosion dans HCl (0,1 N) et  $\text{FeCl}_3$  (0,4 N) : pas de réaction après 24 heures.

## Conditionnement


- Sacs de 10 kg.
- Palettes de 500 kg.
- Big-bags de 250 kg.



## Contact

**SAINT-GOBAIN SEVA**  
**Département FIBRAFLEX**  
 43 Rue du Pont de Fer  
 B.P. 176  
 71105 Chalon-sur-Saône cedex  
 FRANCE  
 Tél. : +33 (0)3 85 47 25 88  
 Fax : +33 (0)3 85 47 25 99  
 www.fibraflex.com

## Fiche technique du filler calcaire

|                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                   |                              |                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|
| <br><b>CARMEUSE</b><br>NATURAL CHEMICALS                  | <h2 style="margin: 0;">FILCARB 0/100 µm</h2> <p style="margin: 0;"><i>Additions pour bétons hydraulique : Additions calcaires - Fillers</i></p>                                                            |                                                                                                   |                              |                                           |
|                                                                                                                                            | <h3 style="margin: 0;">Carbonate de calcium - CaCO<sub>3</sub></h3>                                                                                                                                        |                                                                                                   |                              |                                           |
| <b>LIEU DE PRODUCTION</b>                                                                                                                  | Usine d' ORTHEZ (64)                                                                                                                                                                                       |                                                                                                   |                              |                                           |
| <b>CARACTERISTIQUES PHYSIQUES</b>                                                                                                          | <b>CARACTERISTIQUES NORMALISEES</b><br>(NF P 18-545 Article 10 - NF EN 12-620 et 13-139 & NF P 18-508)                                                                                                     |                                                                                                   |                              |                                           |
|                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                            | <i>Valeur limite spécifiée</i>                                                                    | <i>Valeur limite absolue</i> |                                           |
|                                                                                                                                            | Aspect                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                   | Poudre inodore               |                                           |
|                                                                                                                                            | Couleur                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                   | Gris clair                   |                                           |
|                                                                                                                                            | Poids moléculaire                                                                                                                                                                                          |                                                                                                   | 100,09                       |                                           |
|                                                                                                                                            | Masse volumique absolue (NF P 18-558)                                                                                                                                                                      |                                                                                                   | 2,70 g/ml                    |                                           |
|                                                                                                                                            | Densité apparente non tassé (ISO 787-11)                                                                                                                                                                   |                                                                                                   | 1,0 g/ml                     |                                           |
|                                                                                                                                            | Humidité (NF EN 1097-5)                                                                                                                                                                                    | < 1 %                                                                                             | 0,2 %                        |                                           |
|                                                                                                                                            | Surface massique Blaine (NF EN 196-6)                                                                                                                                                                      |                                                                                                   | 389 m <sup>2</sup> /kg       |                                           |
|                                                                                                                                            | Indice d'activité à 28 jours (NF EN 196-1)                                                                                                                                                                 | > 0,71                                                                                            | > 0,68                       | 0,77                                      |
| <b>ANALYSE CHIMIQUE TYPE (sur sec)</b>                                                                                                     | Teneur en carbonates totaux CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub> (NF EN 196-2)                                                                                                                            | > 90 %                                                                                            | > 87 %                       | 94,4 %                                    |
|                                                                                                                                            | Teneur en CaCO <sub>3</sub> total (NF EN 196-2)                                                                                                                                                            | > 65 %                                                                                            | > 62 %                       | 93,3 %                                    |
|                                                                                                                                            | VBF : Valeur de bleu des fillers (EN 933-9)                                                                                                                                                                | < 10 g/kg                                                                                         |                              | 1,0 g/kg                                  |
|                                                                                                                                            | TOC : Teneur en matières organiques (NF EN 1744-1)                                                                                                                                                         | < 0,2 %                                                                                           |                              | 0,010 %                                   |
|                                                                                                                                            | Teneur en chlorures Cl <sup>-</sup> eq (NF EN 196-21)                                                                                                                                                      | < 0,1 %                                                                                           |                              | 0,01 %                                    |
|                                                                                                                                            | Réactivité aux alcalins (FD P 18-542)                                                                                                                                                                      | Non réactif si SiO <sub>2</sub> total < 4 %<br>ou si SiO <sub>2</sub> totale - Quartz total < 3 % |                              | NR : Non réactif (SiO <sub>2</sub> < 4 %) |
|                                                                                                                                            | Teneur en alcalins Na <sub>2</sub> O eq (NF EN 196-21)                                                                                                                                                     |                                                                                                   |                              | 0,05 %                                    |
|                                                                                                                                            | Teneur en sulfates SO <sub>3</sub> (NF EN 1744-1)                                                                                                                                                          |                                                                                                   |                              | 0,06 %                                    |
|                                                                                                                                            | Teneur en soufre (NF EN 1744-1)                                                                                                                                                                            | < 0,4 %                                                                                           |                              | 0,11 %                                    |
|                                                                                                                                            | <b>CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES</b>                                                                                                                                                                   | Finesse par tamisage humide ou Alpine (EN 933)                                                    |                              |                                           |
| Passant au tamis de                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                            | 2,000 mm                                                                                          | 100 %                        | 100,0 %                                   |
|                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                            | 0,125 mm                                                                                          | > 85 %                       | 87,3 %                                    |
|                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                            | 0,080 mm                                                                                          |                              | 74,5 %                                    |
|                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                            | 0,063 mm                                                                                          | > 70 %                       | 70 %                                      |
| <b>REFERENCES INTERNATIONALES</b>                                                                                                          | Conforme aux normes                                                                                                                                                                                        |                                                                                                   |                              |                                           |
|                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                            | NF EN 12-620 et 13-139<br>NF P 18-545 et NF P 18-508                                              |                              |                                           |
|                                                                                                                                            | Code tarif douanier                                                                                                                                                                                        | 25 21 0000 00 0S                                                                                  |                              |                                           |
|                                                                                                                                            | Code européen EINECS                                                                                                                                                                                       | 2152796                                                                                           |                              |                                           |
|                                                                                                                                            | N° d'enregistrement CAS                                                                                                                                                                                    | 471-34-1                                                                                          |                              |                                           |
| <b>CONDITIONNEMENT</b>                                                                                                                     | Livraison en vrac par camion citerne à déchargement pneumatique.                                                                                                                                           |                                                                                                   |                              |                                           |
| <b>MANUTENTION STOCKAGE SECURITE</b>                                                                                                       | Stocker à l'abri de l'humidité<br>Le carbonate de calcium est un produit inerte considéré comme non dangereux.<br>(voir fiche de données sécurité FDS)                                                     |                                                                                                   |                              |                                           |
| <b>CARMEUSE FRANCE S.A.</b>                                                                                                                | <i>Les résultats d'analyses mentionnées sont des valeurs moyennes représentatives de la qualité du produit. Le produit étant d'origine naturelle, les analyses peuvent être sujettes à des variations.</i> |                                                                                                   |                              |                                           |
| <b>Fiche technique</b><br>FILCARB 0/100 µm<br>Additions pour bétons hydraulique :<br>Additions calcaires - Fillers<br><b>du 13/02/2012</b> |                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                   |                              |                                           |

## Fiche technique du superplastifiant Glénium 27



The Chemical Company

## GLENIUM® 27



Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité

**Description**

Le GLENIUM→ 27 est un adjuvant non chloré d'une nouvelle génération chimique à base d'éther polycarboxylique modifié. Cet adjuvant a été développé pour l'utilisation dans l'industrie du béton où haute qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

**La nouvelle chimie du GLENIUM→**

Le GLENIUM→ se différencie des superplastifiants traditionnels par son action nouvelle et originale qui améliore de façon très significative le pouvoir dispersant sur le ciment.

Cette nouvelle structure chimique agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique, c'est à dire en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment. L'état dispersé est ainsi amélioré.

De plus, cette réaction est la combinaison de deux actions successives. Dès l'incorporation du GLENIUM→ dans le mélange cimentaire, une première partie active agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive. L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires.

Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc l'état de dispersion évitant ainsi la floculation et donc le raidissement précoce du mélange.

**Domaines d'application**

Le GLENIUM→27 est particulièrement recommandé pour l'élaboration de béton nécessitant un long maintien d'ouvrabilité et des performances mécaniques initiales élevées.

Le GLENIUM→27 est donc adapté à l'industrie du béton prêt-à-l'emploi et aux chantiers de Génie Civil.

**Propriétés**

L'excellent effet de dispersion du GLENIUM→ 27 permet de conserver une maniabilité très plastique ou fluide pendant plus de 1 heure 30 avec un faible rapport eau/ciment et sans effet de retard de prise.

Le GLENIUM→ 27 apporte les avantages suivants au niveau de la mise en place, des performances et de la qualité intrinsèque du béton :

**augmente**

- la résistance à la compression à jeune âge et à long terme,
- la résistance à la flexion à jeune âge et à long terme,
- le module d'élasticité,
- l'adhérence sur les aciers,
- la résistance à la carbonatation,
- l'imperméabilité,
- la résistance aux agressions atmosphériques,
- la qualité des parements et de la texture du béton.

**diminue**

- la vibration,
- le retrait,
- le risque de fissuration,
- le fluage.

**Caractéristiques**

|                                |                               |
|--------------------------------|-------------------------------|
| • Aspect                       | liquide                       |
| • Couleur                      | brun                          |
| • Masse volumique (MA 002)     | 1,05 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup> |
| • pH (MA003)                   | 7,0 ± 1                       |
| • Teneur en chlorures (MA 004) | < 0,1 %                       |
| • Extrait sec                  | 20 ± 2%                       |
| • Na2O eq                      | < 2 %                         |
| • Transport                    | non classé                    |
| • Etiquetage                   | pas de symbole exigé          |



The Chemical Company

## GLENIUM® 27

### Mode d'emploi

Le GLENIUM→27 est un adjuvant pour béton qui doit être incorporé isolément. L'effet optimal est obtenu par incorporation du GLENIUM→27 dans le béton en différé, c'est-à-dire après l'addition de 70 % de l'eau de gâchage dans le malaxeur. Toutefois, il est possible d'incorporer le GLENIUM→27 dans l'eau de gâchage.

Eviter d'ajouter le GLENIUM→27 sur les granulats.

### Recommandations

En cas de gel, réchauffer le produit jusqu'à une température proche de + 30°C et agiter mécaniquement .

### Compatibilité

Le GLENIUM→27 est compatible avec la majorité des ciments.

Le GLENIUM→27 n'est pas compatible avec certains plastifiants et superplastifiants. Consultez votre représentant local BASF CC France pour toute synergie.

### Dosage

#### Plage normale d'utilisation :

0,3 à 3,0 % du poids du ciment, soit 0,28 à 2,86 L pour 100 kg de ciment.

Pour d'autres utilisations, consultez votre représentant local BASF CC France.

### Conditionnement

Container de 1000 L, fût de 210 L, bidon de 10 L ou vrac.

### Stockage

Stocker le GLENIUM→27 dans des conditions de températures supérieures à + 5°C.

### Précautions d'emploi

Le GLENIUM→27 ne contient aucune substance exigeant un label particulier.

BASF Construction Chemicals France SAS a couvert sa responsabilité civile tant en exploitation qu'après livraison de ses produits par une police d'assurance souscrite auprès de la Compagnie HDI Gerling France. Les garanties de cette police sont complétées par la police "parapluie" responsabilité civile du Groupe souscrite auprès de la société d'assurances HDI Gerling Allemagne.

*Nos fiches techniques ont pour objectif de vous conseiller d'après nos connaissances les plus récentes, nous nous réservons donc le droit de modifier à tout moment le contenu de celles-ci.*

*L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Pour toute précision complémentaire, nous vous conseillons de prendre contact avec l'une de nos agences BASF Construction Chemicals France.*

*Nos fiches de données de sécurité sont disponibles sur simple demande par Internet ([www.basf-cc.fr](http://www.basf-cc.fr)) ou par téléphone (au 01.69.47.50.00).*

 **AFNOR CERTIFICATION**  
11, Avenue F. De Pressensé  
93571 SAINT DENIS LA PLAINE CEDEX

FT\_GLENIUM\_27\_V4 - Edition 05/2008 - Page 2/2

## BASF Construction Chemicals France SAS

Z.I. Petite Montagne Sud - 10, rue des Cévennes - Lisses - 91017 Evry Cedex  
Tél. : 01 69 47 50 00 Fax : 01 60 86 06 32 <http://www.basf-cc.fr>



## Fiche technique du superplastifiant Optima 224

# CHRYSO® Fluid Optima 224

## Superplastifiant Haut réducteur d'eau



**CHRYSO® Fluid Optima 224** est un superplastifiant – haut réducteur d'eau de nouvelle génération, à base de polycarboxylate modifié particulièrement recommandé pour le béton prêt à l'emploi et les chantiers de génie civil.

**CHRYSO® Fluid Optima 224** est destiné à créer une forte réduction d'eau et/ou une augmentation de l'ouvrabilité du béton. Il permet de réaliser des bétons avec un long maintien d'ouvrabilité sans retard de prise. Ainsi **CHRYSO® Fluid Optima 224** peut être utilisé dans une gamme étendue de bétons.

**CHRYSO® Fluid Optima 224** est particulièrement adapté à la formulation de bétons auto-plaçants homogènes ayant une capacité de remplissage élevée.

**CHRYSO® Fluid Optima 224** est compatible avec la majorité des ciments.

### Informations indicatives

- Nature : liquide
- Couleur : Brun
- Durée de vie : 9 mois

### Spécifications

- Densité (20°C) :  $1,050 \pm 0,020$
- pH :  $4,70 \pm 1,00$
- Extrait sec (halogène) :  $21,50 \% \pm 1,00 \%$
- Extrait sec (EN 480-8) :  $21,40 \% \pm 1,00 \%$
- Teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  équivalent :  $\leq 1,00 \%$
- Teneur en ions  $\text{Cl}^-$  :  $\leq 0,10 \%$

### Informations normatives et réglementaires

- Ce produit satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site Internet.
- Ce produit est conforme au référentiel de certification NF 085 dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.
- Adresse AFNOR - 11, Avenue de Pressensé - 93571 Saint Denis La Plaine Cedex

### Domaines d'application

- Bétons auto-plaçants
- Bétons de consistance supérieure à 50 mm au cône
- BPE
- Ouvrages d'art
- BHP - BTHP

### Précautions

Stocker à l'abri du gel.

En cas de gel, ce produit conserve ses propriétés. Après dégel, une agitation efficace est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un produit totalement homogène.

### Mode d'emploi

Plage de dosage : 0,3 à 2,5 kg pour 100 kg de ciment.

Ce produit doit être incorporé de préférence dans l'eau de gâchage ou en fin de malaxage.

Dans le cas d'un ajout différé sur béton frais, dans un camion toupie, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse puis à vitesse lente (avec un minimum de 3 minutes, pour chaque



## CHRYSO® Fluid Optima 224 Superplastifiant Haut réducteur d'eau



régime).

L'efficacité maximale de ce produit doit être déterminée après des essais de convenue prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées pour le béton.

Selon les applications prévues, il est possible d'utiliser ce produit en synergie avec d'autres adjuvants CHRYSO®.

### Sécurité

Ce produit est classé "sans danger". En cas d'exposition, le port d'équipements de protection individuelle est recommandé.

Avant toute utilisation, consulter la fiche de données de sécurité sur le site internet [www.chryso.com](http://www.chryso.com)

Page :2 / 2



Les informations contenues dans la présente fiche technique sont l'expression de nos connaissances et de résultats d'essais effectués dans un souci constant d'objectivité. Elles ne peuvent cependant, en aucun cas, être considérées comme apportant une garantie ni comme engageant notre responsabilité en cas d'application d'éléments ou d'additifs non prévus en dehors des recommandations du paragraphe « Application » et de la fiche technique. Des essais préalables à chaque utilisation doivent être effectués par les utilisateurs et permettre d'avoir vérifié que les modes d'emploi et les conditions d'application donnent satisfaction. Notre assistance technique se tient à la disposition des utilisateurs. Consultez la version la plus récente de la fiche technique, disponible sur [www.chryso.com](http://www.chryso.com)

CHRYSO S.A.S. - 19 Place de la Résistance - 92446 Issy les Moulineaux cedex - France - Tel : +33 (0)1 41 17 18 19 - Fax : +33 (0)1 41 17 18 80



17/01/2014

## Fiche technique de l'agent de viscosité Rheomac 890F



The Chemical Company

# RHEOMAC® 890 F

Agent de viscosité pour bétons, mortiers et coulis de ciment.

### Description

Le RHEOMAC→ 890 F est un ajout liquide prêt à l'emploi à base de polymères synthétiques à haut poids moléculaire.

Cet ajout agit dès son incorporation, sur la texture de la pâte cimentaire.

L'action du RHEOMAC→ 890 F sur cette texture permet une meilleure cohésion du mélange en garantissant un équilibre idéal entre fluidité et résistance à la ségrégation (propriétés normalement opposées).

### Domaines d'application

Le RHEOMAC→ 890 F peut être utilisé en béton prêt à l'emploi et dans les préfabriquations dans de nombreux domaines :

- Bétons Autoplaçants/Autonivellants (BAP/BAN).
- Bétons coulés sous l'eau.
- Coulis de ciment.
- Bétons légers.
- Bétons hautes performances (BHP).
- Bétons projetés.
- Bétons pompés.
- Mortiers de remplissage.
- etc...

### Propriétés

Les biopolymères en solution dans la pâte cimentaire s'adsorbent sur la surface des grains de ciment, ayant ainsi une action sur la viscosité et sur les propriétés rhéologiques du mélange.

Les longues chaînes moléculaires du RHEOMAC→ 890 F agissent par formation de "ponts" entre particules ultrafines de la pâte cimentaire. De plus, ces molécules s'orientent naturellement dans le sens d'écoulement du mélange.

En conséquence, le RHEOMAC→ 890 F présente des avantages en phase statique et en phase dynamique sur le mélange cimentaire.

### Phase statique

Le réseau tridimensionnel créé par les longues chaînes moléculaires dans la pâte cimentaire, assure la stabilité du mélange et améliore ainsi la résistance au ressuage et à la ségrégation.

### Phase dynamique

L'orientation naturelle des molécules, dans le sens de l'écoulement, garantit une meilleure cohésion interne et améliore la déformabilité du mélange.

Cette chimie particulière apporte donc de nombreux avantages :

- Capacité à retenir l'eau.
- Amélioration de la stabilité.
- Diminution du ressuage et de la ségrégation.
- Diminution de la sensibilité des bétons aux variations de quantités d'éléments fins.
- Diminution de la sensibilité des bétons aux variations d'humidité des matériaux.
- Facilite le cheminement autonome du béton :
  - remplissage de formes complexes ou avec des réservations,
  - enrobage des armatures,
  - longues distances avec un seul point de coulage,
  - répartition le long du coffrage.
- Optimisation de la quantité de fines.

Ces caractéristiques sont particulièrement intéressantes pour le BAP et le BAN.



The Chemical Company

## RHEOMAC 890 F

### Caractéristiques

|                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| • Aspect                  | liquide                       |
| • Couleur                 | transparent                   |
| • pH (MA003)              | 7,5 +/-1,5                    |
| • Masse volumique (MA002) | 1,01 - 1,02 g/cm <sup>3</sup> |
| • Extrait sec             | 3 ± 1%                        |
| • Na <sub>2</sub> O eq    | < 1,5 %                       |

### Mode d'emploi

Le RHEOMAC→890 F est particulièrement recommandé en synergie avec les superplastifiants de la gamme GLENIUM→.

La réactivité du RHEOMAC→890 F est optimale si le produit est ajouté séparément sur un béton mouillé à environ 70 % (dosage différé). Toutefois, il est possible de le doser dans l'eau de gâchage.

### Dosage

De 0,1 à 1,0 % du poids de ciment. Le dosage varie en fonction de la qualité et de la quantité d'éléments fins présents dans la formule utilisée. Il est recommandé d'effectuer des essais préalables.

### Conditionnement

Container de 1.000 l, fût de 210 l, bidon de 10 l ou vrac.

### Stockage

Conserver le RHEOMAC→890 F dans des conditions de températures comprises entre + 5° C et + 40° C.

BASF Construction Chemicals France SAS a couvert sa responsabilité civile tant en exploitation qu'après livraison de ses produits par une police d'assurance souscrite auprès de la Compagnie GERLING FRANCE. Les garanties de cette police sont complétées par la police "parapluie" responsabilité civile du Groupe souscrite auprès de la société suisse d'assurances GERLING KONZERN de Zürich.

*Nos fiches techniques ont pour objectif de vous conseiller d'après nos connaissances les plus récentes, nous nous réservons donc le droit de modifier à tout moment le contenu de celles-ci.*

*L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Pour toute précision complémentaire, nous vous conseillons de prendre contact avec l'une de nos agences BASF Construction Chemicals France.*

*Nos fiches de données de sécurité sont disponibles sur internet : [www.basf-cc.fr](http://www.basf-cc.fr) et sur simple demande au 01.69.47.50.00.*



### BASF Construction Chemicals France SAS

Z.I. Petite Montagne Sud - 10, rue des Cévennes - Lisses - 91017 Evry Cedex  
Tél. : 01 69 47 50 00 Fax : 01 60 86 06 32 <http://www.basf-cc.fr>





