HAL
open science

Contribution à l'étude des transferts hydriques et colloïdaux dans les milieux poreux : cas d'application aux matériaux cimentaires

Badreddine El Haddaji

To cite this version:

Badreddine El Haddaji. Contribution à l'étude des transferts hydriques et colloïdaux dans les milieux poreux : cas d'application aux matériaux cimentaires. Matériaux. Université Paris-Est, 2021. Français. NNT : 2021PESC2021 . tel-03370588

HAL Id: tel-03370588

https://theses.hal.science/tel-03370588

Submitted on 8 Oct 2021

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

Pour obtenir le grade de docteur délivré par

Université Paris-Est

Spécialité doctorale "**Génie civil**"

Contribution à l'étude des transferts hydriques et colloïdaux dans les milieux poreux : Cas d'application aux matériaux cimentaires

---

Présenté et soutenu publiquement par :

Badreddine EL HADDAJI

Le 8 mars 2021

devant le jury composé de

Mr.	Henri VAN DAMME, Professeur, ESPCI	**Président du Jury**
Mr.	Geert DESCHUTTER, Professeur, Université de Gand	**Rapporteur**
Mr.	Kamal KHAYAT, Professeur, Missouri S&T	**Rapporteur**
Mme.	Annie AUDIBERT-HAYET, HDR, TOTAL	**Examinateur**
Mr.	Grégory CARATINI, Ingénieur, EDF	**Examinateur**
Mr.	Brent ROLLINS, Directeur R&D, SCP	**Examinateur**
Mme.	Aurélie FABIEN, Enseignante-Chercheuse, ESITC	**Invitée**
Mr	Emmanuel KEITA, IPEF – Chargé de recherche, Navier	**Co-encadrant**
Mr	Nicolas ROUSSEL, Directeur de recherche, Navier	**Directeur de Thèse**

Pour ma chère mère,

Et à toute ma famille …

RESUME

La présence de porosité à l'intérieur du béton permet le transport de substances agressives favorisant la dégradation de la structure en béton. Selon l'état de la structure, on peut envisager sa protection ou sa réparation afin de prolonger sa durée de vie. Une solution technologique à base de nanoparticules de silice est appliquée comme solution de réparation de structures existantes. Cette solution est inspirée de l'utilisation de la nanosilice lors de la formulation des bétons à hautes performances. Néanmoins, les mécanismes de réparation ou protection de la nanosilice sur des bétons existants restent peu étudiés. L'objectif de cette thèse est de comprendre les procédés physiques mis en jeu lors de l'application de nanosilice sous forme de suspension sur une matrice cimentaire durcie et de proposer une méthodologie adaptée lors de l'application.

Lors de l'imbibition de pâtes de ciment et de mortiers par la nanosilice, nous identifions l'existence d'une profondeur critique qui caractérise un régime d'écoulement ralenti. Nous montrons le caractère probabiliste de cette profondeur critique. Le mécanisme à l'oeuvre peut s'apparenter à un colmatage et nous montrons sa dépendance à la fraction volumique de la nanosilice et à la taille de porosité. Après traitement à la nanosilice, nous montrons que les transferts hydriques sont réduits et nous étudions la période d'induction qui résulte de ce traitement. Sur la base des connaissances acquises et des résultats de durabilité, nous définissons un ratio de surcolmatage qui permet d'évaluer l'épaisseur de la croute de silice formée. À l'aide du ratio de surcolmatage, nous proposons une méthode qui permet d'assister lors de l'application de la nanosilice sur chantier.

Mots clés : traitement de surface, nanosilice, pâte de ciment, colmatage, durabilité.

ABSTRACT

The existence of porosity inside concrete allow transport of aggressive substance that lead to the degradation of the concrete structure. The remaining possible solutions to extend life expectancy of the structure are either its protection or reparation. A nanosilica-based technology is applied as a reparation solution for existing structures. This solution was promoted from the uses of nanosilica in formulation of high performance concrete. However, reparation or protection mechanisms of nanosilica in existing concrete remain little studied. The aim of this study is to define the physical framework when a suspension of nanosilica particles is applied on top of a cementitious matrix and to develop a methodology to assist during the application process.

During imbibition of cement paste and mortar, we identify the existence of a critical depth where the flow regime of nanosilca decelerate drastically in the cementitious matrix. We show the probabilistic nature of this critical depth and its similarities to clogging like its dependency to the nanosilica volume fraction and porosity size of the medium. After nanosilica treatment, we assess the effect of treatment and the decrease of water transfers preceded by an induction period. An overclogging ratio is built upon the acquired knowledge of clogging and durability tests that measure the thickness of the formed silica layer. Based on the overclogging ratio, we develop a method that could assist when surface treating with nanosilica.

Keywords : surface treatment, nanosilica, cement paste, clogging, durability.

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, Dr. Nicolas Roussel, pour son soutien continu qui a permis l'aboutissement de ces travaux de recherche. Je le remercie pour sa rigueur scientifique qu'il a su me transmettre et pour la confiance qu'il m'a accordée. Je tiens également à remercier mon encadrant, Dr. Emmanuel Keita, pour son encadrement scientifique, ses conseils avisés ainsi que pour sa rigueur et ses questions pertinentes. Je remercie aussi TOTAL, EDF, RAZEL-BEC et SCP pour avoir financé cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement les membres du jury qui ont accepté d'examiner mon manuscrit. Je remercie tout particulièrement Pr. Kamal Khayat et Pr. Geert Deschutter de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail. Votre relecture minutieuse et vos questions pertinentes ont permis d'enrichir ce travail. Je tiens également à remercier Pr. Henri Van Damme qui a accepté de présider mon jury de thèse ainsi que pour son encadrement et ses conseils pertinents tout au long de cette thèse.

Je remercie Dr. Annie Audibert-Hayet, Mohammed Shekarchi, Dr. Gregory Caratini, Dr.Carl Redon, Thomas Porcheron et Valéry Andres qui ont su enrichir ce projet de recherche par leur implication et conseils avisés. Je remercie également Dr. Nassim Sebaibi et Dr. Aurélie Fabien qui ont su m'accueillir à l'ESITC dans de bonnes conditions malgré la crise sanitaire et me fournir toute l'aide dont j'ai besoin.

Je souhaite vivement remercier toutes les personnes dans les diverses équipes de recherche à l'Université Gustave Eiffel qui ont pu contribuer à ces travaux de recherche notamment : Dr. Patrick Aimedieu, Dr. Othmane Omikrine-Metalssi, Dr.Myriam Duc, Dr. François Toutlemonde, Jean-François Bouteloup, Jean-Daniel Simitambe, Baraka Mohamed, Patrick Belin, Ninon Lambre et Virginia Frey.

Mes remerciements vont également à mes deux compagnons de thèse avec qui on a commencé et terminé cette aventure ensemble notamment Janine et Oumayma, cette aventure a été beaucoup plus agréable grâce à vous. Je remercie aussi mes amis et collègues tout au long de cette thèse. Merci à Yasemin, Ismaïl, Ilias, Robert, Fariza, Blandine, Elie, Wenqiang, Julia, Florian, Anatole, Ranal, Aileen, Rob, Pietro …

Je dédie cette thèse à ma famille sans qui rien n'aurait été possible. Je les remercie sincèrement pour leur soutien et leur amour inconditionnel.

Sommaire

Liste des figures 14

Introduction 20

1. Chapitre I : État des connaissances 23

1.1 Généralités 24

1.1.1 Classification des traitements de surface 24

1.1.2 Traitements non conventionnels 27

1.2 Réaction pouzzolanique dans un matériau cimentaire 29

1.2.1 Chimie de la silice dans un matériau cimentaire 29

1.2.2 Influence de la silice au jeune âge 31

1.2.3 Influence de la silice après durcissement 34

1.2.4 Estimation de la quantité de silice pour une application de surface 36

1.3 Utilisation du traitement de surface à base de silice dans le génie civil 36

1.3.1 Description de la suspension de silice de SCP 36

1.3.2 Influence d'un traitement de surface à base de silice dans la littérature 37

1.3.3 Analyse de la méthode de traitement de surface 39

1.4 Approches sur la capillarité 40

1.4.1 Remontée capillaire dans un tube cylindrique 41

1.4.2 Invasion capillaire à travers un pore capillaire unique 42

1.4.3 Imbibition pour le cas d'une matrice cimentaire 44

1.5 Positionnement de la thèse 45

2. Chapitre II : CaractÉrisation physico-chimique des propriÉTÉs colloÏdales 47

2.1 Généralités 48

2.2 Approche physique sur les propriétés de suspensions colloïdales 51

2.2.1 Viscosité 52

2.2.2 Tension de surface 55

2.2.3 Conclusion 57

2.3 Etude de stabilité des suspensions 57
2.3.1 Stabilité et floculation 57
2.3.2 Protocole de stabilité. 60
2.3.3 Stabilité dans une solution synthétique de pâte de ciment 63
2.3.4 Stabilité à la variation de pH 64
2.3.5 Relation entre les polymères d'une suspension et sa stabilité 65
2.4 Méthode de caractérisation du ciment 67
2.4.1 Préparation de la pâte de ciment 67
2.4.2 Caractérisation de la microstructure cimentaire 68
2.4.3 Caractérisation de la réactivité de la silice 69
2.5 Conclusion 71
3. Chapitre III : Imbibition capillaire par rayons X 72
3.1 Mesure exploratoire par pesée hydrostatique 73
3.1.1 Test préliminaire par pesée hydrostatique 73
3.1.2 Absorption des suspensions de silice par pesée hydrostatique 77
3.2 Imagerie par rayons X 81
3.2.1 Principe du scanner rayons X 81
3.2.2 Dispositif expérimental 84
3.2.3 Mesure du front de pénétration 87
3.2.4 Contrôle de l'homogénéité de l'échantillon par tomographie 91
3.3 Imbibition hydrique dans une matrice cimentaire par rayons X 93
3.4 Conclusion 97
4. Chapitre IV : Colmatage de particules de silice dans une matrice cimentaire 98
4.1 Effet de la variation de paramètres physiques sur les transferts de suspensions de silice 99
4.1.1 Comparaison entre transferts hydriques et transferts de suspensions de silice 99
4.1.2 Effet de la variation de la fraction volumique à e/c constant 100
4.1.3 Effet de la variation de la taille de la porosité 103
4.1.4 Passage du ciment au mortier 105
4.2 Étude du colmatage 107

4.2.1 Structure de la zone de colmatage 107
4.2.2 Modélisation du mécanisme colmatage-filtration 108
4.2.3 Illustration simplifiée du mécanisme de fonctionnement 112
4.3 Approche probabiliste sur le colmatage 113
4.4 Conclusion 119
5. Chapitre V : effet du traitement À base de silice sur une matrice cimentaire 120
5.1 Effet sur la chimie de la matrice cimentaire 121
5.1.1 Mesure de réactivité globale sur un échantillon 121
5.1.2 Mesure de la réactivité à l'échelle du mm 122
5.1.3 Discussion 123
5.2 Effet sur les transferts hydriques 125
5.2.1 Variabilité sur le front de pénétration 125
5.2.2 Comparaison de la vitesse d'imbibition 127
5.2.3 Effet de cycles de séchage/imbibition sur le transfert hydrique 129
5.3 Changement d'échelle de pâte à mortier 135
5.3.1 Effet du traitement de silice sur un mortier 135
5.3.2 Étude de la période d'induction 137
5.3.3 Illustration simplifiée du mécanisme de fonctionnement 141
5.4 Conclusion 142
6. Chapitre VI : Application industrielle du traitement de silice et effet sur la durabilité 143
6.1 Description du programme expérimental 145
6.1.1 Formulation des matériaux de laboratoire 146
6.1.2 Formulation des matériaux in-situ 149
6.1.3 Essais réalisés 152
6.2 Résultats 157
6.2.1 Pénétration d'eau sous pression selon NF EN 12390-8 157
6.2.2 Mesure du coefficient d'absorption d'eau selon la NF EN 15148 158
6.2.3 Chromatographie ionique 161
6.3 Discussions 164

6.4 Conclusions 170

7. Chapitre VII : Proposition d'une mÉthodologie pour les traitements de surface À base de silice ... 171

7.1 Identification de la profondeur critique 172

7.1.1 Identification du paramètre n 172

7.1.2 Utilisation du modèle 174

7.2 Détermination du dosage du produit 175

7.3 Discussions 176

7.4 Conclusions 178

Conclusion gÉNÉrale 179

Annexe 184

Bibliographie 190

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de système de traitement de surface[1]. 24

Figure 2 : Image MEB à la surface d'un mortier (x3000) : Échantillon de référence (gauche) ; traitement de silicate de calcium (droite)[9]. 26

Figure 3 : Gouttes d'eau par-dessus une surface de béton traité par un agent hydrophobe[1]. 27

Figure 4 : Goutte d'eau sur un échantillon de référence (gauche) et un échantillon traité par des bactéries (droite)[12]. 27

Figure 5 : Image MEB de particule Stoeber (gauche) et image MEB de pâte de ciment BHP après 1h d'hydratation par la méthode de cryotransfert[17]. 30

Figure 6 : Influence de l'addition de nanosilice sous forme de suspension sur la chaleur de l'hydratation[24]. 31

Figure 7 : Influence de nano-SiO_2 sur le taux exothermique d'hydratation du ciment et sur la chaleur d'hydratation[25]. 32

Figure 8 : Test d'affaissement pour évaluer l'influence de l'addition de la nanosilice sur l'ouvrabilité[27]. 32

Figure 9 : Masse de portlandite dans des pâtes de ciment par unité massique de liant en fonction du temps par analyse thermogravimétrique. Gauche e/c=0,35 ; Droite e/c = 0,45 [28]. 33

Figure 10 : Influence de l'addition de la nanosilice sur la résistance en compression et la porosité totale d'un ciment Portland [30]. 34

Figure 11 : Étude comparative de l'addition de différentes pouzzolanes (cendre volante, fumée de silice, nanosilice) sur les propriétés mécaniques de mortier à 7 et 28 jours[29]. 34

Figure 12 : Pourcentage de chlorure en fonction de la masse de l'échantillon après 90 jours d'immersion dans une solution de 3% de NaCl [31]. 35

Figure 13 : Influence d'un traitement de surface à base de suspension de nanosilice et TEOS (Orthosilicate de tétraéthyle) sur l'absorption capillaire d'une pâte de ciment pour e/c = 0,6[33]. 37

Figure 14 : Influence d'un traitement de surface de suspension de silice et TEOS sur le coefficient de transmission de vapeur d'une pâte de ciment pour différents e/c[33]. 38

Figure 15 : Traitement de surface par SCP du port industrielle de Porto do Açu[32]. 39

Figure 16 : Gauche : plot de béton non traité ; Droite : plot de béton traité par SCP (photos fournies par SCP avec accord). 40

Figure 17 : Remontée capillaire à l'intérieur d'un tube cylindrique, le diamètre du tube est note d et l'angle de contact entre le tube et le liquide θ. 41

Figure 18 : Modèle de pore capillaire unique utilise pour décrire l'invasion capillaire. 43

Figure 19 : Illustration d'une dalle de béton avec de l'eau à la surface. 44

Figure 20 : Représentation 2D d'un empilement régulier / cristallin (gauche) aléatoire / amorphe (droite) de tétraèdre de $(Si - O4)4 -$ [41] 49

Figure 21 : Formation de sols, gels et poudres par la condensation – polymérisation puis agrégation ou agglutination et séchage de monomère de silice[44]. 51

Figure 22 : Viscosité η obtenue par taux de cisaillement pour différentes fractions volumique de particule[48]. 53

Figure 23 : Schéma d'un vibro-viscosimètre[49]. 53

Figure 24 : Viscosité par vibroviscosimètre pour de l'eau pure, LUDOX et SCP. 54

Figure 25 : Exemple de mesure de la goutte pendante. 56

Figure 26 : Tension de surface en fonction de la fraction volumique pour LUDOX et SCP par essai de goutte pendante. 56

Figure 27 : État de stabilité d'une suspension en fonction de la variation totale d'énergie. 59

Figure 28 : Charge à la surface d'une particule[59]. 60

Figure 29 : Simulation de mouvement brownien pour cinq particules (jaunes) qui entrent en collision avec un lot de 800 particules. Les cinq chemins bleus représentent leur trajet aléatoire dans le fluide[62]. 61

Figure 30 : Distribution en taille de particule obtenue pas diffraction dynamique de la lumière pour LUDOX et SCP. 62

Figure 31 : Distribution en taille de particule obtenue pas diffraction dynamique de lumière pour LUDOX et SCP dans une solution synthétique de pâte de ciment. 63

Figure 32 : Diamètre des particules de silice SCP en fonction du pH. 65

Figure 33 : Courbe de calibration TOC pour SCP. 66

Figure 34 : Condition de Bragg pour observer un maximum de lumière[72]. 69

Figure 35 : Scan DRX du ciment portland de référence (bleu) et fit du spectre par TOPAS (rouge). 70

Figure 36 : Dispositif expérimental de pesée hydrostatique. 74

Figure 37 : Suivi de masse par pesée hydrostatique pour pâte de ciment e/c = 0,5. 75

Figure 38 : Application de la formule de porosité envahie sur le suivi de masse. 76

Figure 39 : Influence d'un second séchage sur l'imbibition capillaire pour e/c = 0,5. 76

Figure 40 : Imbibition hydrique en fonction du temps pour trois différents échantillons e/c = 0,5. 77

Figure 41 : Imbibition capillaire pour l'eau et la suspension de silice dans pâte de ciment e/c = 0,5. 77

Figure 42 : Porosité totale sur e/c = 0,5 pour la référence et pour Suspension de silice. 78

Figure 43 : Hypothèses possibles (1) absorption capillaire unidirectionnelle (haut) (2) absorption capillaire avec une vitesse proportionnelle à la taille des pores (bas) 79

Figure 44 : Porosité totale pour la référence, avec l'hypothèse d'une absorption homogène et avec l'hypothèse d'une séparation de phase pour e/c = 0,5. 80

Figure 45 : Principes de la tomographie rayons X[77]. 81

Figure 46 : Spectre d'énergie d'un tube à rayons X[77]. 82

Figure 47 : Atténuation d'intensité d'un objet homogène (gauche) et d'un objet hétérogène (droite) [81] 83

Figure 48 : Variation de niveau de gris pour illustrer le contraste. 83

Figure 49 : Dispositif expérimental de suivi de l'imbibition par rayons X. 84

Figure 50 : Comparaison du mode de pénétration entre imbibition par immersion (gauche) et imbibition unidirectionnelle (droite). 84

Figure 51 : De gauche à droite (1) : scan échantillon sec (2) : scan après avoir mis un fluide par-dessus l'échantillon (3) : scan avec contraste modifié lors de l'imbibition. 85

Figure 52 : De gauche à droite un carré rouge de 20 pixels (1) Avant le passage du front d'imbibition (2) pendant le passage du front d'imbibition (3) après le passage du front d'imbibition. 86

Figure 53 : Variation du niveau de gris à une profondeur de 6,5 mm de l'échantillon pendant l'imbibition dans un carré de 20 pixels de côté. 86

Figure 54 : Variation de niveau de gris à une profondeur de 20 mm pendant l'essai. 87

Figure 55 : Rectangle de détection de la surface d'un échantillon. 88

Figure 56 : Reliquats de rayon de courbure (gauche) rugosité de surface (milieu) produit des deux reliquats (droite) 88

Figure 57 : Rectangle de 400px200p pour étudier microstructure (1) avant imbibition (2) pendant imbibition. À droite détection du signal du fluide dans la microstructure par différence de niveau de gris entre (1) et (2) 89

Figure 58 : Traitement Fiji sur scan obtenu par application de la fonction de division et d'un filtre. 89

Figure 59 : Scan d'un échantillon de ciment avec 6 billes de verre (gauche) Ratio entre la taille réelle et la taille projetée de billes de verre en fonction de la profondeur (droite). 90

Figure 60 : Tranche de tomographie située à l'intérieur de la pâte de ciment. 91

Figure 61 : Proportions de bulles d'air en fonction de la profondeur pour deux échantillons de pâte de ciment e/c = 0,6. 92

Figure 62 : Imbibition avec de l'eau sur une pdc e/c = 0,6 93

Figure 63 : Reproductibilité pour imbibition avec e/c = 0,6 94

Figure 64 : Suivi de l'imbibition par rayons X sur pâte de ciment pour e/c = 0,6, e/c = 0,5 et e/c = 0,4. 94

Figure 65 : Distribution de la taille des pores dans une pâte de ciment pour e/c = 0,6, e/c=0,5 et e/c = 0,4 obtenue par porosimétrie mercure 95

Figure 66 : Imbibition avec la suspension de silice à une fraction volumique de 5,5% et la courbe d'imbibition de référence à l'eau sur une pâte de ciment e/c = 0,6. 99

Figure 67 : Observation par microscope optique d'une pâte de ciment e/c = 0,6 de référence (gauche) et après imbibition par suspension de silice (droite). 100

Figure 68 : Imbibition avec la suspension de silice à différentes fractions volumiques sur un ratio e/c = 0,6 de pâte de ciment. 101

Figure 69 : Méthode de détermination de la profondeur critique 102

Figure 70 : Profondeur critique en fonction de la fraction volumique de la suspension de silice sur une pâte de ciment e/c = 0,6. 102

Figure 71 : Imbibition avec la suspension de silice à différentes fractions volumiques sur un ratio e/c = 0,5 de pâte de ciment. 104

Figure 72 : Imbibition avec la suspension de silice à différentes fractions volumiques sur un ratio e/c = 0,4 de pâte de ciment. 104

Figure 73 : Profondeur critique en fonction de la fraction volumique de la suspension de silice sur une pâte de ciment e/c = 0,6 – e/c = 0,5 et e/c = 0,4. 105

Figure 74 : Imbibition avec la suspension de silice à une fraction volumique de 5,5% et la courbe d'imbibition de référence à l'eau sur un mortier e/c = 0,6. 106

Figure 75 : Arche formée spontanément en écoulant des billes de verre sur une constriction[92] 107

Figure 76 : Modèle de pore capillaire unique utilise pour décrire l'invasion capillaire, colmatage et filtration dans une matrice cimentaire 108

Figure 77 : Courbe d'imbibition de la suspension de silice tracée après la profondeur critique à différentes fractions volumiques pour e/c = 0,6. 110

Figure 78 : Illustration de l'imbibition d'un matériau cimentaire par une suspension de silice (de H. Van Damme) 112

Figure 79 : Vue de colmatage de billes sec (d0 = 3mm) sur un tamis d'ouverture (D = 5mm) à la fin de l'essai de filtration : Le dispositif est vibré initialement pour permettre l'écoulement des billes dans les ouvertures; la vibration s'arrête juste avant la fin de l'essai pour permettre le colmatage de toutes les billes[89]. 113

Figure 80 : Représentation d'un canal d'écoulement avec une suspension de particules 114

Figure 81 : Représentation d'un pont constitué de particules formé dans une constriction 115

Figure 82 : Fraction passante en fonction du nombre de constrictions pour d= 150 nm, d0= 30 nm et ϕ = 5,5%. 116

Figure 83 : Formation d'un pont par des particules suivi d'une filtration du fluide qui met en suspension les particules. 117

Figure 84 : Profondeurs critiques expérimentales et modèle de colmatage appliqué sur e/c = 0,6 – e/c = 0,5 – e/c = 0,4. 118

Figure 85 : Données avant correction (gauche) Portlandite corrigée sur un échantillon de référence traité à l'eau et un échantillon 121

Figure 86 : Portlandite corrigée à différentes profondeurs obtenues par DRX sur une pâte de ciment e/c = 0,6 traité à l'eau pour la référence et avec la suspension de silice. 123

Figure 87 : Gouttes d'eau à la surface d'un échantillon de pâte de ciment traité 125

Figure 88 : Front de pénétration hydrique sur un échantillon de pâte de ciment non traité (gauche) et deux échantillons de pâte de ciment traité par la suspension de silice (milieu et droite) 126

Figure 89 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur une pâte de ciment de référence e/c = 0,6 et une pâte de ciment e/c = 0,6 traitée avec la suspension de silice. 128

Figure 90 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur une pâte de ciment de référence e/c = 0,6 et deux pâtes de ciment e/c = 0,6 traitées avec la suspension de silice. 128

Figure 91 : Front de pénétration hydrique sur un échantillon de pâte de ciment traité (gauche) et après un cycle d'imbibition/séchage sur le même échantillon (droite) 129

Figure 92 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur une pâte de ciment de référence e/c = 0,6 et pour un échantillon traité puis après un cycle d'imbibition/séchage. 130

Figure 93 : Figure 92 adaptée par suppression de la période d'induction. 131

Figure 94 : Suppression de la période d'induction pour les échantillons traités 132

Figure 95 : Eau suspendue à la surface d'un échantillon de pâte de ciment e/c = 0,6 de référence (haut) et d'un échantillon de pâte de ciment e/c = 0,6 traité ayant subi 4 cycles de séchage/imbibition. 133

Figure 96 : Front de pénétration par rayons X sur mortier de référence (a) et après la période d'induction pour un mortier traité (b) avec une suspension de silice 135

Figure 97 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur mortier de référence e/c = 0,6 et un mortier traité avec la suspension de silice. 136

Figure 98 : Dispositif expérimental pour le suivi de la période d'induction par goutte suspendue à la surface de dallettes. 137

Figure 99 : Gouttes d'eau mise à la surface d'un échantillon de pâte de ciment de référence à différentes échéances. 138

Figure 100 : Gouttes d'eau à la surface de pâte de ciment traité (gauche), de mortier traité (milieu haut) et sur une surface en verre (droite) à différentes échéances. 138

Figure 101 : Distribution de l'imbibition des gouttes à la surface des dallettes de mortier et de béton 139

Figure 102 : État de surface des dallettes de pâte de ciment et mortier traité avant (gauche) et après disparition des gouttes en étant scellé (droite) 140

Figure 103 : Illustration de l'imbibition d'un matériau cimentaire traité par une suspension de silice 141

Figure 104 : Distribution granulométrique du sable et des gravillons. 146

Figure 105 : Distribution granulométrique du sable et des gravillons. 149

Figure 106 : Camion toupie utilisée lors du malaxage (gauche). Dallettes en béton pendant le stockage. 150

Figure 107 : Traitement de silice appliqué sur la surface des dallettes. 151

Figure 108 : Carottage des dallettes. 151

Figure 109 : Cycle de vie avant l'essai concerné des éprouvettes moulées. 152

Figure 110 : Cycle de vie avant l'essai concerné des éprouvettes carottées. 152

Figure 111 : État de surface des éprouvettes après le résinage époxy. 153

Figure 112 : Appareillage pour la mesure de la perméabilité à l'eau NF EN 12390-8[99] 153

Figure 113 : Dispositif de l'essai NF EN 15148[98] 154

Figure 114 : Dispositif de filtration pour les particules supérieures à 100 µm. 156

Figure 115 : Schéma général de la chromatographie ionique[101] 157

Figure 116 : Résultats de pénétration d'eau sous pression selon la norme NF EN 12390-8 pour les formulations XC4 et XS3. 158

Figure 117 : Gain en masse pour les pâtes de ciment et les mortiers (R pour référence et T pour traitement de silice). 159

Figure 118 : Gain de masse pour les bétons (R pour référence et T pour traitement de silice) 160

Figure 119 : Récapitulatif des coefficients d'absorption d'eau selon la norme NF EN 15148 sur l'ensemble des formulations. En gras rouge sont notées les améliorations du coefficient d'absorption supérieure à 15%. 161

Figure 120 : Concentration en chlorure des éprouvettes de ciment et de mortier (R pour référence et T pour traitement de silice) 162

Figure 121 : Concentration en chlorure des éprouvettes de béton (R pour référence et T pour traitement de silice) 163

Figure 122 : Récapitulatif des améliorations de coefficient d'absorption en eau et de chlorure sur les formulations étudiées. 164

Figure 123 : Profondeur critique en fonction du ratio e/c pour les pâtes de ciment. 166

Figure 124 : Améliorations du coefficient d'absorption sur les formulations étudiées en fonction du ratio de surcolmatage. 167

Figure 125 : Améliorations chlorures sur les formulations étudiées en fonction du ratio de surcolmatage. 168

Figure 126 : Évolution du paramètre du modèle n en fonction du ratio entre le diamètre médian PIM et le diamètre des particules de silice. 173

Figure 127 : Distribution de la taille des pores pour le béton XC4 et XS3 par porosimétrie mercure. 173

Figure 128 : Variation de la profondeur critique en fonction de la fraction volumique pour différentes valeurs de n 174

INTRODUCTION

Le béton est utilisé dans de nombreux ouvrages de génie civil. De par ses spécificités, le béton permet une bonne durée de vie d'un ouvrage. Elle peut être estimée à partir du dimensionnement de l'ouvrage. Ce dimensionnement doit respecter les normes en vigueur. Ces normes estiment la durée de vie théorique de chaque ouvrage selon son utilité et les conditions extérieures auxquelles il est soumis. Les conditions extérieures peuvent causer des dégradations sous différentes formes. Ainsi, on retrouve des causes d'origine mécanique comme les vibrations ou les surcharges. Des causes d'origine chimique comme l'exposition à des chlorures ou la réaction alcali-agrégats. Enfin des causes d'origine physique comme le retrait ou l'érosion. Dans la plupart des cas, un effet de synergie peut accentuer l'effet de ces différentes causes. Par exemple, une apparition d'une fissure d'origine physique peut permettre la pénétration accélérée de chlorure et conduire à la corrosion des armatures par effet chimique. Plusieurs ouvrages construits dans les années 70 arrivent à leur fin de vie, comme les centrales nucléaires. Au lieu de démolir et de reconstruire, ce qui peut couter très cher, le maitre d'ouvrage peut envisager une solution de réparation pour prolonger la durée de vie de l'ouvrage. Reste à savoir quelle solution de réparation est la plus adaptée pour l'ouvrage en question.

Chaque solution de réparation nécessite la compréhension de son mode de fonctionnement. Ceci permet de mieux maitriser son utilisation sur un ouvrage. Les formulations de béton sont variées et peuvent se différencier par exemple par le type de ciment utilisé, ceci influence directement la réactivité dans la matrice cimentaire. Une solution de réparation qui nécessite une réaction pour permettre la réparation ne sera pas aussi efficace sur un ciment à base de laitiers.

Une suspension de silice sous forme de nano particules est une solution prometteuse de réparation d'ouvrages en béton. La nanosilice est connue dans le monde de la construction. En effet, ces particules sont utilisées lors de la formulation de béton à

hautes performances. D'une part, leur taille nanométrique permet d'optimiser le squelette granulaire du béton et d'autre part, ils permettent une meilleure réaction pouzzolanique dans la matrice cimentaire. Néanmoins, l'utilisation sur un béton durci n'est jusque-là que très peu étudiée. En effet, plusieurs fournisseurs garantissent de pouvoir augmenter la longévité de structures en béton avec cette solution. Le mode d'action de cette solution ne rentre pas dans la norme de réparation par manque de travaux scientifiques.

Les suspensions de silice sont composées d'un fluide qui tient en suspension des particules de silice. Leur caractère fluide leur permet une rentrée par imbibition dans un milieu poreux comme une matrice cimentaire. Néanmoins, on ne retrouve que peu de travaux décrivant cette imbibition. Sans une étude précise des mécanismes qui entrent en jeu pendant l'imbibition de ces particules de silice, il est difficile de maitriser leur utilisation sur un ouvrage.

L'objectif de cette thèse est de définir un cadre général physique qui permet de caractériser le mode d'action d'une solution de réparation à base de silice dont le mécanisme de pénétration est l'imbibition. Pour ce faire, une méthode de suivi par rayons X est développée, afin d'étudier localement l'imbibition d'un fluide. Cette méthode est appliquée pour une suspension de silice utilisée industriellement pour réparer les structures en béton. Le retour industriel indique que la suspension de silice permet d'augmenter la durabilité d'ouvrages en béton existants. Ainsi, en utilisant des outils expérimentaux développés, nous proposons un mode d'action qui pourrait aider à comprendre l'effet observé sur les structures vieillies.

Ce manuscrit est organisé en sept chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état des connaissances des solutions de réparation de structures en béton. Nous présentons la solution de suspension de silice

et les effets observés dans la littérature. Nous détaillons également un modèle de capillarité qui sera utilisé dans notre étude.

Dans le second chapitre, nous réalisons une caractérisation physico-chimique de la suspension de silice et nous présentons les essais utilisés pour la caractérisation de la microstructure cimentaire.

Dans le troisième chapitre, nous montrons l'intérêt de développer un protocole expérimental adapté aux suspensions de silice et nous détaillons ce protocole expérimental ainsi que les premières mesures sur des transferts hydriques d'un matériau cimentaire.

Dans le quatrième chapitre, nous détaillons les résultats d'imbibition de la suspension de silice et nous proposons un mécanisme de fonctionnement qui pourrait expliquer les résultats observés expérimentalement.

Dans le cinquième chapitre, nous montrons l'effet de la suspension de silice sur un matériau cimentaire, nous montrons également que la compréhension du mécanisme de fonctionnement nous permet une meilleure caractérisation de la microstructure.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'une suspension de silice sur les paramètres de durabilité de plusieurs formulations cimentaires.

Enfin le septième chapitre décrit une méthode à suivre pour traiter une matrice cimentaire, cette méthode est développée en se basant sur l'ensemble des connaissances acquises sur l'ensemble des chapitres.

1. CHAPITRE I : ÉTAT DES CONNAISSANCES

1.1 Généralités 24
1.1.1 Classification des traitements de surface 24
1.1.2 Traitements non conventionnels 27
1.2 Réaction pouzzolanique dans un matériau cimentaire 29
1.2.1 Chimie de la silice dans un matériau cimentaire 29
1.2.2 Influence de la silice au jeune âge 31
1.2.3 Influence de la silice après durcissement 34
1.2.4 Estimation de la quantité de silice pour une application de surface 36
1.3 Utilisation du produit SCP dans le génie civil 36
1.3.1 Description de la suspension de silice de SCP 36
1.3.2 Influence d'un traitement de surface à base de silice dans la littérature 37
1.3.3 Analyse de la méthode de traitement de surface 39
1.4 Approches sur la capillarité 40
1.4.1 Remontée capillaire dans un tube cylindrique 41
1.4.2 Invasion capillaire à travers un pore capillaire unique 42
1.4.3 Imbibition pour le cas d'une matrice cimentaire 44
1.5 Positionnement de la thèse 45

1.1 Généralités

Dans ce chapitre, nous présentons le mécanisme de fonctionnement de plusieurs traitements de surface. Nous détaillons le mécanisme de fonctionnement lorsque les suspensions de silice sont intégrées dans le mix. Une identification des quantités de silice utilisées pour une incorporation dans le mix nous permet d'estimer les quantités à appliquer à la surface pour obtenir des résultats comparables. Les retours d'expérience d'une suspension de silice appliquée industriellement ainsi qu'une étude bibliographique nous montrent l'effet de ces suspensions de silice sur une matrice cimentaire. Nous décrivons un possible mécanisme de fonctionnement des suspensions de silice lors d'un traitement de surface. On cherchera ensuite à définir les paramètres qui entrent en jeu lors d'une application de surface de la silice. Ceci nous permettra de construire notre plan de travail et justifier les choix réalisés sur les prochains chapitres.

1.1.1 Classification des traitements de surface

On distingue trois traitements de surface :

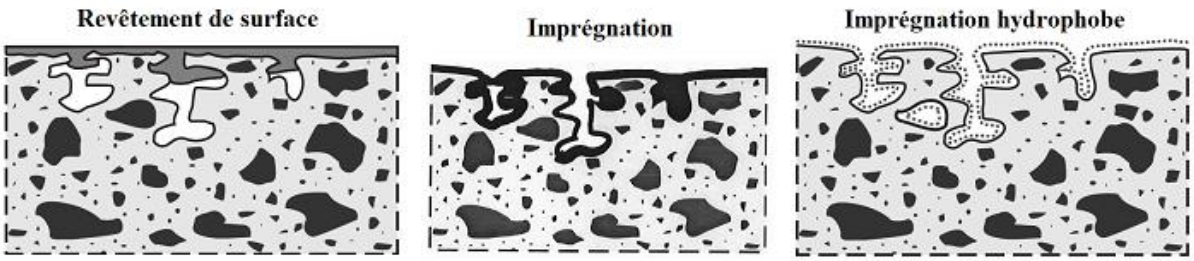


Figure 1 : Schéma de système de traitement de surface[1]**.**

1.1.1.1 Revêtement de surface

Le revêtement de surface consiste en une couche continue à base de polymère qui agit comme une barrière physique contre les agents agressifs[2]. Chaque matériau possède des propriétés spécifiques, on peut distinguer entre :

- Résine époxy : résistance chimique et bonne adhésion avec un retrait limité[3].
- Acrylique : résistance à l'oxydation, à l'érosion et en présence d'alcalin[4].
- Polyuréthane : pas de retrait avec résistance accrue en présence d'acide[5].

Le choix du matériau se fait selon le cahier des charges. Pour une meilleure adhérence, on va préférer une résine époxy que de l'acrylique. Dans un milieu alcalin, on va éviter l'utilisation du polyuréthane. Il est également possible d'utiliser des couches de revêtement avec des matériaux différents.

Le revêtement de surface peut inclure des mortiers à base de polymère. L'ajout de polymère dans des mortiers améliore les propriétés mécaniques, la résistance aux microfissures, l'adhésion, la résistance chimique et la perméabilité de la pâte de ciment[6]. Les travaux de Diamanti montrent en utilisant un mortier à base d'acrylique comme revêtement de surface l'intérêt à prévenir contre la corrosion et à réduire la teneur en chlorure dans le béton. De plus, la porosité du mortier de revêtement est diminuée par la présence du polymère[7].

Le mécanisme de fonctionnement du revêtement de surface provient des propriétés de la couche de revêtement qui par adhérence permet d'empêcher l'agent agressif d'atteindre la couche de béton à protéger.

Néanmoins, un revêtement de surface empêche une auscultation visuelle de la couche de béton par-dessous. Après vieillissement, l'état de la couche de béton est méconnu et parfois, le seul moyen pour ausculter le béton existant est de détruire le revêtement de surface. La couche de protection peut perdre en efficacité et permettre la détérioration du béton sans que cela soit visible par le maitre d'ouvrage.

1.1.1.2 Imprégnation

L'imprégnation consiste en une couche discontinue pour réduire la porosité de la surface. Les pores du substrat peuvent être remplis complètement ou partiellement[1]. On utilise pour cela des solutions à base de silicate. Le mécanisme de protection découle de la réaction entre le silicate de sodium et la portlandite de la matrice cimentaire[8] :

$$Na_2SiO_3 + yH_2O + xCa(OH)_2 \longrightarrow xCaO\ .\ SiO_2\ .yH_2O + 2NaOH$$

Les hydrates de silicate de calcium résultants remplissent les pores du béton. Ceci a pour conséquence d'améliorer les propriétés de durabilité du béton.

Les travaux de Moon sur un silicate de calcium vont dans le même sens et montrent que des hydrates de silicate de calcium se forment par réaction entre les ions SiO_4^{4-} et les ions solubles Ca^{2+}dans la microstructure[9]. La Figure 2 montre l'apparition d'une couche dense à la surface du mortier traité (à droite) en comparaison avec un échantillon de contrôle.

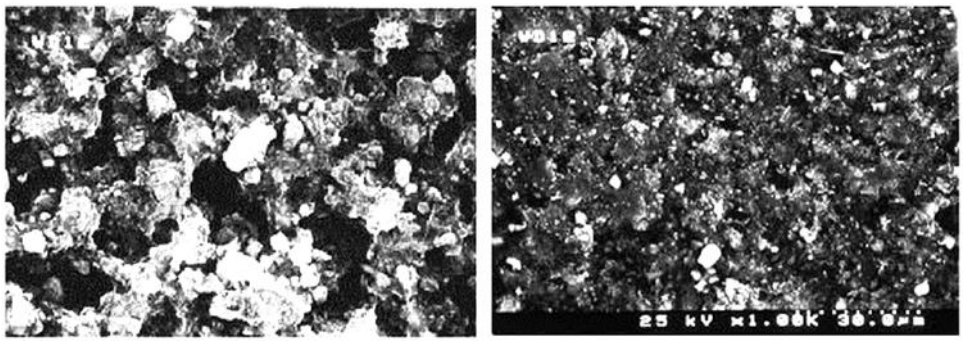


Figure 2 : Image MEB à la surface d'un mortier (x3000) : Échantillon de référence (gauche) ; traitement de silicate de calcium (droite)[9]**.**

Les travaux de Franzini ont remis en cause la pérennité d'un traitement de silicate de sodium en montrant l'apparition de fissures non négligeable[10]. De plus, la réaction alcali-silicate peut accentuer l'apparition de fissures pour ce type de traitement.

1.1.1.3 Imprégnation hydrophobe

La surface du béton devient hydrophobe à partir d'un traitement à base de silane ou siloxane dilué dans de l'eau ou de l'alcool. Le traitement agit uniquement sur la surface des pores en rendant cette surface hydrophobe[1]. La silane pénètre dans la matrice cimentaire par capillarité. L'hydrolyse de la silane produit avec l'eau contenue dans les pores capillaires des groupes de silanol. Les molécules de silanol étant instables se condensent en résine de silicone. Les groupes de silanol de la résine réagissent ensuite avec les groupes hydroxylés de la matrice cimentaire par liaison hydrogène. Le séchage conduit finalement à la liaison entre la résine de silicone et le substrat ce qui

confère à ce dernier un effet hydrophobe[11]. Néanmoins, l'hydrophobie peut se détériorer lors d'une exposition à un milieu alcalin.

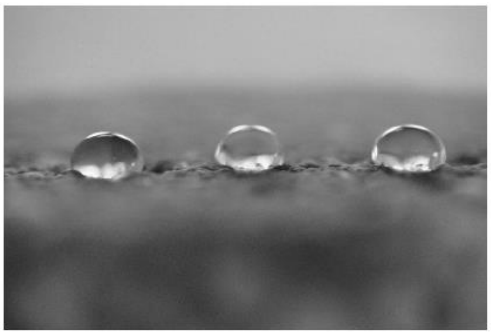


Figure 3 : Gouttes d'eau par-dessus une surface de béton traité par un agent hydrophobe[1]**.**

1.1.2 Traitements non conventionnels

Les traitements non conventionnels sont des traitements non répertoriés par les normes de protection en vigueur. Avec l'apparition de nouvelles solutions de traitement de surface, la classification existante en trois catégories peut ne pas suffire. Par exemple, on peut trouver une solution de traitement de surface qui peut rentrer dans au moins deux catégories.

Les travaux de Gonzalez ont montré qu'un traitement à base de bactérie peut protéger et ralentir le transfert hydrique dans un matériau cimentaire comme illustré sur la Figure 4[12].

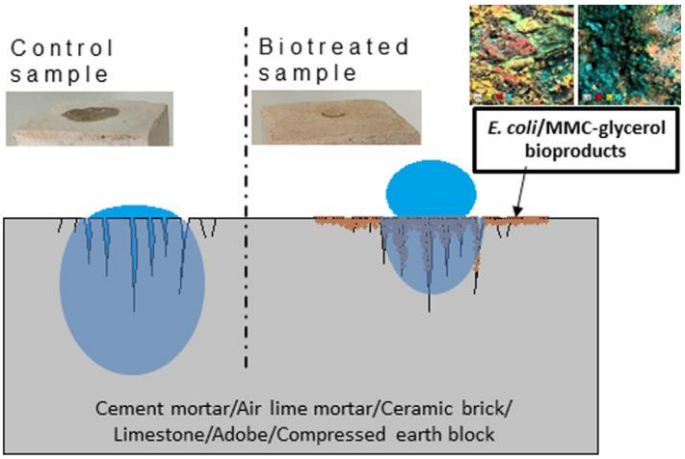


Figure 4 : Goutte d'eau sur un échantillon de référence (gauche) et un échantillon traité par des bactéries (droite)[12]**.**

Cette solution permet aussi de réduire l'empreinte carbone en amont du traitement. On peut dénombrer plusieurs nouvelles technologies de traitement de surface dans la littérature[11][13][14] qui répondent à des contraintes d'ordre pratique, technique et économique. On peut résumer les particularités qui nous semblent importantes dans ce qui suit :

- Matériau étudié dans la littérature
- Durée de vie importante
- Compatible avec une matrice cimentaire
- Application facile et rapide
- Ne pas gêner l'auscultation de la surface existante comme un revêtement de surface
- Posséder une viscosité faible pour pénétrer en profondeur dans la surface à traiter
- Ne pas être toxique

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. La silice sous forme de suspension peut être une éventuelle solution, de plus elle est étudiée en profondeur dans la littérature. En effet, cette solution est connue pour sa réaction pouzzolanique. Elle permet en plus d'améliorer les propriétés de durabilité d'une matrice cimentaire lorsqu'elle est ajoutée dans le mix. Avant d'envisager d'appliquer cette solution comme traitement de surface, on va réaliser une étude bibliographique sur sa réaction pouzzolanique. Ceci va nous permettre de soulever les avantages et les inconvénients de cette solution. On va aussi estimer la quantité nécessaire permettant de percevoir des améliorations de performances. On fait l'hypothèse que pour obtenir des améliorations similaires pour un volume donné de béton entre un ajout dans le mix et un traitement de surface, il faut utiliser la même quantité de silice.

1.2 Réaction pouzzolanique dans un matériau cimentaire

1.2.1 Chimie de la silice dans un matériau cimentaire

Dans un milieu alcalin, une suspension de silice SiO_2 se dissout selon la concentration des espèces alcalins du milieu[15]. Pour des concentrations basses, la silice peut-être stable après seulement une dissolution en acide monosilicique $Si(OH)_4$ selon la réaction chimique suivante :

$$SiO_2(s) + 2H_2O\ (l) \leftrightarrow Si(OH)_4(aq)$$

Selon le pH du milieu, on peut distinguer soit une perte de proton H^+ quand le pH >9, soit une dissolution quand le pH > 10,7[15].

Perte de proton H^+:

$$Si(OH)_4 + OH^- \rightarrow H_3SiO_4^- + H_2O$$

Dissolution :

$$SiO_2 + OH^- + H_2O \ \rightarrow H_3SiO_4^-$$

Quand la concentration devient importante, cette dissolution peut se poursuivre par une condensation simultanément aussi appelée oligomerisation en acide polysilicique $H_6Si_2O_7$ selon la réaction chimique suivante :

$$H_3SiO_4^- + \ Si(OH)_4 \ \rightarrow H_6Si_2O_7 + OH^-$$

On considère selon la convention de chimie du ciment les abréviations de :

$$C = CaO \quad - \quad S = SiO_2 \quad - \quad H = H_2O$$

Le ciment contient de la silice de par son composant l'alite ou C_3S qui se dissout dès son contact avec de l'eau en formant des ions de silicate selon la réaction de dissolution suivante :

$$3CaO.SiO_2 + 3H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^-$$

L'hydratation de l'alite forme également des C-S-H ou hydrate de silicate de calcium et de la portlandite ou CH[16] selon la réaction suivante :

$$2C_3S + 7H \ \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH$$

En présence de silice, la portlandite peut également former des phases qui contribuent aux performances du ciment hydraté. On appelle ceci une réaction pouzzolanique[17]. Cette réaction pouzzolanique a la forme suivante :

$$uS + xCH + wH \rightarrow C_xS_uH_{w+x}$$

La silice possède également la propriété de remplissage ou « filler effect » qui est documentée dans la littérature. Un remplissage optimal est dépendant de la distribution des tailles de particules[18]. Ce remplissage se caractérise par la réduction des vides entre les particules de ciment de manière à former des ponts par les produits de l'hydratation[19]. Le remplissage est suivi par le phénomène de nucléation ou « seeding effect » qui s'attribue à une hydratation supplémentaire à la surface de la silice par la nucléation de phases de C-S-H[20] selon l'équation citée plus haut.

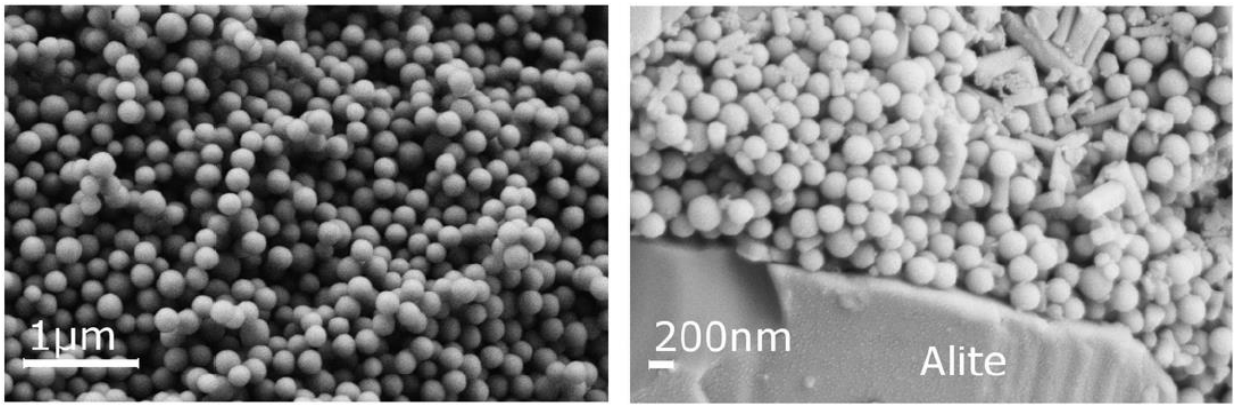


Figure 5 : Image MEB de particule Stoeber (gauche) et image MEB de pâte de ciment BHP après 1h d'hydratation par la méthode de cryotransfert[17]**.**

La Figure 5 illustre des particules de silice Stoeber à l'intérieur d'une matrice cimentaire accompagnée de l'alite. La morphologie des particules de silice est toujours intacte pendant la première heure d'hydratation. Les propriétés des suspensions de silice diffèrent selon le procédé de fabrication. La surface spécifique des particules est le paramètre clé pour évaluer la réactivité. Néanmoins, la densité des groupes silanol est référencée pour avoir un impact sur la réactivité par une réaction préférentielle de ces groupes avec les ions silicate[21] ou par une réaction avec la portlandite en formant des C-S-H[22].

1.2.2 Influence de la silice au jeune âge

La nanosilice définie comme des particules de taille nanométrique de silice et qui peut être sous forme d'une suspension peut convenir dans une matrice cimentaire. Une matrice cimentaire est constituée de silice, l'ajout de silice supplémentaire n'entraine pas de réactions parasites. La surface spécifique de la nanosilice est directement proportionnelle à la réactivité lors de l'hydratation et contribue à accélérer les réactions pouzzolaniques. Les travaux de Bénezet montrent qu'une augmentation de la surface spécifique Blaine de particules d'un facteur de 2 conduit à une réactivité deux fois plus supérieure[23]. Plusieurs travaux étudient également la chaleur libérée lors de l'hydratation de la nanosilice.

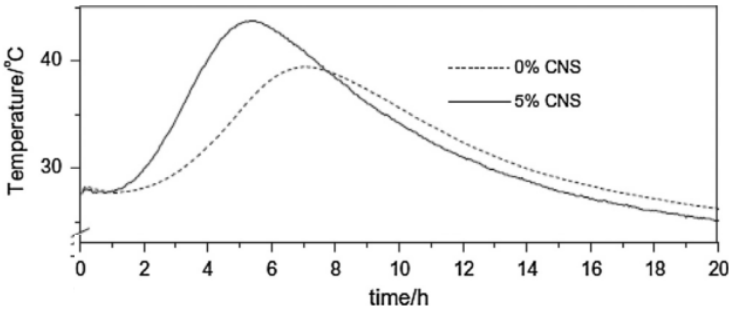


Figure 6 : Influence de l'addition de nanosilice sous forme de suspension sur la chaleur de l'hydratation[24]**.**

On observe sur la Figure 6 que le pic d'hydratation augmente de 5°C avec un ajout de 5% de nanosilice, la durée pour atteindre ce pic diminue également de 7 heures à 5 heures. Pour identifier la quantité de nanosilice à utiliser pour un traitement de surface, on retient que la quantité de silice utilisée dans cette étude est de l'ordre de 5% par rapport à la masse du ciment. La Figure 7 indique que la chaleur libérée par le ciment augmente avec la quantité de SiO_2 rajoutée. Ceci a pour influence d'accélérer l'hydratation du ciment. La nanosilice assure l'hydratation des phases minérales non hydratées, ceci conduit à une augmentation de la chaleur d'hydratation cumulée[25]. Les quantités de silice utilisées dans cette étude varient entre 1% à 5%.

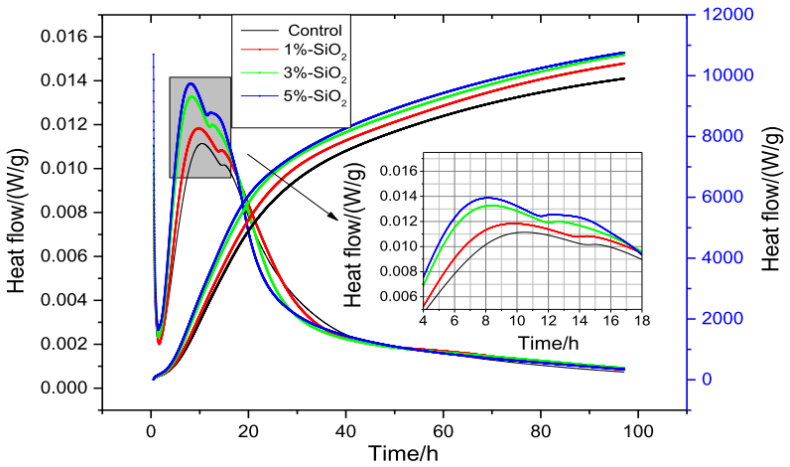


Figure 7 : Influence de nano-SiO_2 sur le taux exothermique d'hydratation du ciment et sur la chaleur d'hydratation[25]**.**

L'ouvrabilité est une propriété du béton ou mortier à l'état frais qui détermine la facilité avec laquelle il peut être mélangé et placé dans des conditions homogènes[26]. Le test d'affaissement est utilisé pour évaluer l'ouvrabilité du béton.

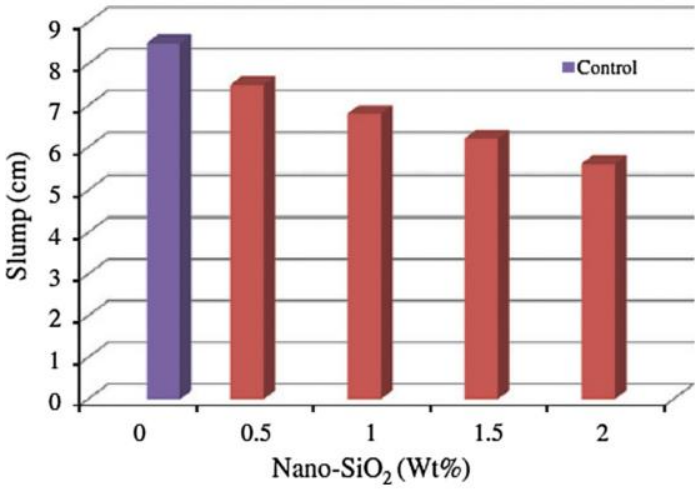


Figure 8 : Test d'affaissement pour évaluer l'influence de l'addition de la nanosilice sur l'ouvrabilité[27]**.**

On peut observer sur la Figure 8 que l'addition de 2% de silice diminue l'affaissement (Slump) de 8 cm (sur la référence) à 5 cm. Une diminution linéaire de l'affaissement peut être observée avec une addition progressive de nanosilice. La surface supplémentaire de la nanosilice nécessite une quantité d'eau supplémentaire pour l'hydratation des particules de ciment. Ceci a pour effet de réduire l'affaissement.

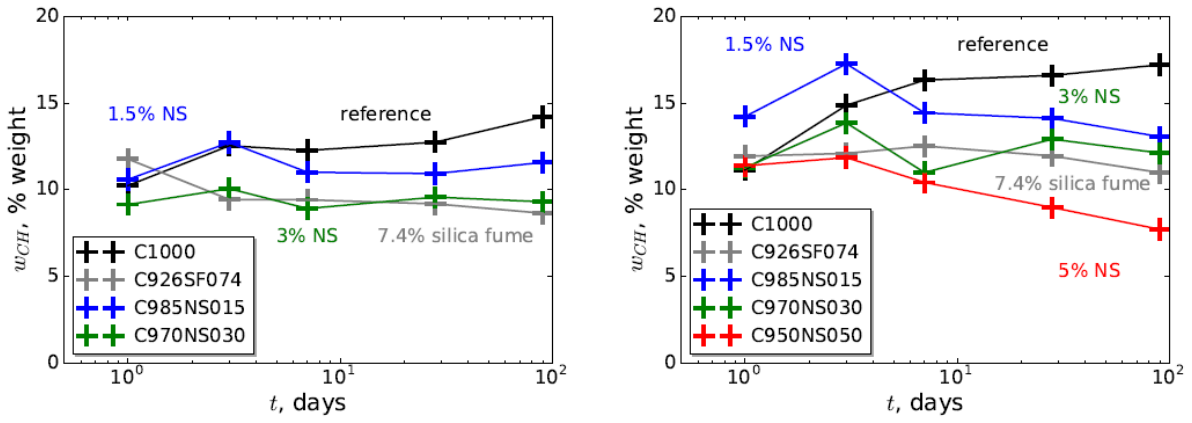


Figure 9 : Masse de portlandite dans des pâtes de ciment par unité massique de liant en fonction du temps par analyse thermogravimétrique. Gauche e/c=0,35 ; Droite e/c = 0,45 [28]**.**

On observe sur la Figure 9 que la quantité de portlandite aux temps longs diminue proportionnellement avec la fraction massique de nanosilice ajoutée. Par exemple, la quantité de portlandite diminue à partir du jour 7 dans la formulation e/c=0,45 contenant 5% de nano silice. La consommation de portlandite à partir du jour 7 due à l'addition de nanosilice est aussi documentée dans la littérature [22][29].

Les travaux liés à l'ajout de nanosilice dans le mix permettent de conclure que les propriétés au jeune âge sont modifiées à partir de l'ajout de 1% par rapport à la masse du ciment avec une borne supérieure limitée à 5%.

1.2.3 Influence de la silice après durcissement

Ajouter la nanosilice lors du malaxage permet de modifier les propriétés mécaniques d'une matrice cimentaire. La taille nanométrique des particules de silice accroit la compacité d'une microstructure cimentaire. Ceci contribue à améliorer les paramètres de durabilité. Plusieurs travaux rapportent de l'étendue de cette amélioration.

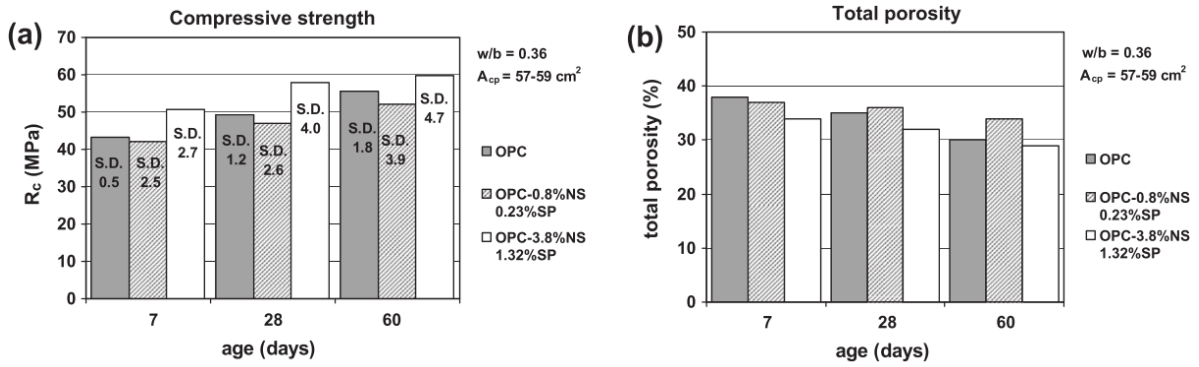


Figure 10 : Influence de l'addition de la nanosilice sur la résistance en compression et la porosité totale d'un ciment Portland [30]**.**

On observe sur la Figure 10 que l'ajout de 3,8% de nanosilice augmente la résistance en compression à 7 jours, 28 jours et 60 jours d'une moyenne de 8MPa. De plus, la porosité totale diminue à 7 jours, 28 jours et 60 jours d'une moyenne de 4% sur un ciment de portland.

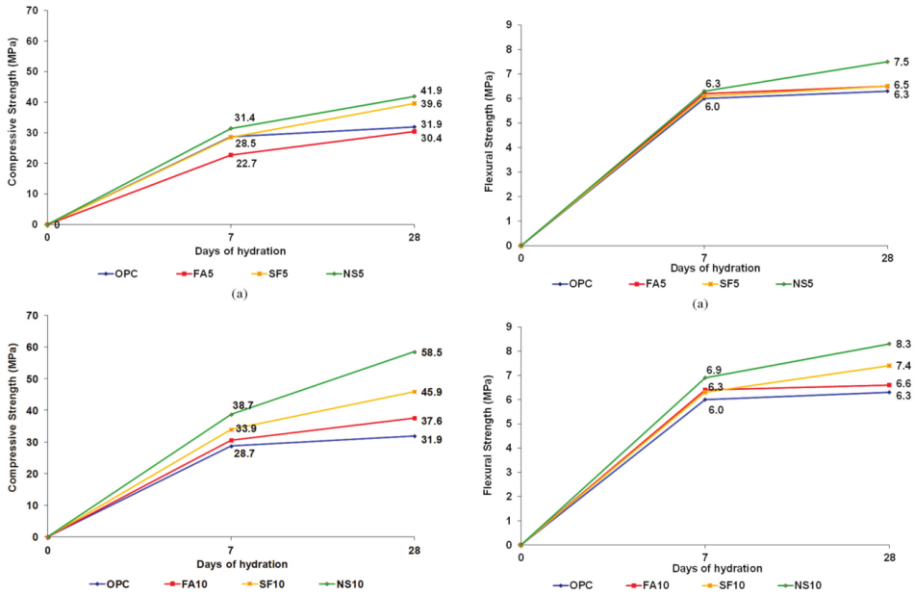


Figure 11 : Étude comparative de l'addition de différentes pouzzolanes (cendre volante, fumée de silice, nanosilice) sur les propriétés mécaniques de mortier à 7 et 28 jours[29]**.**

La Figure 11 met en relief une étude comparative sur la résistance en compression et celle en flexion sur un mortier avec une addition de 5% et 10% respectivement de cendre volante, fumée de silice et nanosilice. La nanosilice est la pouzzolane qui permet l'amélioration la plus notable à 28 jours des propriétés mécaniques notamment la résistance en compression et en flexion. Une addition de 10% de nanosilice améliore la résistance en compression de 31,9MPa à 58,5MPa et la résistance à la flexion de 6,3MPa à 8,3MPa.

Table 6. Cl ion percentage at different average depths of the concrete samples

No	Concrete ID	Cl ion percentage				
		Mean of Depth (mm)				
		2.5(mm)	7.5(mm)	12.5(mm)	17.5(mm)	25(mm)
1	SCC400	4.2	1.7	0.8	0.52	0.19
2	SCC450	3.5	1.5	0.74	0.43	0.17
3	SCC500	2.98	1.4	0.65	0.37	0.14
4	SCC400NS2%	2.4	1.1	0.62	0.42	0.15
5	SCC450NS2%	2.1	0.9	0.48	0.37	0.13
6	SCC500NS2%	2	0.85	0.43	0.32	0.12
7	SCC400SF10%	2.3	0.81	0.51	0.32	0.14
8	SCC450SF10%	2.1	0.78	0.49	0.3	0.12
9	SCC500SF10%	1.7	0.4	0.43	0.23	0.09
10	SCC400SF10NS2%	1.6	1	0.4	0.29	0.09
11	SCC450SF10NS2%	1.4	0.75	0.38	0.25	0.07
12	SCC500SF10NS2%	1.3	0.55	0.33	0.11	0.03

Figure 12 : Pourcentage de chlorure en fonction de la masse de l'échantillon après 90 jours d'immersion dans une solution de 3% de NaCl [31]**.**

On observe sur la Figure 12 que la concentration des ions Cl diminue sur différentes profondeurs sur 3 différentes formulations après ajout respectif de 2% de nanosilice, 10% de fumée de silice et ajout combiné de 2% de nanosilice et 10% de fumée de silice à 90 jours. Par exemple à 90 jours, une addition de 2% de nanosilice diminue les ions Cl de 4,2% à 2,4% à une profondeur de 2,5mm et de 0,19% à 0,15% à une profondeur de 25 mm. La Figure 12 illustre aussi que l'ajout combiné de pouzzolanes contribue à une diminution significative des ions Cl à 2,5 mm et 25 mm de profondeur.

La nanosilice incorporée à des proportions de 3,8% à 10% lors du mixage permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques, la porosité et la résistance aux chlorures.

1.2.4 Estimation de la quantité de silice pour une application de surface

On espère obtenir une réaction pouzzolanique dans notre matrice cimentaire avec des améliorations comparables à celles observées dans la littérature. Pour estimer les quantités nécessaires de silice à appliquer à la surface, on prend l'exemple d'une formulation de béton dosée à 350 kg/m^3 de ciment pour 1m^3. Une hypothèse de 5% en masse du ciment correspond à un dosage de 17,5 kg/m^3 de nanosilice. Pour une dalle de 10 cm d'épaisseur, il faudrait 35kg/m^2 de ciment et 1,75 kg/m^2 de nanosilice. On va utiliser cette estimation pour comparer les quantités habituellement utilisées par les fournisseurs de traitement de surface dans la partie suivante en veillant à transformer les kg/m^2 en m^2/l selon l'extrait sec en silice de la suspension de silice.

1.3 Utilisation du traitement de surface à base de silice dans le génie civil

1.3.1 Description de la suspension de silice de SCP

« Spray-lock Concrete Protection » ou SCP est un fournisseur de nanosilice sous forme de suspension en France. SCP propose d'appliquer les suspensions de silice soit pendant le malaxage soit comme traitement de surface. On fait le choix de la solution de traitement de surface. On utilise les recommandations de SCP pour comparer les quantités à appliquer.

On peut retrouver sur le site de SCP[32], la méthode d'application et quelques recommandations pour appliquer la suspension de silice SCP comme traitement de surface. Voici quelques recommandations d'application :

- Lors de l'application sur une dalle, le produit doit submerger la surface. La densité du béton peut varier et certains endroits de la dalle peuvent absorber plus que d'autres. On recommande d'appliquer le produit autant de fois qu'il faut pour respecter la submersion de surface.
- Utiliser un spray avec une basse pression. La distance entre le spray et la surface du béton doit être de 15 cm.

- Pour des applications sur une surface verticale. Appliquer du bas vers le haut jusqu'au point de rejet.
- Ne pas appliquer le produit lorsque les températures sont proches de 0° C. Ne pas appliquer lorsque la température de surface est supérieure à 32° C.
- Le taux de couverture moyen varie entre 2,7 et 3,7 m²/l selon la porosité du béton et la méthode d'application.

On va s'intéresser au taux de couverture qui définit la quantité nécessaire pour traiter une surface de béton. Cette quantité varie entre 2,7 et 3,7 m²/litre. Pour SCP chaque litre de suspension de silice contient 130g de nanosilice. Ainsi pour traiter une dalle de 10 cm d'épaisseur et espérer obtenir des performances similaires à une application lors du malaxage de 1,75 kg/m² de silice, il faudrait appliquer environ 13,5 l/m² ou en d'autres termes chaque litre suffit pour 0.07m² (0,07m²/l). En comparant 2,7 m²/l à 0,07m²/l, on remarque que SCP applique environ 40 fois moins de silice. Ceci conduit à douter que les quantités utilisées par SCP soient suffisantes compte tenu de l'hypothèse d'une pénétration homogène sur toute l'épaisseur de la dalle.

1.3.2 Influence d'un traitement de surface à base de silice dans la littérature

Les travaux de Hou[33] montrent que le traitement de surface par de la nanosilice permet de réduire le transfert hydrique et celui de la vapeur dans une pâte de ciment. La nanosilice utilisée par Hou est différentes de celle de notre fournisseur SCP.

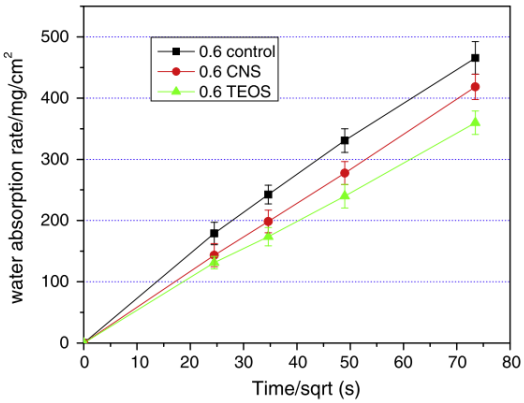


Figure 13 : Influence d'un traitement de surface à base de suspension de nanosilice et TEOS (Orthosilicate de tétraéthyle) sur l'absorption capillaire d'une pâte de ciment pour e/c = 0,6[33]**.**

On observe sur la Figure 13 que le taux d'absorption d'une pâte de ciment traitée par de la nanosilice diminue par un facteur de 1,15 environ. On voit sur la Figure 14 que le coefficient de transmission de vapeur diminue d'un facteur 2 pour une pâte de ciment e/c = 0,6 traitée par de la nanosilice.

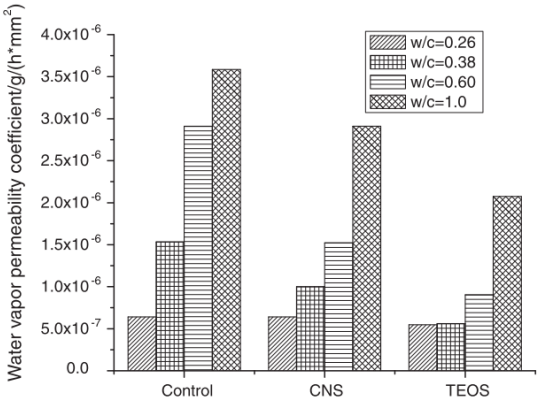


Figure 14 : Influence d'un traitement de surface de suspension de silice et TEOS sur le coefficient de transmission de vapeur d'une pâte de ciment pour différents e/c[33]**.**

Les travaux de Hou ne se sont pas focalisés sur la quantité de silice appliquée[33]. La méthode de traitement consiste à plonger la surface à traiter dans la suspension de silice pour une durée de 1h. Il est difficile d'estimer la quantité de silice absorbée par m² sans mesurer une cinétique d'absorption de la suspension de silice. Hou a suggéré que la nanosilice diminue la taille des pores de la microstructure cimentaire.

Le retour industriel de SCP indique des améliorations sur le site de SCP après traitement de nanosilice[32]. On peut citer par exemple :

- Améliorer la durabilité.
- Améliorer la résistance aux attaques chimiques.
- Réduire le potentiel de corrosion de l'acier d'armature.
- Réduire les risques de moisissure.

Malgré les quantités de traitement de surface de la nanosilice qui semblent très inférieures à une application traditionnelle lors du malaxage. Les performances de la

matrice cimentaire sont améliorées que ce soit dans la littérature ou à travers le retour industriel de SCP. Afin d'expliquer cet écart de quantité qui permet effectivement des changements de microstructure, il nous semble propice d'étudier la méthode de traitement de surface.

1.3.3 Analyse de la méthode de traitement de surface

Le traitement de surface est appliqué à la surface supérieure du béton. SCP utilise la pulvérisation de la nanosilice par un spray jusqu'à inonder la surface. SCP recommande également que cette « inondation » de surface dure au minimum 15 minutes.

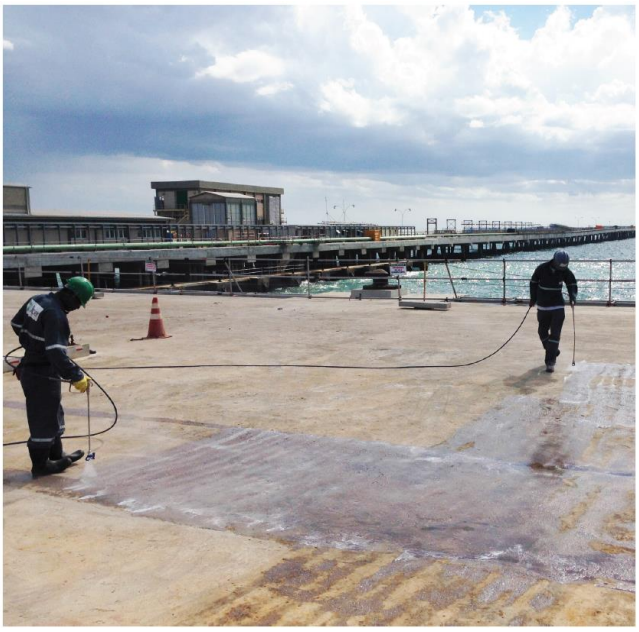


Figure 15 : Traitement de surface par SCP du port industrielle de Porto do Açu[32]**.**

On peut observer sur la Figure 15 une application sur site de la nanosilice sur une dalle de béton par pulvérisation. On peut observer l'effet d'inondation en bas à droite de la figure. On peut voir en haut à gauche l'état de surface du béton non encore traité.

SCP observe une stagnation de l'eau sur les surfaces de béton traitées comme illustrée sur la Figure 16.

Figure 16 : Gauche : plot de béton non traité ; Droite : plot de béton traité par SCP (photos fournies par SCP avec accord).

On peut envisager que l'imbibition pourrait être le moteur de la pénétration de SCP dans une matrice cimentaire. Il serait également propice en vue de la littérature et des données fournies par SCP d'étudier l'effet du produit sur les transferts hydriques.

On va aborder l'imbibition dans la partie suivante afin d'identifier les paramètres de la nanosilice à étudier pour caractériser sa pénétration dans une matrice cimentaire. Notre objectif est de caractériser l'absorption de la nanosilice dans la matrice cimentaire.

1.4 Approches sur la capillarité

Le transport de liquide dans un milieu poreux se produit par capillarité, celle-ci étant pilotée par les propriétés suivantes du fluide[34]:

La viscosité μ (Pa.s)

La densité ρ (kg.m^{-3})

La tension de surface γ (N.m^{-1})

La capillarité est la capacité d'un liquide à s'écouler dans un milieu défini, cet écoulement peut être ralenti par la viscosité et la gravité.

1.4.1 Remontée capillaire dans un tube cylindrique

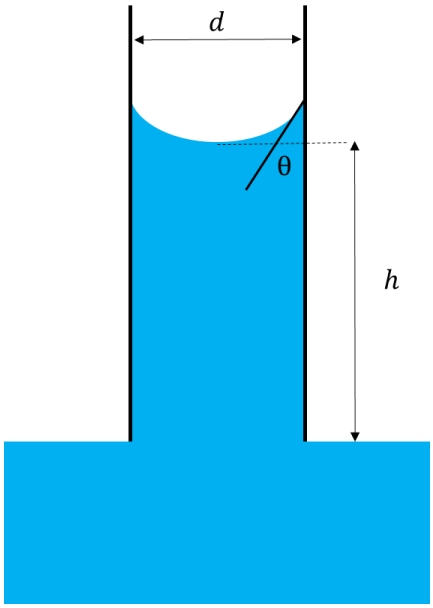


Figure 17 : Remontée capillaire à l'intérieur d'un tube cylindrique, le diamètre du tube est note d et l'angle de contact entre le tube et le liquide θ.

Lucas et Washburn[35] ont étudié la capillarité dans un tube cylindrique par-dessus un réservoir contenant un fluide mouillant, on note d le diamètre du tube et θ l'angle de contact à l'équilibre entre le tube et le fluide comme sur Figure 17. On va démontrer à partir de notre figure, la théorie sur laquelle se base l'équation de Lucas-Washburn :

La hauteur d'équilibre h_e atteinte par le fluide dans le tube est obtenue à partir de :

L'équation de Laplace :

$$\Delta p = \frac{4\gamma\cos(\theta)}{d}$$

La pression hydrostatique :

$$\Delta p = \rho g h_e$$

$$\frac{4\gamma\cos(\theta)}{d} = \rho g h_e \Rightarrow h_e = \frac{4\gamma\cos(\theta)}{\rho g d}$$

L'équation de h_e en fonction de d et θ est appelée la loi de Jurin. Elle décrit la conservation de la quantité du mouvement du liquide dans le tube pendant la remontée capillaire.

La conservation de la quantité du mouvement en négligeant les forces d'inertie et de gravitation entre la pression capillaire (gauche) et les pertes visqueuses (droite) s'écrit pour un régime d'écoulement visqueux :

$$\nabla P = \frac{\pi d \gamma \cos(\theta)}{dh(t)} = \frac{\mu}{k} . \frac{\partial h(t)}{\partial t}$$

Avec μ la viscosité du fluide et $k = \frac{d^2}{32}$

La loi de Washburn est la solution différentielle de l'équation en prenant à t = 0 ⇒ $h(0) = 0$ et s'écrit :

$$h(t) = \sqrt{\frac{8.\gamma.cos(\theta)}{d} . \frac{k}{\mu} . t} \qquad (1\text{-}1)$$

Ainsi en se basant sur la loi de Washburn, un transfert hydrique dans un tube cylindrique dépend principalement de la tension de surface et de la viscosité du fluide. On va étendre cette étude pour le cas d'un milieu poreux en utilisant un pore capillaire

Invasion capillaire à travers un pore capillaire unique**.**

On considère l'invasion capillaire d'un pore cylindrique contenant initialement de l'air par un fluide mouillant sur la Figure 18. L'invasion capillaire est une conséquence du mouillage préférentiel des parois des pores par le fluide entrant, ceci conduit à la formation d'un ménisque concave de rayon $r_K = r_p/\cos(\theta)$, avec θ l'angle de contact entre le fluide mouillant et la paroi du pore. La courbure de l'interface impose une chute de pression après le passage de cette interface, venant du centre de courbure du ménisque. On appelle ce processus la pression capillaire ou la pression de Laplace.

$$\Delta P = P_{Laplace} = P_c = \frac{2\gamma}{r_K} = \frac{2\gamma\cos(\theta)}{r_p}$$

Ainsi, une chute de pression continue se produit entre l'entrée du pore (P_1) et l'avancée du ménisque (P_2). Le gradient de pression correspondant $\frac{P_1 - P_2}{x}$, oblige le fluide à pénétrer davantage dans le capillaire. Comme le gradient de pression diminue avec l'avancée du fluide, car x augmente, la vitesse de progression du ménisque diminue progressivement.

On doit également tenir compte de la contribution hydrostatique du fluide par-dessus à la pression ce qui conduit à :

$$P_1 = P_{atm} + P_{hydro1} = P_{atm} + \rho g h$$

$$P_2 = P_{atm} + P_{hydro2} - P_c = P_{atm} + \rho g(h + x) - P_c$$

Avec h l'épaisseur du fluide par-dessus la surface de l'échantillon et x la profondeur de pénétration du ménisque dans le capillaire. Quantitativement, les contributions hydrostatiques sont petites par rapport à la pression atmosphérique et le sont encore plus par rapport à la pression capillaire ($P_{hydro} = 10^{-2}\ atm\ ou\ 10^3\ Pa$ avec une épaisseur de 10cm de fluide, alors que $P_{atm} = 10^5\ Pa\ et\ P_c = 10^6\ Pa$ pour un pore de diamètre 150nm). Les contributions hydrostatiques peuvent alors être négligées.

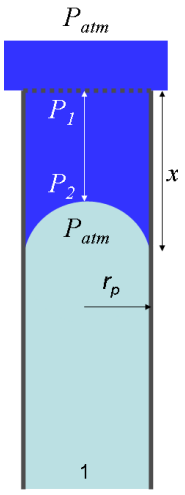


Figure 18 : Modèle de pore capillaire unique utilise pour décrire l'invasion capillaire.

Grâce à cette simplification, le gradient de pression devient $dP/dx \cong P_c/x$, la vitesse moyenne de l'écoulement avec la loi de Darcy stipule :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dP}{dx}\frac{k}{\eta} = \frac{P_c}{x}\frac{k}{\eta}$$

Avec k la perméabilité effective du capillaire et η la viscosité du fluide. La loi de Poiseuille pour un écoulement dans un pore cylindrique ($k = r_p^2/8$), la vitesse s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r_p \gamma cos\theta}{4\eta}$$

Une intégration avec x=0 à t=0 comme condition initiale permet d'obtenir :

$$x = \left(\frac{r_p \gamma cos\theta}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{t} \qquad (1\text{-}2)$$

Le front de pénétration x augmente en $\sqrt{t}$. Ceci reste valide, peu importe le fluide utilisé.

1.4.2 Imbibition pour le cas d'une matrice cimentaire

Une matrice cimentaire est un milieu poreux constitué de pores capillaires (diamètre $d > 10nm$) et pores de gel (diamètre $d < 10nm$)[36]. La porosimétrie mercure est une technique qui permet de caractériser la distribution en taille de la porosité de la matrice.

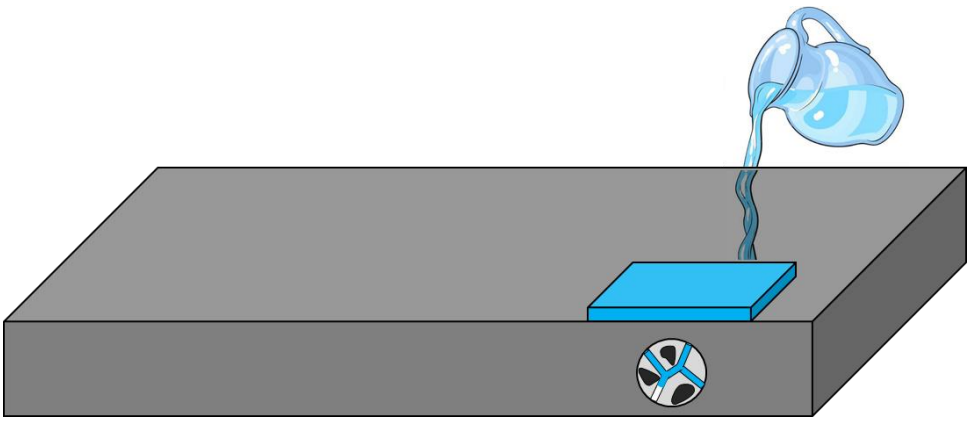


Figure 19 : Illustration d'une dalle de béton avec de l'eau à la surface.

Pour un béton durci, un fluide peut s'écouler dans la microstructure à travers la matrice cimentaire. Cet écoulement se produit à un degré moins important dans les granulats du béton dont la porosité est inférieure à celle de la matrice. La Figure 19 est un dessin simplifié de la microstructure d'un béton, on peut observer l'écoulement se produire dans les pores. L'écoulement dans un béton suit l'équation de Lucas-Washburn[37]. Les forces capillaires sont importantes dans les pores capillaires du béton. Ainsi, les pores capillaires sont le chemin préféré de l'écoulement.

On va appliquer le modèle de Lucas-Washburn pour étudier le transfert de suspensions de silice dans un béton durci. Cette étude portera sur la matrice cimentaire qui constitue la phase du béton où l'écoulement est prépondérant.

1.5 Positionnement de la thèse

La durabilité des structures existantes en béton est un enjeu important. Le traitement de surface est parmi les moyens qui augmentent cette durabilité. La norme EN 1504-02 permet de catégoriser les moyens de traitement connus. Avec les avancées scientifiques et technologiques, de nouvelles solutions voient le jour. On observe dans la littérature les performances de ces solutions. Néanmoins, ces dernières ont du mal à se positionner dans la norme sans connaissance précise de leur mécanisme de fonctionnement.

La nanosilice est couramment utilisée lors du malaxage. Plusieurs travaux montrent le gain apporté sur la durabilité. L'inconvénient majeur pour ces suspensions concerne la perte de l'ouvrabilité au jeune âge. Récemment, certains ont commencé à les utiliser comme traitement de surface. Une comparaison entre les quantités nécessaires pour aboutir à une réaction pouzzolanique semble démontrer que la quantité utilisée pour le traitement de surface est insuffisante. Les résultats de littérature et l'utilisation industrielle de la nanosilice pour le traitement de surface indiquent des améliorations de durabilité malgré les quantités utilisées. Le mécanisme proposé par la littérature est

que la nanosilice réduit la taille des pores. Cette vision simplifiée du mécanisme est incomplète pour expliquer que des quantités infimes de nanosilice rajoutées puissent aboutir aux performances observées.

La connaissance des propriétés d'un fluide est primordiale avant l'étude de son imbibition. Le chapitre 2 sera consacré à l'étude des propriétés de la nanosilice nécessaire à la compréhension de leurs transferts dans une matrice cimentaire et à l'étude des propriétés de la matrice cimentaire.

Nous utiliserons le suivi de la cinétique d'absorption comme méthode exploratoire pour étudier l'imbibition par la nanosilice dans le chapitre 3. Le comportement de la nanosilice semble différer et les hypothèses de départ sont remises en cause notamment celle d'une absorption homogène. Avoir un suivi local de l'imbibition devient indispensable pour décrire le comportement de la nanosilice. Une méthode de suivi par rayons X décrite dans le chapitre 3 nous permettra de décrire le comportement de la nanosilice.

Dans le chapitre 4, nous évaluerons l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement de la nanosilice et nous proposons un mécanisme pour expliquer les phénomènes observés.

Dans le chapitre 5, nous étudierons l'effet du traitement par la nanosilice sur une matrice cimentaire. Nous évaluerons également leur réactivité en tenons en compte des connaissances acquises.

Dans le chapitre 6, nous détaillerons l'effet du traitement en question sur les propriétés de durabilités sur plusieurs formulations cimentaires.

Enfin dans le chapitre 7, nous proposons sur la base de l'ensemble des connaissances acquises, une méthodologie à suivre pour orienter le traitement sur site par de la nanosilice.

2. CHAPITRE II : CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PROPRIÉTÉS COLLOÏDALES

2.1 Généralités 48

2.2 Approche physique sur les propriétés de suspensions colloïdales 51

2.2.1 Viscosité 52

2.2.2 Tension de surface 55

2.2.3 Conclusions 57

2.3 Etude de stabilité des suspensions 57

2.3.1 Stabilité et floculation 57

2.3.2 Protocole de stabilité 60

2.3.3 Stabilité dans une solution synthétique de pâte de ciment 63

2.3.4 Stabilité à la variation de pH 64

2.3.5 Relation entre les polymères d'une suspension et sa stabilité 65

2.4 Méthode de caractérisation du ciment 67

2.4.1 Préparation de la pâte de ciment 67

2.4.2 Caractérisation microstructure 68

2.4.3 Caractérisation de la réactivité 69

2.5 Conclusions 71

Dans le chapitre précédent, on a identifié la nanosilice comme solution capable de protéger des structures en béton. L'interaction entre la nanosilice et une matrice cimentaire se fait d'abord par imbibition. L'imbibition va permettre le transfert hydrique de la nanosilice à l'intérieur de la matrice cimentaire. On a identifié la viscosité et la tension de surface comme propriétés nécessaires à mesurer afin d'évaluer le transfert hydrique de ces suspensions.

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter la nanosilice. Nous caractériserons ensuite les propriétés physiques d'une nanosilice modèle et d'une nanosilice industrielle. Nous évaluerons enfin le transfert hydrique de la nanosilice en nous basant sur une comparaison avec les propriétés physiques de l'eau. La similarité des propriétés physiques va nous amener à nous pencher sur la chimie de la nanosilice. Nous présenterons la notion de stabilité de la nanosilice qui confère à ces suspensions un caractère de « fluide ». Cette spécificité nous amènera à étudier la stabilité de la nanosilice dans une matrice cimentaire. Nous nous pencherons de plus près sur ce qui confère cette stabilité à la nanosilice. De plus, on va étudier si la présence de polymère ou de tensio-actif dans la suspension est une condition nécessaire à sa stabilité. Enfin on va présenter les outils utilisés pour la caractérisation de la microstructure et de la réactivité qu'on va utiliser dans les chapitres suivants.

2.1 Généralités

Les colloïdes sont des systèmes soumis à des effets cinétiques; dans ces systèmes les particules peuvent soit se déplacer dans toutes les directions soit être dans un système dit coagulé ou gel dans lequel elles ont une mobilité réduite ou nulle [38]. Les

particules colloïdales sont suffisamment petites (<1µm) pour ne pas être affectées par les forces gravitationnelles et suffisamment grandes (>1nm) pour avoir des propriétés différentes d'une solution, les particules peuvent avoir une structure cristalline ou amorphe comme sur la Figure 20. L'utilisation des colloïdes remonte à 1747 par Pott qui a réalisé une « solution de silice » et en 1820 une préparation d'une « silice hydratée » [39]. Une silice hydratée est une forme de dioxyde de silicone qui contient de l'eau dans sa formule. Après dissolution dans l'eau il devient de l'acide silicique, ce dernier est utilisé par exemple dans les peintures. Selmi a étudié les colloïdes en 1843 en préparant une solution de colloïdes à base de sulfure, bleu de Prusse et caséine. Selmi est venu à la conclusion que ce qu'il a créé n'était pas une solution, mais une suspension de particules dans l'eau[40]. Graham est considéré comme le fondateur de la science des colloïdes. Graham a utilisé le terme de colloïdes car il a observé que ces suspensions fonctionnent comme une colle. Ainsi les colloïdes dans une suspension liquide sont dits « sol ». Les sols peuvent se transformer en « gels » sous des conditions déterminées. Dans ce cas, on dit que la suspension est déstabilisée et ses propriétés s'apparentent à ceux d'un gel avec un réseau tridimensionnel. Plusieurs particularités des colloïdes ont été étudiées comme la floculation, la coagulation, l'adsorption et la sédimentation.

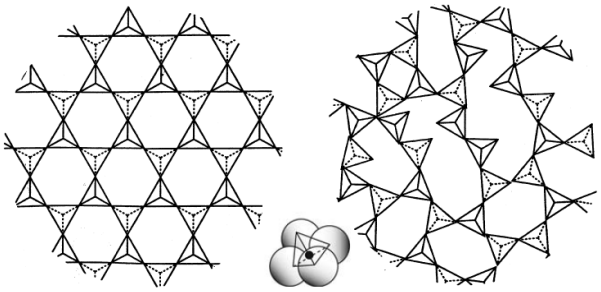


Figure 20 : Représentation 2D d'un empilement régulier / cristallin (gauche) aléatoire / amorphe (droite) de tétraèdre de $(\boldsymbol{Si-O_4})^{4-}$ [41]

Une solution de silice colloïdale ou nanosilice est une dispersion homogène constituée de nano particules amorphes de SiO_2 avec une surface hydroxylée, la taille de ces particules peut varier entre 1 et 500 nm [42]. La théorie de Derjaguin, Landau, Verwey

et Overbeck (DLVO) permet de donner une explication possible sur la stabilité cinétique de ces suspensions [43].

La synthèse de la nanosilice est réalisée en transformant le silicate de sodium Na_2SiO_3 ou dérivé en acide orthosilicique après avoir enlevé les ions alcalis. Ensuite la formation d'une suspension de silice diluée est obtenue à partir de l'acide silicique par nucléation puis croissance des particules par polymérisation. Enfin la suspension diluée est condensée[44]. Afin d'aboutir à ce résultat, plusieurs méthodes peuvent être employées selon les propriétés cibles de la suspension, on peut citer par exemple la dialyse, l'électrodialyse, la peptisation, la neutralisation par acide et par échange ionique[44]. Par exemple pour la synthèse de particules de silice monodisperses[45], les réactions d'hydrolyse et de condensation du tétraéthylorthosilicate ou TEOS sont les suivantes :

Hydrolyse :

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \xrightarrow{catalyseur} Si(OC_2H_5)_3OH + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2O+catalyseur} Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow Si(OH)_4$$

Condensation :

$$2Si(OC_2H_5)_3OH \rightarrow (H_5C_2O)_3Si - O - Si\left(O_{C_2H_5}\right)_3 + H_2O \rightarrow SiO_2$$

$$2\,Si(OH)_4 \rightarrow 2\,SiO_2 + 4\,H_2O$$

Les réactions ci-dessus dérivent de la synthèse de Stöber[46], le TEOS $Si(OC_2H_5)_4$ se transforme par hydrolyse en acide orthosilicique $Si(OH)_4$, après saturation, la condensation conduit à l'apparition de particules de silice monodisperse par croissance. La Figure 21 illustre la condensation/polymérisation de $Si(OH)_4$, les étapes de la croissance des particules et quelques méthodes utilisées pour obtenir de la nanosilice.

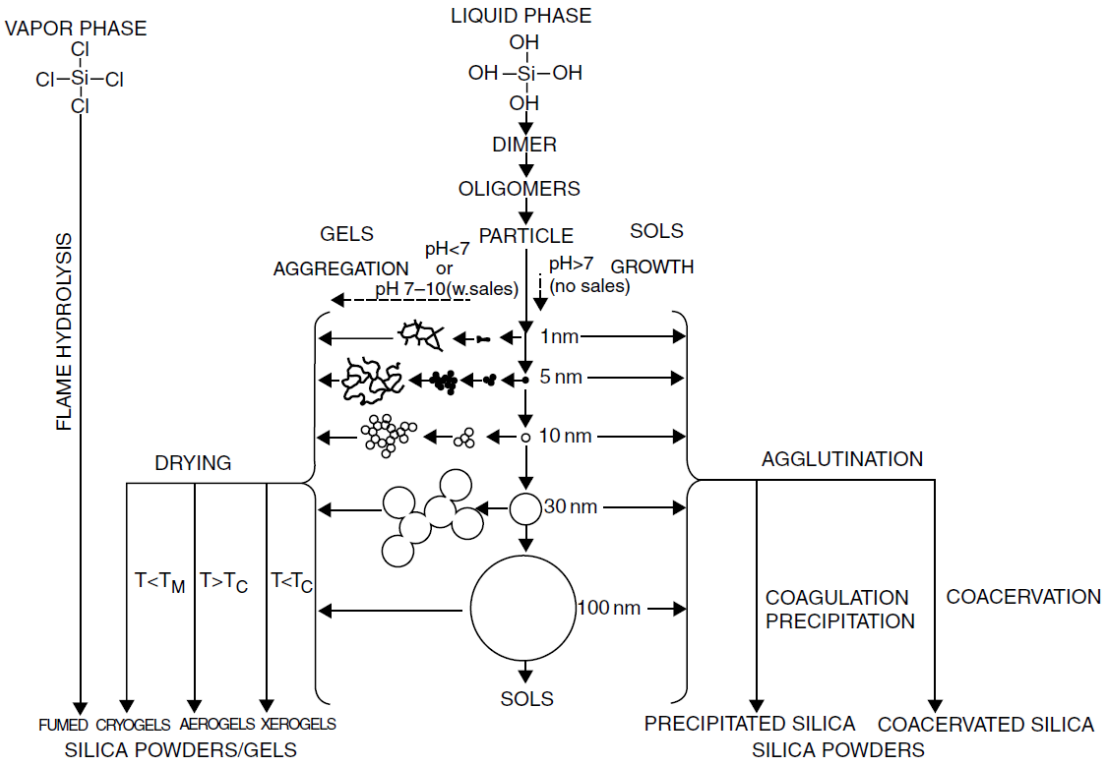


Figure 21 : Formation de sols, gels et poudres par la condensation – polymérisation puis agrégation ou agglutination et séchage de monomère de silice[44].

Sur la Figure 21, la croissance c'est-à-dire l'augmentation de la taille d'une particule de silice s'accompagne par une diminution en nombre dans une solution basique sans sels. Malheureusement, pour des raisons de confidentialité, on ne connait pas de quelle manière la synthèse de SCP est réalisée. Néanmoins, on va caractériser la suspension de Ludox dont la synthèse se fait par précipitation de silicate de sodium $SiO^{-}Na^{+}$par de l'acide nitrique HNO_3.

2.2 Approche physique sur les propriétés de suspensions colloïdales

En se basant sur la loi de Washburn, un transfert hydrique dépend principalement de la tension de surface et de la viscosité. Afin de caractériser le transfert hydrique pour nos nanosilices, on va mesurer ces propriétés physiques et les comparer avec l'eau qu'on considère comme fluide de référence.

On va étudier deux nanosilices, une nanosilice modèle qui est documentée dans la littérature[47] notamment Ludox HS 40 fournie par Sigma-Aldrich et une nanosilice obtenue industriellement par SCP France. Afin de se placer dans des conditions relativement proches, on fait le choix de diluer par de l'eau pure la nanosilice de Ludox à la même fraction volumique que la nanosilice fournie industriellement. L'équation entre fraction volumique et extrait sec d'une suspension est donnée par :

$$\phi_p = \frac{x_s}{x_s + (1 - x_s)\frac{\rho_p}{\rho_s}} \tag{2-1}$$

Avec x_s la fraction massique de silice en considérant les hypothèses que :

- Après le séchage, le résidu est composé principalement de silice
- Le volume occupé par les particules solides ne varie pas

Le solvant dans notre cas est de l'eau avec une densité de ρ_s = 1.0 g/cm, et les particules ont une densité de ρ_p = 2.36 g/cm^3. La fraction volumique du solvant est exprimée par :

$$\phi_s = 1 - \phi_p$$

La fraction volumique des deux nanosilices est identique avec une valeur de $\phi_p \approx 5.5\%$

2.2.1 Viscosité

Les travaux de Giuseppe[48] montrent avec un rhéomètre Physica MCR 501 avec une géométrie de cylindre coaxial, dans la Figure 22 sur Ludox HS 40, que pour une fraction volumique inférieure à 30%, une suspension de silice à un comportement newtonien. Pour notre fraction volumique de 5,5% on se trouve dans un régime de fluide newtonien.

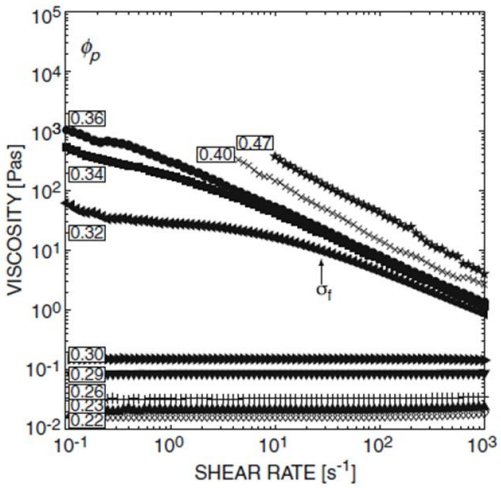


Figure 22 : Viscosité η obtenue par taux de cisaillement pour différentes fractions volumique de particule[48]**.**

Un appareil SV-10 d'A&D Discover Precision est utilisé pour mesurer la viscosité à fréquence constante de 30 Hz et amplitude inférieure à 1 mm. Un vibroviscosimètre mesure la viscosité par courant électrique en contrôlant l'amplitude de plaques immergées dans un fluide.

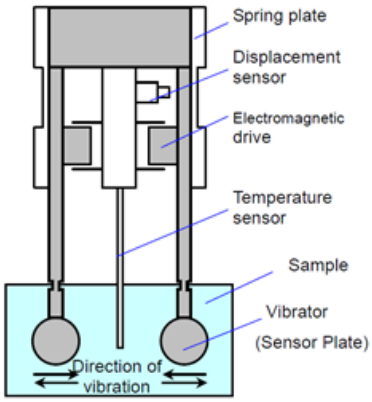


Figure 23 : Schéma d'un vibro-viscosimètre[49]**.**

Les plaques de la Figure 23 vibrent avec une fréquence uniforme. L'amplitude varie en fonction des forces de friction produites par la viscosité du fluide. La force requise pour la vibration des plaques est proportionnelle à la viscosité du fluide. L'appareil est adapté pour des viscosités entre 0,3 mPa* s et 100 Pa* s.

D'abord on réalise une calibration avec de l'eau distillée. On met le fluide avec une pipette dans un porte-échantillon en polycarbonate jusqu'à un trait de jauge qui assure l'immersion des capteurs. Le volume total du fluide mis varie entre 35 et 45 ml. La valeur de viscosité est notée après stabilisation de la mesure. La température de l'essai varie entre 25° C et 26° C. Une valeur moyenne est ensuite calculée à partir de 4 mesures.

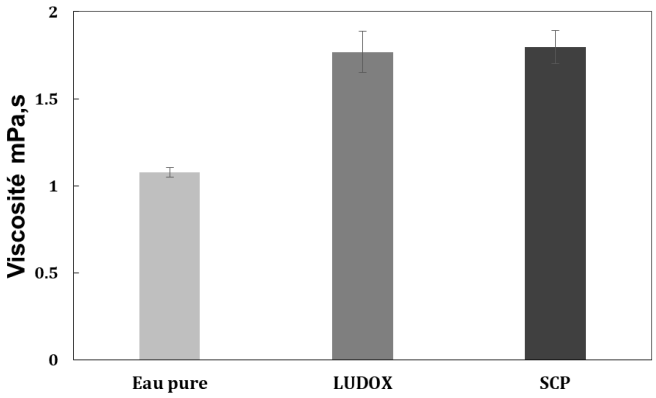


Figure 24 : Viscosité par vibroviscosimètre pour de l'eau pure, LUDOX et SCP.

La viscosité mesurée de l'eau pure sur la Figure 24 est autour de 1.1 mPa.s, cette valeur est du même ordre de grandeur dans la littérature[50]. La viscosité mesurée pour les deux nanosilices est équivalente avec une valeur moyenne autour de 1,7 mPa.s. La formule de Quemada[51] décrit la relation entre la fraction volumique ϕ et la viscosité η_s pour une suspension. Cette formule dépend de la viscosité de la phase continue η_f (pour notre cas l'eau) et de la fraction d'empilement aléatoire ϕ^* qui vaut 55% pour des sphères et s'écrit :

$$\eta_s = \eta_f * \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^{-2} \qquad (2\text{-}2)$$

La viscosité obtenue avec la forme de Quemada est de 1,4 mPa.s pour une viscosité de l'eau pure de 1,1 mPa.s et un ϕ de 5,5%. Cette valeur théorique est légèrement inférieure à la valeur obtenue expérimentale ceci peut être due au fait que l'eau de la phase liquide de la suspension de silice n'est pas complètement pure.

Nos nanosilices sont environ deux fois plus visqueuses que l'eau. L'utilisation de la loi de Washburn implique que la hauteur lors d'un transfert hydrique sera divisée par un facteur de $\sqrt{2}$.

2.2.2 Tension de surface

Dans un système défini, l'ajout d'une interface supplémentaire augmente l'énergie libre du système proportionnellement à la surface de cette interface[52]. Le système tend alors vers un équilibre qui correspond à la configuration de plus basse énergie. La tension de surface est la force qui maintient le système dans cette configuration en réduisant la surface de cette interface, elle est notée γ.

La loi de Laplace exprime la différence de pression entre deux phases possédant un rayon de courbure R_1 et R_2 de l'interface :

$$\Delta P = \gamma(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \tag{2-3}$$

La mesure de la tension de surface peut être réalisée avec l'essai de goutte pendante. Le principe de cette mesure repose sur l'analyse de la forme d'une goutte liquide pendante en équilibre entre la gravité et la capillarité[53]. L'essai de la goutte pendante se base sur la loi de Laplace qui dicte la forme de cette goutte axisymétrique :

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = -\Delta\rho g y + \gamma\frac{2}{R_0} \tag{2-4}$$

Avec :

$\Delta\rho$: $Différence\ de\ masse\ volumique\ du\ fluide\ de\ la\ goutte\ /\ au\ fluide\ extérieur$

g : $accélération\ de\ pesanteur$

γ : $tension\ interfaciale\ en\ mN/m$

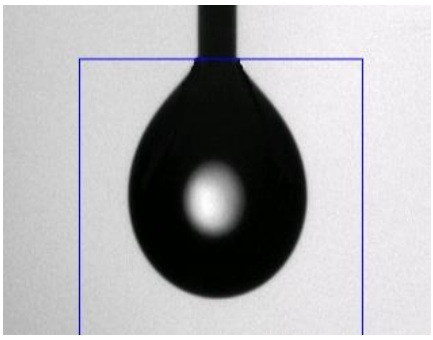


Figure 25 : Exemple de mesure de la goutte pendante.

Le test de goutte pendante consiste à former une goutte de la solution sur l'extrémité d'une aiguille verticale. On observe sur la Figure 25 un exemple de mesure de la tension de surface où le logiciel se base sur l'image prise de la goutte pour calculer la tension de surface en utilisant la loi de Laplace. Le logiciel utilisé est de Teclis scientific, la calibration avec de l'eau pure est réalisée avant le début de l'essai. La tension de surface est la moyenne de 5 mesures réalisées pour chaque fraction volumique avec ajustement de la densité lors de la mesure. Le volume de chaque goutte est de l'ordre de 0,01 ml, l'humidité relative de 50% et la température de 20° C.

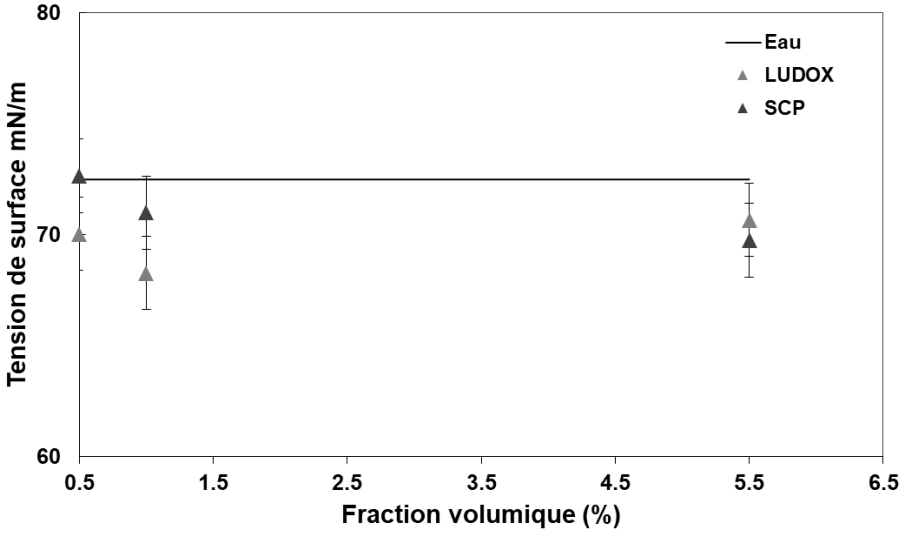


Figure 26 : Tension de surface en fonction de la fraction volumique pour LUDOX et SCP par essai de goutte pendante.

On voit sur la Figure 26 que les tensions de surface de LUDOX et SCP sont équivalentes et proches de la tension de surface de l'eau aux différentes fractions volumiques

testées. Lorsqu'un effet de tension de surface caractérise un fluide, une zone de transition entre deux valeurs de tension de surface est observée[54][52] avec un écart supérieur de 10 mN/m entre ces deux zones. Des valeurs de surface de tension similaires sont également documentées sur des suspensions colloïdales dans la littérature[55][56]. On peut considérer que pour nos nanosilices en se basant sur les valeurs mesurées qu'il n'y a pas d'effet de tension de surface qui peut affecter un transfert hydrique dans une matrice cimentaire.

2.2.3 Conclusion

Du point de vue physique et par comparaison entre les propriétés physiques des nanosilices et de l'eau, on peut conclure que le comportement de ces nanosilices en transfert hydrique devrait être équivalent à celui de l'eau plus ou moins un facteur correctif relatif à la viscosité de ces suspensions.

2.3 Etude de stabilité des suspensions

2.3.1 Stabilité et floculation

Les suspensions colloïdales sont stables, Derjaguin[57] a distingué trois types de stabilité :

- Stabilité de phase : analogue à la stabilité de phase dans une solution ordinaire
- Stabilité de composition : stabilité par rapport à la distribution de taille des particules
- Stabilité de floculation : les particules ne s'agglomèrent pas à une vitesse significative.

La stabilité la plus documentée concerne la stabilité de floculation d'où vient la théorie DLVO[43]. Cette théorie permet d'expliquer en partie la stabilité des suspensions colloïdales, en considérant uniquement les forces de London-Van der Waals V_A (forces interatomiques) attractives et les forces électrostatiques V_R (charges de surface des particules) répulsives. La variation totale d'énergie s'écrit $V_T = V_A + V_R$.

La variation totale d'énergie en fonction de h avec $h = r - 2R$ pour deux particules sphériques de même rayon R et une distance interparticulaire r s'écrit :

$$V_T(h) = V_A(h) + V_R(h) = -\frac{AR}{12h} + 2\pi\varepsilon R\phi_0^2 e^{-h/K} \tag{2-5}$$

Avec A la constante de Hamaker, ε la permittivité diélectrique du solvant, ϕ_0 le potentiel électrique de surface et K longueur de Debye-Hückel qui est la distance en deçà de laquelle l'interaction de double couche électrique est non négligeable. La forme adimensionnée de l'énergie totale s'écrit :

$$\frac{12V_T(h)}{AKR} = -\frac{1}{Kh} + Be^{-h/K} \tag{2-6}$$

$$B = \frac{24\pi\varepsilon\phi_0^2}{AK} \qquad K^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2N_A e^2 I}\right)^{1/2}$$

La barrière de potentiel sur la Figure 27 apparait pour des valeurs de B > 2 et devient prépondérante pour des valeurs de B > 100[58]. Les particules s'agrègent lorsque'elles franchissent la barrière de potentiel, la barrière de potentiel dépend de la taille des particules, de la force ionique et du potentiel électrique. Une approximation de la valeur de maximale du potentiel lorsqu'il existe est :

$$V_{T,max} \simeq \left(B - \sqrt{B}\right)\frac{AKR}{12}$$

Pour qu'une suspension colloïdale au repos reste stable selon la théorie DLVO[58], elle doit respecter :

$$V_{T,max} > 20\ k_B T$$

Avec k_B la constante de Boltzman et T la température en Kelvin

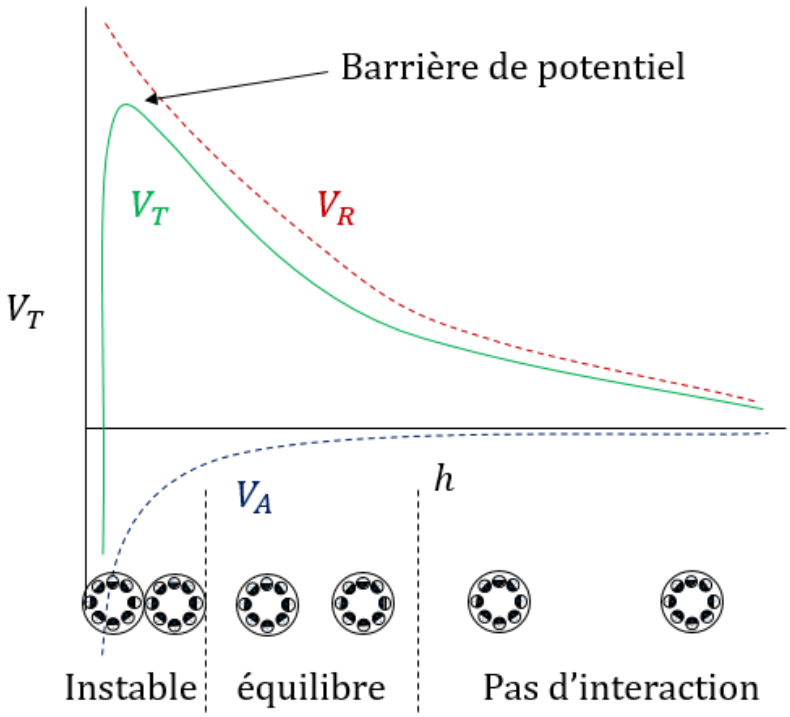


Figure 27 : État de stabilité d'une suspension en fonction de la variation totale d'énergie.

La Figure 27 (se lit de la droite vers la gauche) décrit la variation de l'énergie totale, lorsque la distance h est grande, les interactions entre les particules n'engendrent pas une déstabilisation. Il faut une énergie importante pour franchir la barrière de potentiel. La suspension reste en équilibre tant qu'elle n'a pas franchi la barrière de potentiel. Après le franchissement de la barrière, les forces électrostatiques deviennent négligeables devant les forces d'attraction et la suspension se déstabilise en formant des agglomérats de particules. La théorie DLVO permet en partie d'expliquer la stabilité d'une suspension de particules. Néanmoins, cette théorie se base sur plusieurs hypothèses pour calculer les forces attractives et répulsives comme l'additivité des forces.

La Figure 28 représente les charges d'une particule. On peut distinguer entre trois catégories de charges : les charges dues à la structure de la particule σ_O, les charges des protons adsorbés σ_H et l'adsorption relative des ions Δq qui est la somme des charges de surface de la couche de Stern σ_S dans la Figure 28 et des ions en diffusion après la couche de Stern σ_d.

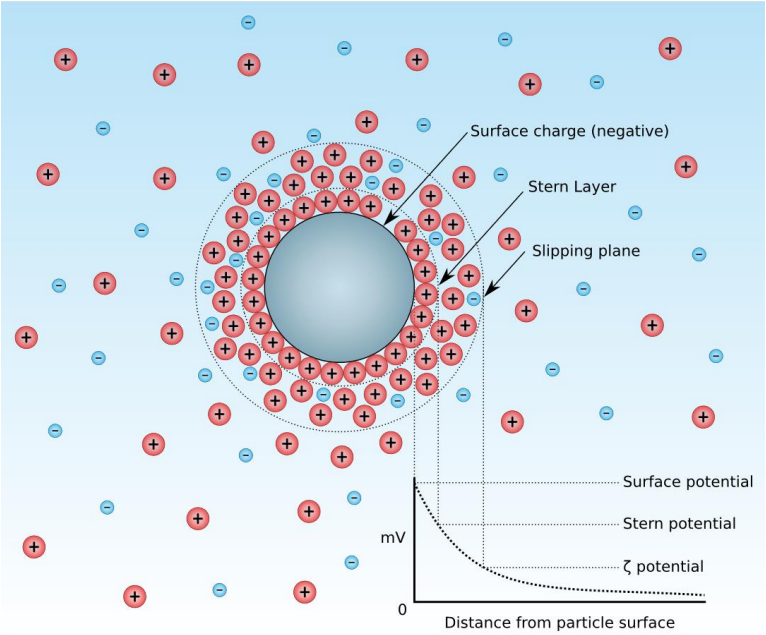


Figure 28 : Charge à la surface d'une particule[59]**.**

Le point de charge nul d'une suspension est un état où la suspension est en équilibre. L'ajout d'une solution alcaline avec une charge électrique de surface élevée a pour effet de déstabiliser la suspension[44].

Le point de charge nul respecte :

$$\sigma_O + \sigma_H + \sigma_S = 0 \qquad (2\text{-}7)$$

Le point de charge nul est défini à une valeur de température, de pression et de composition de solution donnée[60]. Dans la suite, la stabilité de composition sera notre critère de référence.

2.3.2 Protocole de stabilité.

On utilise le critère de stabilité de composition pour caractériser notre nanosilice, qui repose sur la distribution de taille des particules. On utilise la diffraction dynamique de lumière (DLS) pour mesurer la distribution de taille des particules.

La DLS est une méthode qui se base sur le mouvement brownien dont une simulation est représentée sur la Figure 29. Le mouvement brownien est le mouvement aléatoire

de particules dû au choc des molécules du solvant les entourants[61]. La DLS permet de mesurer la distribution et la taille de particules suspendues dans un liquide.

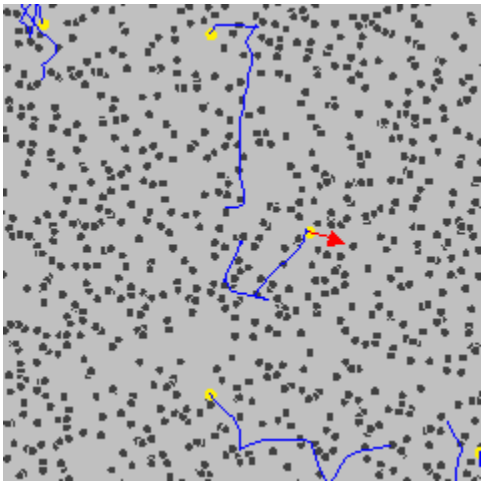


Figure 29 : Simulation de mouvement brownien pour cinq particules (jaunes) qui entrent en collision avec un lot de 800 particules. Les cinq chemins bleus représentent leur trajet aléatoire dans le fluide[62]**.**

La DLS mesure le diamètre hydrodynamique en utilisant l'équation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \tag{2-8}$$

Avec :

$d(H) = \ diamètre\ hydrodynamique$

$D = coefficient\ de\ diffusion\ translationnel$

$k = constante\ de\ Boltzmann'$

$T = température\ absolue$

$\eta = viscosité$

Le diamètre obtenu par cette méthode est le diamètre d'une sphère qui a le même coefficient de diffusion translationnel que la particule. La diffusion des particules fait fluctuer l'intensité d'un laser incident. Une fonction de corrélation permet de traduire l'intensité diffractée et prédit de façon probabiliste la position d'une particule donnée. La fonction de corrélation s'écrit :

$$G(\tau) =< I(t).I(t+\tau) >$$

Avec τ un facteur corrélateur de temps. Pour des particules monodisperses en mouvement brownien, la fonction de corrélation décroit exponentiellement en fonction de τ. La théorie de Mie permet de transformer cette distribution d'intensité mesurée en distribution de taille[63].

Un « Zetasizer nano S » de Malvern Instruments est utilisé pour mesurer la distribution de taille des suspensions de silice. La Figure 30 représente le résultat obtenu en % de volume, avec une dilution par de l'eau pure de la nanosilice jusqu'à obtenir une fraction solide de 1%. Le résultat correspond à une moyenne de 9 mesures par nanosilice. Avant la mesure, un bain d'ultrasons de 5 minutes est appliqué. La température de la mesure est de 20°C et le « count rate » de la mesure se situe entre 200 et 250.

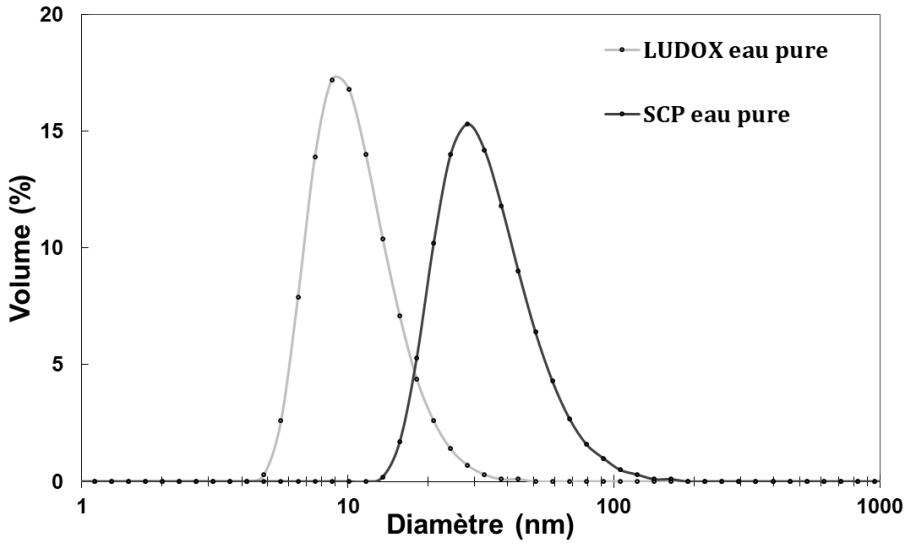


Figure 30 : Distribution en taille de particule obtenue pas diffraction dynamique de la lumière pour LUDOX et SCP.

On observe sur la Figure 30 que la suspension de LUDOX possède un pic de taille autour de 10 nm de diamètre, la taille de cette suspension varie entre 5 nm et 20 nm, des tailles similaires sont retrouvées dans la littérature[64] pour cette suspension. La suspension de SCP possède un pic de taille autour de 30 nm de diamètre, la taille de cette suspension varie entre 20 nm et 80 nm. Les deux suspensions sont stables dans de l'eau pure.

2.3.3 Stabilité dans une solution synthétique de pâte de ciment

Dans un matériau cimentaire, il existe une force ionique due à la présence de charges dans la solution interstitielle de la pâte de ciment. Lors d'un transfert hydrique dans un matériau cimentaire, la nanosilice va subir la force ionique de la solution interstitielle. Afin de simuler ce caractère chimique lié au matériau utilisé, on va utiliser une solution synthétique de pâte de ciment. Cette solution possède les mêmes propriétés qu'une solution interstitielle de pâte de ciment en l'occurrence les mêmes ions et la même force ionique. La solution synthétique de pH 13[65] est préparée en mélangeant à de l'eau distillée 1.72 g/l $CaSO_4.2H_2O$, 6.96 g/l Na_2SO_4, 4,76 g/l K_2SO_4 et 7.12 g/l KOH fournis par Sigma-Aldrich. Une homogénéisation avec un agitateur magnétique pendant 4 heures est ensuite réalisée sur la solution. Le protocole décrit dans la partie précédente de mesure est ensuite suivi, avant la mesure un temps de 4 heures est écoulé entre le contact de la solution synthétique et la nanosilice.

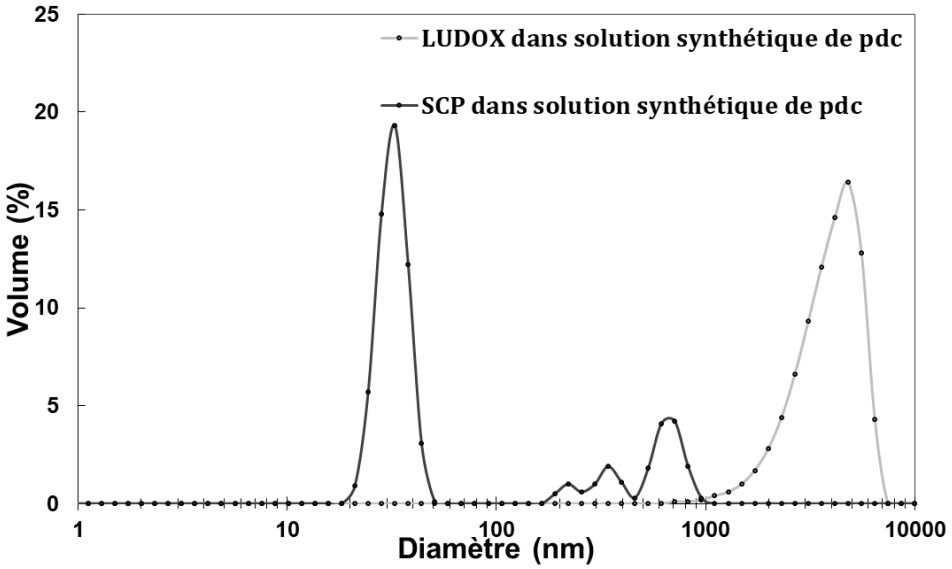


Figure 31 : Distribution en taille de particule obtenue pas diffraction dynamique de lumière pour LUDOX et SCP dans une solution synthétique de pâte de ciment.

On voit sur la Figure 31 que la solution de LUDOX possède un pic de taille supérieure à 1 µm, ceci correspond à une déstabilisation totale de la suspension. La solution de SCP possède un pic autour de 30 nm similaire à celui dans l'eau, un deuxième signal est aussi observé avec une taille variant entre 200 nm et 1µm ceci correspond à une

déstabilisation partielle de la suspension. Pour notre cas, la théorie DLVO indique que la suspension de LUDOX a franchi la barrière de potentiel et elle est dans un état instable alors que la suspension de SCP est toujours en équilibre comme indiqué sur la Figure 27.

On peut estimer à ce stade que la suspension de SCP est plus adaptée à un transfert hydrique dans un matériau cimentaire, alors que la suspension de LUDOX sera déstabilisée dès le début du transfert hydrique. Pour approfondir l'étude sur SCP on décide de tester son pH afin d'évaluer si le pH ne va pas engendrer des phénomènes gênants dans une matrice cimentaire et si la stabilité de la suspension est maintenue avec la variation de pH. En effet selon la composition d'un matériau cimentaire et son âge, le pH peut varier ce qui peut entrainer un pH résultant différent lors du transfert hydrique de la suspension.

2.3.4 Stabilité à la variation de pH

On commence cette partie par la mesure du pH de la suspension de silice SCP. La mesure de pH est réalisée avec un PHM 250 de MeterLab. Avant la mesure, trois solutions tampons avec un pH respectif de 4, 7 et 10 sont utilisées pour calibrer le dispositif. Après calibration les électrodes sont immergées dans la suspension jusqu'à stabilisation du pH. La valeur mesurée pour la suspension SCP est de l'ordre de 11,5.

On prépare à partir d'hydroxyde de sodium (NaOH) une solution avec un pH de 14, à partir de cette préparation, on réalise des dilutions successives pour obtenir des solutions avec un pH variant de 13 à 8. On applique le protocole de la DLS pour chacune des solutions puis on extrait le pic de taille.

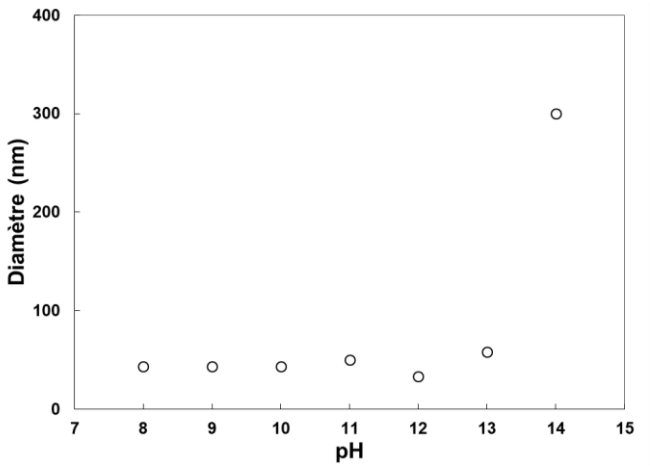


Figure 32 : Diamètre des particules de silice SCP en fonction du pH.

La Figure 32 mesure le maximum de la courbe de DLS volume en fonction de diamètre pour chaque pH. On observe d'abord une déstabilisation avec un pH = 14. On peut retrouver dans la littérature que la silice se dissout dans des solutions très alcalines. Dans notre cas, la durée en solution alcaline est relativement courte de l'ordre de 5 à 10 min afin de limiter la dissolution de silice. Ces temps correspondent à une dissolution de fraction solide de moins de 10% par comparaison à la littérature[66]. La taille des particules reste relativement la même sur la gamme de pH testé avec une moyenne proche de 50 nm, on peut également remarquer que la stabilité est améliorée lorsque le pH est proche de celui de la suspension ce qui est également documenté dans la littérature[67].

La suspension de SCP semble résister lors d'un changement de pH ce qui peut constituer un avantage sachant que le pH dans une matrice cimentaire peut varier.

2.3.5 Relation entre les polymères d'une suspension et sa stabilité

Lors de la synthèse d'une suspension colloïdale décrite dans la partie 2.1, on utilise généralement des polymères et selon le procédé de fabrication ces polymères peuvent soit rester dans la suspension soit être filtrés. De plus ces polymères peuvent avoir des propriétés supplémentaires par exemple, améliorer la stabilité ou influencer la taille des particules en se greffant sur la surface, dans ce cas lors de la mesure de la taille d'une suspension, on peut confondre la taille effective des particules.

Les polymères ou tensio-actifs sont des ensembles constitués de plusieurs macromolécules, afin de connaître la plupart des variables de l'étude, il serait bénéfique de savoir si la suspension de l'étude contient ou non des polymères. Le carbone organique total (TOC) permet de mesurer la concentration en carbone total des substances dissoutes ou non dans une solution. Le TOC réalise une combustion catalytique de l'échantillon qui permet de récupérer un signal électrique par capteur. La quantité de carbone d'un échantillon est proportionnelle à cette mesure électrique d'où la nécessité d'utiliser une solution d'étalonnage dont le dosage en carbone est connu. Des dilutions à concentrations bien définies sont réalisées pour permettre de remonter à la teneur initiale d'une solution. De ce fait, en partant d'une solution d'étalonnage dont la concentration en carbone est de 1g/l, on trace une courbe d'étalonnage pour le TOC en réalisant trois dilutions distinctes :

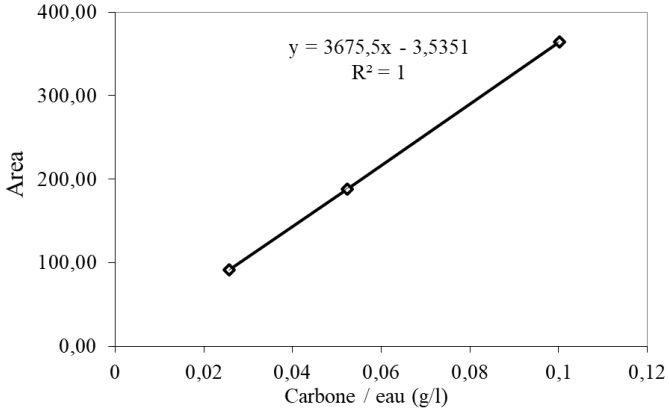


Figure 33 : Courbe de calibration TOC pour SCP.

La valeur de « Area » obtenue sur SCP est de l'ordre de 117. On déduit depuis la courbe de calibration de la Figure 33 une quantité totale de carbone de 0.033g/l. On peut conclure que SCP contient peu de polymère à base de carbone, et que cette stabilité accrue dans une solution synthétique n'est pas en grande partie due à la présence de polymère. Ceci nous permettra aussi d'écarter l'influence de polymère ou tensio-actif organique sur le transfert hydrique de cette suspension.

2.4 Méthode de caractérisation du ciment

Le ciment de référence utilisée est un ciment ordinaire de portland LAGERDORF de Lafarge (**CEM I 52,5 N - SR 3 (2) CE PM-CP2 NF).** La surface spécifique Blaine est de 4330 ± 100 cm^2/g et la densité est de 3,15 g/cm^3. La composition chimique du ciment de référence est donnée dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Composition chimique du ciment de référence.

SiO_2	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Cl
20,21%	3,48%	4,27%	59,72%	1,31%	2,41%	0,04%

Sauf contre-indication, on va utiliser le même ciment dans les chapitres 3, 4 et 5.

2.4.1 Préparation de la pâte de ciment

Les pâtes de ciment sont obtenues en mélangeant la poudre de ciment et l'eau pendant 2 minutes avec un mixeur Turbo Test Rayneri à une vitesse de 840 tours par minute. Pendant le malaxage, une rotation combinée avec une translation verticale du récipient est réalisée afin de permettre une homogénéisation de la pâte de ciment. À la fin du malaxage, une vérification de l'homogénéité de la pâte de ciment est réalisée avec une cuillère métallique. Le même protocole est appliqué pour les différents e/c.

Dans le chapitre 3, la pâte de ciment est versée dans un moule en plastique cylindrique avec un diamètre ϕ de 7 cm et une hauteur h de 14 cm. Le remplissage du moule est effectué par 3 couches successives pour évacuer l'air, ceci en réalisant 10 chocs verticaux du moule sur une surface rigide solide entre chaque couche[68]. Un couvercle en plastique est ensuite mis sur le moule pendant 24 heures avant de démouler. Ensuite une cure à l'eau à 20°C pour une durée de 1 mois au minimum est réalisée. Des échantillons cubiques de 1 (± 0.1) x 1 (±0.1) x 1 (±0.1) cm^3 sont ensuite découpés.

Dans le chapitre 4 et 5, la pâte de ciment est versée dans un moule en plastique cylindrique avec un diamètre ϕ de 3,3 cm et une hauteur h de 7 cm et couvert pendant 24 heures. De l'eau pure est mise au-dessus de l'échantillon 24h après la préparation

puis recouvert pour une durée de 1 mois au minimum. Le séchage est réalisé dans une étuve à 40°C jusqu'à stabilisation de la masse.

2.4.2 Caractérisation de la microstructure cimentaire

La caractérisation de la microstructure cimentaire est réalisée par porosimétrie mercure. La Porosimétrie par Intrusion Mercure (PIM) consiste à mesurer la porosité accessible au mercure et la distribution des tailles de pores d'un matériau[69]. La taille mesurée varie du nanomètre au micromètre. Une application incrémentale de la pression de mercure P_{Hg} sur le pénétromètre permets de mesurer le volume cumulé de mercure introduit dans les pores. Le volume accessible au mercure V_p est exprimé en fonction de la pression appliquée :

$$V_p = V_p(P_{Hg})$$

Avec hypothèse de pores cylindriques de rayon moyen r_p. r_p s'exprime en fonction de la pression moyenne appliquée :

$$r_p = r_p(P_{Hg}) = -\frac{2\gamma_{HG}cos\theta}{P_{Hg}} \tag{2-9}$$

Avec θ l'angle de contact entre la surface solide et le mercure et γ_{HG} la tension superficielle du mercure. La valeur de θ est de l'ordre de 130° et la valeur de σ_{HG} est de 480 mM/m[70]. Une différentiation logarithmique permet d'obtenir la distribution du volume poreux en fonction des rayons des pores (distribution des tailles de pores) :

$$f(r_p) = \frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} \tag{2-10}$$

Le dispositif PIM "Autopore IV" de micrometrics avec une pression maximale de 413MPa est utilisé, cette pression correspond à une taille de pore entre 4 nm et 250 µm. La lyophilisation[71] est utilisée avec un lyophilisateur Christ Martin « Alpha 1-4 LD plus ». Une agitation dans l'azote liquide pendant 5 minutes est réalisée avant la lyophilisation à -55°C et à pression de 0,07 mBar pour 72 heures.

2.4.3 Caractérisation de la réactivité de la silice

La réactivité de la silice est étudiée avec la diffraction rayons X (DRX). La DRX est une méthode analytique pour caractériser les phases cristallines. La DRX est utilisée pour identifier les phases d'un ciment.

La diffraction de rayons X sur une seule phase cristalline produit un spectre de pics à intensité variables en fonction de l'angle de diffraction. La position des pics est déterminée avec la loi de Bragg, l'intensité des pics dépend de l'arrangement des atomes dans la phase cristalline.

La loi de Bragg établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X projetés sur le cristal[72].

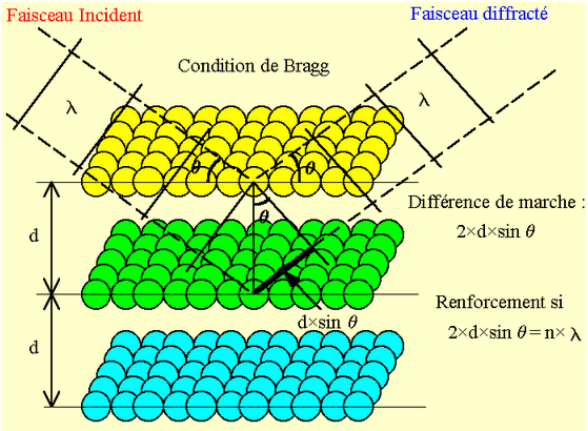


Figure 34 : Condition de Bragg pour observer un maximum de lumière[72]**.**

On observe sur la Figure 34 que pour obtenir un maximum de lumière, il faut que la différence de marche entre deux faisceaux incidents soit un multiple de la longueur d'onde :

$$2 * d * \sin(\theta) = n * \lambda \qquad (2\text{-}11)$$

Avec $\boldsymbol{d}$ la distance entre deux plans cristallographiques, $\boldsymbol{\theta}$ le demi-angle de déviation, $\boldsymbol{\lambda}$ la longueur d'onde des rayons X et **n** un nombre entier.

Le logiciel Topas qui se base sur la méthode de Rietveld est utilisé pour traiter les données de DRX. La méthode de Rietveld est une méthode quantitative qui fit le spectre de diffraction obtenu expérimentalement. Le fit est réalisé à partir d'une base de données contenant les caractéristiques de diffraction des phases connues du matériau en utilisant la méthode des moindres carrées.

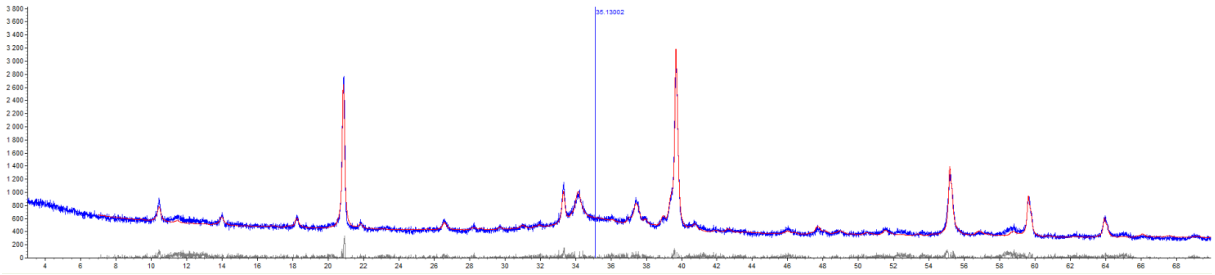


Figure 35 : Scan DRX du ciment portland de référence (bleu) et fit du spectre par TOPAS (rouge).

La Figure 35 est un exemple du spectre obtenu pour un scan de DRX. En abscisse, on retrouve l'angle de diffraction et en ordonnée l'intensité de diffraction. La courbe bleue est la résultante de la superposition des pics unitaire de chaque phase cristalline dans la matrice cimentaire. La courbe rouge est le fit obtenu en utilisant la convergence de Rietveld. Les caractéristiques de chaque phase unitaire sont tirées d'une base de données scientifique. Le bon choix des phases présentes dans un matériau permet d'avoir une meilleure convergence avec la méthode de Rietveld.

Un diffractomètre « D8 Advance X-ray diffractometer » de Bruker est utilisé. L'angle θ lors du scan varie de 3° à 70° avec un temps d'acquisition de 1 seconde. Le voltage est de 35 kV et une intensité de 40 mA. Les poudres de ciment sont broyées manuellement jusqu'à obtenir une taille inférieure à 80 µm au tamis. Les poudres sont préparées sur le porte échantillon de DRX par « Front-loading » qui consiste au remplissage du porte-échantillon par-dessus en utilisant un tamis de 200 µm pour éviter la ségrégation et une orientation préférentielle. À l'aide d'une lamelle fine, le surplus de poudre est découpé perpendiculairement pour minimiser une orientation

préférentielle. Chen a montré que ce protocole est mieux adapté pour minimiser l'orientation préférentielle[73].

Le Tableau 2 décrit les propriétés des phases utilisées pour l'analyse Rietveld :

Tableau 2 : Phases de ciment pour l'analyse Rietveld de ciment hydraté

Phase	Formule	Densité (g/cm^3)	Cristallographie	Volume (Å)
Alite	C_3S	2,96	Monoclinique M3[74]	4607,94
Belite	C_2S	3,35	Monoclinique β[75]	341,78
Aluminate	C_3A	3,05	Cubique	3526,28
Ferroaluminate	C_4AF	3,72	Orthorhombique	433,70
Portlandite	CH	2,24	Rhomboédrique	55,04
Calcite	Cc	2,70	Rhomboédrique	369,34
Ettringite	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	1,69	Hexagonale	2346,82

Afin de détecter la réactivité dans notre microstructure cimentaire, on va comparer une pâte de ciment traitée avec une de référence

2.5 Conclusion

Dans un premier temps, une approche physique sur les transferts hydriques nous a permis d'identifier les propriétés qui dictent ces transferts, à savoir la viscosité et la tension de surface. Une comparaison de ces propriétés avec de l'eau nous a permis de conclure que le comportement des nanosilices serait équivalent à celui de l'eau lors des transferts hydriques. Néanmoins, cette vision semble incomplète du fait des spécificités chimiques de la nanosilice à savoir sa stabilité. En effet, c'est grâce à sa stabilité que ces propriétés sont équivalentes et que si la suspension se déstabilise et devient un gel, les propriétés physiques seront considérablement modifiées. C'est d'ailleurs le cas pour les matériaux cimentaires ou la solution interstitielle peut éventuellement déstabiliser la suspension. En se basant sur cette caractérisation physico-chimique, on va aborder le transfert hydrique de la nanosilice.

3. CHAPITRE III : IMBIBITION CAPILLAIRE PAR RAYONS X

3.1 Mesure exploratoire par pesée hydrostatique 73

3.1.1 Test préliminaire par pesée hydrostatique 73

3.1.2 Absorption des suspensions de silice par pesée hydrostatique 77

3.2 Imagerie par rayons X 81

3.2.1 Principe du scanner rayons X 81

3.2.2 Dispositif expérimental 84

3.2.3 Mesure du front de pénétration 87

3.2.4 Contrôle de l'homogénéité de l'échantillon par tomographie 91

3.3 Imbibition hydrique dans une matrice cimentaire par rayons X 93

3.4 Conclusions 97

Dans ce chapitre, on va étudier l'absorption de la nanosilice SCP par une mesure connue dans la littérature, mais qui sera exploratoire dans notre cas. On a identifié dans le chapitre précédent que le transfert hydrique de notre nanosilice sera retardé d'un facteur estimé de $\sqrt{2}$. Par comparaison de temps caractéristiques avec une imbibition à l'eau, on va étudier si l'absorption de ces suspensions de silice suit la loi de Washburn. Les premiers résultats indiquent qu'une absorption hétérogène a lieu. Ainsi, l'hypothèse d'hétérogénéité permet d'expliquer en partie les résultats observés expérimentalement. Deux hypothèses sur l'avancée de l'imbibition peuvent être considérées. Afin de départager entre ces deux hypothèses, une mesure locale est nécessaire. Une nouvelle méthode de suivi de l'imbibition capillaire par rayons X est développée. Cette méthode mesure localement la pénétration unidirectionnelle d'un fluide dans un matériau donné. En conséquence, nous développerons le mécanisme de pénétration de la nanosilice de notre étude dans une matrice cimentaire sur la base de cette mesure locale.

3.1 Mesure exploratoire par pesée hydrostatique

3.1.1 Test préliminaire par pesée hydrostatique

La cinétique d'absorption est mesurée par pesée hydrostatique. Cette méthode consiste à suivre en fonction du temps le gain en masse jusqu'à la saturation complète de la porosité de l'échantillon par l'eau. Un ordinateur enregistre à chaque intervalle de temps la masse de l'échantillon par pesée hydrostatique. L'échantillon est cubique de 1 cm de côté de pâte de ciment. Les échantillons sont séchés dans une étuve à 60 ± 5 °C avant l'essai. Le séchage permet d'avoir les mêmes conditions initiales. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 36.

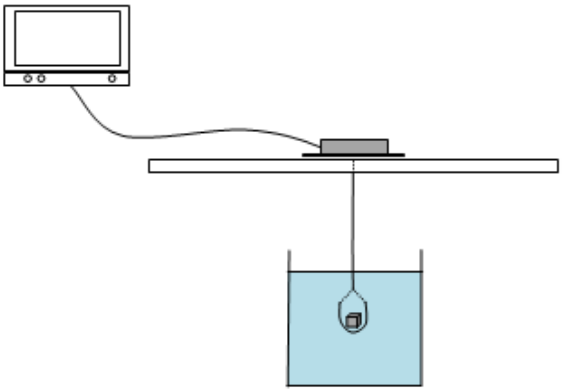


Figure 36 : Dispositif expérimental de pesée hydrostatique.

La pesée hydrostatique est utilisée pour évaluer la saturation d'un échantillon[76]. On mesure d'abord la masse sèche M_d de l'échantillon. L'échantillon est mis ensuite dans un porte-échantillon suspendu à une balance (précision 0,01g) et immergé dans un fluide comme illustré par la Figure 36. L'acquisition de masse $M(t)$ commence dès le contact entre l'échantillon et le porte-échantillon. L'intervalle de mesure est de 5 secondes. L'essai s'arrête quand $M(t)$ est constant pendant 20 minutes. La masse mesurée à la fin de la pesée hydrostatique est $M_{hyd}(M(\infty) = M_{hyd})$. L'échantillon est ensuite retiré et essuyé pour avoir une surface sèche puis la masse est mesurée M_s.

On utilise la « porosité envahie P_e » pour raisonner en terme de volume. La porosité envahie à la fin de l'essai représente la porosité totale P de l'échantillon qui est constante.

Le raisonnement sur P_e est comme suit. On considère V_s le volume de l'échantillon :

$$V_s = M_s - M_{hyd}$$

$$M_{hyd} = V_s(\rho - \rho_{eau})$$

$$M_s = V_s * \rho$$

- M_s Masse de l'échantillon à l'état saturé (g).
- M_d Masse de l'échantillon à l'état sec (g).
- M_{hyd} Masse hydrostatique de l'échantillon à l'état saturé (g).
- $M(t)$ Masse hydrostatique de l'échantillon à l'instant t (g).

On peut déduire une relation entre la masse et le volume

$$M_s = M_d + V_{pore}\rho_f \Longrightarrow \frac{M_s - M_d}{\rho_f} = V_{pore}$$

$$\frac{M_{hyd} - M(t)}{\rho_f} = V_{air}(t)$$

$$\frac{M_s - M_{hyd}}{\rho_f} = V_s$$

Enfin la porosité envahie peut être déduite

$$\mathrm{P_e}\ (\mathrm{t}) = \frac{M_s\ -\ M_d\ -\ \left(M_{hyd}\ -\ M(t)\right)}{M_s - M_{hyd}} = \frac{V_{pore}\ -\ V_{air}(t)}{V_s} = \frac{V_{pore}(t)}{V_s}$$

La porosité envahie P_e est exprimée avec la relation suivante :

$$\mathbf{P_e}\ = \frac{\boldsymbol{M_s\ -\ M_d\ -\ (M_{hyd}\ -\ M(t))}}{\boldsymbol{M_s - M_{hyd}}} * \mathbf{100} \qquad (3\text{-}1)$$

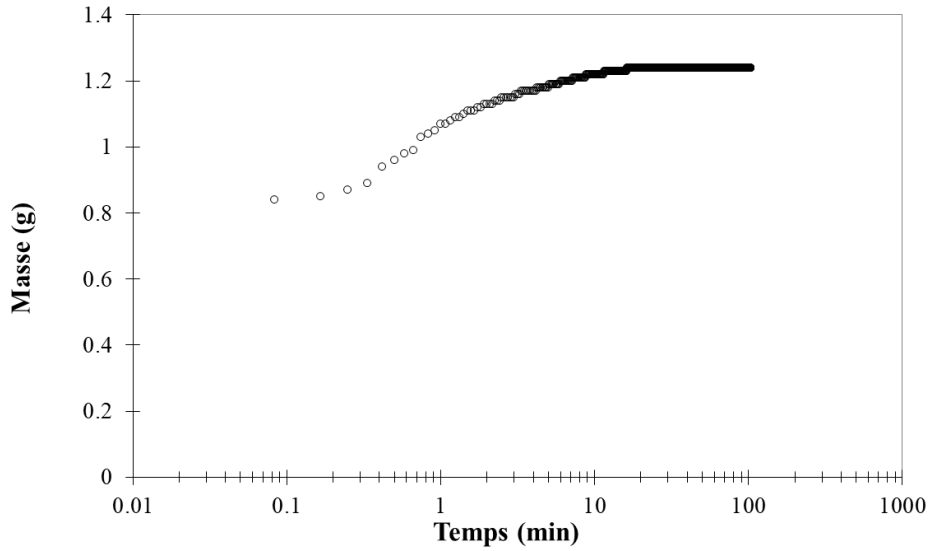


Figure 37 : Suivi de masse par pesée hydrostatique pour pâte de ciment e/c = 0,5.

La Figure 37 représente le gain en masse en échelle logarithmique pendant l'essai de pesée hydrostatique. Le gain de masse commence à partir d'une valeur initiale représentant l'échantillon à l'état sec jusqu'à la valeur finale représentant l'échantillon à l'état saturé. L'état saturé est caractérisé par une valeur constante de masse sur une période relativement longue.

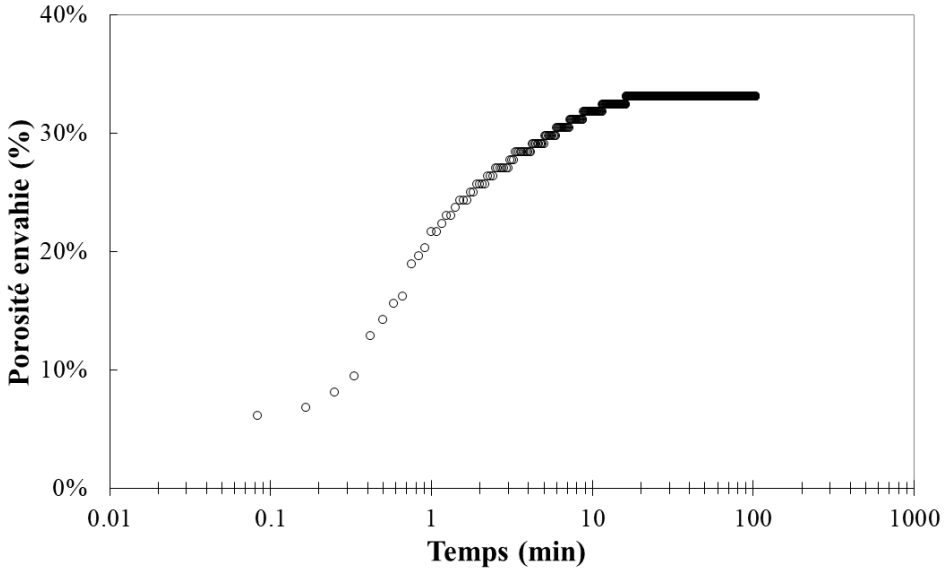


Figure 38 : Application de la formule de porosité envahie sur le suivi de masse.

La Figure 38 est le résultat de l'application de la formule (1) qui transforme la masse en porosité envahie. La porosité pour l'échantillon de la Figure 38 est la porosité envahie qui est constante à la fin de l'essai, elle est de l'ordre de 35% pour notre cas.

L'influence du séchage est évaluée sur un même échantillon qui a subi une première pesée hydrostatique suivie d'un séchage. On observe sur la Figure 39 que le séchage ne modifie pas significativement la cinétique d'absorption pour un même échantillon.

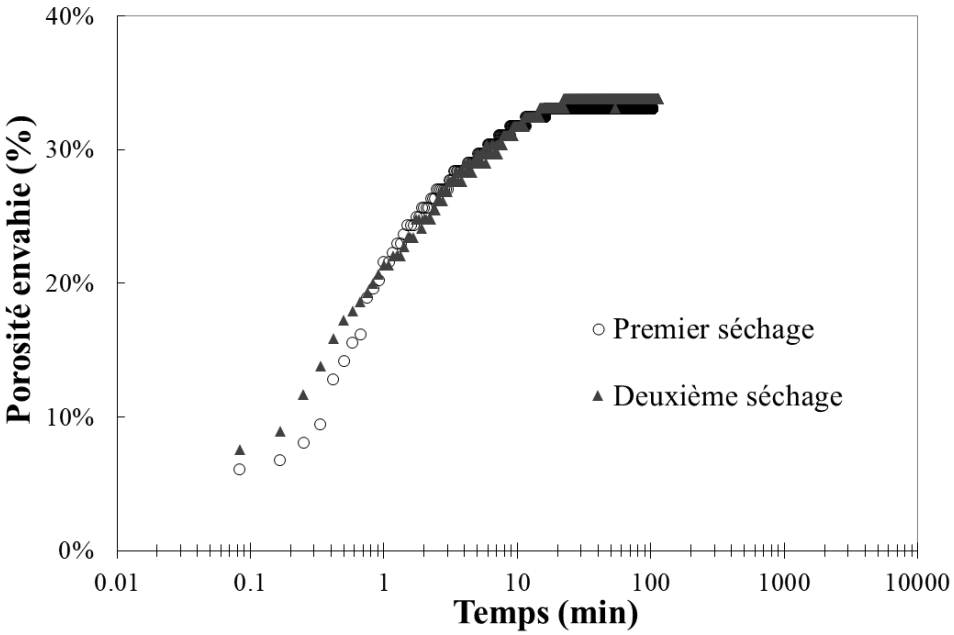


Figure 39 : Influence d'un second séchage sur l'imbibition capillaire pour e/c = 0,5.

La reproductibilité de la mesure est évaluée sur la Figure 40. L'écart type de la porosité totale est estimé à 1,5%. Une courbe moyenne est utilisée pour comparer entre les résultats obtenus.

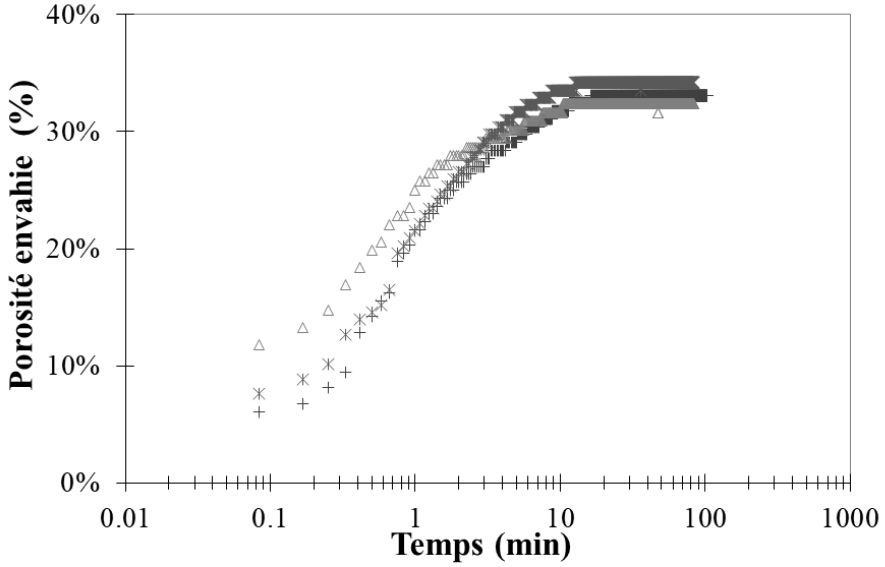


Figure 40 : Imbibition hydrique en fonction du temps pour trois différents échantillons e/c = 0,5.

3.1.2 Absorption des suspensions de silice par pesée hydrostatique

On utilise le même protocole de pesée hydrostatique. L'unique différence concerne le fluide de l'immersion qui est changé par la suspension de silice SCP.

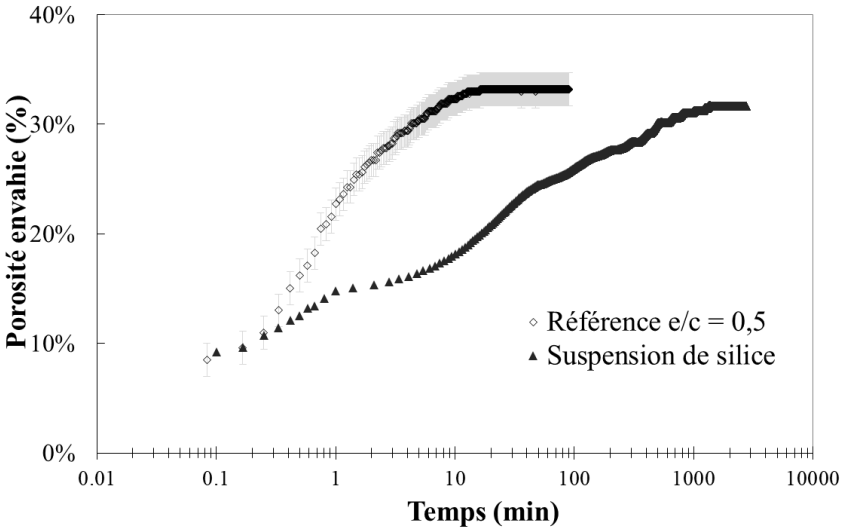


Figure 41 : Imbibition capillaire pour l'eau et la suspension de silice dans pâte de ciment e/c = 0,5.

On observe sur la Figure 41 que l'imbibition de la nanosilice possède le même point de départ que la courbe de référence. Un premier régime est constaté où l'imbibition de la nanosilice est similaire à la référence. Ce premier régime dure environ 30 secondes. Un second régime est observé où l'imbibition continue avec une vitesse réduite. Le temps caractéristique T_{sat} pour la saturation complète avec la nanosilice est de l'ordre de 1000 minutes. Ce temps est supérieur d'un ordre de grandeur de 100 par rapport au T_{sat} de la référence qui est de 10 minutes.

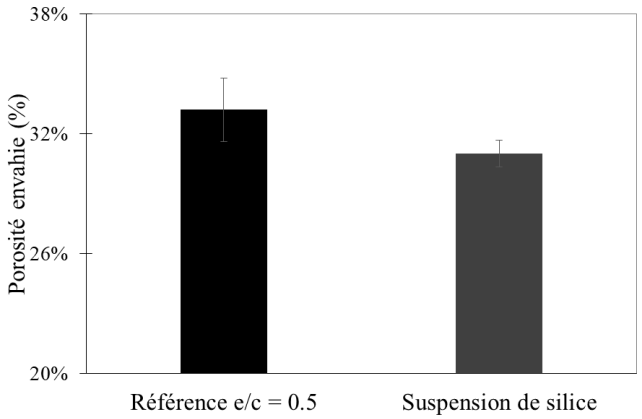


Figure 42 : Porosité totale sur e/c = 0,5 pour la référence et pour Suspension de silice.

On peut comparer sur la Figure 42 la porosité totale mesurée avec la suspension de silice, celle-ci est inférieure à notre référence compte tenu de l'incertitude de la mesure. Ce qui suggère que l'absorption capillaire de la suspension de silice est perturbée.

Il y a également une incertitude sur l'avancée de l'absorption capillaire. Compte tenu de l'eau présente dans la suspension de silice, on peut imaginer deux hypothèses sur la Figure 43 avec lesquelles l'absorption capillaire se poursuit après le premier régime où l'imbibition est analogue à la référence. La pesée hydrostatique fournit une mesure globale qui ne permet pas de différencier entre ces deux hypothèses compte tenu du T_{sat}.

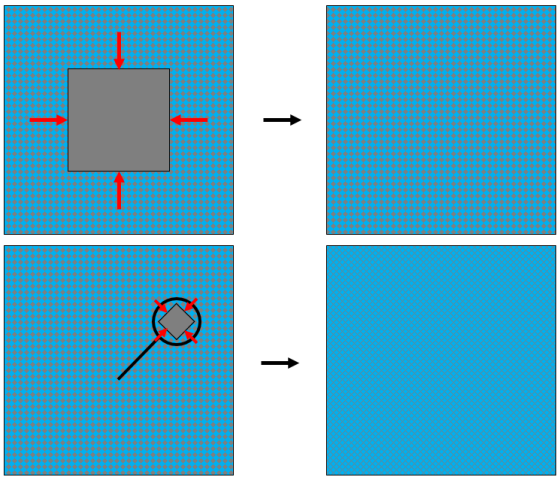


Figure 43 : Hypothèses possibles (1) absorption capillaire unidirectionnelle (haut) (2) absorption capillaire avec une vitesse proportionnelle à la taille des pores (bas)

On peut également envisager une séparation de phase qui pourrait en partie expliquer la valeur de porosité inférieure à la référence obtenue. Ainsi, on réalise une comparaison entre une absorption homogène (c'est-à-dire que toutes les particules pénètrent dans la matrice cimentaire) et une absorption avec séparation de phase selon la taille des particules et le niveau d'agrégation (c'est-à-dire que les particules ne pénètrent pas dans la matrice cimentaire).

Pour la séparation de phase, on considère que le fluide pénétrant possède les caractéristiques de l'eau avec une densité ρ_{eau}. Les formules deviennent :

$$\frac{M_s - M_d}{\rho_{eau}} = V_{pore} \qquad \& \qquad \frac{M_{hyd} - M(t)}{\rho_{eau}} = V_{air}(t)$$

$$\mathrm{P}\ (\mathrm{t}) = \frac{M_s - M_d - \left(M_{hyd} - M(t)\right)}{M_s - M_{hyd}} = \frac{\rho_f}{\rho_{eau}} * \frac{V_{pore}\ (t)}{V_{sample}} \qquad (3\text{-}2)$$

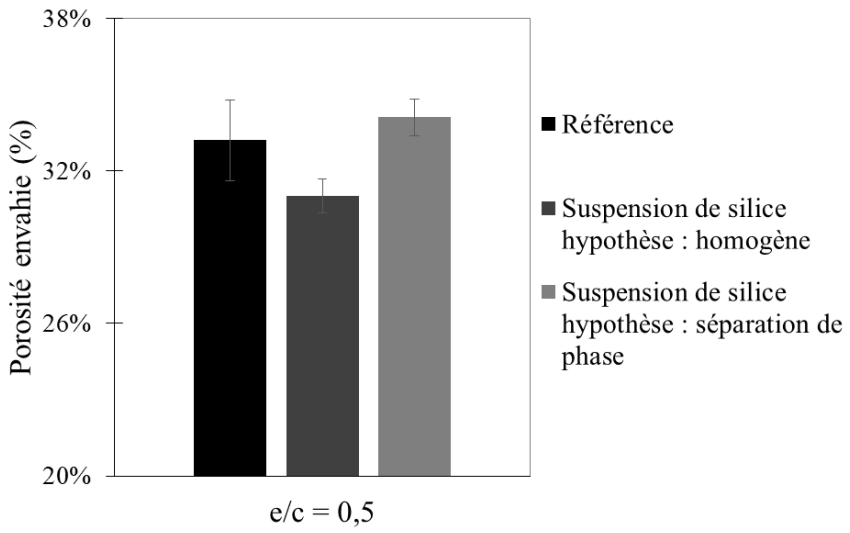


Figure 44 : Porosité totale pour la référence, avec l'hypothèse d'une absorption homogène et avec l'hypothèse d'une séparation de phase pour e/c = 0,5.

On observe sur la Figure 44 que la porosité totale de l'échantillon de référence se trouve entre l'hypothèse d'une absorption homogène et une séparation de phase. Ainsi, l'application de la formule de porosité envahie dans le cas de la nanosilice n'est pas adaptée. Une séparation partielle de phase peut expliquer ce résultat. La mesure globale que fournit la pesée hydrostatique empêche toute extrapolation concernant, par exemple, la position de cette séparation partielle de phase. Avant de procéder à une étude de microstructure couplée avec les résultats de caractérisation de la nanosilice, on choisit de résoudre la problématique principale qui nous empêche de décrire l'absorption capillaire des suspensions de silice. Comment obtenir une mesure locale du phénomène d'absorption capillaire ?

3.2 Imagerie par rayons X

L'imagerie par rayons X permet d'obtenir une information locale. L'imagerie par rayons X est utilisée dans plusieurs domaines avec une prépondérance du domaine médical. Dans cette partie on va présenter le principe des rayons X et le protocole développé pour permettre le suivi local de l'absorption capillaire à l'intérieur d'une matrice cimentaire.

3.2.1 Principe du scanner rayons X

Röntgen a découvert en 1895 une source de rayonnement électromagnétique qui traverse la plupart des matériaux contrairement à la lumière visible, appelé aujourd'hui les rayons X[77]. Les rayons X ont permis d'avoir des images internes du corps humain ce qui a contribué à leur popularité et développement. Les scanners à rayons X permettent d'obtenir un modèle 2D ou 3D d'un objet physique par addition de coupes transversales à l'aide d'un programme adapté[78].

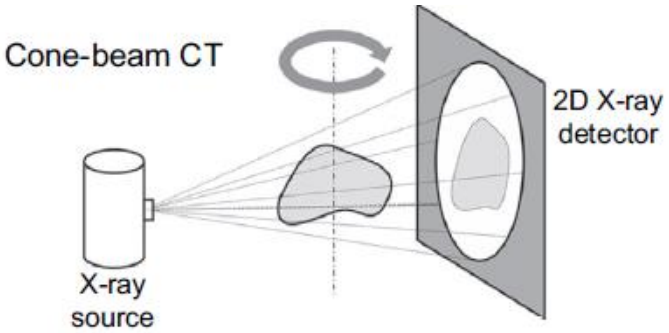


Figure 45 : Principes de la tomographie rayons X[77]**.**

La tomographie consiste à faire des scans continus d'un objet en rotation afin de le modéliser en 3 dimensions. La projection de l'objet sur un écran est rendue possible depuis une source émettrice de rayons X comme sur la Figure 45.

Les rayons X sont générés lorsque des particules chargées sont accélérées. Les électrons sont émis depuis un filament à un potentiel défini puis accélérés jusqu'à l'objectif avec un champ électrostatique. Lorsque les électrons atteignent l'objectif, un spectre continu dit de « Bremsstrahlung » est émis avec une énergie maximale $E_{max} = eU_{acc}$ comme

sur la Figure 46. Des radiations caractéristiques K_α et K_β équivalente à l'énergie de transition entre les orbitales atomiques sont également émises, lors de la transition des électrons de la couche extérieure afin de combler les électrons de la couche intérieure[79].

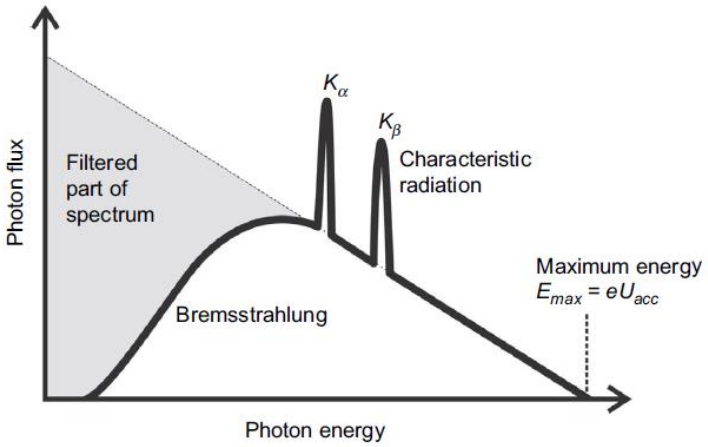


Figure 46 : Spectre d'énergie d'un tube à rayons X[77]**.**

<u>Interaction avec la matière :</u> Lors de la traversée d'un objet, les rayons X sont atténués en fonction du nombre d'atomes rencontrés durant cette traversée selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \tag{3-3}$$

Avec I_0 l'intensité non atténuée du rayon X et I l'intensité atténuée après la traversée d'une épaisseur de matière d possédant un coefficient d'atténuation linéaire μ (cm^{-1}) [80]. Cette équation tient compte de la densité par le coefficient d'atténuation massique μ/ρ (cm^2/g). L'atténuation massique dépend principalement du numéro atomique Z et de la longueur d'onde λ du rayon X[79].

Pour un objet non homogène l'intensité s'écrit :

$$I = I_0 \exp(-\int_0^d \mu(x)\, dx) \tag{3-4}$$

La Figure 47 illustre l'atténuation d'intensité entre un objet homogène et un objet hétérogène.

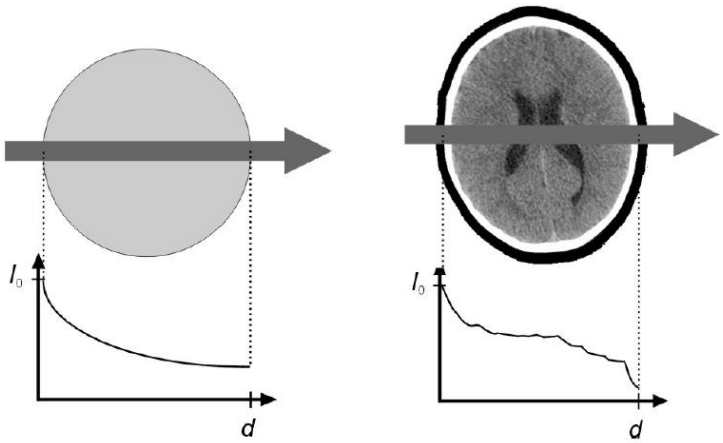


Figure 47 : Atténuation d'intensité d'un objet homogène (gauche) et d'un objet hétérogène (droite) [81]

Contraste et imagerie : La distinction des éléments d'un objet dépend de la résolution spatiale. Le contraste permet la visibilité d'un élément composant un objet par rapport à l'arrière-plan de l'image. La Figure 48 illustre l'importance du contraste pour différencier un élément par rapport à l'arrière-plan. Au milieu on observe que la résolution spatiale permet de distinguer les détails entre deux éléments proches l'un de l'autre. La résolution spatiale est aussi connue comme la plus petite distance permettant de différencier deux entités différentes. La résolution spatiale et le contraste définissent l'épaisseur optimale de matière. Cette épaisseur optimale permet une absorption de rayons X de manière à distinguer les constituants d'un l'objet[79].

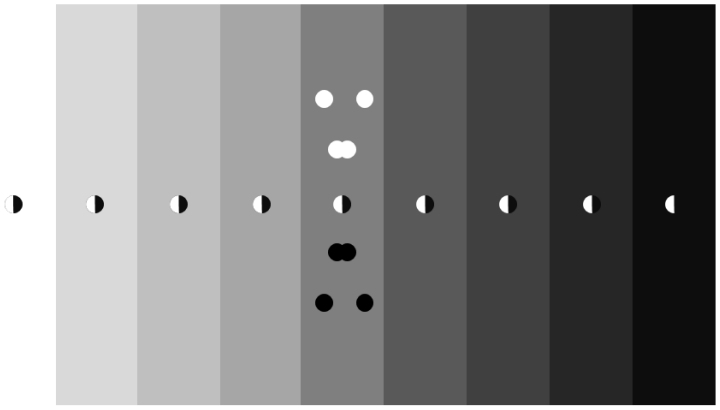


Figure 48 : Variation de niveau de gris pour illustrer le contraste.

Dans la suite, on va montrer des images de scanner avec un contraste modifié afin de mettre en évidence des observations utiles pour notre étude.

3.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental dans la Figure 49 développé dans le cadre la thèse permet d'avoir une mesure locale de l'imbibition. Ce dispositif permet aussi de se rapprocher du mode d'application de la suspension de silice vu dans le chapitre 1. La Figure 50 illustre la différence d'imbibition entre ce dispositif expérimental et la pesée hydrostatique. La préparation et le conditionnement des échantillons de cette partie sont décrits dans la partie 2.4.1. L'imbibition avec le protocole décrit ci-dessous est réalisée sur ces échantillons après la période de séchage qui dure 14 jours à 40°C.

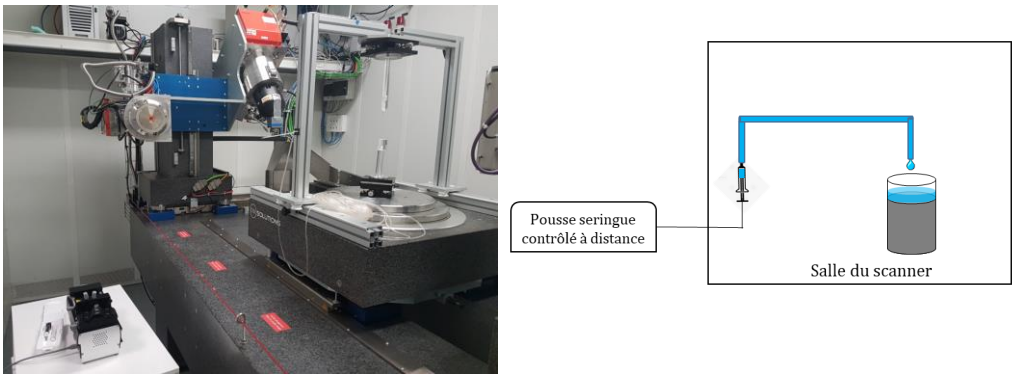


Figure 49 : Dispositif expérimental de suivi de l'imbibition par rayons X.

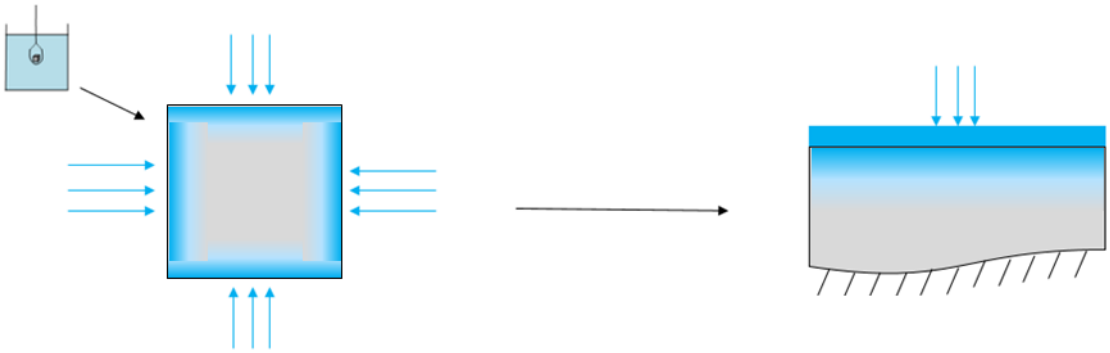


Figure 50 : Comparaison du mode de pénétration entre imbibition par immersion (gauche) et imbibition unidirectionnelle (droite).

Un pousse-seringue « PHD ULTRA 4400 » de Harvard Apparatus contrôlant une seringue "10 ml 1000 Series Gastight® Syringe, PTFE Luer Tip Termination" est utilisé pour le dispositif. Sur la Figure 49, la seringue permet d'injecter le fluide à travers des tuyaux de laboratoire qui transportent ce fluide par-dessus l'échantillon avec un débit d'injection de 18 ml/min. Une graisse hydrophobe « SGM494 » de ACC silicones est

appliquée sur le contour de l'échantillon afin d'éviter la pénétration du fluide par les bords de l'échantillon. L'acquisition des scans débute par une acquisition rapide de 1 image/seconde pendant 15 minutes suivie d'une acquisition lente de 1 image chaque 10 secondes. L'objectif étant de capturer le début rapide de l'imbibition. Le début des scans commence avant le début de l'imbibition pour avoir le scan de l'échantillon à l'état sec.

Un scanner à rayon X « Ultratom » de RX solutions disponible dans le laboratoire Navier est utilisé. La source de rayon X est un « Hamamatsu L10801 » projeté sur un écran « Paxscan Varian 2520V (1960 x 1536 pixels²) ». Les scans sont réalisés à 120 kV et 40μA.

Figure 51 : De gauche à droite (1) : scan échantillon sec (2) : scan après avoir mis un fluide par-dessus l'échantillon (3) : scan avec contraste modifié lors de l'imbibition.

Sur la Figure 51, on peut distinguer un scan avant le début de l'essai (1) et un scan pendant l'essai (2). La partie haute du scan avec contraste modifié (3) est plus sombre signe d'une zone plus absorbante, ainsi l'eau à la surface qu'on voit sur (2) a pénétré la porosité contenue dans l'échantillon.

Pour décrire le passage du front d'imbibition dans une zone sèche, on va utiliser un carré de 20 pixels de côté représenté sur la Figure 52. Le carré est situé à une profondeur de 6,5 mm depuis la surface de l'échantillon.

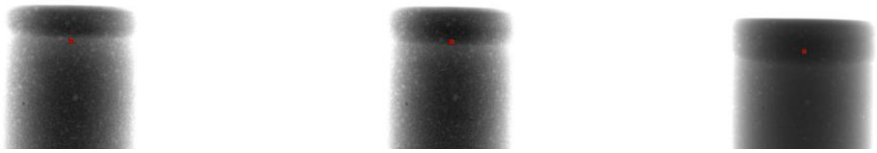


Figure 52 : De gauche à droite un carré rouge de 20 pixels (1) Avant le passage du front d'imbibition (2) pendant le passage du front d'imbibition (3) après le passage du front d'imbibition.

Le front d'imbibition avance depuis (1) à (2) et enfin à (3) après le carré. La Figure 53 représente la variation de valeur de gris en fonction du temps lors du passage du front d'imbibition. Avant le passage du front (1) le niveau du gris est constant. Quand le front arrive sur le carré (2), la valeur de gris diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante dans (3). A l'état (1) le carré est sec et à l'état (3) le carré est saturé par le fluide d'imbibition.

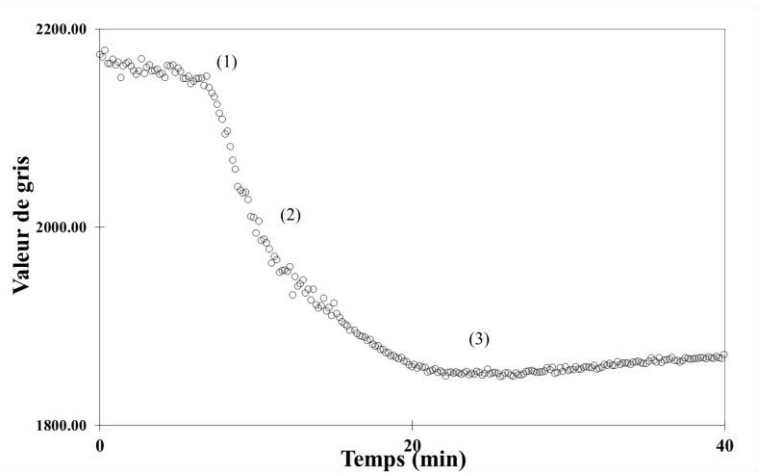


Figure 53 : Variation du niveau de gris à une profondeur de 6,5 mm de l'échantillon pendant l'imbibition dans un carré de 20 pixels de côté.

Les rayons X peuvent modifier la microstructure d'un matériau pendant l'exposition[82]. De plus, le signal mesuré peut évoluer dans le temps du fait d'une variation de l'intensité de la source de rayon X ou d'une dérive des capteurs. Pour nous assurer de la pertinence de la valeur de gris utilisée dans notre analyse, nous avons mesuré la valeur de gris sur une partie d'un échantillon situé loin du front d'imbibition. Ainsi, sur un échantillon où l'imbibition par l'eau atteint 16mm à la fin

de l'expérience, nous traçons sur la Figure 54 l'évolution dans le temps de la valeur de gris moyenne d'un carré de 20 pixels de côté situé 20 mm sous la surface.

Cette valeur de gris est constante autour d'une valeur de 2000 pendant l'essai. Ainsi, le signal mesuré dans une zone non imbibée n'évolue pas. Par la suite, les variations de valeur de gris dans les images obtenues par rayons X seront donc associées à des modifications du matériau, c'est-à-dire à l'imbibition du liquide.

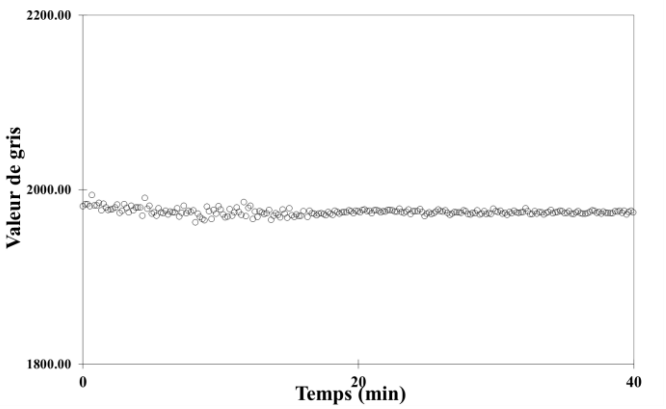


Figure 54 : Variation de niveau de gris à une profondeur de 20 mm pendant l'essai.

Les conditions aux limites sur l'échantillon restent inchangées pendant l'essai. Pendant tout l'essai, une quantité suffisante de fluide recouvre la surface de l'échantillon pour éviter le séchage. Les courbes d'imbibition vont décrire la profondeur du front d'imbibition par rapport au temps. Afin de mieux capturer les premiers instants de l'imbibition, ces courbes sont tracées en échelle logarithmique dans le chapitre 4.

Le passage de plusieurs scans de l'échantillon en cours d'essai à une courbe d'imbibition est réalisé avec python dans la partie suivante.

3.2.3 Mesure du front de pénétration

La détermination de la surface d'un échantillon est réalisée sur le scan avant imbibition avec le logiciel d'imagerie fiji. Sur la Figure 55, on distingue entre le milieu blanc (air) avec un niveau de gris proche de 30 000 et le milieu noir (échantillon) avec un niveau de gris proche de 5000.

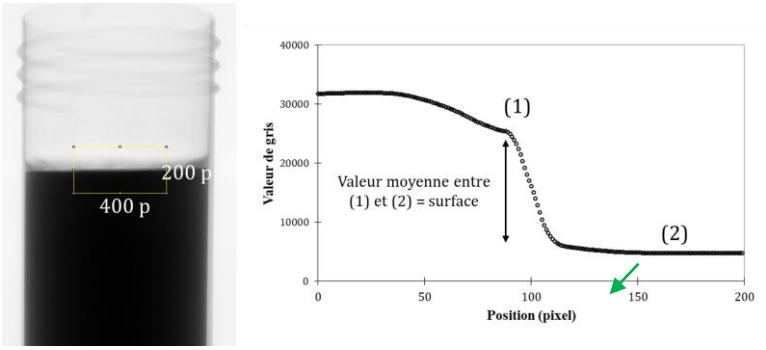


Figure 55 : Rectangle de détection de la surface d'un échantillon.

La surface calculée ainsi comporte deux reliquats ou éléments qui peuvent perturber la mesure. La Figure 56 illustre l'effet combiné de ces deux éléments à savoir le rayon de courbure[83] et la rugosité de surface[84]. Pour corriger notre mesure, on va se placer sur le rond vert dans la Figure 56 obtenu par multiplication de la valeur de gris (2) de la Figure 55 par un coefficient de 1,1.

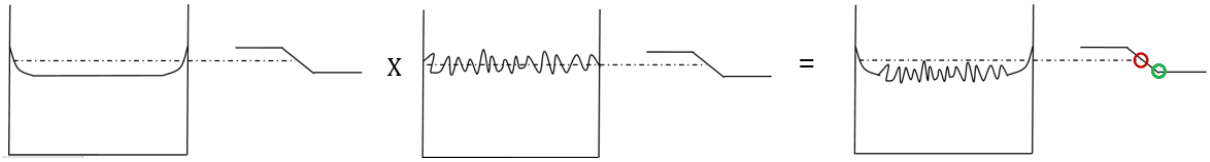


Figure 56 : Reliquats de rayon de courbure (gauche) rugosité de surface (milieu) produit des deux reliquats (droite)

On peut également déterminer le signal du fluide à l'intérieur de la matrice cimentaire à chaque instant t. On observe sur la Figure 57 la variation du niveau de gris sur la profondeur avant et pendant l'imbibition. Le signal du fluide est représenté en rouge étant la différence entre l'état initial et l'état final. La transition entre une zone avec et sans signal de fluide est adoptée pour suivre le front de pénétration.

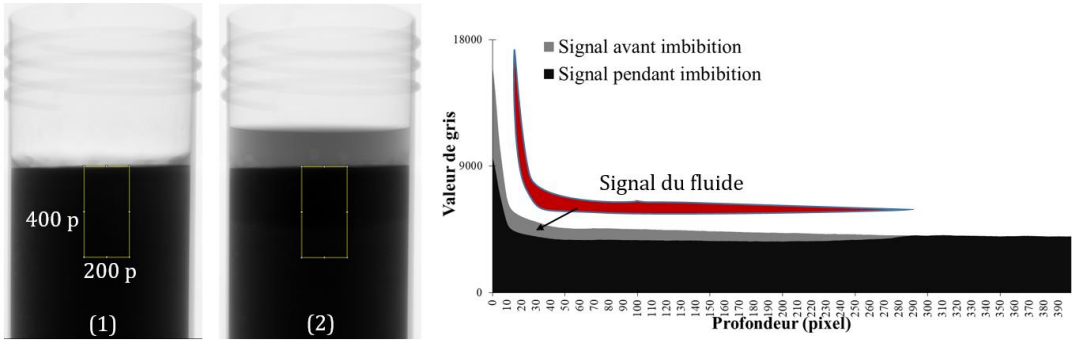


Figure 57 : Rectangle de 400px200p pour étudier microstructure (1) avant imbibition (2) pendant imbibition. À droite détection du signal du fluide dans la microstructure par différence de niveau de gris entre (1) et (2)

L'application de la fonction image calculator division de fiji entre l'image pendant l'imbibition (2) et l'image avant l'imbibition (1) de la Figure 57 permet d'obtenir l'image à gauche de la Figure 58. Cette image représente le signal du fluide (zone noir) et la partie sèche par une valeur bruitée. Sur cette même image, un filtre maximum de fiji de 2 pixels est appliqué pour atténuer le bruit de la zone sèche. On obtient une image où la zone noire décrit la présence d'un fluide et la zone blanche une zone non atteinte par le fluide. La courbe de la Figure 58 quantifie la valeur de gris moyenne en fonction de la profondeur. Après l'application de la fonction de division, le signal du fluide est représenté par la valeur de 0. Néanmoins, après la zone de transition, une valeur moyenne de valeur de gris de 0,7 est obtenue. L'application du filtre maximum permet de corriger le bruit à une valeur de gris de 1. L'incertitude de la zone de transition déterminée par le milieu de cette zone (valeur de gris de 0,5) est de l'ordre de 3 à 4 pixels.

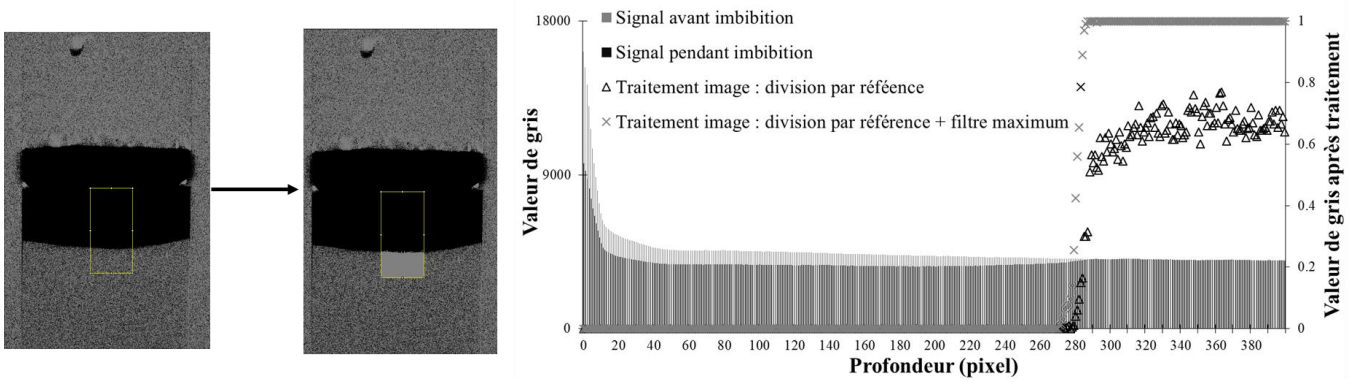


Figure 58 : Traitement Fiji sur scan obtenu par application de la fonction de division et d'un filtre.

Un code python qui permet de déterminer la position moyenne de la valeur de pixel 0 est appliqué sur toute la largeur de l'échantillon en prenant comme origine la surface de l'échantillon.

La source de rayons X est centrée à la surface de l'échantillon. Plus on s'éloigne du centre des rayons X, plus la taille des pixels peut se déformer, car l'angle de mesure grandit. Afin d'évaluer l'influence de l'angle de mesure, on mesure la taille de 6 billes de verre avec un pied à coulisse de diamètre nominal de 3 mm. On met ensuite ces billes de verre au centre de l'échantillon.

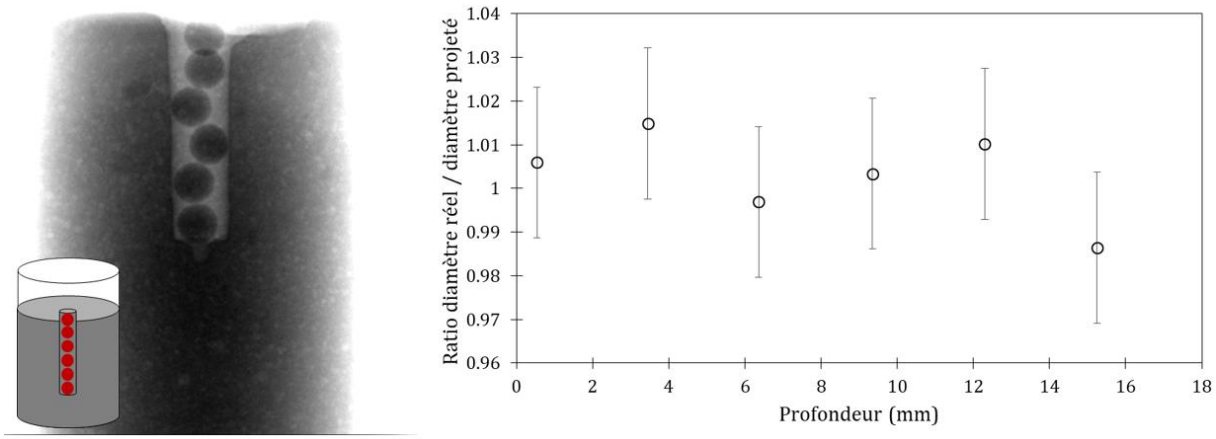


Figure 59 : Scan d'un échantillon de ciment avec 6 billes de verre (gauche) Ratio entre la taille réelle et la taille projetée de billes de verre en fonction de la profondeur (droite).

On observe sur la courbe de la Figure 59 que l'incertitude de mesure en fonction de la profondeur est aléatoire. Ceci sur toute la profondeur atteinte dans le cadre de nos travaux (20 mm). Ainsi, les dimensions des pixels ne sont pas affectées sur la profondeur.

3.2.4 Contrôle de l'homogénéité de l'échantillon par tomographie

Afin d'évaluer l'homogénéité de notre échantillon, on décide d'utiliser la tomographie[85]. On garde la même configuration du scanner que celle des projections. La reconstruction par tomographie est réalisée avec le logiciel fourni par « RX SOLUTIONS ». On obtient des tranches qui représentent chacune une épaisseur de la taille d'un voxel. La superposition de ces tranches va permettre une étude micrométrique sur notre échantillon.

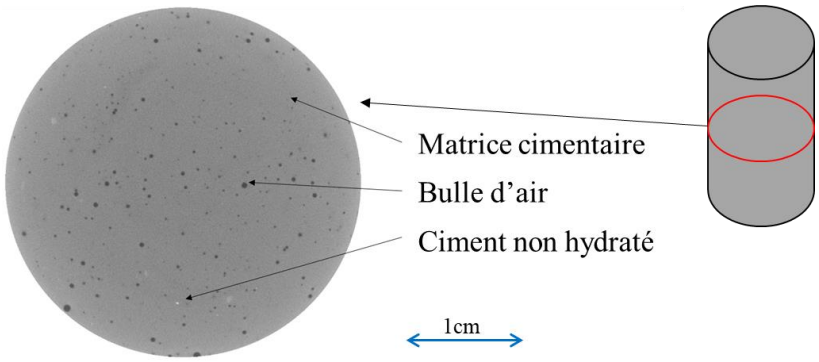


Figure 60 : Tranche de tomographie située à l'intérieur de la pâte de ciment.

La Figure 60 représente une tranche de tomographie de notre échantillon de ciment durci. On observe un gris dominant homogène qui représente la pâte de ciment. Les petits cercles noirs représentent les bulles d'air. En petites proportions les zones blanches représentent du ciment non hydraté.

Le niveau de gris de chaque pixel est dépendant de l'atténuation en rayons X. Par exemple, les pixels des bulles d'air possèdent un niveau de gris bas. En contrepartie, les pixels du ciment non hydraté possèdent un niveau de gris haut. Chaque composant possède une gamme de valeur de gris bien distincte, on peut ainsi mesurer sur une tranche donnée la proportion des composants. Par exemple sur la tranche de Figure 60, on peut mesurer la proportion de la matrice cimentaire, des bulles d'air et du ciment non hydraté. On peut mesurer le nombre de pixels d'un composant et obtenir la variation de ce composant en fonction de la profondeur.

Afin d'évaluer l'homogénéité de notre échantillon, on décide de mesurer la proportion de bulles d'air par rapport à l'ensemble des composants. Cet indicateur permet d'évaluer si une hétérogénéité significative peut être observée. La résolution de la tomographie est de 36 µm par voxel. Ainsi, uniquement les bulles d'air avec une résolution supérieure à 36 µm sont comptabilisées.

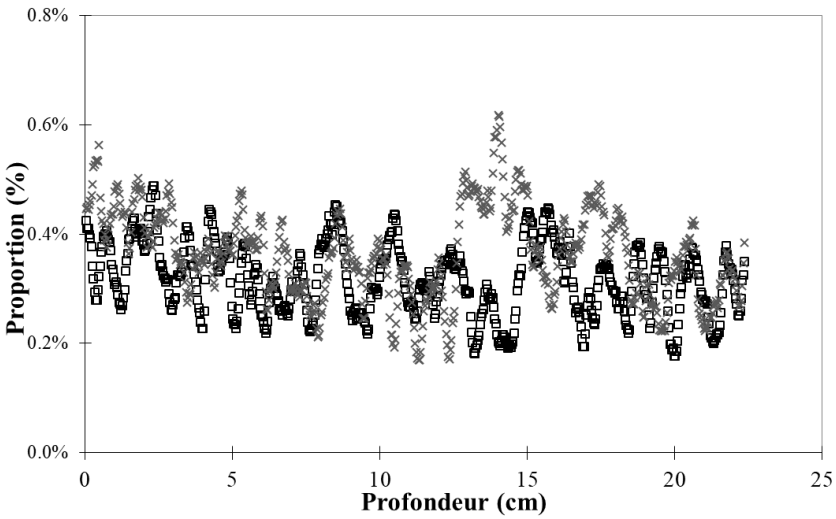


Figure 61 : Proportions de bulles d'air en fonction de la profondeur pour deux échantillons de pâte de ciment e/c = 0,6.

La Figure 61 décrit les variations de bulles d'air en fonction de la profondeur. On peut observer que cette variation est aléatoire avec une succession de montée et descente. L'ensemble des variations est inférieur à 1% de l'ensemble des composants. Néanmoins sur toute la profondeur cette variation possède une même valeur moyenne autour de 0,35%. On peut considérer que sur toute la profondeur, les composants de la microstructure restent homogènes pour ne pas influencer l'imbibition.

3.3 Imbibition hydrique dans une matrice cimentaire par rayons X

La Figure 62 représente le front de pénétration en mm en fonction du temps de l'eau pure dans une pâte de ciment e/c = 0,6. La courbe est représentée en échelle logarithmique afin d'illustrer la pénétration dans la couche de 1mm. Les barres d'erreurs indiquent la précision de mesure qui est de l'ordre de 2 pixels

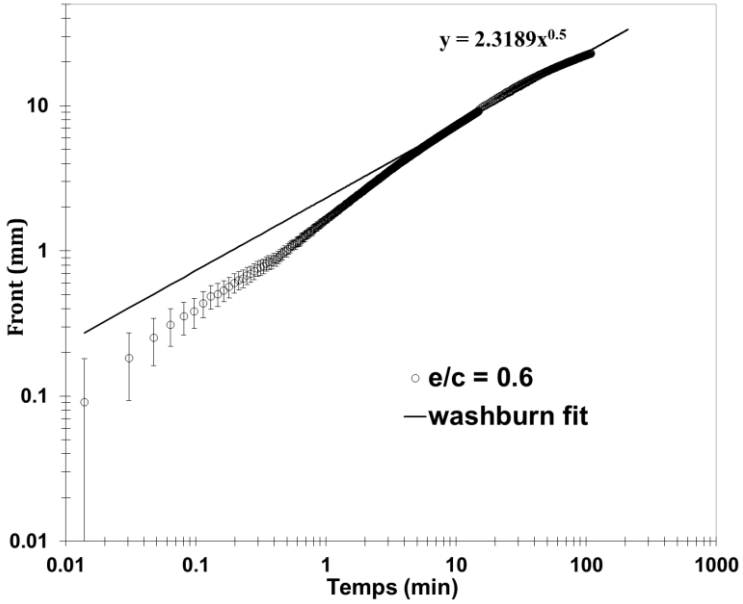


Figure 62 : Imbibition avec de l'eau sur une pdc e/c = 0,6

La pénétration est rapide au début de l'imbibition. Après 1 minute, la profondeur atteinte est de 1,6 mm. L'imbibition suit une loi en racine de temps similaire à Lucas-Washburn après 4 minutes. La loi en racine de temps est observée lors de l'imbibition de matériaux poreux[86]. Après 100 minutes d'imbibition, la profondeur atteinte est de 23,2 mm.

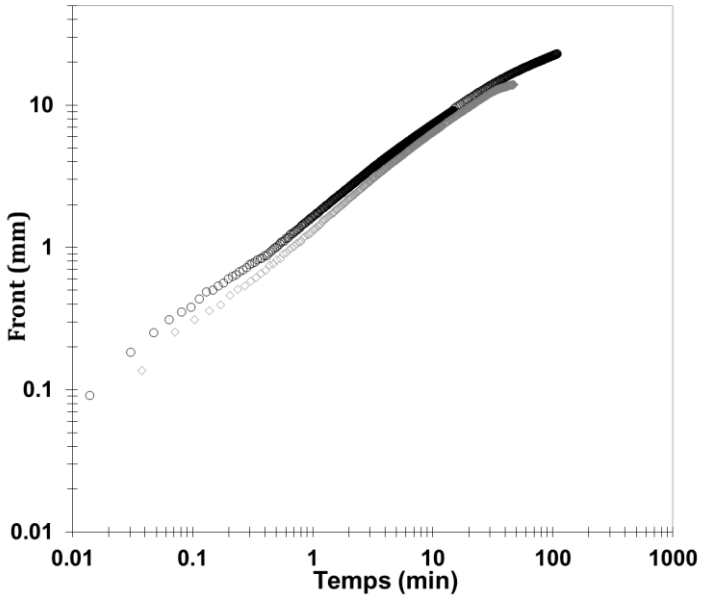


Figure 63 : Reproductibilité pour imbibition avec e/c = 0,6

On voit sur la Figure 63 la reproductibilité des résultats de suivi de l'imbibition par rayons X sur deux échantillons distincts. Les deux courbes sont proches, on peut observer au début de l'imbibition une incertitude sur le front de pénétration.

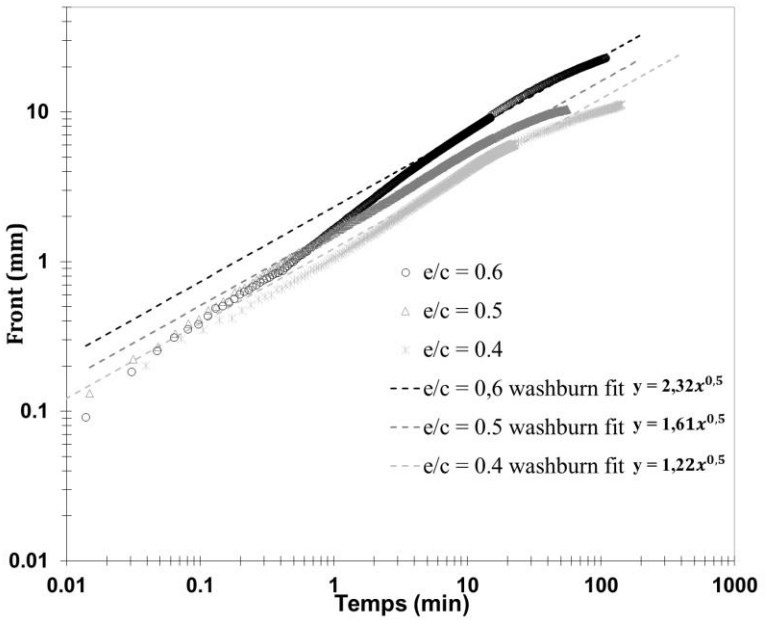


Figure 64 : Suivi de l'imbibition par rayons X sur pâte de ciment pour e/c = 0,6, e/c = 0,5 et e/c = 0,4.

La Figure 64 décrit l'imbibition dans une pâte de ciment pour e/c = 0,6 - 0,5 et 0,4. On observe que plus le e/c est élevé plus l'imbibition est rapide. Le front atteint pour un

e/c = 0,5 après 10 minutes est de 5,1 mm et le front atteint pour un e/c = 0,4 après 10 minutes est de 3,86 mm. Les courbes d'imbibition peuvent être fittées avec une loi en racine de temps type washburn. Cette loi s'écrit sous la forme de $y = \sqrt{\frac{\gamma * d * cos\theta}{4\mu}} * \sqrt{t}$ vu au chapitre 1. Sur la Figure 64, on peut retrouver l'équation du fit écrite sous cette forme. On compare le ratio de taille de pores obtenu par le fit de Washburn et le ratio du pic de porosité obtenu par porosimétrie mercure de la Figure 65. Ceci va nous permettre une comparaison de la porosité selon le ratio e/c.

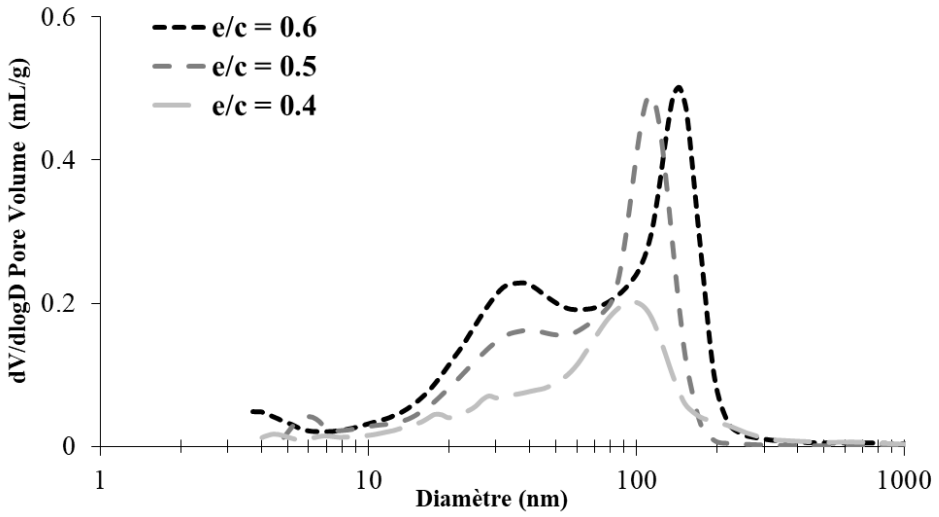


Figure 65 : Distribution de la taille des pores dans une pâte de ciment pour e/c = 0,6, e/c=0,5 et e/c = 0,4 obtenue par porosimétrie mercure

On observe sur la Figure 65 la distribution en taille des pores pour les différents e/c. Les courbes de e/c = 0,6 et e/c = 0,5 sont bimodales avec un pic principal en ~150 nm et ~110 nm et un pic secondaire plus large en ~ 30 nm et 25 nm. Les pics principaux permettent l'imbibition capillaire[87][88], dans notre cas, ils sont étroits avec un début de porosité vers ~300 nm et 200 nm pour e/c = 0,6 et e/c = 0,5 respectivement. Le pic principal pour e/c = 0,4 se situe vers ~90 nm avec un pic secondaire moins apparent. Le diamètre caractéristique qu'on utilise pour la comparaison est le pic principal de porosité qu'on note $d_{0,6-pic} = 150\ nm$ pour e/c = 0,6, $d_{0,5-pic} = 110\ nm$ pour e/c = 0,5 et $d_{0,4-pic} = 90\ nm$ pour e/c = 0,4. Les fits de Lucas-Washburn donnent :

$$y_{0,6} = \sqrt{\frac{\gamma * d_{0,6} * cos\theta}{4\mu}} * \sqrt{t} = 2,32 \ * \sqrt{t}$$

$$y_{0,5} = \sqrt{\frac{\gamma * d_{0,5} * cos\theta}{4\mu}} * \sqrt{t} = 1,61 \ * \sqrt{t}$$

$$y_{0,4} = \sqrt{\frac{\gamma * d_{0,4} * cos\theta}{4\mu}} * \sqrt{t} = 1,22 \ * \sqrt{t}$$

$$\frac{\sqrt{d_{0,6-\mathrm{WB}}}}{\sqrt{d_{0,5-\mathrm{WB}}}} = 1,44 \ \ et \ \frac{\sqrt{d_{0,5-\mathrm{WB}}}}{\sqrt{d_{0,4-\mathrm{WB}}}} = 1,32$$

On peut aussi calculer le ratio avec le pic de poromercure d_{pic}.

$$\frac{\sqrt{d_{0,6-\mathrm{pic}}}}{\sqrt{d_{0,5-\mathrm{pic}}}} = \frac{\sqrt{150}}{\sqrt{110}} 1,17 \ \ et \ \frac{\sqrt{d_{0,5-\mathrm{pic}}}}{\sqrt{d_{0,4-\mathrm{pic}}}} = \frac{\sqrt{110}}{\sqrt{90}} 1,17 \ = 1,11$$

En comparant les valeurs de 1,44 avec 1,17 et de 1,32 avec 1,11, on retrouve que les ratios sont proches compte tenu des hypothèses de Washburn ainsi que des incertitudes de mesure concernant la poromercure. Ainsi on utilise les valeurs expérimentales du pic de porosités obtenues par poromercure pour la suite de notre étude.

3.4 Conclusion

Une approche par pesée hydrostatique montre que l'absorption de la nanosilice est hétérogène. Cette mesure globale fournit plusieurs hypothèses sur les mécanismes qui peuvent se produire lors de l'absorption de ces suspensions de silice. La nécessité d'obtenir une mesure locale nous incite à développer un protocole adapté. La littérature sur la méthode de scanner à rayons X montre sa pertinence pour obtenir une mesure locale précise. Toutefois, ce domaine d'imagerie peut être appliqué à l'étude des matériaux en général. Parti de ce constat, on est amené à développer un dispositif de suivi dynamique du front de pénétration dans un matériau cimentaire. Dans un premier temps, ce dispositif nous permet de faire le suivi hydrique dans nos matériaux cimentaires. Ainsi, on constate que les résultats obtenus expérimentalement suivent une loi de racine de temps typique d'une imbibition Lucas-Washburn. À l'aide d'un fit des courbes expérimentales et d'une comparaison avec les diamètres obtenus par porosimétrie mercure, on choisit les diamètres caractéristiques de la microstructure qui vont nous permettre de caractériser l'imbibition de la nanosilice.

4. CHAPITRE IV : COLMATAGE DE PARTICULES DE SILICE DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE

4.1 Effet de la variation de paramètres physiques sur les transferts de suspensions de silice 99

4.1.1 Comparaison entre transferts hydriques et transferts de suspensions de silice 99

4.1.2 Effet de la variation de la fraction volumique à e/c constant 100

4.1.3 Effet de la variation de la taille de la porosité 103

4.1.4 Passage du ciment au mortier 105

4.2 Etude du colmatage 107

4.2.1 Structure de la zone de colmatage 107

4.2.2 Modélisation du mécanisme colmatage -filtration 108

4.2.3 Illustration simplifiée du mécanisme de fonctionnement 112

4.3 Approche probabiliste sur le colmatage 113

4.4 Conclusions 119

4.1 Effet de la variation de paramètres physiques sur les transferts de suspensions de silice

4.1.1 Comparaison entre transferts hydriques et transferts de suspensions de silice

La Figure 66 décrit la courbe d'imbibition de la nanosilice SCP à une fraction volumique de 5,5% dans une matrice cimentaire sur une échelle logarithmique. La référence représente phi = 0% qui est l'imbibition à l'eau sans particules. L'imbibition de la nanosilice se décompose en deux régimes. Un premier régime qui dure 30 secondes où le front de pénétration est du même ordre de grandeur que la référence avec une profondeur atteinte estimée entre 0,6 et 0,7 mm. L'imbibition est suivie par un deuxième régime où le taux d'imbibition diminue significativement. Ce régime est caractérisé par un changement de pente apparent sur la courbe. La profondeur atteinte après 30 minutes d'imbibition est de l'ordre de 2,3mm.

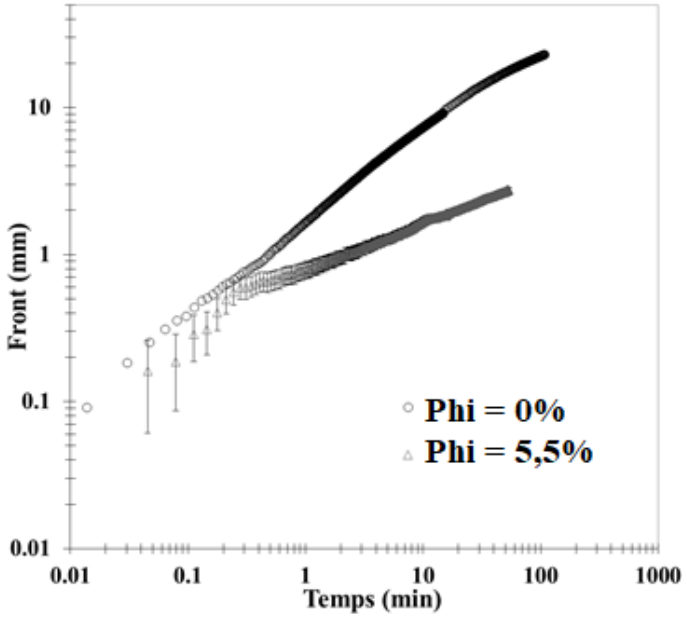


Figure 66 : Imbibition avec la suspension de silice à une fraction volumique de 5,5% et la courbe d'imbibition de référence à l'eau sur une pâte de ciment e/c = 0,6.

Compte tenu de la viscosité supérieure du liquide avec phi = 5,5%, le ralentissement par rapport à phi = 0% estimé avec la loi de Washburn au chapitre 2 est de l'ordre de $\sqrt{2}$. Après 30 minutes d'imbibition avec l'eau, la profondeur atteinte est 13,8 mm.

Ainsi, un ratio de 6 est obtenu en faisant le rapport entre la référence et la nanosilice. Ce ratio est significativement supérieur à la valeur de $\sqrt{2}$ estimée par Washburn. Des observations avec un microscope optique sont réalisées sur une coupe transversale d'un échantillon de référence et d'un échantillon après imbibition par la nanosilice. L'objectif étant de voir si un changement apparent est aperçu sur la profondeur du matériau.

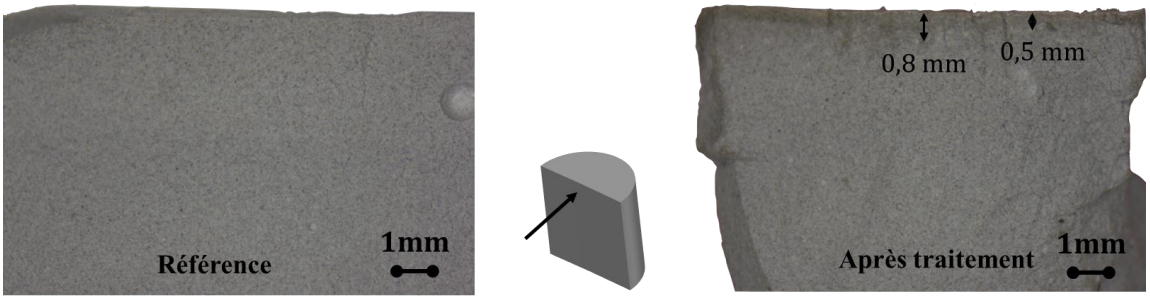


Figure 67 : Observation par microscope optique d'une pâte de ciment e/c = 0,6 de référence (gauche) et après imbibition par suspension de silice (droite).

La Figure 67 montre qu'un échantillon de pâte de ciment reste homogène après imbibition à l'eau suivie d'un séchage. Tandis que pour un échantillon traité de pâte de ciment, une zone plus sombre est observée près de la surface. Cette zone a une profondeur qui varie entre 0,5mm et 0,8mm. De plus, la profondeur atteinte par cette zone correspond plus ou moins au changement de régime observé sur la courbe d'imbibition de la nanosilice. Néanmoins, le liquide a pénétré à une profondeur d'au moins 2 mm alors que cette zone sombre n'atteint guère 1 mm. Cette observation rejoint l'hypothèse de la pénétration hétérogène du liquide évoquée dans le chapitre 3. Afin de mieux cerner l'imbibition de notre nanosilice dans une matrice cimentaire, on fait varier la fraction volumique phi ϕ de la suspension de silice en réalisant l'imbibition sur une même pâte de ciment tout en gardant le même protocole.

4.1.2 Effet de la variation de la fraction volumique à e/c constant

On réduit la fraction volumique de la nanosilice par dilution avec de l'eau pure. À partir d'une fraction volumique de ϕ = 5,5%, on obtient deux nanosilices avec une fraction volumique de ϕ = 4,3% et de ϕ = 1,4%. On va également augmenter la fraction

volumique de la nanosilice par séchage dans une étuve à 40°C. À partir d'une fraction volumique de ϕ = 5,5%, on obtient une nanosilice avec une fraction volumique de ϕ = 7,4%.

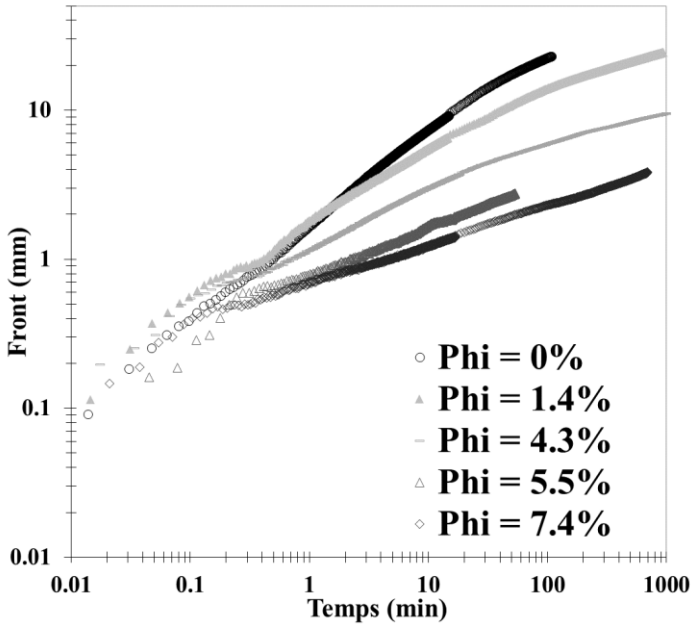


Figure 68 : Imbibition avec la suspension de silice à différentes fractions volumiques sur un ratio e/c = 0,6 de pâte de ciment.

La Figure 68 décrit l'imbibition de la nanosilice sur une pâte de ciment avec plusieurs fractions volumiques. Globalement on observe que pour la gamme de fractions volumiques utilisées, la première phase de l'imbibition se produit avec plus ou moins la même vitesse avec une similitude avec la courbe de référence à l'eau. A la fin de la première phase, on observe un changement de pente. Ce changement de pente est moins abrupt plus la fraction volumique de la suspension diminue. L'imbibition se poursuit par un second régime avec une vitesse réduite. On observe que la vitesse du deuxième régime décroit avec la fraction volumique.

Pour déterminer la profondeur critique, on prend l'exemple de la Figure 69 ci-dessous, on commence par tracer la pente entre le début et les 10 premières minutes de la courbe de référence Phi = 0% tracée en rouge sur notre exemple. Ensuite, pour un Phi donné, dès qu'une série de points s'éloignent de cette pente de référence, on trace la plus petite pente et la plus grande pente tracées ici en bleu. Les deux points en noir sur la figure

représentent l'intersection des pentes en bleu avec la pente en rouge. Dans cet exemple, la limite inférieure indiquée par le point noir du bas est située à une profondeur de 0,5 mm et la limite supérieure indiquée par le point noir du haut est située à une profondeur de 0,61 mm. La profondeur critique choisie est la moyenne de ces deux limites qu'on vient ensuite noter sur la Figure 70.

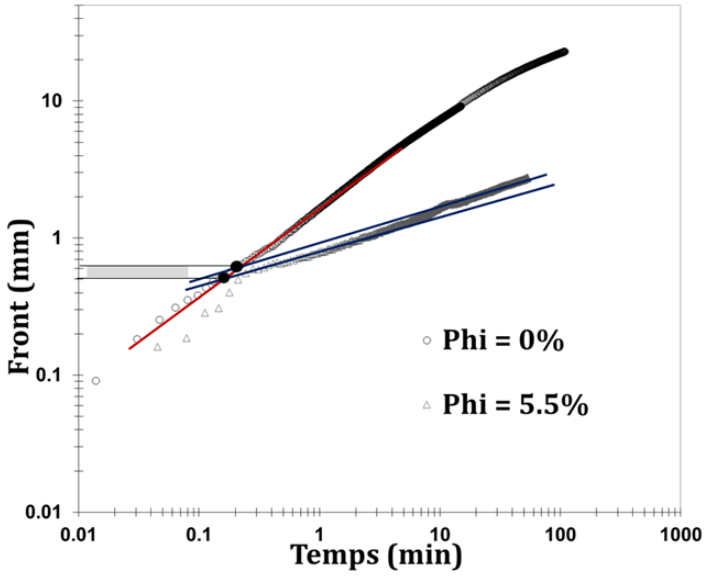


Figure 69 : Méthode de détermination de la profondeur critique.

La fraction volumique a un effet direct sur la profondeur critique. Plus précisément, la Figure 70 illustre la profondeur critique en fonction de la fraction volumique. Cette profondeur critique suit alors une loi en puissance qui s'écrit sous la forme $y = 0{,}029x^{-1.016}$.

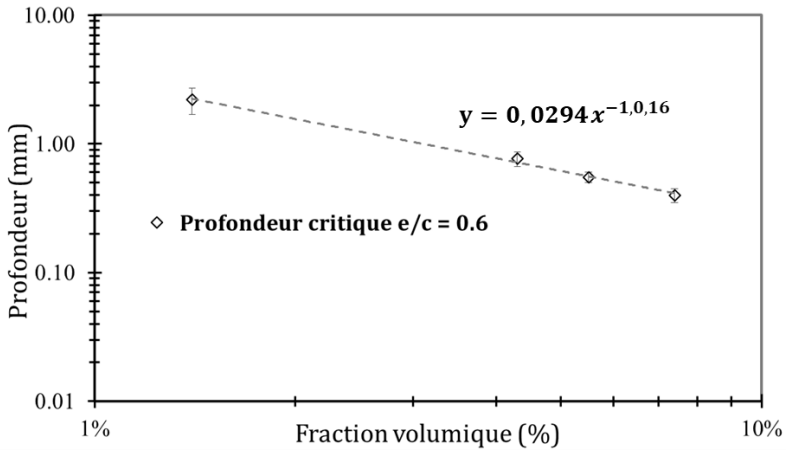


Figure 70 : Profondeur critique en fonction de la fraction volumique de la suspension de silice sur une pâte de ciment e/c = 0,6.

Roussel et *Al*[89] ont observé un phénomène de « clogging » expérimentalement qui suit une loi de puissance. Le protocole de cette étude se base sur le passage de billes de verres par un tamis, ces billes produisent un colmatage selon la fraction volumique des billes de verre et du ratio n définit comme étant le ratio entre la taille des ouvertures du tamis et la taille des billes de verre. En notant D la profondeur où le colmatage se produit. La loi de puissance en D avec $f(n)$ une fonction de n s'écrit :

$$D \sim \boldsymbol{\phi}^{\boldsymbol{f(n)}} \tag{4-1}$$

Le phénomène observé sur les courbes d'imbibition de nanosilice peut vraisemblablement s'apparenter à du « clogging » ou colmatage si l'effet des paramètres de l'étude est le même. Pour évaluer cette hypothèse, on étudie le paramètre n de la littérature. Ce paramètre qui dépend du milieu de l'étude diminue lorsque l'ouverture du tamis diminue ou dans notre cas d'étude si la taille des pores diminue.

Dans notre cas d'étude, le phénomène serait plutôt considéré comme du « Deep-clogging » car ce colmatage se produit en profondeur. Une étude d'imbibition de nanosilice sur des ratios e/c plus petits en gardant le même protocole est réalisée dans la partie suivante afin d'évaluer l'influence de la microstructure sur l'imbibition de la nanosilice.

4.1.3 Effet de la variation de la taille de la porosité

On étudie un e/c = 0,5 et un e/c = 0,4 dans cette partie qui permet selon la poromercure le passage d'une taille de pores de 150nm pour e/c = 0,6 à 110 nm pour e/c = 0,5 et à 90 nm pour e/c = 0,4. On utilise la fraction volumique de ϕ = 5,5%, qui est la fraction volumique du produit SCP initialement. On utilise également la fraction volumique de ϕ = 1,4%, qui en suivant le même raisonnement de la partie précédente, permettra d'obtenir une borne supérieure de la profondeur critique.

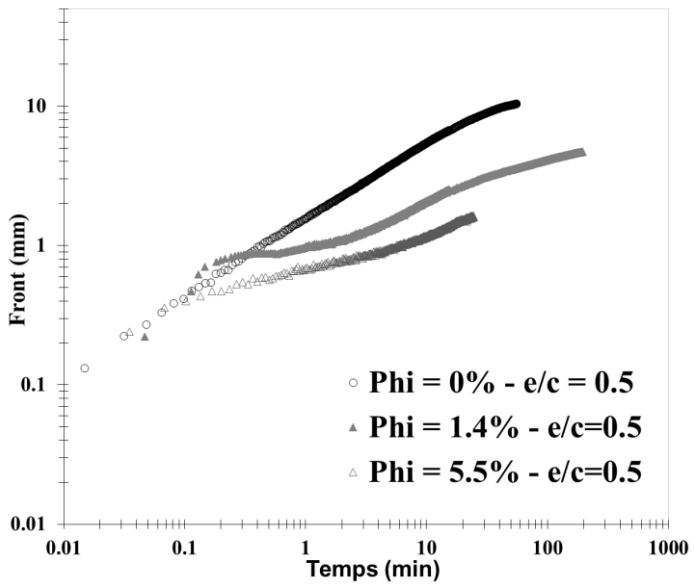


Figure 71 : Imbibition avec la suspension de silice à différentes fractions volumiques sur un ratio e/c = 0,5 de pâte de ciment.

La Figure 71 décrit l'imbibition de la suspension de silice sur une pâte de ciment e/c = 0,5 à une fraction volumique de ϕ = 1,4% et ϕ = 5,5%. On observe un premier régime similaire à la référence suivie par un deuxième régime avec une vitesse ralentie. Ainsi, on constate que le deuxième régime est plus rapide avec la fraction volumique la plus faible.

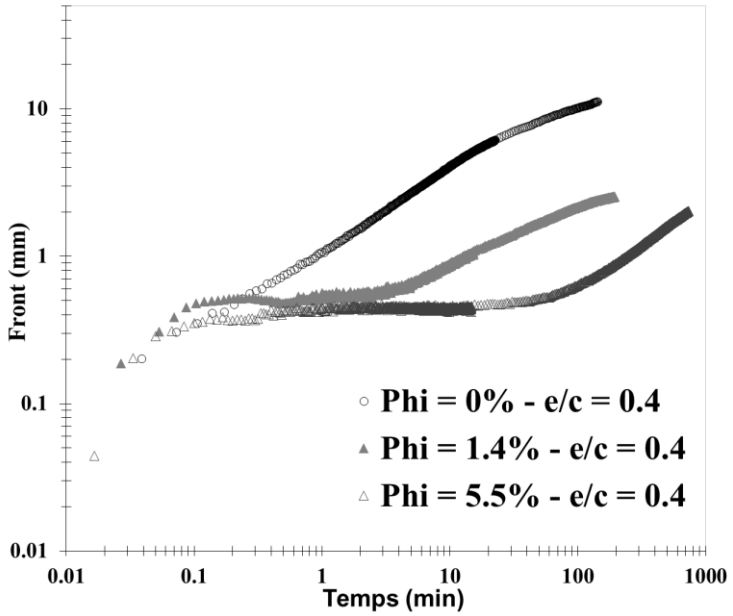


Figure 72 : Imbibition avec la suspension de silice à différentes fractions volumiques sur un ratio e/c = 0,4 de pâte de ciment.

La Figure 72 décrit l'imbibition de la nanosilice sur une pâte de ciment e/c = 0,4 à une fraction volumique de ϕ = 1,4% et ϕ = 5,5%. Le premier régime est identique à la référence, mais le deuxième régime se produit à une vitesse significativement plus lente voir quasi nulle. Ce deuxième régime continue par une accélération après une certaine durée. Par exemple, le front de pénétration atteint après 100 minutes d'imbibition pour ϕ = 1,4% est de 2,2 mm, alors que pour ϕ = 5,5%, le front de pénétration atteint est de 0,65 mm.

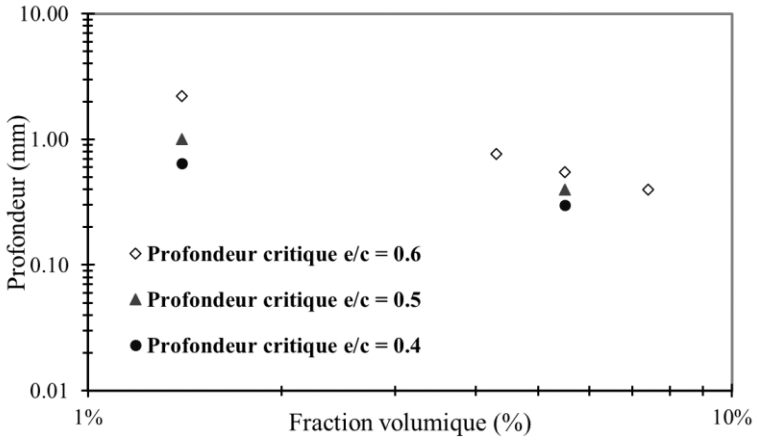


Figure 73 : Profondeur critique en fonction de la fraction volumique de la suspension de silice sur une pâte de ciment e/c = 0,6 – e/c = 0,5 et e/c = 0,4.

La Figure 73 résume les profondeurs critiques obtenues sur une gamme de fraction volumique de nanosilice pour chaque e/c. La diminution de la taille de la porosité entraine la diminution de la profondeur critique. Cette profondeur critique peut vraisemblablement s'apparenter à un colmatage. Ainsi la profondeur critique suit une loi en puissance de la fraction volumique similaire au colmatage observé dans la littérature[89]. La nanosilice est appliquée sur un béton vieilli comme vu dans le chapitre 1. Un béton vieilli contient une phase granulaire en plus de la pâte de ciment. Afin de s'approcher de la microstructure d'un béton, on décide de réaliser l'imbibition de la nanosilice sur un mortier.

4.1.4 Passage du ciment au mortier

Un mortier e/c = 0,6 constitué de 45% en volume de sable est réalisé avec du sable palvadeau de distribution 1mm à 4mm. Le mortier est obtenu en malaxant d'abord le

ciment et l'eau pendant 2 minutes avec un mixeur Turbo Test Rayneri à une vitesse de 840 tours par minute. Le sable est rajouté progressivement pendant 30 secondes. Une dernière étape de malaxage de 2 minutes est réalisée. Une vibration manuelle est effectuée par tapotement combinée d'un mouvement de translation verticale sur une surface solide pendant 20 secondes sur l'échantillon du mortier. Le protocole après le malaxage est identique à celui utilisé pour les échantillons de pâte de ciment.

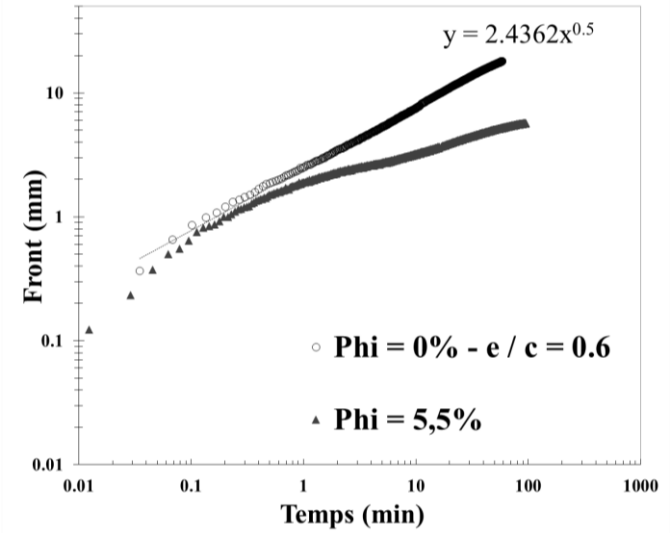


Figure 74 : Imbibition avec la suspension de silice à une fraction volumique de 5,5% et la courbe d'imbibition de référence à l'eau sur un mortier e/c = 0,6.

La Figure 74 décrit l'imbibition à l'eau sur un mortier e/c = 0,6. Cette imbibition suit une loi en racine de temps. L'imbibition avec la suspension de silice est réalisée à une fraction volumique de ϕ = 5,5%. La courbe d'imbibition montre un premier régime d'imbibition identique à la référence qui se termine à une profondeur critique située à 1 mm. Le deuxième régime après la profondeur critique est caractérisé par un ralentissement de la vitesse d'imbibition. Après une heure, la profondeur atteinte pour phi = 0% est d'environ 18 mm alors que pour phi = 5,5%, elle est d'environ 5,2 mm. De ce fait les indicateurs de colmatage sont également observés pour le mortier. Dans la partie suivante, on va proposer un mécanisme d'imbibition avec nos nanosilices qui décrit ce qui pourrait éventuellement se produire à l'intérieur de la microstructure.

4.2 Étude du colmatage

4.2.1 Structure de la zone de colmatage

La filtration effective de petits éléments comme les virus ou microbes en utilisant des filtres épais avec des pores plus grands est familière[90][91]. On appelle ceci « depth-filtration », elle tire son efficacité par les interactions particule-surface (van der Waals, électrostatique…). L'absence de floculation des particules de silice dans la solution interstitielle de pâte de ciment suggère que les attractions particules-parois ont peu d'influence avec le procédé de colmatage-filtration pour notre cas.

Ce raisonnement nous conduit à l'hypothèse raisonnable que le colmatage en question à une nature probabiliste, comme c'est illustré par l'expérience de bille de verre de Roussel et al[89]. Dans ce cas le colmatage dépend de la fraction volumique des particules et prend la forme d'un pont. La formation d'une arche comme c'est souvent le cas dans les milieux granulaires secs ou humides est illustrée sur la Figure 75.

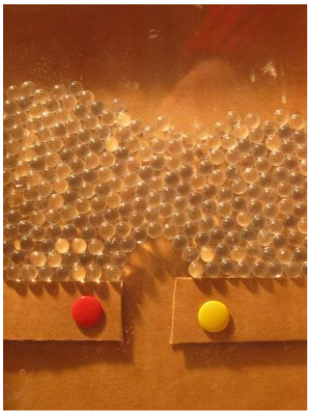


Figure 75 : Arche formée spontanément en écoulant des billes de verre sur une constriction[92]

Le lien est établi dans la littérature entre les contacts de frottement direct et le comportement rhéologique de suspensions colloïdales denses, surtout avec des taux de cisaillement élevés. Néanmoins, pour le cas d'imbibition capillaire simple, avoir un colmatage comme décrit n'est pas du tout évident. Dans certains cas, Péter et *Al*[93] montre avec une simulation bidimensionnelle de disque sans friction se déplaçant à travers des obstacles aléatoires qu'une séparation de phase « clustering » pourrait se produire.

4.2.2 Modélisation du mécanisme colmatage-filtration

Malgré l'incertitude sur la structure réelle dans la zone où le colmatage se produit, un modèle capillaire simple peut être utilisé comme une première approche afin de cerner l'ensemble de l'enchainement invasion-colmatage-filtration, illustrée sur la Figure 76. L'échantillon de ciment ou béton est considéré comme une série de capillaires en parallèle avec un volume total égal à la porosité de l'échantillon. Les capillaires sont perpendiculaires à la surface par laquelle la suspension de silice est appliquée. Chaque capillaire à un rayon r_p égal au pic de la distribution de taille obtenue dans la matrice cimentaire, 55 et 75 nm pour e/c = 0,5 et 0,6, respectivement.

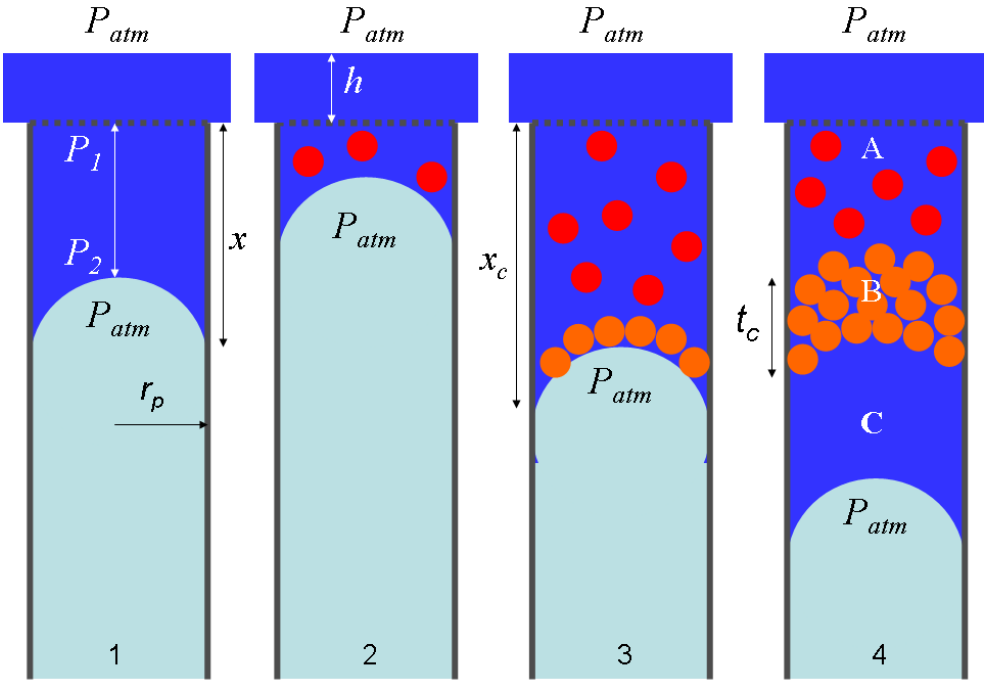


Figure 76 : Modèle de pore capillaire unique utilise pour décrire l'invasion capillaire, colmatage et filtration dans une matrice cimentaire

Après la formation d'une couche de silice par colmatage sur la Figure 76, cette couche arrête le franchissement des nouvelles particules de silice et au fur et à mesure de l'invasion, la croute de silice grandit. L'écoulement se produit dès à présent en 3 régions différentes indiquées sur l'illustration de droite (4).

Dans la région A, la nanosilice s'écoule dans les pores capillaires comme pour le régime initial d'invasion.

Dans la région B, seul le fluide accompagnant la silice s'écoule dans la croute, qui est devenue un nouveau milieu poreux avec une taille moyenne de pore inférieure au pore capillaire. Avec l'hypothèse que les particules de silice (rayon : 15nm) forment une structure compacte aléatoire, la taille moyenne des pores dans la croute est supposée être avec un ordre de taille de ~5nm.

Dans la région C, le fluide accompagnant la silice s'écoule dans les pores capillaires plus perméables.

La différence de pression totale permettant l'écoulement est toujours P_c, mais le gradient de pression local n'est plus uniforme. Du fait que les pores sont plus petits dans la croute, le gradient de pression sur cette croute est plus grand que dans les régions A et C.

Le débit Q ($m^3 s^{-1}$) dans la croute en utilisant la loi de Darcy s'écrit :

$$Q = \frac{dV_f}{dt} = S\frac{dx}{dt} = S\frac{k_c}{\eta}\frac{\Delta P}{t_c}$$

Avec S la surface de la croute (πr_p^2 [m^2]), V_f le volume de fluide qui s'est écoulé dans la croute (fluide filtré), k_c la perméabilité de la croute, t_c l'épaisseur de la croute, et ΔP et la différence de pression à travers la croute.

On pose υ le volume de la croute qui se forme par unité de volume du fluide filtré, on a :

$$t_c S = \upsilon V_f$$

Par introduction de t_c dans l'équation du débit Q puis par intégration on obtient :

$$V_f = \left(\frac{2P_{filt}S^2}{\eta}\frac{k}{\upsilon}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{t} \qquad (4\text{-}2)$$

Ainsi le volume filtré suit une racine de temps.

Si des conditions similaires peuvent être appliquées dans notre cas (différence de pression à travers la croute), la longueur du deuxième régime après la profondeur critique augmente aussi selon une racine de temps.

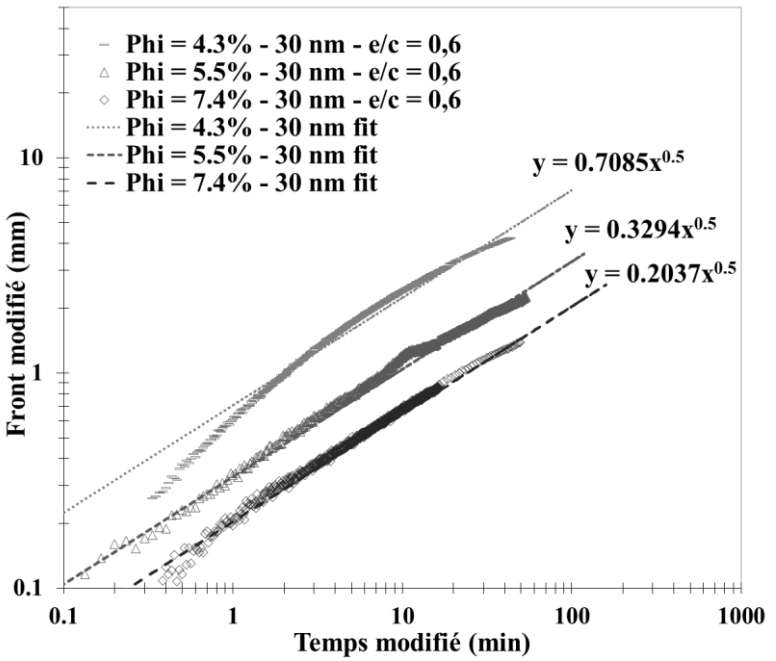


Figure 77 : Courbe d'imbibition de la suspension de silice tracée après la profondeur critique à différentes fractions volumiques pour e/c = 0,6.

La Figure 77 décrit l'imbibition de la nanosilice après la profondeur critique depuis les courbes de la Figure 68. Les courbes sont obtenues en considérant la profondeur critique comme origine de la courbe. Le front modifié est la profondeur atteinte moins la profondeur critique. Cette imbibition suit une loi en racine de temps pour la gamme de fractions volumiques utilisée. On va utiliser l'équation de Washburn pour d'estimer la taille de la porosité à l'intérieur de la croute. L'équation de Washburn pour la référence à l'eau et pour la fraction volumique de ϕ = 5,5% s'écrivent :

$$y_{0,6-eau} = \sqrt{\frac{\gamma * d_{0,6-eau} * cos\theta}{4\mu}} * \sqrt{t} = 2,32 \ * \sqrt{t}$$

$$y_{0,6-\phi=5,5\%} = \sqrt{\frac{\gamma * d_{0,6-\phi=5,5\%} * cos\theta}{4\mu}} * \sqrt{t} = 0,33 \ * \sqrt{t}$$

On utilise pour d la taille obtenue par porosimétrie mercure pour e/c = 0,6.

$$\frac{y_{0,6-eau}}{y_{0,6-\phi=5,5\%}} = \frac{\sqrt{d_{0,6-eau}}}{\sqrt{d_{0,6-\phi=5,5\%}}} \approx 7 \Rightarrow d_{0,6-\phi=5,5\%} = \frac{d_{0,6-eau}}{49} \approx \frac{150\ nm}{49} \approx 3\ \text{nm}$$

On note $r_{NS} = 15\ nm$ le rayon des particules de silice obtenu par diffraction dynamique de lumière dans le chapitre 2. Cette valeur de porosité obtenue correspond approximativement à :

$$d_{0,6-\phi=5,5\%} \approx \frac{r_{NS}}{5}$$

L'accumulation de particules de silice conduit à un empilement granulaire à l'intérieur du milieu poreux. La nouvelle porosité dans la croute est celle issue de l'accumulation des particules qui conduit à une taille de porosité plus faible. On peut retrouver dans la littérature des modèles d'empilement granulaire où la taille des pores est dépendante à la taille de particules monodisperse de cet empilement[94]. La filtration observée suggère que l'écoulement après le changement de pente est gouverné par l'accumulation des particules de silice dans la porosité du milieu poreux.

4.2.3 Illustration simplifiée du mécanisme de fonctionnement

La Figure 78 illustre de façon simplifiée ce qui pourrait se produire lorsque notre suspension de silice entre en contact avec la surface sèche de la pâte de ciment :

- La phase 1 représente l'invasion capillaire du milieu poreux, contrôlée par l'imbibition de la surface interne de la porosité par le fluide. Mise à part la différence de viscosité entre l'eau et la suspension de silice, ce procédé est quasi identique à une imbibition capillaire par de l'eau pure. La taille relativement petite des particules de silice ($r_{NS} \cong 30$ nm) comparée à la taille des pores capillaires ($r_{cap} \cong 150$ nm) dans la matrice, rends le colmatage des pores situés à la surface peu probable.
- La phase 2 est la formation probabiliste d'une couche bloquée à une certaine profondeur dans la matrice poreuse. Selon l'étude de Roussel et al.[89], la probabilité de colmatage est dépendante du ratio entre la taille des particules et la taille de la porosité. Le colmatage devient un événement probable après la traversée de plusieurs pores.
- La phase 3 est la filtration profonde ou « deep filtration », la formation d'une zone bloquée à une certaine profondeur réduit significativement la taille locale des pores ce qui donne à la zone en question les propriétés de filtre actif. En conséquence, ce filtre actif gagne en épaisseur au fur et à mesure que l'invasion capillaire continue. De par sa perméabilité significativement inférieure que le reste de la matrice cimentaire, ce filtre réduit la progression du front capillaire tout en gagnant en épaisseur.

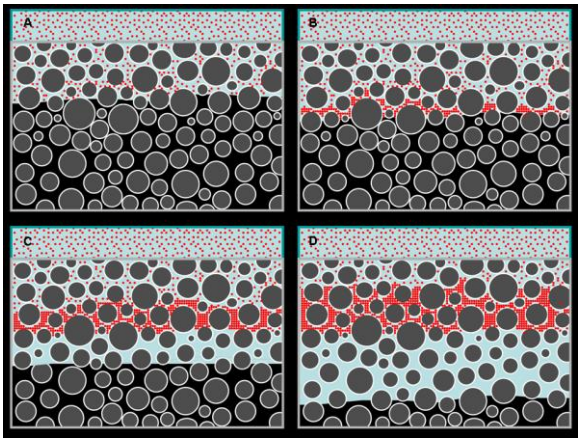


Figure 78 : Illustration de l'imbibition d'un matériau cimentaire par une suspension de silice (de H. Van Damme)

La formation d'un filtre « interne » est observée fréquemment lors des forages dans des couches géologiques poreuses, dans les industries pétrolières[95].

4.3 Approche probabiliste sur le colmatage

Une approche probabiliste du colmatage est étudiée en utilisant des billes de verre et un tamis [89]. Le colmatage dans ce système est la probabilité de présence de ces billes. Cette probabilité dépend du ratio entre la taille des billes et le diamètre des ouvertures du tamis ainsi que le nombre de billes utilisées pour chaque essai. La Figure 79 montre le résultat d'un essai avec des billes de verre, les billes se retrouvent bloquées soit à 2, 3 ou même 4 sur une même ouverture de tamis. Les auteurs ont indiqué qu'il était possible d'extrapoler ce modèle sur un milieu poreux en considérant des tamis successifs en série et que l'ouverture des tamis peut s'apparenter à la taille des pores de ce milieu.

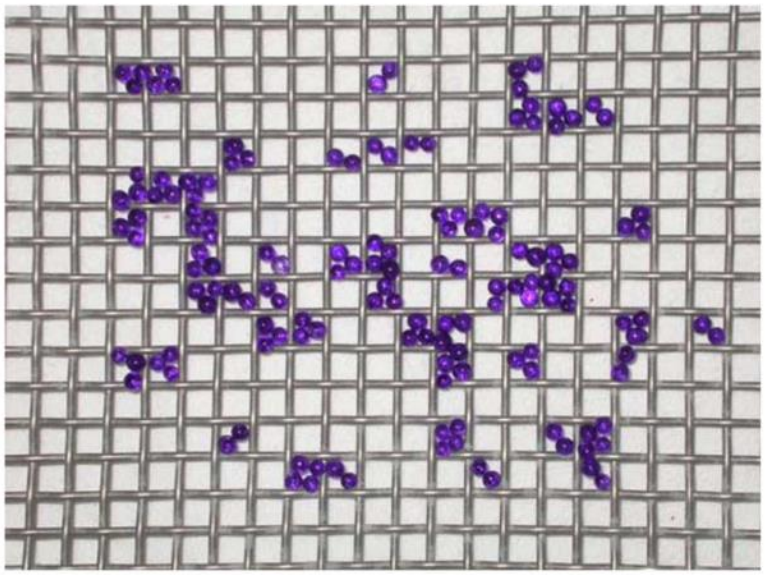


Figure 79 : Vue de colmatage de billes sec (d0 = 3mm) sur un tamis d'ouverture (D = 5mm) à la fin de l'essai de filtration : Le dispositif est vibré initialement pour permettre l'écoulement des billes dans les ouvertures; la vibration s'arrête juste avant la fin de l'essai pour permettre le colmatage de toutes les billes[89]**.**

On fait le choix d'adapter ce modèle en considérant que la pâte de ciment représente le tamis et que les billes de verres représentent la suspension de silice. On va d'abord décrire les paramètres clés du modèle. Ensuite, les hypothèses considérées dans le cadre de notre étude. Enfin, on va réaliser une comparaison entre les résultats du modèle et les résultats obtenus expérimentalement.

Le diamètre des particules de silice est représenté par d_0, le volume de la suspension par Ω, et la fraction volumique par ϕ. Le nombre total de particules dans la suspension s'écrit :

$$N_t = \frac{6\Omega\phi}{\pi d_0^3} \tag{4-3}$$

L'écoulement se produit dans un canal ou des événements qu'on appelle des constrictions sont dispersés aléatoirement. On fait l'hypothèse que la distance entre deux constrictions successives est le diamètre de la porosité qu'on note d. La Figure 80 représente un canal d'écoulement limité par une constriction.

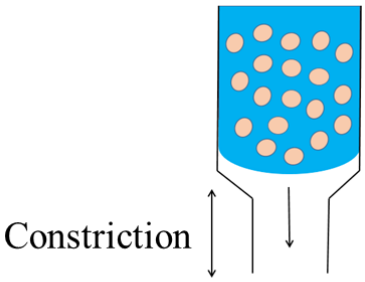


Figure 80 : Représentation d'un canal d'écoulement avec une suspension de particules

On note S_e la surface d'un échantillon, S_c la surface d'un canal égale à $\frac{\pi d^2}{4}$ et p la porosité de la pâte de ciment. Le nombre total de canaux N_c est égal à

$$N_c = \frac{S_e}{S_c} * p \tag{4-4}$$

Le nombre de particules par canal N_e s'écrit :

$$N_e = \frac{N_t}{N_c} \tag{4-5}$$

La Figure 81 représente un pont qui se forme. La probabilité P_0 de former un pont se produit lorsque $n - 1$ particules supplémentaires arrivent à une constriction en même temps[89]. Cette probabilité dépend de la fraction volumique, de n, α qui dépend des

caractéristiques de l'écoulement et u la probabilité que la première particule touche les parois de la constriction.

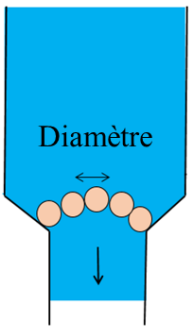


Figure 81 : Représentation d'un pont constitué de particules formé dans une constriction

La formule de u s'écrit :

$$u = 1 - (\frac{d - d_0}{2d})^2 \tag{4-6}$$

La formule de P_0 s'écrit :

$$P_0 = u * \left(1 - \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{\alpha}\right)^{n-1} \overset{DL\ ordre\ 1}{\rightleftarrows} \quad P_0 = u * \left(\alpha * \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{n-1} \tag{4-7}$$

La première particule arrive à la constriction et forme un pont qui stoppe les $N_e - 1$ particules en amont avec une probabilité P_0. Si ce n'est pas le cas la probabilité devient $(P_0 - 1)$. La deuxième particule qui arrive à la constriction stoppe un nombre moyen de particules $(1 - P_0) * P_0 * (N_e - 2)$. L'espérance de particules stoppées est RN_e avec R la fraction de particules stoppée :

$$RN_e = \sum_{k=0}^{k=N_e-1} (1 - P_0)^k P_0 (N_e - k)$$

$$\Rightarrow RN_e = P_0 N_e \sum_{k=0}^{k=N_e-1} (1 - P_0)^k - P_0 \sum_{k=0}^{k=N_e-1} k(1 - P_0)^k$$

$$\Rightarrow RN_e = P_0 N_e * \frac{1 - (1 - P_0)^{Ne}}{P_0} - P_0 \frac{(N_e - 1)(1 - P_0)^{Ne+1} - N_e(1 - P_0)^{Ne} + (1 - P_0)}{{P_0}^2}$$

$$\Rightarrow R = 1 - (1 - P_0)^{Ne} \left(1 + \frac{-P_0 N_e - 1 + P_0}{P_0 N_e}\right) - \frac{1 - P_0}{P_0 N_e}$$

$$R = 1 + \frac{(1 - P_0)}{P_0 N_e}((1 - P_0)^{Ne} - 1) \tag{4-8}$$

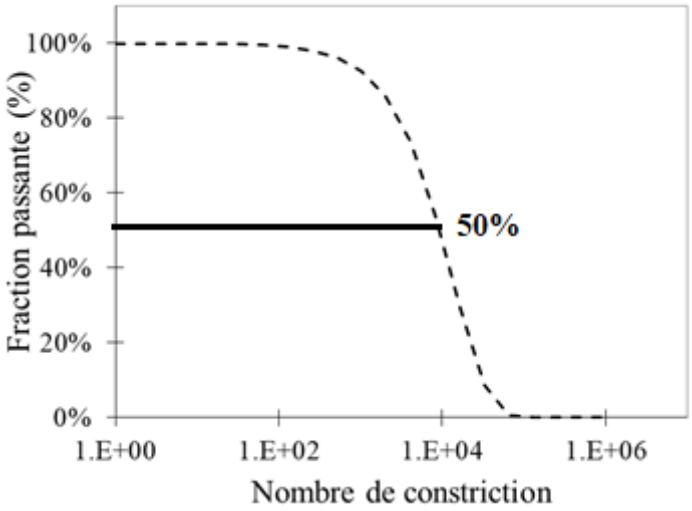


Figure 82 : Fraction passante en fonction du nombre de constrictions pour d= 150 nm, d_0= 30 nm et $\phi = 5,5\%$.

La Figure 82 décrit la transition entre une très faible chance de colmatage pour un nombre de constrictions inférieur à environ 10^3 constrictions et une probabilité quasi certaine que le colmatage s'est déjà produit après le passage de 10^5 constrictions. Dans le cadre de notre étude, la profondeur de colmatage utilisée est celle obtenue pour le nombre de constrictions correspondant à une fraction passante de 50%. Pour l'exemple de la Figure 82, on a 1 chance sur 2 que le colmatage s'est déjà produit après le passage de 10^4 constrictions. La probabilité d'avoir 1 chance sur 2 d'avoir déjà bloquée à une profondeur D ou après le passage d'un nombre de constrictions n_c s'écrit :

$$n_c = \frac{\log(0,5)}{R} \tag{4-9}$$

$$D = n_c * d \tag{4-10}$$

Afin de simplifier l'expression de R. On réalise une approximation dont l'erreur est inférieure à 10%. Cette approximation consiste en un développement limité à l'ordre 2 de R. Le résultat de ce développement limité s'écrit :

$$R = \frac{P_0 N_e}{2} \tag{4-11}$$

On fait l'hypothèse raisonnable que Ω n'est pas constant, comme sur le modèle de référence, mais que ce dernier dépend seulement des particules effectivement rentrées dans le milieu poreux. En d'autres termes les particules qui ne rentrent pas n'interviennent pas dans la filtration. Ω s'écrit alors sous la forme de :

$$\Omega = D * S_e * p \tag{4-12}$$

Dans ce cas N_e s'écrit :

$$N_e = \frac{N_t}{N_c} = \frac{\frac{6\Omega\phi}{\pi d_0^3}}{\frac{S_e}{S_c} * p} = \frac{\frac{6DS_e p\phi}{\pi d_0^3}}{\frac{S_e}{S_c} * p} = D * \phi * \frac{6S_c}{\pi d_0^3}$$

R s'écrit :

$$R = \frac{P_0 N_e}{2} = \frac{u * D * \phi}{2} * \left(\alpha * \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{n-1} * \frac{6S_c}{\pi d_0^3} = \frac{3S_c u \alpha^{n-1}}{\pi d_0^3 \phi_{max}^{n-1}} * D * \phi^n$$

Enfin avec $R = \log(0{,}5)\frac{d}{D}$ la profondeur où le colmatage se produit D s'écrit directement :

$$D = \sqrt{\frac{-\log(0{,}5) * \pi * d_0^3 * \phi_{max}^{n-1} * d}{3 * u * S_c * \alpha^{n-1}}} * \phi^{-\frac{n}{2}} \tag{4-13}$$

La Figure 83 illustre les étapes de la formation d'un pont à partir d'une seule particule jusqu'au colmatage qui permet la filtration du fluide.

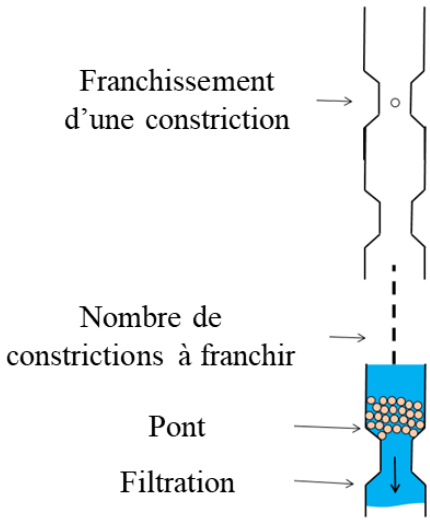


Figure 83 : Formation d'un pont par des particules suivi d'une filtration du fluide qui met en suspension les particules.

En utilisant l'expression de la profondeur critique D du modèle sur la Figure 70 où l'on rappelle que les profondeurs critiques pour e/c = 0,6 suivent la loi puissance :

$$D = 0{,}029 * \phi^{-1.016}$$

La valeur de n est obtenue de l'expression de D :

$$-\frac{n}{2} = -1{,}016 \ \Rightarrow n = 2\ ,032$$

Ainsi deux particules sont nécessaires pour former un pont.

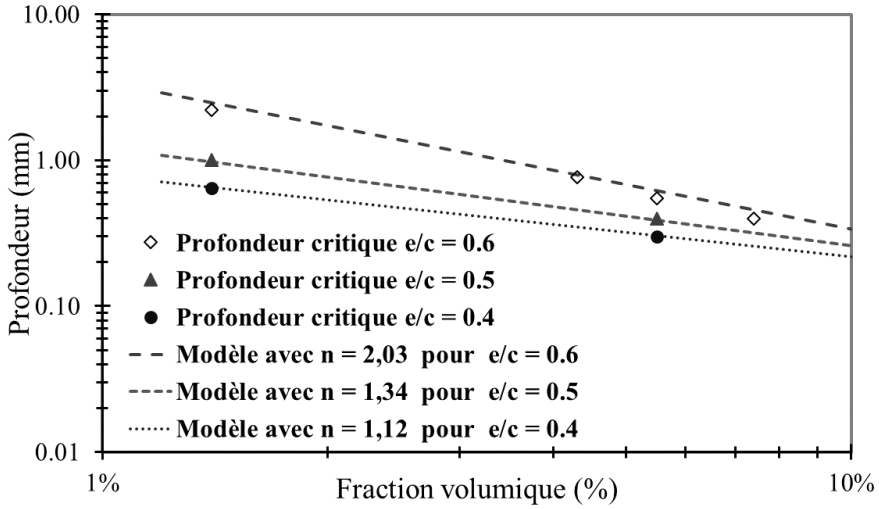


Figure 84 : Profondeurs critiques expérimentales et modèle de colmatage appliqué sur e/c = 0,6 – e/c = 0,5 – e/c = 0,4.

La Figure 84 résume l'application du modèle pour l'ensemble des e/c utilisés. La valeur de n obtenue pour e/c = 0,5 est de 1,34 et 1,12 pour e/c = 0,4. On obtient en raisonnant en termes de scaling de la porosité sur le paramètre n :

$$\frac{n_{0,6}}{n_{0,5}} = \frac{2{,}03}{1{,}34} = 1{,}51 \approx \frac{d_{0,6}}{d_{0,5}} = \frac{150}{110} = 1{,}36$$

$$\frac{n_{0,5}}{n_{0,4}} = \frac{1{,}34}{1{,}12} = 1{,}2 \approx \frac{d_{0,5}}{d_{0,4}} = \frac{110}{90} = 1{,}22$$

Le nombre de particules n nécessaire pour former un pont pour une une même taille de particule est directement proportionnel à la taille de la porosité.

4.4 Conclusion

Un suivi de l'imbibition par rayons X sur une nanosilice a montré l'existence de deux régimes d'imbibitions. Un premier régime avec une pénétration similaire à notre référence et un deuxième régime avec une pénétration plus lente. L'emplacement de ce changement de régime varie selon la fraction volumique et semble suivre une loi en puissance de la fraction volumique. Cette dépendance en loi de puissance est rencontrée dans la littérature lorsque le colmatage se produit. Ce colmatage dépend également du ratio n entre la taille d'une ouverture et de la particule à filtrer. La dépendance de ce paramètre est évaluée par changement de la taille du milieu poreux, ainsi le colmatage permet en partie d'expliquer les résultats observés expérimentalement. Partant de ce constat, une proposition du mécanisme de fonctionnement est avancée. L'imbibition de la suspension de silice suit d'abord une pénétration homogène jusqu'à ce que les particules de silice forment une croute. Cette croûte filtre uniquement le fluide de la suspension de silice et empêche l'avancée de nouvelles particules de silice. Cette croûte est une surconcentration de particules de silice qui rend le milieu poreux hétérogène. L'adaptation d'un modèle probabiliste à partir d'un modèle de littérature permet d'évaluer qualitativement le colmatage de la suspension de silice connaissant la taille des particules de silice, la fraction volumique et la distribution de la porosité du milieu poreux. L'étude des effets de ce colmatage sur un matériau cimentaire fera l'objet de notre prochain chapitre.

5. CHAPITRE V : EFFET DU TRAITEMENT À BASE DE SILICE SUR UNE MATRICE CIMENTAIRE

5.1 Effet sur la chimie de la matrice cimentaire 121

5.1.1 Mesure de réactivité globale sur un échantillon 121

5.1.2 Mesure de la réactivité à l'échelle du mm 122

5.1.3 Discussion 123

5.2 Effet sur les transferts hydriques 125

5.2.1 Variabilité sur le front de pénétration 125

5.2.2 Comparaison de la vitesse d'imbibition 127

5.2.3 Effet de cycles de séchage imbibition sur le transfert hydrique 129

5.3 Changement d'échelle de pate à mortier 135

5.3.1 Effet du traitement de silice sur un mortier 135

5.3.2 Étude de la période d'induction 137

5.3.3 Illustration simplifiée du mécanisme de fonctionnement 141

5.4 Conclusions 142

5.1 Effet sur la chimie de la matrice cimentaire

5.1.1 Mesure de réactivité globale sur un échantillon

La diffraction à rayons X est utilisée afin d'évaluer la réactivité après traitement de silice sur une matrice cimentaire. Les échantillons centimétriques de la pesée hydrostatique immergés dans la nanosilice sont utilisés pour évaluer la réactivité. L'échantillon est scellé après traitement avec du parafilm pour une durée de 3 jours. Après l'échéance de 3 jours, l'échantillon est mis dans un pot en plastique couvert pour une durée de 3 mois puis séché dans une étuve à 40°C pendant 7 jours. Le protocole utilisé sur l'échantillon de référence est identique à celui traité, hormis la nanosilice lors du traitement qui est échangée par de l'eau pure. Le broyage de l'échantillon en entier signifie qu'on souhaite évaluer une réactivité moyenne après le traitement de silice par rapport à un traitement à l'eau qui permet une réhydratation.

La réactivité se traduit par la réaction de la portlandite. Néanmoins, la portlandite peut également se transformer en calcite. On décide d'utiliser la fraction de « portlandite corrigée » ou P_c qui prend en compte de ceci en corrigeant le ratio de la masse molaire de la calcite comme suit :

$$P_c = CH + \frac{74}{100} * Cc \qquad (5\text{-}1)$$

La comparaison se fait sur la base de la portlandite corrigée qui permet en outre de ne pas tenir en compte de l'influence de la carbonatation sur la réactivité.

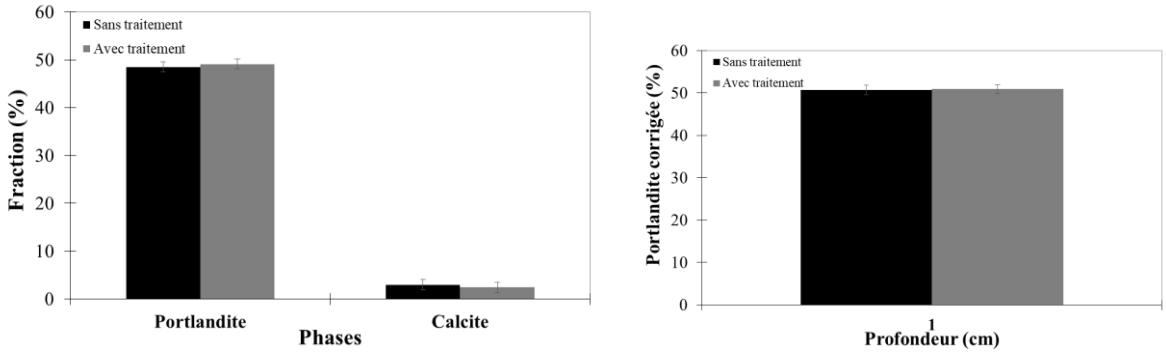


Figure 85 : Données avant correction (gauche) Portlandite corrigée sur un échantillon de référence traité à l'eau et un échantillon

Dans un système sans réactivité, le terme P_c est constant. La portlandite se transforme principalement en Calcite. Ainsi, on peut détecter une réactivité si le terme P_c diminue. On observe sur la Figure 85 que la quantité de portlandite corrigée entre un échantillon traité avec la nanosilice et un échantillon traité avec de l'eau pure est du même ordre de grandeur. La sensibilité de la DRX ne permet pas de détecter une éventuelle réactivité due à l'addition de la nanosilice dans la matrice cimentaire.

5.1.2 Mesure de la réactivité à l'échelle du mm

Les spécificités du grignotage ont conditionné la taille des échantillons au niveau de cette partie. Une pâte de ciment est réalisée en suivant le même protocole de préparation que dans la partie précédente. Néanmoins, la taille de l'éprouvette de pâte de ciment est une 11x22 avec un e/c de 0,6. L'échantillon est plongé dans l'eau pendant 1 mois afin de permettre sa cure. L'échantillon est ensuite scié en deux parties égales. Le traitement par la nanosilice et par l'eau est effectué dans la zone du sciage afin d'avoir une microstructure similaire. La même quantité de fluide de traitement est utilisée sur les deux parties, cette quantité est de 60 ml. L'échantillon est couvert sur les extrémités par du parafilm pour éviter une fuite du fluide par les côtés puis recouvert par une cloche en verre. Trois mois après traitement, l'échantillon est séché à 40°C pendant 7 jours. Ensuite, chaque échantillon est grignoté à différentes profondeurs. Le grignotage est réalisé en suivant un pas de 1mm. Depuis la surface jusqu'à 1 mm de profondeur, ainsi de suite jusqu'au grignotage de la couche entre 3 mm et 4 mm. La poudre récoltée suit le même protocole de DRX utilisé pour la réactivité.

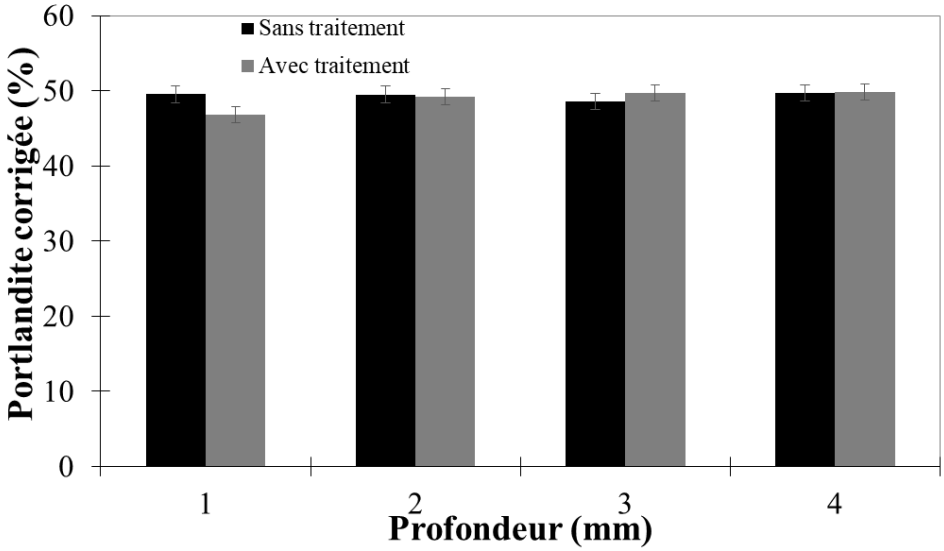


Figure 86 : Portlandite corrigée à différentes profondeurs obtenues par DRX sur une pâte de ciment e/c = 0,6 traité à l'eau pour la référence et avec la suspension de silice.

On observe sur la Figure 86 la variation de la portlandite corrigée en fonction de la profondeur sur une pâte de ciment. Étant donné l'incertitude pour la référence sans traitement de silice, la portlandite corrigée ne varie que de très peu sur toute la profondeur et jusqu'à 4 mm. Ceci indique qu'il n'y a pas de consommation de portlandite préférentielle à une certaine profondeur. On observe également sur la Figure 86 pour l'échantillon traité avec la nanosilice, une consommation de portlandite corrigée sur une profondeur de 1 mm. Néanmoins, la consommation de portlandite corrigée est similaire à la référence pour les couches en dessous de 1 mm.

5.1.3 Discussion

Les résultats de l'hypothèse d'une pénétration homogène conduisent à la même conclusion discutée lors de la problématique. À savoir, la quantité de silice est insuffisante pour détecter une réactivité, bien que l'échantillon soit saturé par la nanosilice. Compte tenu de la littérature et des faibles quantités de silice ajoutées, la considération d'une hypothèse de pénétration homogène à de faibles chances de conduire à une amélioration significative des paramètres de durabilité.

L'hypothèse d'une pénétration hétérogène peut en partie expliquer le résultat obtenu sur la Figure 86. Le colmatage observé dans le chapitre 4 à une profondeur de l'ordre de 1 mm conduit à une accumulation de particule de silice. L'échantillon pourrait être hétérogène du fait de la surconcentration de silice près de la surface. Néanmoins, on est à la limite de détection par DRX.

Lors du premier chapitre, les quantités de silice nécessaire à appliquer sur une dalle de 10 cm d'épaisseur pour obtenir des performances comparables à un ajout dans le mix sont 45 supérieurs que la prescription du fournisseur de silice. L'hypothèse étant que la silice agit sur toute la matrice cimentaire. Le passage à une hypothèse d'accumulation de silice localisée près de la surface nous amène à considérer une épaisseur effective du traitement de l'ordre du mm. Les quantités appliquées de silice sur site deviennent tout de suite du même ordre de grandeur et nous amènent à la conclusion que l'addition de silice sous forme de suspension sur la surface peut éventuellement améliorer les propriétés de durabilité d'un béton durci.

5.2 Effet sur les transferts hydriques

5.2.1 Variabilité sur le front de pénétration

Dans cette partie on va mettre l'accent de l'effet du traitement sur les transferts hydriques. On va garder le même protocole de suivi de l'imbibition par rayons X. Une première approche qualitative est réalisée. Les échantillons sont les pots cylindriques utilisés dans le chapitre 4. On se limite dans cette partie également à l'effet du traitement de la nanosilice à la fraction volumique de 5,5%. Cette fraction volumique est celle du produit de base SCP sans modification. Les pots cylindriques de pâte de ciment sont recouverts après le traitement pour une durée de 1 mois. Après cette durée les échantillons sont séchés dans une étuve à 40°C pendant 7 jours dans le même pot. Le premier effet observé après traitement est un effet d'imperméabilité à l'eau sur la surface traitée. Cet effet est observé malgré l'apparence sèche de la surface de l'échantillon. Cet effet est similaire à celui de la Figure 16 rapporté par le fournisseur.

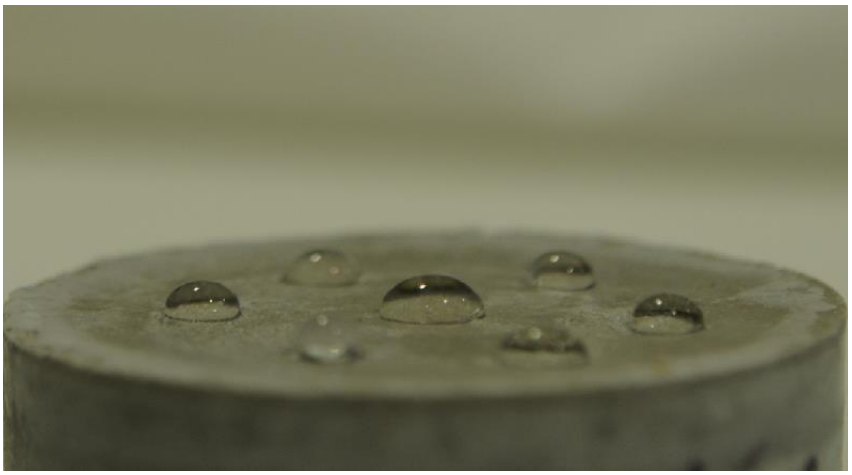


Figure 87 : Gouttes d'eau à la surface d'un échantillon de pâte de ciment traité

On observe sur la Figure 87 des gouttes d'eau suspendues à la surface d'un échantillon traité de pâte de ciment. Cet effet d'imperméabilité à l'eau recouvre toute la surface de l'échantillon. Cependant, cet effet est temporaire. On décide d'appeler cette durée où l'eau est suspendue à la surface « période d'induction ». Cette période sera décrite par la suite. On réalise une imbibition à l'eau de deux échantillons traités puis par traitement d'image, on observe le front de pénétration à l'intérieur de l'échantillon.

L'image observée est en 2 dimensions, cette image est la superposition de l'eau pénétrée sur toute l'épaisseur de l'échantillon. On décide de comparer le front de pénétration d'un échantillon de pâte de ciment non traité de référence et de deux échantillons traités identiquement à une échéance de 1h, 2h et 3h en se basant sur l'image obtenue par projection à rayons X.

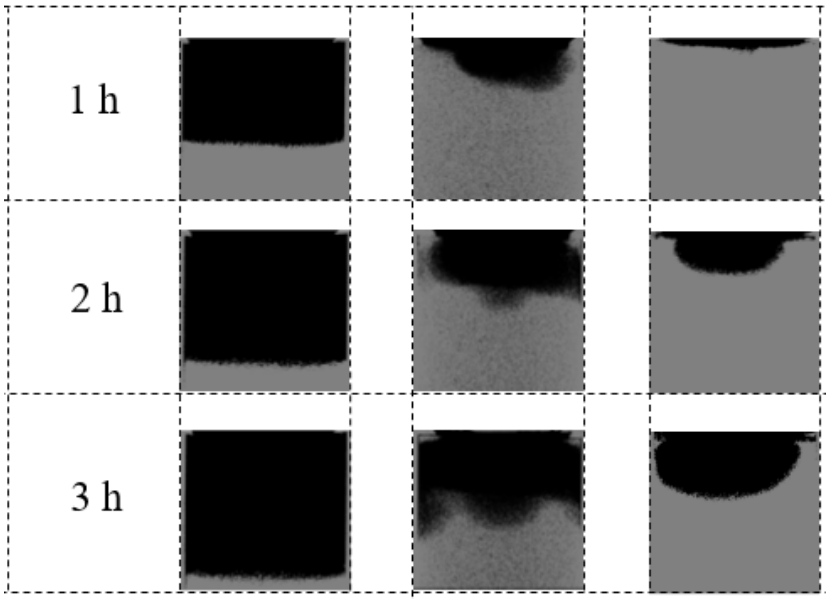


Figure 88 : Front de pénétration hydrique sur un échantillon de pâte de ciment non traité (gauche) et deux échantillons de pâte de ciment traité par la suspension de silice (milieu et droite)

On observe sur la Figure 88 que pour un échantillon de pâte de ciment de référence le front d'imbibition est horizontal à chaque intervalle de mesure avec une imbibition à l'eau. Cette pénétration indique que l'échantillon est homogène. Dans le cas d'une remontée capillaire dans un tube cylindrique, un front d'avancée horizontal est observé expérimentalement similaire à notre cas d'étude. Ce front s'apparente à une loi en racine de temps comme présenté au chapitre 3. Sur la Figure 88, on observe deux différences majeures lorsque l'échantillon est traité avec une suspension de silice pour une imbibition avec l'eau. La première différence est que le front de pénétration n'est plus horizontal durant les premières heures d'imbibition. La deuxième différence est que la profondeur atteinte par l'eau à chaque échéance est différente, soit par comparaison avec la référence ou par comparaison entre deux échantillons traités entre

eux. De plus, ceci est plus visible pour l'échantillon de droite, l'avancée de l'eau se rapproche à celle d'un champignon qui grandit à partir d'un point d'origine et non pas à partir de toute la surface de contact entre la pâte de ciment et l'eau suspendue. En rassemblant ces conclusions avec la période d'induction observée sur la Figure 87, un premier mode de fonctionnement se construit naturellement. Le liquide en suspension agit par pression capillaire sur la zone ou le colmatage est formé. La croute de silice formée à un effet d'imperméabilisation qui empêche l'imbibition capillaire. Néanmoins, on pense que cette croute contient des fissures qui facilitent le passage d'un liquide après un contact sur une durée importante. La période d'induction se termine par la création d'une brèche qui permet à l'eau de rentrer dans la microstructure. Cette rentrée se fait à une vitesse plus lente, car la surface d'imbibition se limite à la surface de la brèche et non pas à la surface complète de l'échantillon. A ce stade on va d'abord comparer quantitativement le taux d'imbibition entre la référence et le traitement. Ceci va permettre d'évaluer qualitativement l'efficacité du traitement. Ensuite il serait essentiel de connaitre si l'effet du traitement de silice sur le taux d'imbibition est durable après des cycles de séchage/imbibition. Les résultats de DRX indiquent qu'une éventuelle réactivité à eu lieu près de la surface, ceci peut se traduire par la création de nouvelles phases amorphes de C-S-H qui pourrait contribuer à l'effet d'imperméabilité de la croute formée.

5.2.2 Comparaison de la vitesse d'imbibition

La comparaison de la vitesse d'imbibition est réalisée par suivi rayons X du front d'imbibition. La méthode de traitement d'image utilisée est celle décrite dans la partie 3.2.3. Cette méthode mesure la profondeur moyenne par calcul de la surface totale de la zone noire comme sur la Figure 88 divisée par la largeur de l'échantillon. Pour le cas de la référence, comme le front de pénétration est horizontal, ce ratio de surface par largeur donne directement la profondeur moyenne de pénétration. Conscient que pour le cas d'un échantillon traité, cette mesure devient illusoire, car le front de pénétration

n'est plus horizontal. On estime que les zones non imbibées derrière le front permettent d'équilibrer le front mesuré par cette méthode.

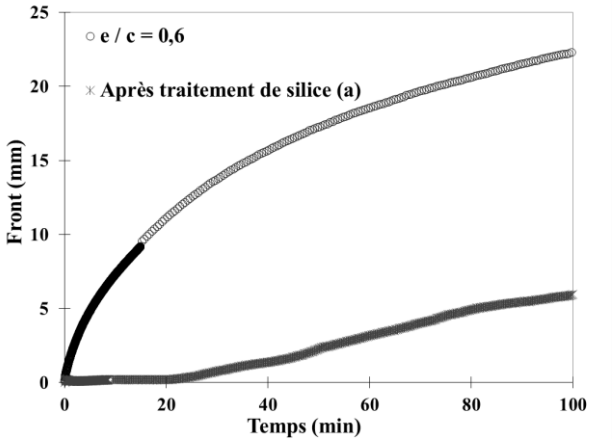


Figure 89 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur une pâte de ciment de référence e/c = 0,6 et une pâte de ciment e/c = 0,6 traitée avec la suspension de silice.

Ainsi on décide de garder le même protocole de traitement d'image pour les échantillons traités. La Figure 89 décrit en échelle linéaire le front de pénétration en fonction de la profondeur pour un échantillon de pâte de ciment e/c = 0,6 de référence et un traité par la nanosilice. Après 100 minutes, le front d'imbibition atteint une profondeur de 22 mm pour la référence et 6 mm pour l'échantillon traité. Le traitement de nanosilice a divisé par 4 le taux d'imbibition pour un échantillon de pâte de ciment après 100 minutes d'imbibition. On observe sur la même figure la durée de la période d'induction qui est de l'ordre de 25 minutes où le front de pénétration est nul.

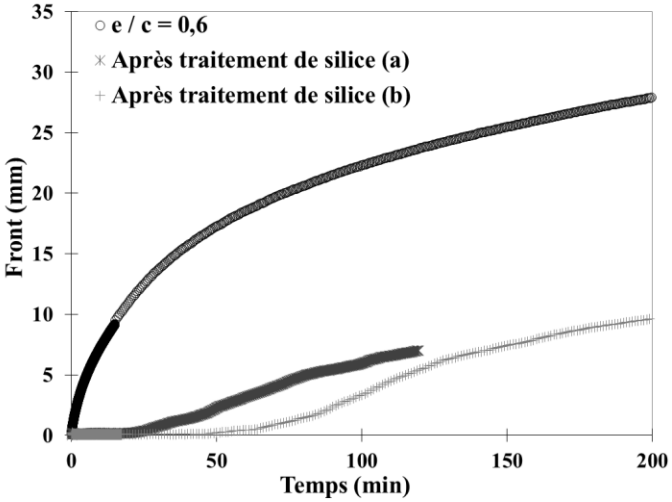


Figure 90 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur une pâte de ciment de référence e/c = 0,6 et deux pâtes de ciment e/c = 0,6 traitées avec la suspension de silice.

On observe sur la Figure 90 que pour le second échantillon (b) la période d'induction est supérieure. Cette période est de l'ordre de 60 minutes. On peut également observer la même tendance de ralentissement du taux d'imbibition après la période d'induction. Par exemple, après 200 minutes d'imbibition, la profondeur du front de pénétration pour l'échantillon traité est de 10 mm contre 28 mm de pénétration pour la référence. La période d'induction semble se produire de manière aléatoire, la nature probabiliste du colmatage peut vraisemblablement être à l'origine de la durée de cette période. Afin de mieux comprendre cette période d'induction, on décide de sécher l'échantillon (a) à 40°C pendant 7 jours dans une étuve puis on réalise à nouveau une imbibition à l'eau suivie par rayons X.

5.2.3 Effet de cycles de séchage/imbibition sur le transfert hydrique

Avant de comparer quantitativement l'influence d'un cycle imbibition/séchage sur l'effet du traitement, on compare la forme du front de pénétration aux mêmes échéances de 1h, 2h et 3h.

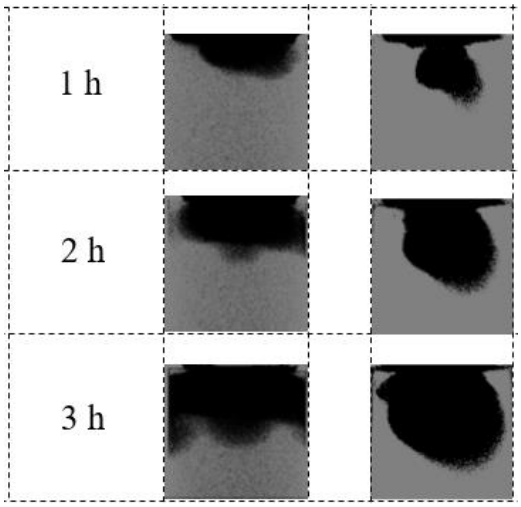


Figure 91 : Front de pénétration hydrique sur un échantillon de pâte de ciment traité (gauche) et après un cycle d'imbibition/séchage sur le même échantillon (droite)

On observe sur la Figure 91 la forme du front de pénétration sur un même échantillon après traitement et après 1 cycle de séchage et imbibition. Le front à une forme différente sur un même échantillon. Ce front est plus large sur l'échantillon de gauche,

de plus on peut observer qu'il atteint les extrémités de l'échantillon. Sur l'échantillon de droite, il a la forme d'un champignon et atteint une profondeur plus importante. La rupture de la croute à l'air de se faire sur une largeur plus importante la première fois. La surface de la croute qui se rompt influence la forme du front d'imbibition, hormis le caractère en apparence aléatoire de la durée d'induction. Le front de pénétration reste hétérogène après un premier cycle de séchage imbibition. Ainsi la rupture de la croute une première fois ne rend pas l'échantillon homogène comme on pourrait l'imaginer. Force est de constater que suivre par imagerie numérique en gardant le même protocole pourrait conduire à une erreur d'interprétation. En effet l'imbibition pourrait très bien avoir lieu bien que les bords de l'échantillon soient secs. En conclusion, l'effet du traitement sur un même échantillon, à savoir la présence d'une croute imperméable qui rend la pénétration hétérogène, est toujours présent après un cycle de séchage imbibition. On va ensuite estimer la durée de la période d'induction après 1 cycle de séchage imbibition et le taux d'imbibition quantitativement par suivi rayons X.

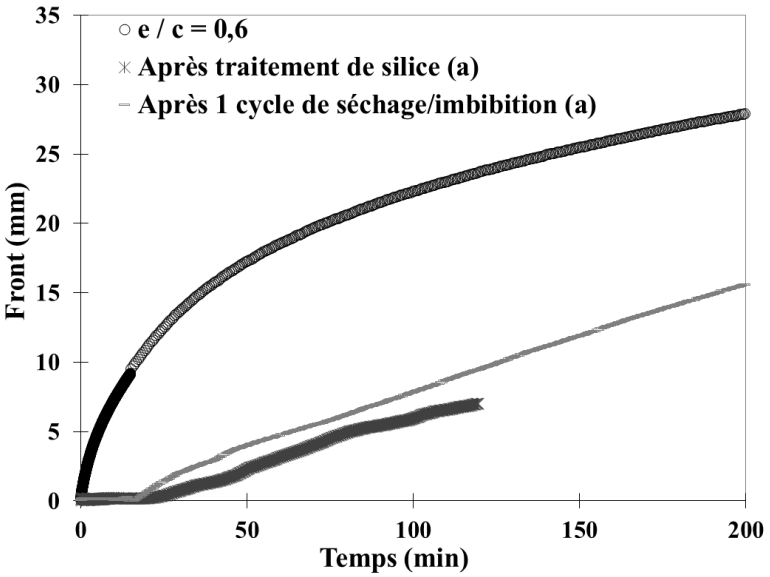


Figure 92 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur une pâte de ciment de référence e/c = 0,6 et pour un échantillon traité puis après un cycle d'imbibition/séchage.

On voit sur la Figure 92 que la période d'induction est de 30 minutes environ après le traitement de silice. Cette durée après 1 cycle de séchage/imbibition sur un même

échantillon est de l'ordre de 20 minutes. À ce stade de l'étude, la période d'induction peut être observée comme étant probabiliste. Néanmoins, un suivi par rayons X n'est pas forcément adapté pour valider ce caractère probabiliste. Afin de mieux comparer quantitativement le front de pénétration, on décide de supprimer la période d'induction de l'échantillon après traitement.

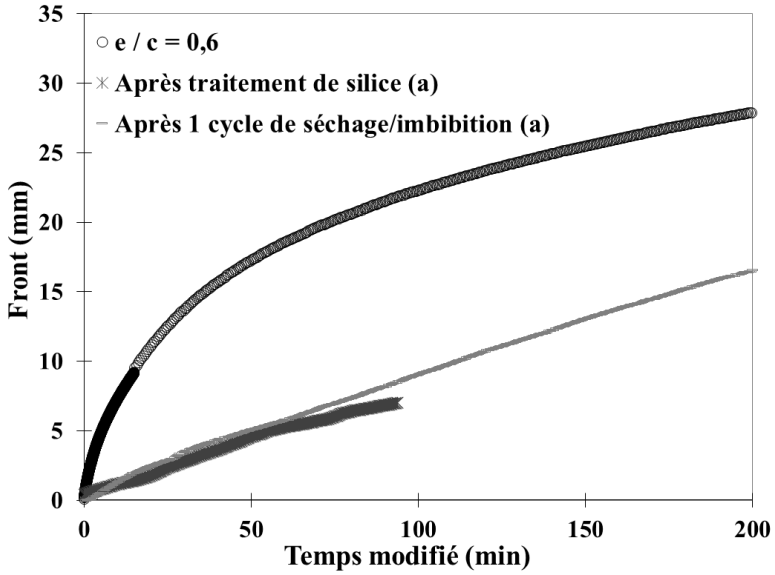


Figure 93 : Figure 92 adaptée par suppression de la période d'induction.

On observe sur la Figure 93 que le front de pénétration après la période d'induction est quasiment superposable pendant les 50 premières minutes. Après 60 minutes d'imbibition de la période d'induction, le front de pénétration atteint une valeur de 5,8 mm. Pour cette même période, le front de pénétration pour la référence est de 18,7 mm. Sans tenir compte de la période d'induction, le traitement en silice réduit le front de pénétration d'un facteur de 3 après 60 minutes. Certes la forme du front de pénétration peut être différente, mais ceci ne veut pas forcément dire que le volume total qui rentre est différent. Nos résultats suggèrent que la forme du front dépend de l'emplacement de la zone de rupture de la croute. Après la rupture l'imbibition se fait de façon similaire pendant les premiers instants. De plus il est possible de comparer uniquement la période post-induction pour deux échantillons différents

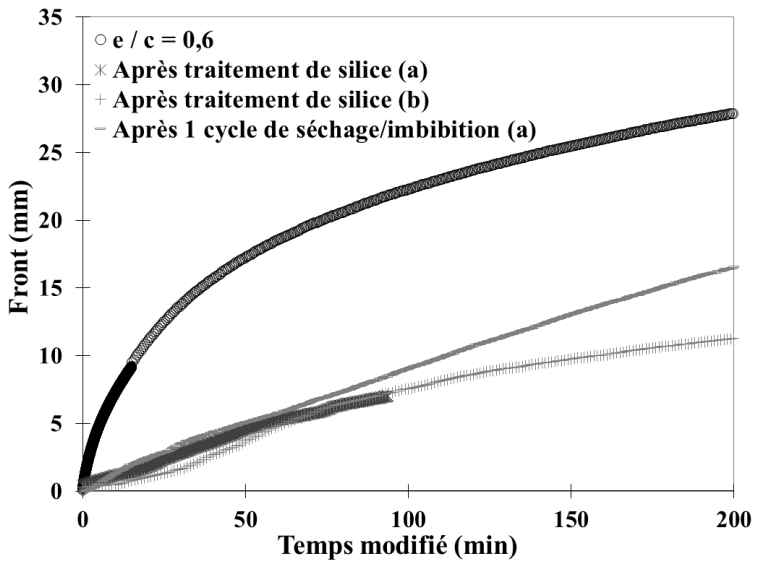


Figure 94 : Suppression de la période d'induction pour les échantillons traités

Sur la Figure 94, on peut voir que pour de longues périodes de l'ordre de 100 et 200 minutes, le front de pénétration peut avoir une vitesse différente. Par exemple pour l'échantillon (b) le front de pénétration après 200 minutes est de 11,3 mm alors que pour l'échantillon (a) après 1 cycle de séchage/imbibition le front de pénétration atteint une profondeur de 16,5 mm. Deux possibilités peuvent expliquer cette observation. La première possibilité est qu'une seconde zone dans la croute est rompue et que l'imbibition dans la matrice cimentaire se fait par deux endroits différents ou plus. La deuxième possibilité est que l'effet du traitement de silice perd en efficacité, la période d'induction relativement inférieure va dans le sens même de cette possibilité.

Ainsi, après un premier cycle de séchage/imbibition sur un même échantillon, hormis la durée de la période d'induction qui peut varier, le front de pénétration ne varie pas significativement.

Afin d'évaluer l'effet du traitement après plusieurs cycles de séchage/imbibition. On fait un suivi par caméra numérique de l'imbibition capillaire dans la pâte de ciment. On vient placer 10 ml d'eau à la surface d'un échantillon de pâte de ciment de référence e/c = 0,6 préalablement séché à 40°C pendant 2 semaines dans une étuve. L'acquisition d'images est réalisée d'abord avant la mise de l'eau par-dessus l'échantillon et puis

dès le contact de l'eau avec la pâte de ciment noté T=0 à un intervalle de 5 minutes. On applique ce même protocole sur un échantillon de pâte de ciment traité qui a subi 4 cycles de séchage/imbibition après le traitement de silice afin de permettre la comparaison.

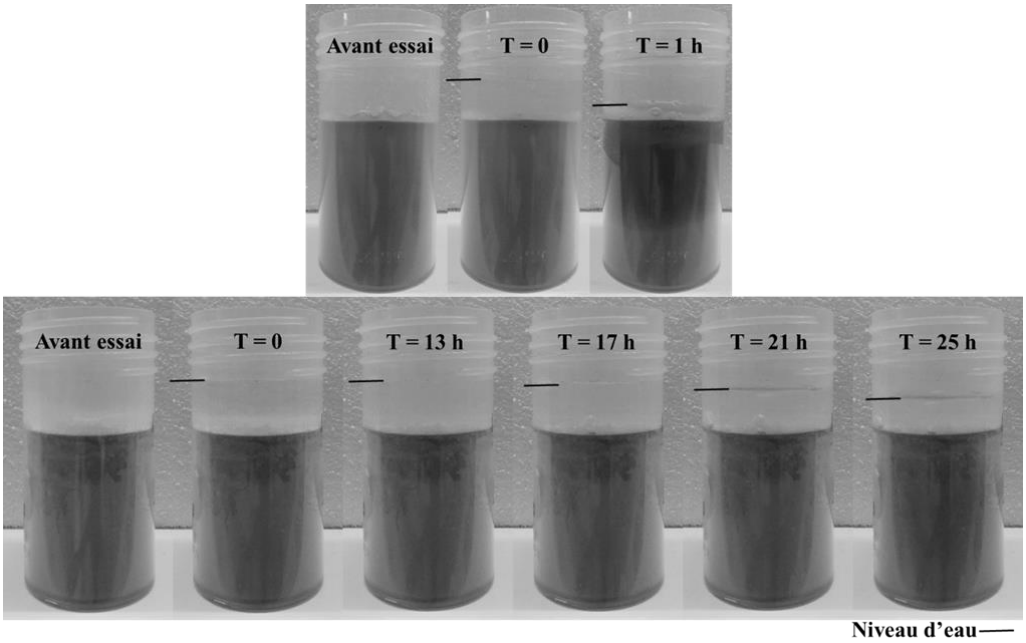


Figure 95 : Eau suspendue à la surface d'un échantillon de pâte de ciment e/c = 0,6 de référence (haut) et d'un échantillon de pâte de ciment e/c = 0,6 traité ayant subi 4 cycles de séchage/imbibition.

On observe sur la Figure 95 pour un échantillon de pâte de ciment de référence e/c = 0,6 qu'après 1 heure la majeure partie de l'eau à la surface a pénétré. On remarque également que l'échantillon est devenu plus sombre signe que l'eau a rempli la porosité y compris les extrémités visibles de l'échantillon. Pour l'échantillon traité, les effets du traitement sont toujours visibles après 4 cycles de séchage/imbibition. Notamment, la présence de la période d'induction dont la rupture peut être estimée entre 13h et 17h et le ralentissement de la vitesse d'imbibition. Comme la rupture s'effectue au centre de l'échantillon, celle-ci n'atteint pas les extrémités de l'échantillon et de ce fait, on n'observe pas de zone sombre comme pour la référence.

Afin de déterminer la profondeur atteinte pour l'échantillon traité non visible, on peut approximer par sa porosité. Pour l'échantillon de référence, la hauteur d'eau a baissé d'environ 0,77 cm, cette baisse coïncide avec une zone sombre dans l'échantillon jusqu'à 2,6 cm. On trouve une porosité estimée de $\phi \approx 30\%$.

Pour l'échantillon traité, la baisse de l'eau à la surface est due à sa rentrée dans l'échantillon. De plus, on néglige la baisse d'eau due à l'évaporation. On utilise la porosité obtenue sur l'échantillon de référence pour trouver la profondeur atteinte dans l'échantillon après 25 heures, cette profondeur est de l'ordre de 1,42 cm. Bien que cette profondeur soit calculée à des intervalles différents, elle est presque deux fois plus petite que la profondeur de l'échantillon de référence.

5.3 Changement d'échelle de pâte à mortier

5.3.1 Effet du traitement de silice sur un mortier

Un mortier est constitué d'une matrice cimentaire qui est la phase continue, et pour notre étude d'un sable de distribution 1 à 4 mm qui est la phase discontinue. Le colmatage se produit après imbibition des particules de silice dans la microstructure cimentaire. La porosité des grains de sable est inférieure à celle de la matrice cimentaire. De ce fait, il est peu probable que les particules de silice pénètrent à l'intérieur des grains de sable. En fait, la présence de grains de sable a pour effet de ralentir localement l'imbibition. Le fluide contourne le grain de sable lors de l'imbibition du fait de cette porosité réduite. De plus, la mouillabilité est différente entre une pâte de ciment et un mortier. Il convient donc d'étudier l'influence de la présence d'occlusion comme le sable sur le mécanisme d'imbibition de la nanosilice dans une matrice cimentaire.

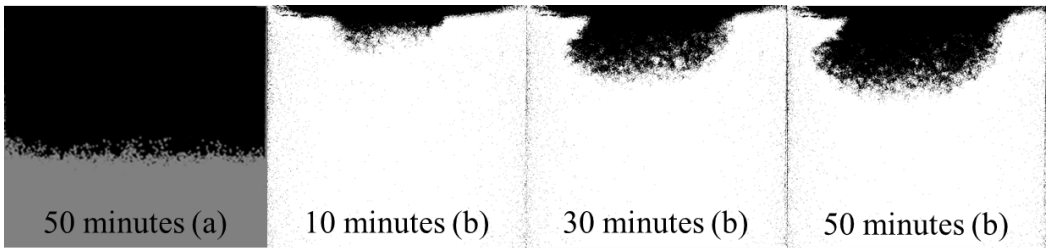


Figure 96 : Front de pénétration par rayons X sur mortier de référence (a) et après la période d'induction pour un mortier traité (b) avec une suspension de silice

On observe sur la Figure 96 le front de pénétration dans un échantillon de mortier traité. Les durées en minute sur la figure indiquent le temps d'imbibition après la rupture de la période d'induction. Le front de pénétration est hétérogène pour le cas d'un mortier. Cette observation est similaire pour le cas d'une pâte de ciment. On peut voir qu'après 50 minutes d'imbibition le front de pénétration a plus avancé sur l'échantillon de référence (a) que sur l'échantillon traité (b). Un suivi par rayons X du front de pénétration est réalisé afin de quantifier l'effet du traitement sur les transferts hydriques dans un mortier. Le mortier utilisé est identique à celui dans la partie imbibition d'un mortier par la suspension de silice.

On observe sur la figure Figure 97 une période d'induction de l'ordre de 30 minutes pour le mortier traité. Cette période d'induction est suivie par une imbibition avec une vitesse réduite par rapport à la référence. Par exemple, la profondeur de pénétration atteinte 40 minutes après la période d'induction est de l'ordre de 5,5 mm. Pour la référence, la profondeur atteinte après 40 minutes d'imbibition est de l'ordre de 15,2 mm. Le front de pénétration est réduit d'un facteur 3. Bien que la microstructure soit différente entre la pâte de ciment et le mortier, on remarque qu'un même facteur de réduction de 3 est observé. Ceci est expliqué par le fait que la phase continue, à savoir la pâte de ciment, est celle qui permet le transfert hydrique. Le colmatage des particules de silice se produit en suivant le même mécanisme que celui de la pâte de ciment. Le scalling de l'effet du traitement (facteur de réduction par rapport à la référence) est conservé par changement d'échelle.

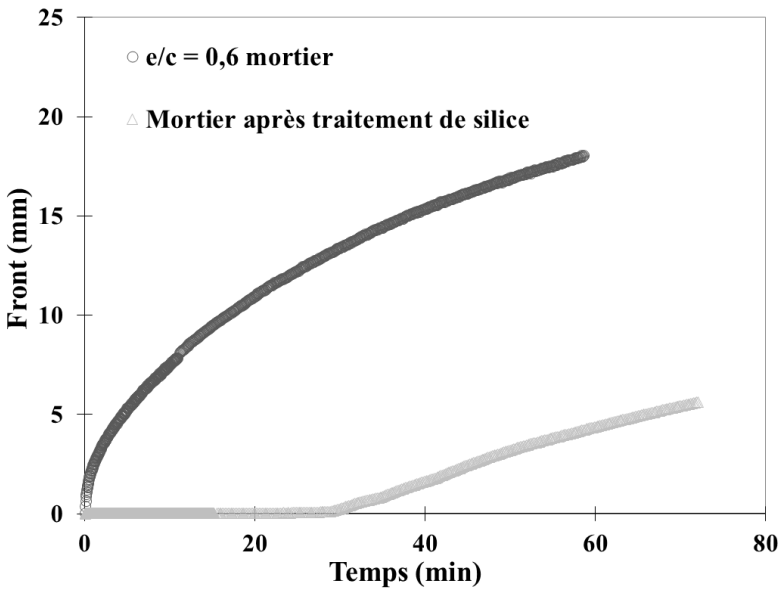


Figure 97 : Imbibition avec l'eau suivie par rayons X sur mortier de référence e/c = 0,6 et un mortier traité avec la suspension de silice.

Pourtant si on se focalise sur la croute qui se forme dans la matrice cimentaire, d'un point de vue probabiliste, la présence de grains de sable dans la croute va réduire la probabilité d'apparence de fissure. Néanmoins, le comportement des suspensions de silice dans les zones de transition interfaciale (ITZ) entre la pâte de ciment et un

granulat est difficile à prédire. Les ITZ sont connus pour avoir une forte porosité et une faible résistance mécanique, ils constituent même le point faible d'un béton[96]. En raisonnant simplement, on pourrait imaginer que les suspensions de silice pourraient remplir les ITZ et en principe améliorer la microstructure. La présence d'une période d'induction même pour le cas des mortiers en est une indication.

5.3.2 Étude de la période d'induction

Pour comparer la période d'induction entre une pâte de ciment et un mortier, on opte pour modifier la méthode utilisée. Ainsi, on décide d'agrandir la surface de l'échantillon en passant d'un cylindre à des petites dallettes. Le traitement est réalisé en suivant le même protocole que pour les échantillons cylindriques.

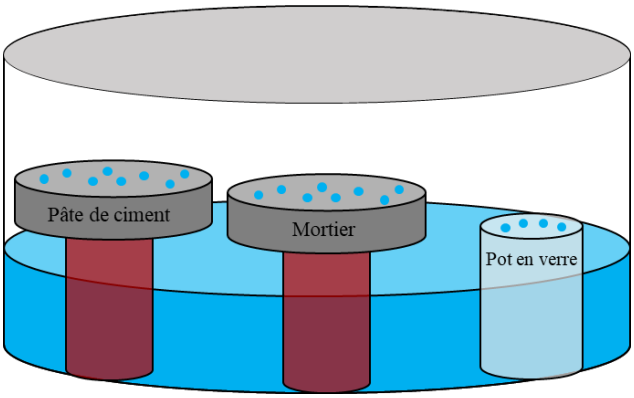


Figure 98 : Dispositif expérimental pour le suivi de la période d'induction par goutte suspendue à la surface de dallettes.

La Figure 98 décrit le dispositif expérimental permettant le suivi des gouttes d'eau à la surface de dallettes. Le dispositif est constitué d'un récipient en verre contenant de l'eau pure qui permet de contrôler l'humidité et de limiter le séchage. Pour la référence, des gouttelettes d'eau sont mises sur un pot en verre. Ensuite les dallettes traitées de pâtes de ciment et de mortier sont suspendues sur un réceptacle pour éviter le contact avec l'eau en dessous. Enfin le récipient est scellé par-dessus pour avoir un système fermé. 20 gouttes de volume moyen de 0,05 ml sont mises sur chaque dallette.

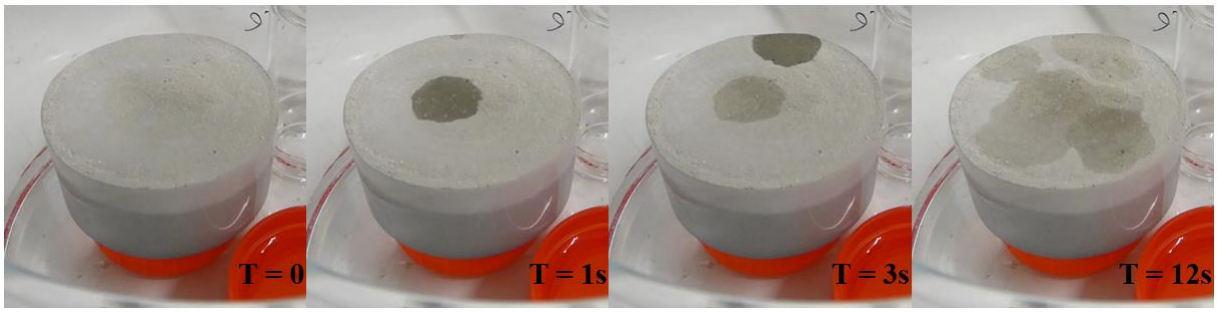


Figure 99 : Gouttes d'eau mise à la surface d'un échantillon de pâte de ciment de référence à différentes échéances.

On observe sur la Figure 99 un échantillon de pâte de ciment non traité. Lorsqu'une goutte d'eau est mise à la surface de cet échantillon, une zone sombre apparait qui recouvre la surface de contact entre la goutte et la surface de l'échantillon. Entre T=1s et T=3s la zone sombre devient de plus en plus claire du fait de la pénétration de la goutte d'eau à l'intérieur de l'échantillon. Après 11 secondes, on peut observer les traces laissées par les gouttes d'eau à la surface de l'échantillon.

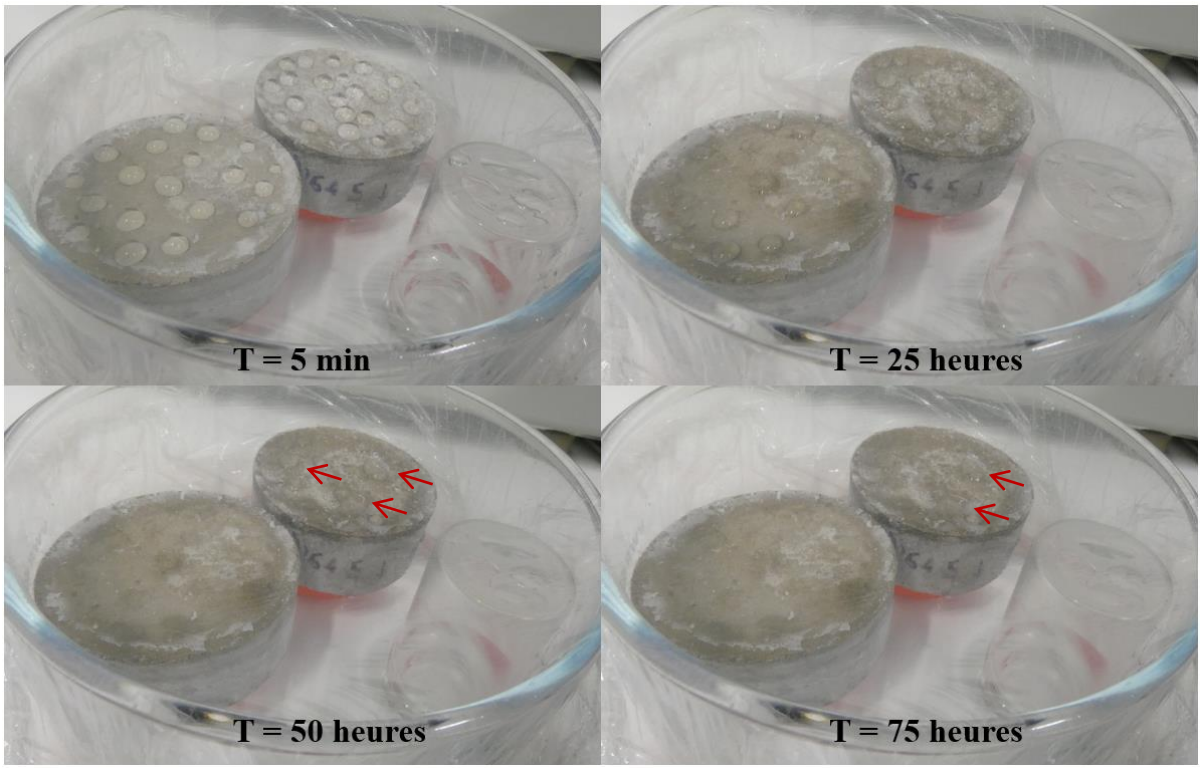


Figure 100 : Gouttes d'eau à la surface de pâte de ciment traité (gauche), de mortier traité (milieu haut) et sur une surface en verre (droite) à différentes échéances.

On observe sur la Figure 100 l'effet du traitement de surface à base de silice sur des dallettes en pâte de ciment et en mortier. La période d'induction observée avec le suivi par rayons X peut s'apparenter à une imperméabilisation de la surface de l'échantillon. Par comparaison avec la Figure 99 où les gouttes d'eau pénètrent instantanément, on peut observer qu'après 5 minutes les gouttes d'eau sont suspendues à la surface des échantillons. Il est important de noter que la surface de contact entre les gouttes et la surface de l'échantillon est inchangée contrairement à la Figure 99. Après 25 heures, on peut observer que certaines gouttes ont rétréci en diamètre alors que d'autres gouttes ont pénétré tout en laissant la surface avec une couleur plus sombre. Après 50 heures, il reste quelques gouttes avec un diamètre important sur la surface du mortier. Alors que la majorité des gouttes avec un diamètre important ont déjà pénétré dans la pâte de ciment. Enfin après 75 heures, on note toujours la présence de quelques gouttes à la surface du mortier et de la pâte de ciment. La pénétration aléatoire des gouttes sur un même échantillon va dans le même sens du caractère probabiliste de la formation de la croute de silice ainsi que de sa rupture. La pression de la colonne d'eau à la surface de l'échantillon influence directement la durée de la période d'induction. Cette période d'induction peut atteindre une heure sur les essais de suivi par rayons X, alors qu'elle peut dépasser une journée pour le cas de gouttelettes. Cette remarque rejoint l'hypothèse de faille dans la croute qui se rompt par force capillaire.

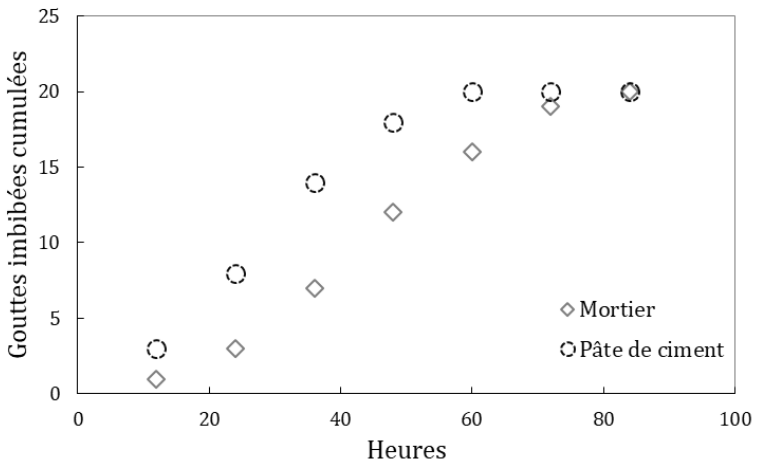


Figure 101 : Distribution de l'imbibition des gouttes à la surface des dallettes de mortier et de béton

On peut observer sur la Figure 101 le cumul de disparition par imbibition des gouttes à la surface des dallettes en fonction du temps par paliers de 12 heures. Le cumul de disparition des gouttes sur la pâte de ciment à 48 heures est de 18 gouttes avec un équivalent pour le mortier situé à un peu plus de 60 heures. Après 60h aucune goutte ne reste à la surface de la pâte de ciment alors que pour le mortier, le temps nécessaire pour la disparition de toutes les gouttes est de 84 heures. On remarque que la distribution de disparition est statistique et que cette durée d'induction de gouttes est supérieure pour le mortier. Ceci peut être expliqué par la probabilité réduite de trouver une faille dans la croute puisque la surface de la croute est réduite par la présence des grains de sable

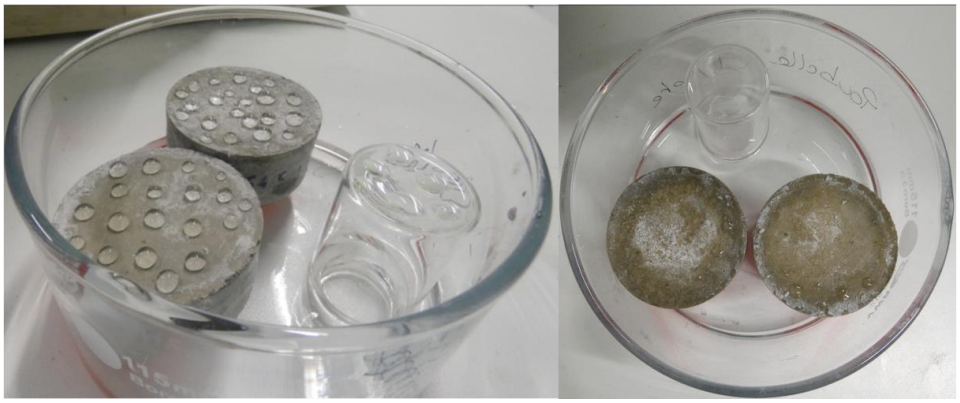


Figure 102 : État de surface des dallettes de pâte de ciment et mortier traité avant (gauche) et après disparition des gouttes en étant scellé (droite)

On observe sur la Figure 102 le début et la fin de l'essai réalisé dans cette partie. A la fin de l'essai, l'apparence de la surface de l'échantillon est humide ce qui montre que les gouttes d'eau ont bien pénétré à l'intérieur des échantillons. On peut également observer des traces blanches à la surface des échantillons que ce soit pâte de ciment ou mortier, ces traces blanches sont dues au séchage de la silice. Néanmoins, il semblerait que la présence de ces taches blanches ne soit pas la cause directe de l'effet d'imperméabilisation. En effet, l'imperméabilisation est uniforme sur la surface de l'échantillon que ce soit avec ou sans la présence de ces taches blanches.

5.3.3 Illustration simplifiée du mécanisme de fonctionnement

La Figure 103 illustre une possible explication de la rupture de la période d'induction.

Une étude plus poussée est nécéssaire afin de mieux comprendre cette rupture :

- La phase 1 représente l'invasion capillaire du milieu poreux, contrôlée par l'imbibition de la surface interne de la porosité par le fluide. La croute de silice formée dans la matrice cimentaire contient des défauts ou fissures présents de façon aléatoire. Dans la première phase d'imbibition, l'eau pénètre dans les fissures de la croute, mais n'arrive pas à la traverser. On observe dans la Figure 103 (B) la période d'induction qui se traduit par la durée minimale à la rupture d'une fissure dans la croute formée. Pendant la période d'induction, les fissures essaient petit à petit de former un pont entre la zone saturée par le liquide et la zone sèche.
- La phase 2 représente la fin de la période d'induction et le début de l'imbibition à l'intérieur de la matrice cimentaire à travers une fissure dans la croute. Les fissures sont présentes de manière aléatoire dans la croute. Néanmoins, une plus grande surface est présente au milieu de l'échantillon que sur les extrémités. Ceci pourrait expliquer le fait que la rupture de la période d'induction est souvent observée au milieu de l'échantillon.
- La phase 3 représente l'avancée du front de pénétration dans la matrice cimentaire. La forme du front dépend de l'emplacement et de la taille de la fissure qui a cédé. Le ralentissement du front de pénétration est lié à la taille de la fissure qui permet le passage d'une quantité limitée de fluide. Les observations expérimentales indiquent que la croute se régénère après 1 cycle d'imbibition /séchage.

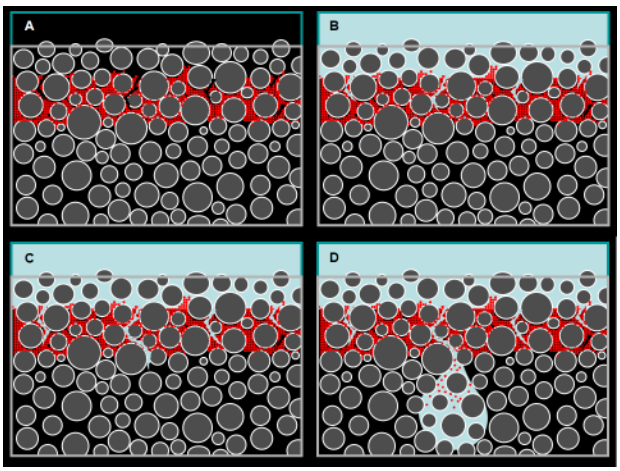


Figure 103 : Illustration de l'imbibition d'un matériau cimentaire traité par une suspension de silice

5.4 Conclusion

L'effet du traitement à base de silice a été étudié dans cette partie. Tout d'abord, une réactivité est détectée près de la surface. Cette réactivité est due à une concentration supérieure de silice dans cet endroit. Un effet d'imperméabilisation est observé après traitement. Cette imperméabilisation est temporaire, elle est de l'ordre d'une heure si une force capillaire importante est par-dessus l'échantillon comme elle peut être de l'ordre de jours si cette force capillaire est limitée par exemple pour le cas de gouttelettes d'eau. La forme du front de pénétration est modifiée après traitement, cette forme dépend de la zone de rupture de la croute formée et peut avoir la forme d'un champignon. Le traitement de silice, en plus de permettre une imperméabilisation temporaire, divise par quatre en moyenne le taux d'imbibition après traitement. L'effet du traitement ne disparait pas après un cycle d'imbibition/séchage sur un même échantillon. De plus, les effets du traitement sur un mortier sont similaires à ceux d'une pâte de ciment. Notamment, l'effet d'imperméabilisation et la diminution du taux d'imbibition. La durée de l'effet d'imperméabilisation sur mortier est supérieure, ceci est dû au faite du sable présent dans la matrice cimentaire qui réduit la probabilité de trouver une faille dans la croute. Ainsi, le colmatage forme une croute de silice près de la surface qui procure un effet d'imperméabilisation en plus d'améliorer les propriétés de transfert. Cette croute contribue à une réaction pouzzolanique locale qui conduit à une amélioration de la durabilité sur l'ensemble de la structure.

6. CHAPITRE VI : APPLICATION INDUSTRIELLE DU TRAITEMENT DE SILICE ET EFFET SUR LA DURABILITE

6.1 Description du programme expérimental 145

6.1.1 Formulation des matériaux de laboratoire 146

6.1.2 Formulation des matériaux in-situ 149

6.1.3 Essais réalisés 152

6.2 Résultats 157

6.2.1 Pénétration d'eau sous pression selon NF EN 12390-8 157

6.2.2 Mesure du coefficient d'absorption d'eau selon la NF EN 1514 158

6.2.3 Chromatographie ionique 161

6.3 Discussions 164

6.4 Conclusions 170

Ce chapitre décrit une application industrielle du traitement de nanosilice par le fournisseur (SCP). L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet du traitement sur les paramètres de durabilités en situation réelle. Pour cela, le choix de dallette en béton est préconisé. En effet, une dallette en béton constitue une application courante de ce type de traitement comme le précise le fournisseur. En plus de dallette de chantier, des éprouvettes fabriquées en laboratoire sont également réalisées. Le fournisseur indique que l'effet du traitement est différent entre des éprouvettes de chantier et des éprouvettes de laboratoire. Ceci peut être une indication que les conditions d'application du traitement sur un chantier notamment la température, le vent, l'humidité et la surface de l'échantillon (abrasion, vieillissement) peuvent influencer l'effet du traitement.

À la différence des chapitres précédents, le traitement est réalisé par le fournisseur de nanosilice. Ainsi, la quantité et le matériel utilisé pour le traitement correspondent, en théorie, à des applications courantes de chantier.

Deux choix de bétons différents ont été réalisés par les partenaires du projet afin de couvrir une large gamme d'application de bétons industriels. Le premier choix est un béton ordinaire de classe XC4 selon le tableau NAF1 de la norme NF206-1[97] et le deuxième choix est un béton d'infrastructure marine de classe XS3 selon la même norme.

Les essais de durabilité retenus comprennent un essai de diffusion naturelle des chlorures qui permet de quantifier la pénétration des chlorures dans une matrice cimentaire. Afin de faire le lien entre ce chapitre et les chapitres précédents qui se basent sur des essais de capillarité, l'essai de capillarité normé NF EN 15148[98] est aussi retenu. Enfin, l'essai 12390-8[99] de pénétration d'eau sous pression est choisi, cet essai ayant été recommandé par un retour de chantier du fournisseur.

6.1 Description du programme expérimental

Le Tableau 3 décrit l'ensemble des formulations utilisées pour cette campagne expérimentale. Tout d'abord, on évalue l'effet du traitement suivant le ratio massique e/c. Pour cela les ratios e/c = 0,6, e/c=0,5 et e/c = 0,4 sont choisis. L'effet de la taille des inclusions est aussi étudié avec des échantillons de mortier et de béton. Le passage du ciment au mortier permet d'évaluer l'effet d'une interface pâte de ciment/sable sur le traitement. De plus, le passage de mortier à béton permet d'évaluer l'impact d'inclusions plus hétérogènes et, notamment, l'effet d'une interface pâte de ciment/granulat supplémentaire. Tous les ciments utilisés étant de classe 52,5 N, la classe de cure 2 selon le tableau F.1 (annexe F) de la norme EN 13670[100] est retenue. Cette classe de cure implique une durée minimale (de cure) de 24 heures. Ainsi, une cure de 24 heures est réalisée sur l'ensemble des éprouvettes moulées et carottées sur les dallettes. Nous notons que cette cure réalisée en laboratoire (projection d'eau ou cure en atmosphère humide comme décrite plus loin) est probablement plus poussée que ce qu'il est possible de réaliser sur un chantier. Le traitement de silice était prévu après 28 jours pour l'ensemble des matériaux. Nous estimons donc que, pour les ciments CEM I retenus ici, l'hydratation est complète au moment du traitement.

E/C	Matériaux	Cure	Traitement silice	Fabrication
0.4	Pâte de ciment	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.4	Pâte de ciment	24 heures à l'eau	après 28 jours	Laboratoire (Moule)
0.4	Mortier	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.4	Mortier	24 heures à l'eau	après 28 jours	Laboratoire (Moule)
0.4	Béton	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.4	Béton	24 heures à l'eau	après 4 mois	Laboratoire (Moule)
0.6	Pâte de ciment	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.6	Pâte de ciment	24 heures à l'eau	après 28 jours	Laboratoire (Moule)
0.6	Mortier	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.6	Mortier	24 heures à l'eau	après 28 jours	Laboratoire (Moule)
0.6	Béton	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.6	Béton	24 heures à l'eau	après 4 mois	Laboratoire (Moule)
0.5	Pâte de ciment	24 heures à l'eau	non	Laboratoire (Moule)
0.5	Pâte de ciment	24 heures à l'eau	après 28 jours	Laboratoire (Moule)
0.45	Béton XS3	NF EN 13670	non	Dallette (Carottage)

0.45	Béton XS3	NF EN 13670	après 4 mois	Dallette (Carottage)
0.58	Béton XC4	NF EN 13670	non	Dallette (Carottage)
0.58	Béton XC4	NF EN 13670	après 4 mois	Dallette (Carottage)

Tableau 3 : Récapitulatif des matériaux cimentaires étudiés

6.1.1 Formulation des matériaux de laboratoire

Matériaux utilisés :

On utilise le même ciment CEM I utilisé dans les chapitres précédents pour les éprouvettes de laboratoire

Un même sable roulé est choisi pour la fabrication des mortiers et des bétons. On a choisi un sable avec une bonne compacité d'où le choix d'un sable alluvionnaire. La compacité moyenne mesurée en laboratoire pour ce sable est de 70,92%. La distribution granulaire varie de 0 à 4 mm.

Deux granulats concassés sont choisis pour la fabrication des bétons : Un granulat avec une taille de 4 à 6 mm et une compacité moyenne de 56,88% et un deuxième granulat avec une taille de 6 à 10 mm et une compacité moyenne de 56,13%.

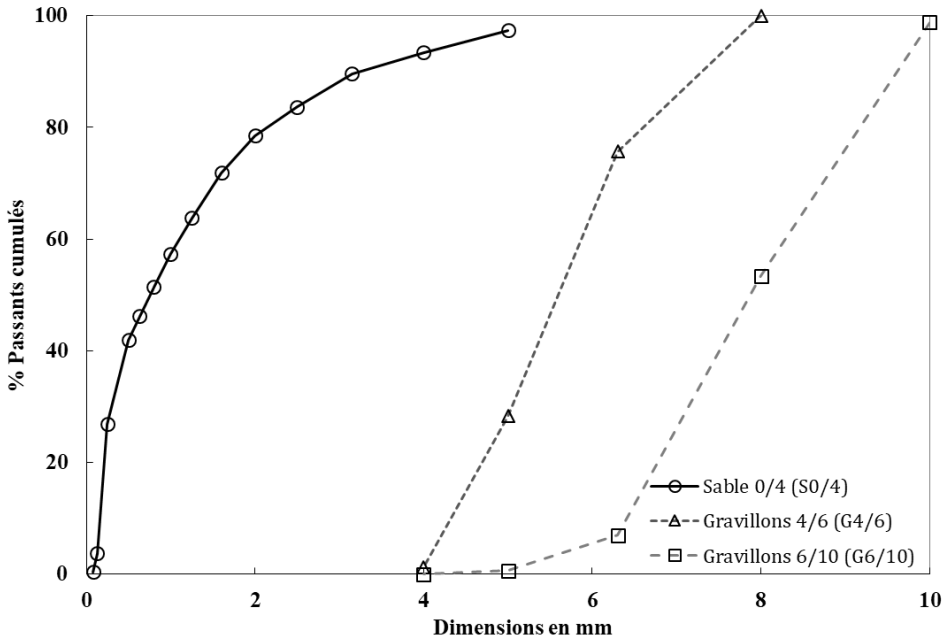


Figure 104 : Distribution granulométrique du sable et des gravillons.

On utilise comme illustré sur la Figure 104, des granulats avec une courbe granulométrique continue. De façon à limiter le volume des éprouvettes et ainsi le volume de béton fabriqué, il a été choisi de ne pas dépasser une taille de granulats de 10 mm. Le béton ainsi fabriqué peut être apparenté à un microbéton. Les éprouvettes de laboratoire sont coulées dans des moules en carton 11x22. Les mortiers e/c = 0,4 et les bétons e/c = 0,4 sont adjuvantés

Formulations :

La formulation est réalisée à l'aide du modèle des structures granulaires de François de Larrard ainsi que du logiciel associé BétonlabPro. Le choix de fixer le dosage en ciment est préconisé pour le mortier et le béton. Comme on réalise des microbétons, le dosage en ciment est supérieur à des bétons ordinaires qui est situé entre (300-350 kg/m^3).

Type	Désignation	Mortier e/c =0,6 (kg/m^3)	Mortier e/c =0,4 (kg/m^3)
Ciment	CEM I	500	500
Eau	Eau d'apport (Eau efficace)	333 (300)	237 (200)
Sable	S	1280	1522
Adjuvant	Chryso optima 100	0	1,6%pdc

Tableau 4 : Formulations utilisées pour le mortier.

Lors de l'optimisation du squelette granulaire pour les bétons la fraction volumique du sable par rapport au squelette solide est constante à 48% pour e/c = 0,4 et e/ c= 0,6.

Type	Désignation	Béton e/c =0,6 (kg/m^3)	Béton e/c =0,4 (kg/m^3)
Ciment	CEM I	400	400
Eau	Eau d'apport (Eau efficace)	272 (240)	195 (160)
Sable	S0/4	755	837
Gravillon	G4/6	445	493
Gravillon	G6/10	413	458
Adjuvant	Chryso optima 100	0	2,5%pdc

Tableau 5 : Formulations utilisées pour le béton.

Un malaxeur Schweln est utilisé pour l'ensemble des formulations.

Le protocole adopté pour les pâtes de ciment et mortier est un malaxage d'une durée totale de 15 minutes, ce protocole comprend un raclage du fond du malaxeur après une durée de 5 minutes pour homogénéiser le mélange.

Le protocole utilisé pour le béton e/c = 0,6 est le suivant :

- Malaxage des gravillons, sable et ciment pendant 1 minute.
- Ajout de l'eau pendant une durée de 30 secondes.
- Malaxage pendant une durée de 2 minutes.
- Raclage du fond du malaxeur pendant 30 secondes.
- Malaxage pendant une durée de 1 minute 30 secondes.

Le protocole utilisé pour le béton e/c = 0,4 est le suivant :

- Malaxage des gravillons, sable et ciment pendant 1 minute.
- Ajout de l'eau mélangé avec 1/3 de l'adjuvant pendant une durée de 30 secondes.
- Malaxage pendant une durée de 2 minutes.
- Raclage du fond du malaxeur et ajout de 2/3 de l'adjuvant pendant 30 secondes.
- Malaxage pendant une durée de 1 minute 30 secondes.

A la fin du malaxage, les formulations sont versées dans des éprouvettes 11x22 en carton et vibrées à la table à choc pendant une durée de 10 secondes. 24 h après le coulage, une hauteur d'eau de 2 cm est mise à l'aide d'un bécher à la surface des éprouvettes pendant 24h pour permettre la cure, l'eau restante à la surface est enlevée au bout des 24h de cure. Les éprouvettes sont gardées dans les moules et stockées dans des conditions de 20°C et 50% d'humidité relative jusqu'à l'échéance du traitement indiqué sur le Tableau 3.

Le traitement est réalisé par le fournisseur du traitement de nanosilice SCP. Les quantités utilisées lors du traitement sont comparables aux quantités habituellement utilisées par le fournisseur sur les chantiers. Les éprouvettes de pâte de ciment et de

mortier sont traitées par une pipette avec un dosage surfacique mesuré préalablement et correspondant à des surfaces traitées par litre de produit de 2,4 m²/l pour les e/c = 0,4 et de 1,2 m²/l pour les e/c = 0,5 et e/c = 0,6.

Les éprouvettes de béton sont traitées par le fournisseur SCP avec pulvérisation à la surface de l'éprouvette. Les quantités utilisées sont estimées correspondre à des surfaces traitées par litre comprises entre 2,4 m²/l à 4,8 m²/l.

6.1.2 Formulation des matériaux in-situ

Les éprouvettes in-situ sont obtenues au moyen de carottage sur 4 dallettes de béton. Les dallettes sont de dimensions rectangulaires de 1m20 x 0,80 m et sont coulées à l'Esitc de Caen. Les dallettes ont une épaisseur de 10 cm sans ferraillage. Deux dallettes sont de formulation XC4 et les deux restantes sont de formulation XS3.

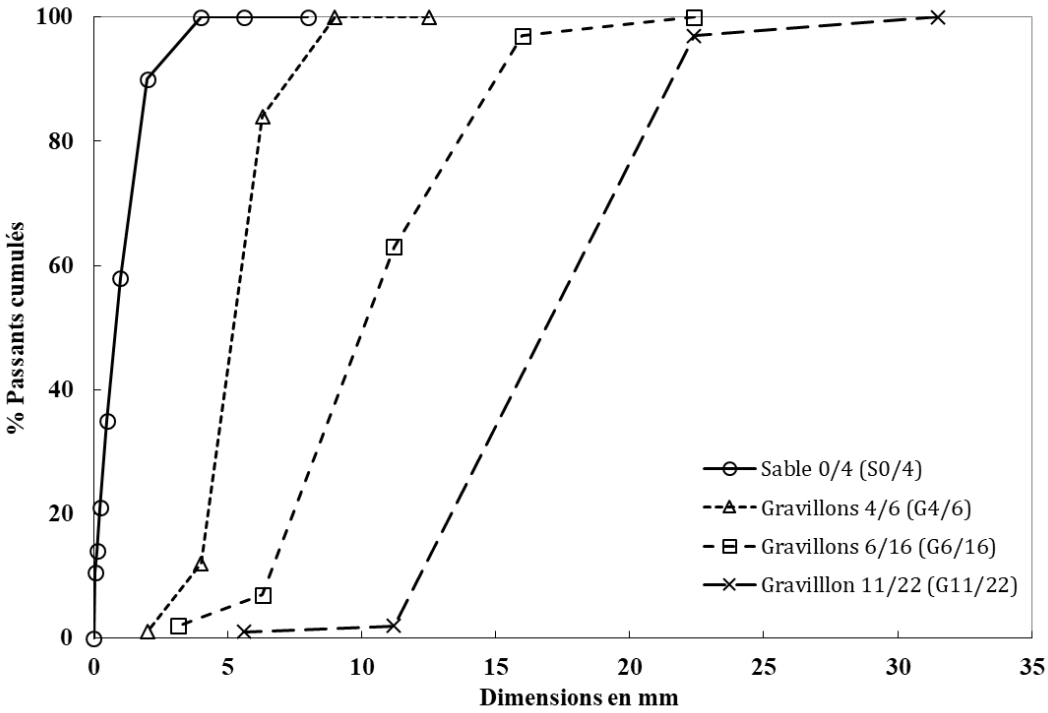


Figure 105 : Distribution granulométrique du sable et des gravillons.

Le Tableau 6 regroupe les formulations de ces deux dallettes.

Type	Désignation	XC4 (kg/m^3)	XS3 (kg/m^3)
Ciment	CEM I	300	350
Eau	Eau efficace	174	157.5
Sable	S0/4	879	860
Gravillon	G4/6	344	473
Gravillon	G6/16	344	286
Gravillon	G11/22	352	287

Tableau 6 : Formulation des dallettes in-situ.

Un camion-toupie décrit sur la Figure 106 est utilisé pour le coulage du béton. 1 gâchée est réalisée pour chaque formulation. Les dallettes sont coulées dans un coffrage en bois préalablement graissé. Le décoffrage est réalisé 24h après le coulage. Les dallettes sont ensuite mises dans une chambre humide à 90% d'humidité relative pendant 24 heures. On peut observer sur la Figure 106 l'état des dallettes stockées à l'air libre.

Figure 106 : Camion toupie utilisée lors du malaxage (gauche). Dallettes en béton pendant le stockage.

Le traitement est réalisé par le fournisseur avec un jet à pression comme le montre la Figure 107. Une dallette de chaque formulation est traitée. La quantité de silice utilisée lors du traitement est estimée correspondre à 1,2 m²/l. Le protocole de traitement utilisé est identique à celui couramment utilisé dans les chantiers. La seule différence entre les dallettes et les éprouvettes moulées réside dans le fait que le surplus de produit de traitement à l'issue des 15 minutes n'est pas enlevé. Le fournisseur note cependant que la quantité de produit appliquée sur les dallettes de béton XC4 est

inférieure à la quantité qui aurait été appliquée sur un chantier réel. Ce béton semble plus poreux que les bétons standards rencontrés classiquement et l'intégralité du traitement est (trop) rapidement absorbée. De façon à pouvoir comparer les dallettes traitées de façon identique, le fournisseur a cependant choisi de conserver ce dosage en produit de traitement faible.

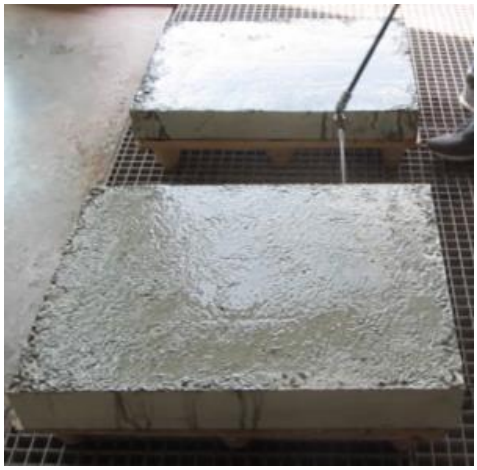


Figure 107 : Traitement de silice appliqué sur la surface des dallettes.

Un carottage par voie humide est réalisé pour extraire les éprouvettes. La carotteuse à un diamètre de 11 cm. Un total de 12 éprouvettes est carotté par dallette. On peut voir sur la Figure 108 les éprouvettes après carottage ainsi que l'état des éprouvettes carottées. Un espacement minimal de 20 cm est respecté entre chaque carotte (calculé à partir du centre de l'éprouvette).

Figure 108 : Carottage des dallettes.

6.1.3 Essais réalisés

Les durées entre chaque étape clé sont résumées sur la Figure 109 pour les éprouvettes moulées et sur la Figure 110 pour les éprouvettes carottées. Les essais réalisés sur les éprouvettes moulées sont l'essai NF EN 15148 qui mesure le coefficient d'absorption en eau et l'essai de diffusion naturelle de chlorures par chromatographie ionique. Les essais réalisés sur les éprouvettes carottées sont l'essai NF EN 15148, la chromatographie ionique et l'essai NF EN 12390-8 de pénétration d'eau sous pression.

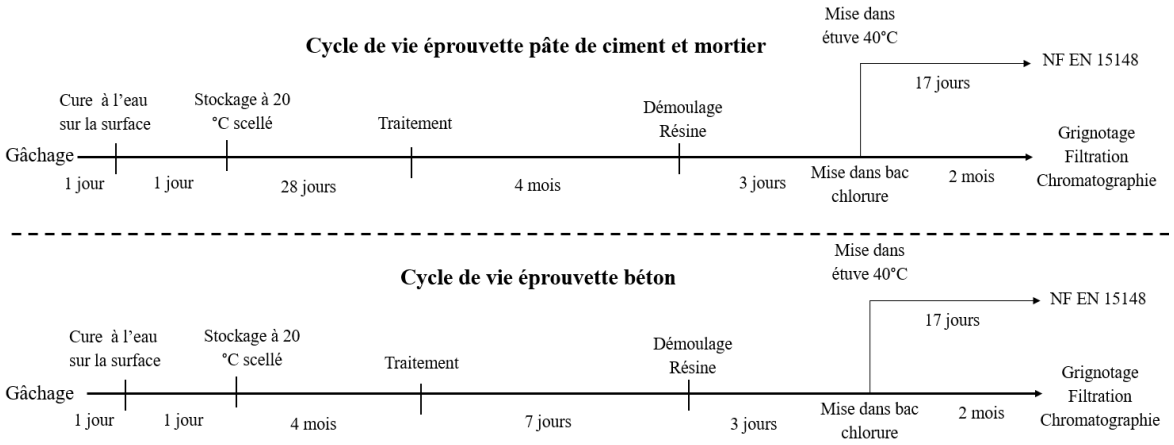


Figure 109 : Cycle de vie avant l'essai concerné des éprouvettes moulées.

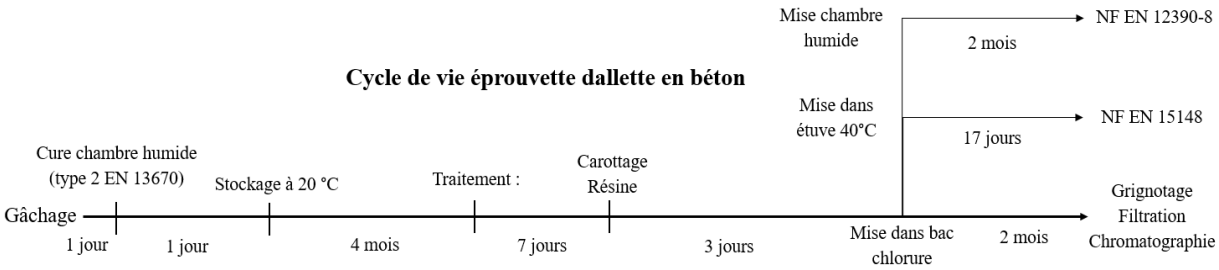


Figure 110 : Cycle de vie avant l'essai concerné des éprouvettes carottées.

Deux couches de résine époxy Soloplast sont appliquées aux éprouvettes des essais NF EN 15148 et de la chromatographie ionique. La résine est appliquée sur l'ensemble de l'éprouvette excepté la surface traitée ou la surface exposée pour les références. Un intervalle de 24h est respecté entre l'application des deux couches de résine. La Figure 111 présente l'état des éprouvettes après traitement ainsi que les surfaces résinées.

Figure 111 : État de surface des éprouvettes après le résinage époxy.

NF EN 12390-8 :

La norme NF EN 12390-8 décrit une méthode pour déterminer la profondeur de pénétration d'eau sous pression dans un béton durci. Pour ce faire de l'eau avec une pression de (500 ± 50) kPa est appliquée pendant (72h ± 2) h sur la surface du béton durci. À la fin de l'essai, la rupture de l'échantillon se fait par fendage et la profondeur de la pénétration de l'eau est mesurée.

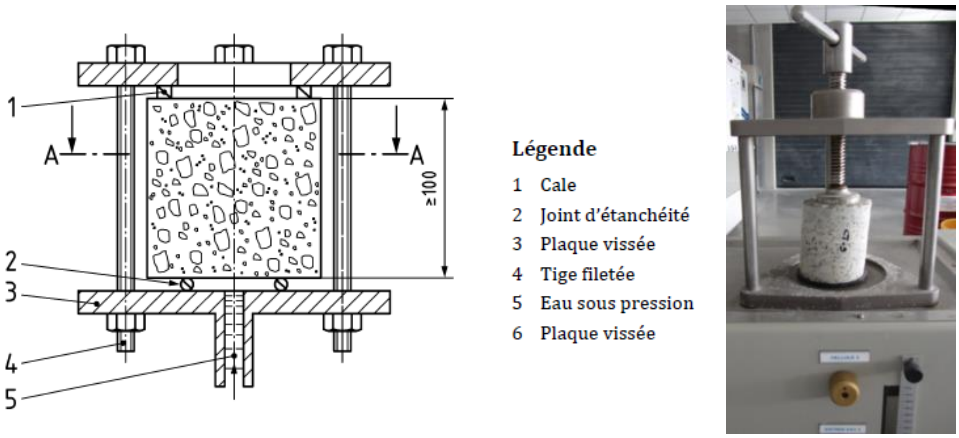


Figure 112 : Appareillage pour la mesure de la perméabilité à l'eau NF EN 12390-8[99]

La Figure 112 décrit le dispositif de mesure de la perméabilité du béton à l'eau du fournisseur Proviteq. L'éprouvette en béton est serrée mécaniquement par le haut sur des joints d'étanchéité situés en bas afin d'éviter les fuites d'eau. L'eau pénètre ensuite sous pression par le bas de l'éprouvette.

NF EN 15148 :

La norme NF EN 15148 décrit une méthode pour mesurer le coefficient d'absorption d'eau. Le coefficient d'absorption comme défini dans cette norme est la masse d'eau absorbée par une éprouvette d'essai par unité de surface et par la racine carrée du temps. Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse d'une éprouvette dont la face inférieure est en contact avec l'eau pendant une durée de 24 h. On peut observer sur la Figure 113 le dispositif d'essai

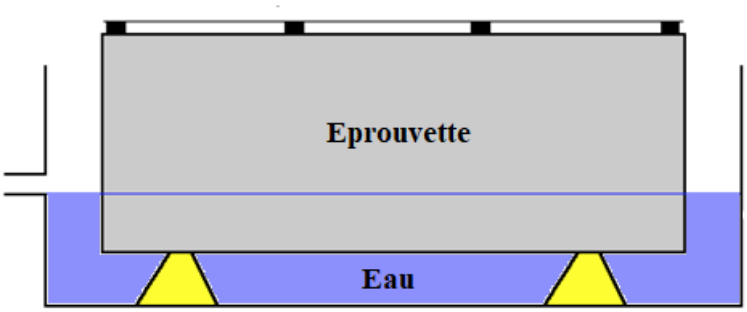


Figure 113 : Dispositif de l'essai NF EN 15148[98]

Les résultats sont exprimés d'abord par le calcul de la différence entre la masse à chaque pesée (m_t) et la masse initiale (m_i) par unité de surface (A) :

$$\Delta m_t = (m_t - m_i)/A$$

Puis cette différence est tracée en fonction de la racine carrée des temps de pesée. Une droite peut être tracée à travers les valeurs de Δm_t, cette droite coupe au temps zéro l'axe vertical en Δm_0. La perte de linéarité de cette droite correspond à l'instant final t_f (en heure) pour le calcul du coefficient d'absorption d'eau W_w. Le coefficient d'absorption W_w est alors calculé à partir de la relation suivante :

$$W_w = \frac{\Delta m_t - \Delta m_0}{\sqrt{t_f}} \qquad (6\text{-}1)$$

Ce coefficient est calculé pour chaque éprouvette. L'instant t_f peut varier d'un échantillon à un autre selon le temps nécessaire à la perte de linéarité.

Diffusion naturelle de chlorure par chromatographie ionique :

Le bac de diffusion des chlorures est préparé avec un sel Instant Ocean. La concentration en sel du bac de chlorure est de 33 grammes par litre. Le bac est rempli à une hauteur d'eau salée dépassant la hauteur des éprouvettes de 5 cm. Les éprouvettes sont ensuite déposées dans le bac sur la face résinée pendant une période de 2 mois. Cette période de 2 mois est validée par des essais de colorimétrie qui ont évalué la progression des chlorures. La colorimétrie a fourni une progression de chlorure entre 1 cm et 2 cm qu'on estime suffisante pour permettre une comparaison.

Au bout de 2 mois d'immersion dans de l'eau salée, les poudres de ciment sont grignotées de la surface des éprouvettes avec un pas de 5 mm. Les valeurs de profondeurs notées dans la chromatographie ionique indiquent ainsi une profondeur moyenne obtenue sur une couche d'épaisseur 5 mm. Par exemple, une profondeur de 7,5 mm indique que la poudre extraite se situe entre 5 mm et 10 mm.

Deux filtrations successives sont réalisées sur les poudres obtenues. Une première filtration avec un filtre de 100 µm. Tout d'abord, une masse de 2g de poudre est mélangée avec 18g d'eau ultrapure. Le mélange ainsi obtenu est homogénéisé avec une agitation magnétique pour une durée de 5 minutes. Cette agitation permet l'extraction des ions libres contenus dans la poudre. Après l'agitation magnétique, la phase liquide est extraite à l'aide d'un filtre suspendu de forme conique comme illustré sur la Figure 114. De l'eau ultrapure est ensuite versée par-dessus le filtre en veillant à bien ramener la poudre de ciment depuis l'extrémité jusqu'au fond du filtre jusqu'à atteindre un filtrat de volume 50 ml. Ce volume correspond à une dilution d'un facteur 25.

Figure 114 : Dispositif de filtration pour les particules supérieures à 100 µm.

Une deuxième filtration avec un filtre de 45 µm est alors réalisée. Le filtrat obtenu après la première filtration est placé dans une seringue. Un filtre circulaire est ensuite accroché à la sortie de cette seringue qui permet en vidant la seringue de filtrer les particules supérieures à 45 µm. Le filtrat résultant est ensuite placé dans des tubes de chromatographie.

L'analyse des anions et cations par chromatographie ionique permet de déterminer les teneurs en anions ($F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$) et cations ($Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$) dans des échantillons aqueux. Le principe de la chromatographie ionique est basé sur l'interaction entre des anions ou cations à séparer et une colonne, composé d'une résine (macromolécule insoluble) chargée positivement (pour séparer les anions) ou négativement (pour séparer les cations). Les éléments à séparer sont entraînés par un éluant. Selon la force de l'interaction électrostatique entre la résine et les ions à séparer, ceux-ci seront plus ou moins retenus par la colonne.

Un chromatographe 863 Compact IC Autosampler de Metrohm, dont le schéma de fonctionnement est illustré sur la Figure 115, est utilisé pour la quantification des chlorures pour l'ensemble des essais.

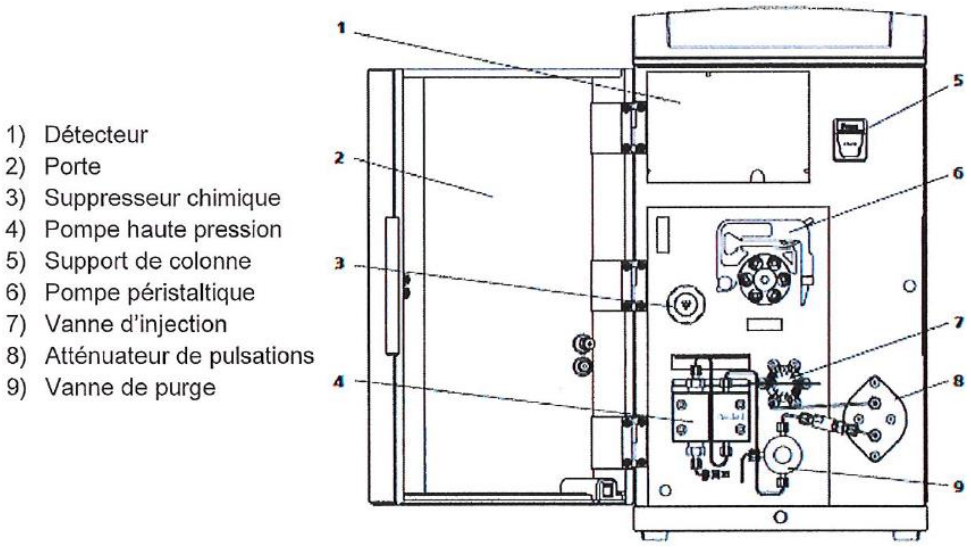


Figure 115 : Schéma général de la chromatographie ionique[101]

Deux solutions d'éluant sont préparées pour la chromatographie :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 100 mM préparé à partir de 5,5 ml d'H_2SO_4 concentré pour 1 L d'eau ultrapure
- Une solution de 3,2 mM de Na_2CO_3 et 1,0 de mM de $NaHCO_3$ qui correspond à respectivement 0,6783 g et 0,1680 g pour 2 L d'eau ultrapure.

L'éluant de Na_2CO_3 et $NaHCO_3$ est dégazée sous agitation et sous vide pour une durée minimale de 1 heure avant sa mise dans la chromatographie. La valeur de concentration chlorure en ppm est réduite d'une valeur d'environ 80ppm qui correspond à la concentration initiale de chlorure présente dans la matrice cimentaire.

6.2 Résultats

6.2.1 Pénétration d'eau sous pression selon NF EN 12390-8

La Figure 116 décrit les résultats de l'essai NF EN 12390-8 pour les formulations XS3 et XC4. La profondeur moyenne atteinte pour les éprouvettes XS3 de référence est de 3,3 cm, tandis que pour les éprouvettes XS3 traitées par SCP cette valeur moyenne est de l'ordre de 1,9 cm. La valeur moyenne de pénétration d'eau diminue d'environ 40% après le traitement. Cette diminution est statistiquement significative compte tenu de

l'incertitude. Les éprouvettes XC4 de référence indiquent une profondeur moyenne de 6,6 cm, alors que la profondeur atteinte pour les éprouvettes XC4 traitées est de l'ordre de 5,7 cm. La valeur moyenne de profondeur de pénétration diminue de 14%. Néanmoins, compte tenu de l'incertitude de l'essai, cette diminution n'est pas statistiquement significative.

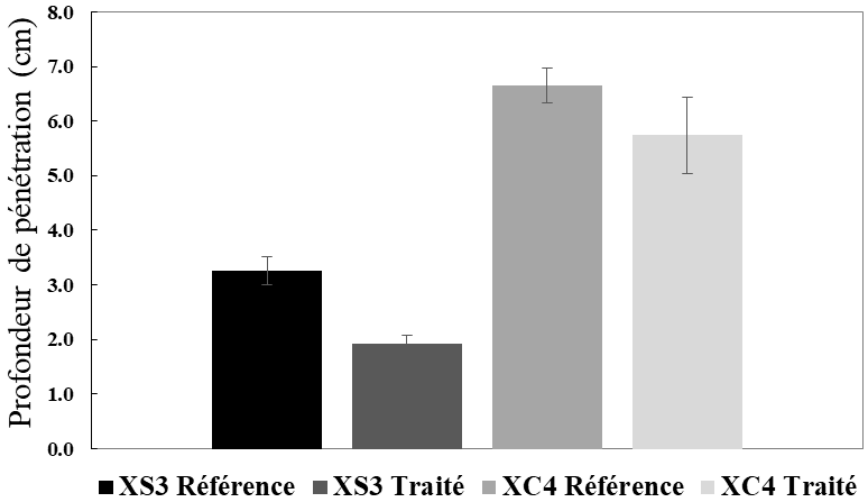


Figure 116 : Résultats de pénétration d'eau sous pression selon la norme NF EN 12390-8 pour les formulations XC4 et XS3.

L'effet du traitement est plus visible sur la formulation XS3 que sur la formulation XC4.

6.2.2 Mesure du coefficient d'absorption d'eau selon la NF EN 15148

On observe sur la Figure 117 le gain de masse en fonction de la racine du temps pour les formulations de pâtes de ciment et de mortiers. Ce gain de masse moyen à 24h pour les pâtes de ciment est de l'ordre de 11,8 kg/m² pour e/c = 0,6, 7,8 kg/m² pour e/c = 0,5 et de 5 kg/m² pour e/c = 0,4. Toujours à 24h, la valeur moyenne de gain de masse après traitement diminue respectivement à 11 kg/m² pour e/c = 0,6, 7,2 kg/m² pour e/c = 0,5 et 4,2 kg/m² pour e/c = 0,4. Le gain de masse moyen pour le mortier e/c = 0,6 est identique après traitement, alors que ce gain de masse moyen à 24h pour le mortier e/c = 0,4 diminue de 0,98 kg/m² à 0,83 kg/m².

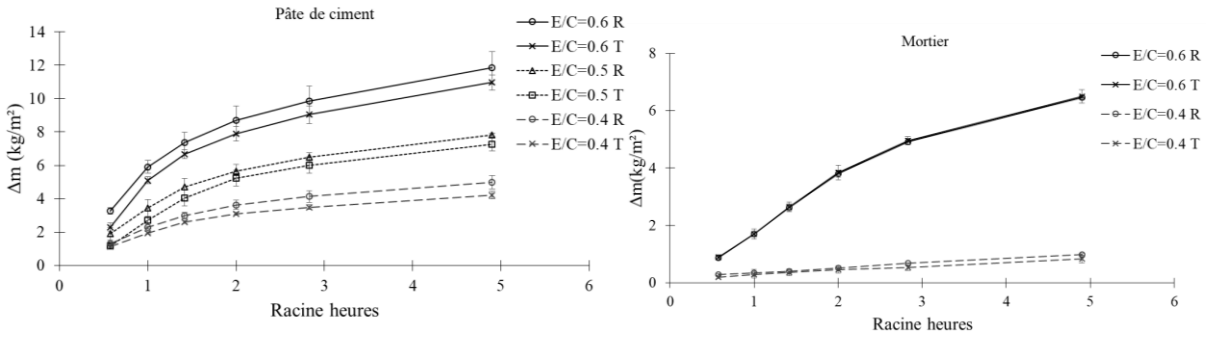


Figure 117 : Gain en masse pour les pâtes de ciment et les mortiers (R pour référence et T pour traitement de silice).

Le coefficient d'absorption en eau moyen (W_4) d'après la Figure 119 est approximativement le même pour les pâtes de ciment avec e/c = 0,5 et e/c = 0,6. Bien que la courbe de gain de masse soit supérieure pour la référence, la valeur supérieure de Δm_0 de ces derniers tend à faire diminuer ce coefficient. Le W_4 pour la pâte de ciment e/c = 0,4 diminue de 15% en passant de 1,54 à 1,31 kg/m²h^{0,5}. On peut également observer sur la Figure 119 que W_{24} du mortier e/c = 0,4 diminue de 15% en passant de 0,16 à 0,14 kg/m²h^{0,5}. L'effet du traitement est ici aussi plus visible sur le e/c = 0,4. Néanmoins, compte tenu de l'écart type, la diminution du coefficient d'absorption pour le e/c = 0,4 n'est pas statistiquement significative.

La Figure 118 décrit le gain de masse en fonction de la racine du temps pour les formulations des bétons. La valeur moyenne du gain de masse à 24h pour le béton e/c = 0,6 est de 5,9 kg/m² qui diminue à une valeur moyenne de gain de masse de 4,8 kg/m² après traitement. Pour le béton e/c = 0,4, la valeur moyenne du gain de masse à 24h diminue de 1,2 kg/m² à 1 kg/m² après traitement. Pour les formulations issues des dallettes de béton, la valeur moyenne du gain de masse à 24h diminue de 3,5 à 3,1 kg/m² pour la formulation XC4 et de 2,3 à 1,8 kg/m² pour la formulation XS3 après traitement.

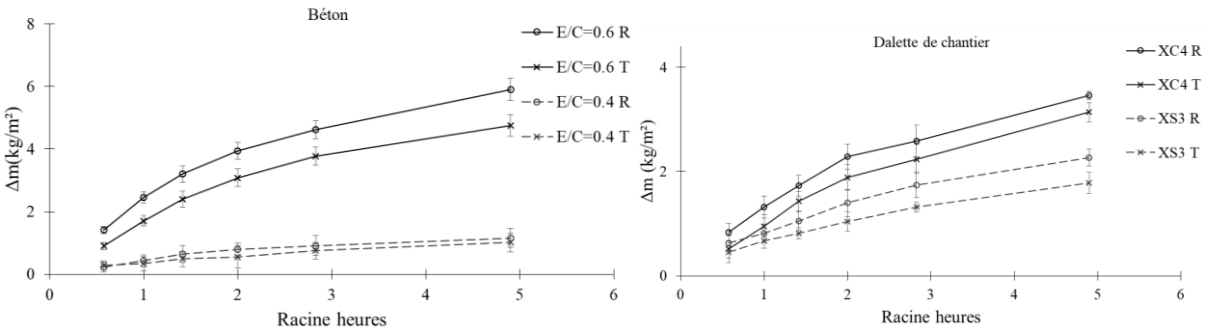


Figure 118 : Gain de masse pour les bétons (R pour référence et T pour traitement de silice)

Selon la Figure 119, le W_4 pour le béton e/c = 0,6 diminue de 10% en passant de 2,03 à 1,82 kg/m²h^{0,5} après traitement. Pour le béton e/c = 0,4, le W_8 decroit de 15% et passe de 0,28 à 0,23 kg/m²h^{0,5} après traitement. La diminution du W moyen est plus importante pour le e/c = 0,4 que pour le e/c = 0,6. Le W_4 reste sensiblement le même pour la formulation XC4. Alors que pour la formulation XS3, le W_8 diminue de 0,50 à 0,37 kg/m²h^{0,5} ceci représente une diminution statistiquement significative de l'ordre de 26% après traitement.

La même tendance continue à s'observer : la diminution du coefficient d'absorption est plus importante pour les e/c inférieurs. On peut aussi remarquer que l'effet est plus marqué sur la formulation carottée XS3 que la formulation moulée de béton e/c = 0,4.

E/C	Matériaux	Traitement de silice	Fabrication	Heure fin linéarité	Coefficient d'absorption W EN 15148 (kg/(m²*$h^{0,5}$))	Ecart type
0.4	Pâte de ciment	non	Laboratoire	W,4	1.54	0.18
0.4	**Pâte de ciment**	**après 28 jours**	**Laboratoire**	**W,4**	**1.31**	**0.09**
0.4	Mortier	non	Laboratoire	W,24	0.16	0.01
0.4	**Mortier**	**après 28 jours**	**Laboratoire**	**W,24**	**0.14**	**0.03**
0.4	Béton	non	Laboratoire	W,8	0.28	0.08
0.4	**Béton**	**après 4 mois**	**Laboratoire**	**W,8**	**0.23**	**0.04**
0.5	Pâte de ciment	non	Laboratoire	W,4	2.51	0.14
0.5	Pâte de ciment	après 28 jours	Laboratoire	W,4	2.58	0.28
0.6	Pâte de ciment	non	Laboratoire	W,4	3.50	0.63
0.6	Pâte de ciment	après 28 jours	Laboratoire	W,4	3.58	0.39
0.6	Mortier	non	Laboratoire	W,8	1.77	0.05
0.6	Mortier	après 28 jours	Laboratoire	W,8	1.78	0.11
0.6	Béton	non	Laboratoire	W,4	2.03	0.17
0.6	Béton	après 4 mois	Laboratoire	W,4	1.82	0.21
0.45	XS3	non	Dallette	W,8	0.50	0.05
0.45	**XS3**	**après 4 mois**	**Dallette**	**W,8**	**0.37**	**0.04**
0.58	XC4	non	Dallette	W,4	1.15	0.09
0.58	XC4	après 4 mois	Dallette	W,4	1.13	0.02

Figure 119 : Récapitulatif des coefficients d'absorption d'eau selon la norme NF EN 15148 sur l'ensemble des formulations. En gras rouge sont notées les améliorations du coefficient d'absorption supérieure à 15%.

6.2.3 Chromatographie ionique

On observe sur la Figure 120 la concentration de chlorure en fonction de la profondeur pour les pâtes de ciment et pour les mortiers. La valeur moyenne de concentration en chlorure diminue de 15% sur les trois profondeurs mesurées de 7,5 mm, 17,5 mm et 27,5 mm pour e/c = 0,6. Pour e/c =0,5, la valeur moyenne de concentration en chlorure diminue de 657 ppm à 537 ppm à 17,5 mm de profondeur, ce qui représente une diminution de 18% après traitement. On peut également remarquer que les chlorures n'ont pas atteint la profondeur de 27,5 mm pour le e/c = 0,5. Concernant le e/c = 0,4, la valeur moyenne de concentration chlorure diminue de 30% à une profondeur de 7,5 mm après traitement. A une profondeur de 12,5 mm, la valeur moyenne de concentration en chlorure passe d'une valeur de 552 ppm à une valeur nulle après

traitement. La diminution de la concentration en chlorure est significative seulement pour le ratio de e/c = 0,4 compte tenu de l'écart type.

Toujours sur la Figure 120, on observe que la valeur moyenne en chlorure pour le mortier e/c = 0,6 diminue de 10% sur les trois profondeurs mesurées après traitement. Néanmoins, compte tenu de l'écart type, cette diminution n'est pas significative. Pour le mortier e/c = 0,4, la valeur moyenne de concentration en chlorure diminue de 455 ppm à 262 ppm à une profondeur de 7,5 mm après traitement. Compte tenu de l'écart type, cette diminution de l'ordre de 40% est significative.

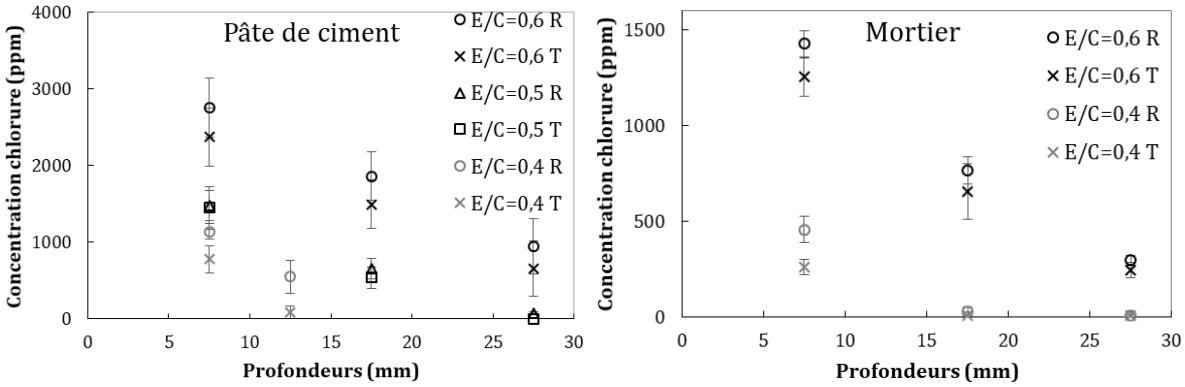


Figure 120 : Concentration en chlorure des éprouvettes de ciment et de mortier (R pour référence et T pour traitement de silice).

On peut observer sur la Figure 121 pour le béton e/c = 0,6 qu'à une profondeur de 7,5 mm, la valeur moyenne de concentration en chlorure ne diminue pas significativement après traitement. Cette valeur moyenne diminue d'environ 35% à une profondeur de 17,5 mm et 27,5 mm et qui est statistiquement significative compte tenu de l'écart type. Pour le béton e/c = 0,4, la valeur moyenne de concentration en chlorure à 7,5 mm diminue d'une valeur de 248 ppm à une valeur de 187 ppm après traitement. Bien que cette diminution soit de 25%, elle n'est pas statistiquement significative compte tenu de l'écart type.

Pour les formulations issues des dalletes, en comparant à 7,5 mm, une diminution de la valeur moyenne en chlorure de 20% est observée pour les formulations XC4 et XS3.

Cette diminution est statistiquement significative seulement pour la formulation XS3. Pour la formulation XS3, la diminution de la valeur moyenne de concentration en chlorure est de 12% à 12,5 mm de profondeur et de 7% à 17,5 mm de profondeur. Toutefois, pour ces deux profondeurs, la diminution n'est pas statistiquement significative.

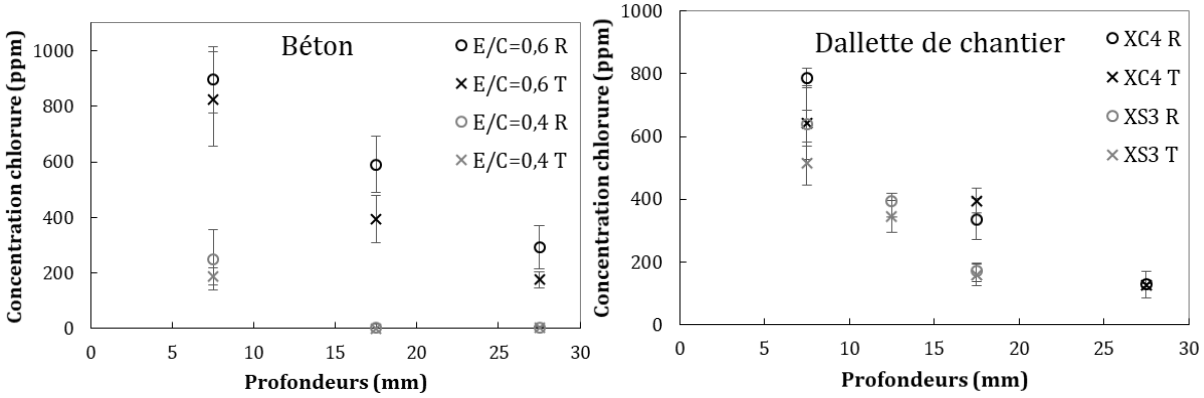


Figure 121 : Concentration en chlorure des éprouvettes de béton (R pour référence et T pour traitement de silice)

Globalement, l'effet du traitement SCP est observé avec une diminution statistiquement significative pour les formulations de pâte de ciment e/c = 0,4, pour les mortiers e/c = 0,4 et pour la formulation XS3. Bien qu'une diminution de la valeur moyenne de concentration en chlorure variant de 20 à 30% est observée pour le béton e/c = 0,6, le béton e/c = 0,4 et la formulation XC4, cette diminution n'est pas statistiquement significative.

6.3 Discussions

On peut résumer sur la Figure 122 les améliorations observées sur les formulations étudiées. Des améliorations notables sont observées pour le test de chlorure par rapport au test d'absorption capillaire. Le test chlorure est plus sensible que celui de capillarité et permet de mieux observer l'effet du produit. On n'observe aucun effet sur le coefficient d'absorption pour les e/c = 0,5 et e/c = 0,6 que ce soit pour les pâtes de ciment, mortiers ou bétons. Néanmoins, on observe des améliorations entre 15 et 26% sur le coefficient d'absorption pour les e/c = 0,4. Pour le test de chlorure, les améliorations varient entre 8 à 15% pour les e/c = 0,6. De plus, sur un e/c = 0,4, ces améliorations peuvent atteindre une amélioration de 42%. Globalement, on observe un effet marqué du produit sur les e/c = 0,4 que ce soit sur le coefficient d'absorption en eau et de chlorure et un effet moins marqué voir inexistant sur les e/c = 0,6.

E/C	Matériaux	Amélioration coefficient d'absorption	Amélioration Chlorure
0.4	Pâte de ciment	15%	32%
0,5		0%	18%
0,6		0%	14%
0.4	Mortier	15%	42%
0.6		0%	12%
0.4	Béton	18%	25%
0.6		0%	8%
0.45	XS3	26%	20%
0.58	XC4	0%	15%

Figure 122 : Récapitulatif des améliorations de coefficient d'absorption en eau et de chlorure sur les formulations étudiées.

On a défini la profondeur critique de colmatage dans les chapitres précédents comme étant l'épaisseur de la zone où le colmatage de la matrice cimentaire par la silice se

produit. Cependant, comme nous l'avons montré précédemenent, l'eau présente dans le produit pénètre plus profondément en abandonnant dans la zone de colmatage les particules de silice piégées. Connaissant les porosités des matériaux cimentaires étudiés ici, on peut calculer la profondeur de pénétration totale de la suspension de silice. Le ratio entre la profondeur totale de pénétration du produit et la profondeur critique de colmatage permet d'estimer la quantité de silice piégée et, ainsi, l'épaisseur relative de la barrière de protection formée.

Ainsi sur la base de ces deux notions, on va définir le ratio de surcolmatage SC :

$$SC = \frac{Profondeur\ de\ pénétration\ totale}{Profondeur\ critique} - 1 \qquad (6\text{-}2)$$

Ce ratio permet d'évaluer l'épaisseur de la croute de silice qui se forme. Par exemple, si on applique une quantité de silice qui permet uniquement d'atteindre la profondeur critique et d'initier le clogging, ce ratio va être égal à 0. Si ce ratio est négatif, il n'y a pas de clogging et le traitement est inefficace. Plus la quantité de silice qu'on applique est élevée plus ce ratio est élevé et plus la couche colmatée est épaisse. Ce ratio va nous permettre d'évaluer si la seule formation de la croute de silice est suffisante pour observer un effet sur la matrice cimentaire ou s'il faut une accumulation de silice minimale après la formation de la croute pour observer un effet.

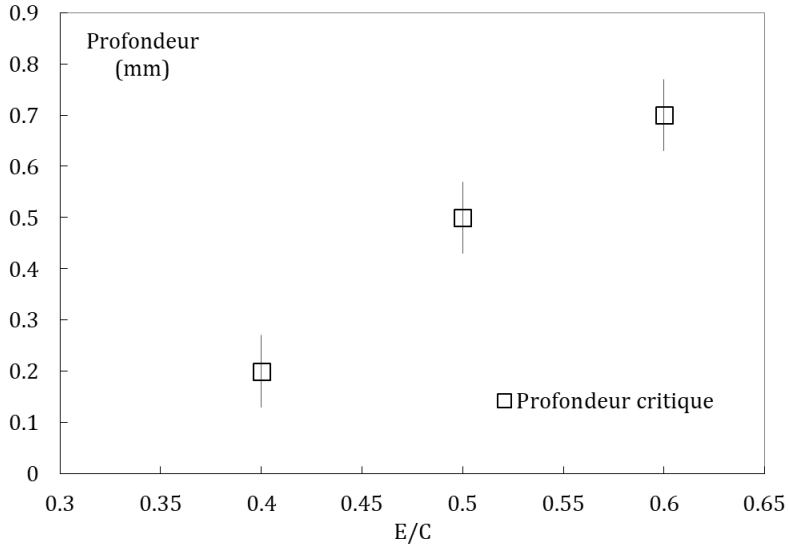


Figure 123 : Profondeur critique en fonction du ratio e/c pour les pâtes de ciment.

La Figure 123 rappelle les profondeurs critiques obtenues dans le chapitre 4 pour les pâtes de ciment. La profondeur critique augmente avec une augmentation du ratio e/c. Cette profondeur a été identifiée comme étant de 0,7 mm pour un e/c = 0,6, de 0,5 mm pour un e/c = 0,5 et de 0,2 mm pour un e/c = 0,4. La profondeur critique mesurée pour le mortier e/c = 0,6 dans la partie 4.1.4 est de 1 mm. Ainsi, la présence d'un volume de 45% en sable dans la matrice cimentaire a augmenté la profondeur critique de 0,7 mm à 1mm soit d'un facteur d'environ 1,5. Cette profondeur critique n'a pas été mesurée sur un béton dans ce travail. Le volume en granulat y est supérieur au cas du mortier. Dans notre cas ce volume, est de 67% pour le béton e/c = 0,4, 61% pour le e/c = 0,6 et 73% pour XC4 et XS3. On fait alors l'hypothèse que cette profondeur va également augmenter d'un ratio équivalent au volume en granulat. Les porosités des matrices cimentaires sont estimées avec le modèle de Powers[102] en considérant une hydratation complète. Les profondeurs de pénétration totales du produit (ou au moins de sa phase liquide) sont calculées avec l'hypothèse d'une saturation complète de la porosité dans la zone atteinte par le produit connaissant la quantité de silice appliquée en m²/l sur chaque échantillon.

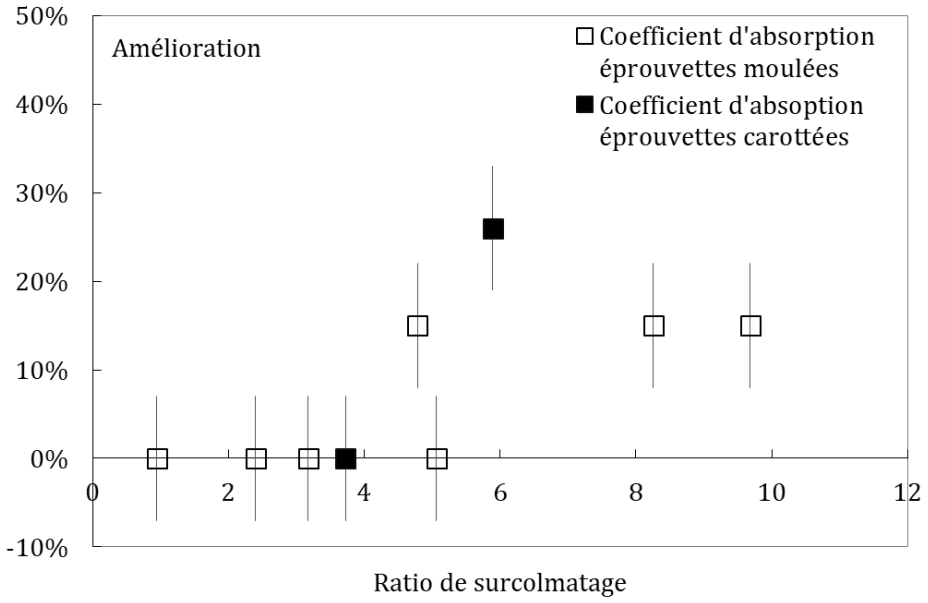


Figure 124 : Améliorations du coefficient d'absorption sur les formulations étudiées en fonction du ratio de surcolmatage.

On observe sur la Figure 124 le pourcentage d'amélioration d'absorption observé par rapport à la référence non traitée pour l'ensemble des formulations en fonction du ratio de surcolmatage. On peut identifier deux régimes, un premier régime avec une amélioration nulle qui concerne les formulations avec un ratio de surcolmatage inférieur à 5. Puis un deuxième régime avec une amélioration significative qui concerne un ratio de surcolmatage supérieur à 5. Cependant, même un ratio de surcolmatage de 10 ne permet pas de dépasser une amélioration de l'ordre de 15% sur le coefficient d'absorption d'eau. Nous suggérons qu'un ratio de surcolmatage d'au moins 5 est nécessaire pour voir l'effet de la nanosilice sur le coefficient d'absorption en eau.

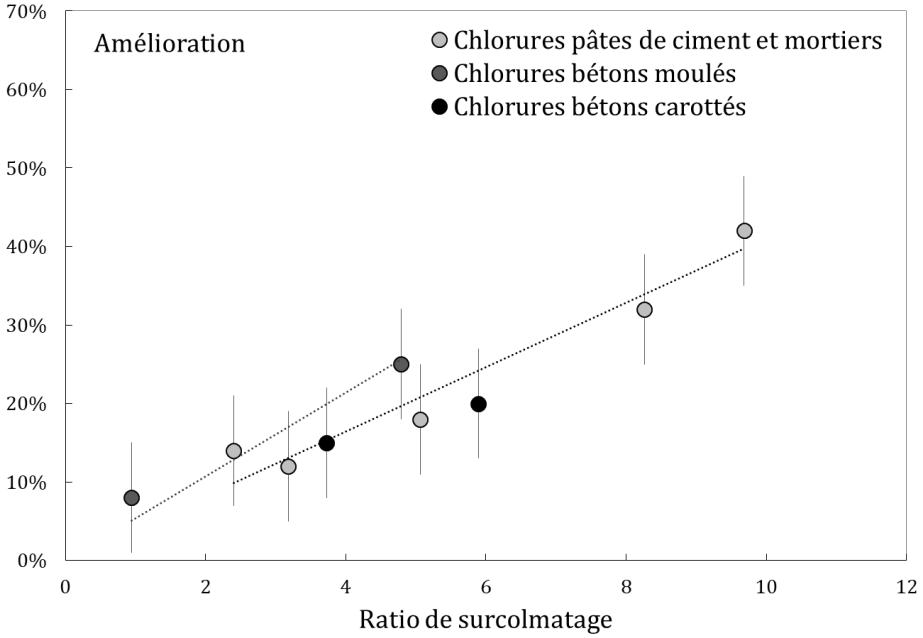


Figure 125 : Améliorations chlorures sur les formulations étudiées en fonction du ratio de surcolmatage.

On observe sur la Figure 125 le même graphe que le précédent tracé pour le transfert des chlorures. Une corrélation linéaire est observée entre le ratio de surcolmatage et l'amélioration observée. Plus le ratio de surcolmatage est élevé, plus l'amélioration observée l'est. Ainsi, on peut atteindre une amélioration de 40% avec un ratio de surcolmatage de 10 et 10% d'amélioration avec un ratio de surcolmatage de 1. Cette corrélation est valide pour l'ensemble des matrices cimentaires. On commence à voir des améliorations notables de l'ordre de 30% sur les chlorures avec un ratio de surcolmatage d'environ 10.

Le coefficient d'absorption en eau reste toutefois moins sensible que la pénétration des chlorures pour évaluer l'effet de la silice.

Ce ratio de surcolmatage nous permet de comprendre deux choses :

D'une part, la quantité surfacique de traitement appliquée sur les pâtes de ciment et les mortiers de cette étude est insuffisante. L'entreprise SCP qui a appliqué ce produit a choisi, en accord avec les autres partenaires du projet, des dosages d'application

« classiques », c'est-à-dire des dosages adaptés au traitement de bétons. Or, la porosité d'une pâte et d'un mortier est plus élevée que celle d'un béton. Pour colmater la zone comprise entre la surface et la profondeur critique de clogging, il est nécessaire d'utiliser beaucoup plus de produit. En conséquence, le ratio de surcomatage, qui capture l'accumulation de nano-particules dans la zone de colmatage, reste très faible et les améliorations de performance mesurées sont limitées à l'exception des plus faibles ratios E/C (i.e. plus faible porosité).

D'autre part, l'analyse de nos résultats sous l'angle du ratio de surcolmatage suggère que, pour obtenir les performances reportées dans la pratique par la société SCP, il serait nécessaire d'atteindre des ratios de surcolmatage de l'ordre de 20 (si la corrélation linéaire notée sur la figure 124 se poursuit au-delà de notre zone d'étude). Ceci est impossible sur les bétons étudiés ici puisque ceci correspondrait à essayer de faire rentrer dans la zone comprise entre la surface et la profondeur critique de clogging plus de nano-particules que la porosité en peut en contenir. Ceci suggère que le traitement aurait éte plus efficace si la profondeur de clogging avait été plus élevée (i.e. porosité de surface plus grossière). En effet, il aurait alors été possible de créer une couche de protection de plus grande épaisseur. Cependant, nous suggérons ici que cela n'est pas possible sur des bétons ayant bénéficié d'une cure irréprochable (puisque réalisée en conditions de laboratoire) et ayant été protégé de toute carbonatation. Ceci suggère enfin que l'effet du traitement ne peut être mesuré que sur des bétons ayant une porosité de surface suffisante pour la formation de la couche de protection.

Au final, cette analyse suggère que nos essais, même s'ils ont permis de confirmer la validité de l'analyse du fonctionnement du produit en termes de colmatage établi aux chapitres précédents, ne permettent pas de conclure sur les possibilités d'amélioration des propriétés de bétons réels (*i.e.* non curés en laboratoire). Il serait alors nécessaire de refaire une même campagne d'essais sur des bétons réels carottés ou sur des bétons exposés à une dessiccation de surface précoce telle que celle subie par des bétons réels.

6.4 Conclusions

L'effet du traitement à base de silice sur les paramètres de durabilité a été étudié dans cette partie. Trois essais ont été retenus, deux essais qui se basent sur les transferts hydriques à savoir la pénétration d'eau sous pression et la mesure du coefficient d'absorption de l'eau, et un essai de pénétration des chlorures. Un effet notable est observé sur la pénétration d'eau sous pression sur la formulation XS3 après traitement de silice. Les améliorations observées sur les indicateurs de durabilités sont plus marquées pour les petits ratios e/c. Ces améliorations sont estimées à 15% pour les transferts hydriques et entre 20 à 40% pour les transferts de chlorures.

Le ratio de surcolmatage a permis de mettre en relation la quantité de silice utilisée, le phénomène de colmatage et les améliorations observées sur les indicateurs de durabilités. Ainsi, une corrélation linéaire est observée entre ce ratio et la pénétration des chlorures. Le ratio de surcolmatage indique que la quantité de silice appliquée doit être suffisante pour atteindre la profondeur critique et permettre une accumulation de silice. Sur la base des améliorations observées sur le coefficient d'absorption et sur la pénétration des chlorures, une accumulation de silice correspondante à un ratio de surcolmatage d'au moins 10 est nécessaire pour observer un effet important sur les indicateurs de durabilités.

Inversement, ce ratio indique que la quantité de silice utilisée sur les e/c = 0,6 est insuffisante pour atteindre une épaisseur optimale de silice capable d'influencer les indicateurs de durabilités. L'analyse de ce ratio a aussi suggéré que les bétons utilisés pour cette étude et leur cure de laboratoire poussée n'étaient pas représentatifs de bétons réels de chantier, l'effet du traitement semblant fortement dépendre de la porosité de surface de matériaux. Ceci suggère qu'il est nécessaire de mesurer l'effet du traitement sur des carottes de bétons réels ayant été exposés à une cure « réaliste » et à un environnement climatique réel.

7. CHAPITRE VII : PROPOSITION D'UNE MÉTHODOLOGIE POUR LES TRAITEMENTS DE SURFACE À BASE DE SILICE

7.1 Identification de la profondeur critique 172

7.1.1 Identification du paramètre n 172

7.1.2 Utilisation du modèle 174

7.2 Détermination du dosage du produit 175

7.3 Discussions 176

7.4 Conclusions 178

Ce chapitre constitue une compilation des connaissances acquises sur le mécanisme de fonctionnement de la nanosilice et des performances observées sur les indicateurs de durabilités afin d'élaborer une méthode complémentaire à suivre pour traiter un béton existant.

7.1 Identification de la profondeur critique

L'imbibition de la suspension de silice se produit par capillarité. Pendant cette imbibition, de façon probabiliste, une surconcentration de silice se produit à une profondeur critique qui conduit à un colmatage de la porosité. Le colmatage d'un pore de la matrice cimentaire par les particules de nanosilice dépend de la taille des particules de silice, de la taille des pores de la matrice cimentaire ainsi que de la connectivité et accessibilité de ces pores. Le nombre n illustré sur la Figure 83 est le nombre de particules pour former un pont à la profondeur critique. Ainsi, pour identifier la profondeur critique d'un béton existant il nous faut d'abord définir le nombre n issu du modèle.

7.1.1 Identification du paramètre n

Pour cela, on commence par mesurer la taille des particules de silice de traitement, on peut les mesurer par exemple avec la diffraction dynamique de lumière. Ensuite, on mesure la distribution de la porosité par porosimétrie par intrusion de mercure du béton existant.

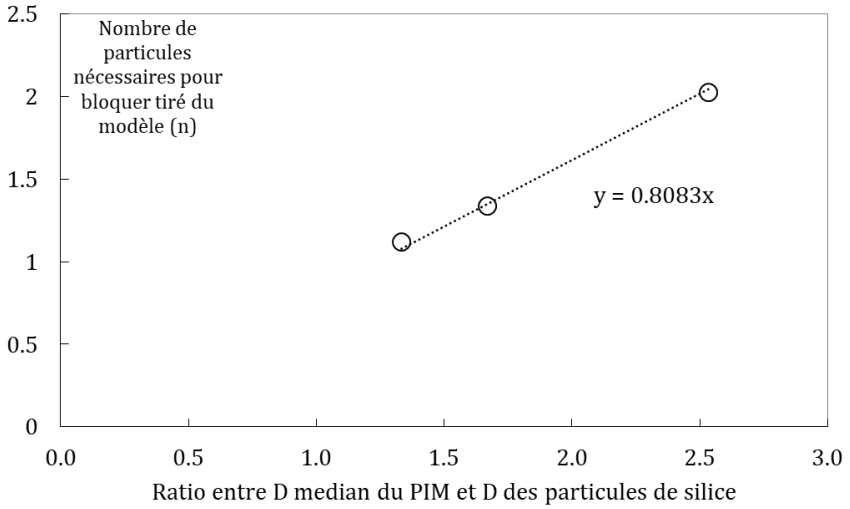


Figure 126 : Évolution du paramètre du modèle n en fonction du ratio entre le diamètre médian PIM et le diamètre des particules de silice.

La Figure 126 représente la relation entre le paramètre n issu du modèle et le ratio entre le diamètre médian de la porosimétrie mercure et du diamètre des particules de SCP obtenu par diffraction dynamique de la lumière. On observe une corrélation entre le ratio des diamètres et le nombre n. Ainsi, il suffit de connaitre le ratio entre le diamètre médian des pores et le diamètre des particules de silice pour connaitre le nombre n du modèle. Bien que cette corrélation soit réalisée sur une pâte de ciment, il reste à vérifier sa pertinence sur un béton. Pour cela on va utiliser le béton des dallettes in-situ du chapitre 6 à savoir la formulation XC4 et XS3.

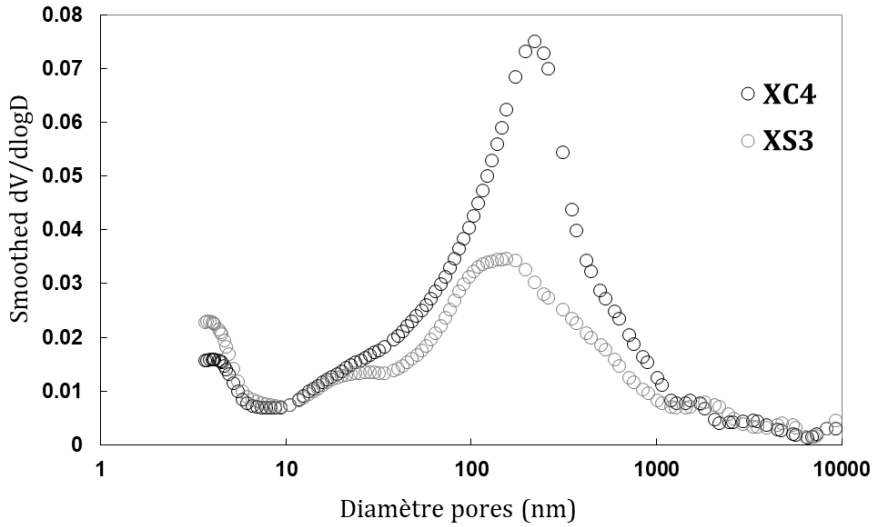


Figure 127 : Distribution de la taille des pores pour le béton XC4 et XS3 par porosimétrie mercure.

On observe sur la Figure 127 la distribution de la taille des pores pour le béton XC4 et XS3. Le pic de la porosité capillaire est situé à 220 nm pour XC4 et à 150 nm pour XS3. À la différence de la distribution des pores pour les pâtes de ciment sur la Figure 65, on peut retrouver des tailles de pores qui peuvent atteindre 1 µm bien supérieur à la taille maximale des pâtes de ciment de 200 nm. Cette porosité supérieure représente probablement la porosité des interfaces entre la pâte de ciment et les granulats. Le diamètre médian obtenu par PIM pour XS3 est 145 nm et de 185 nm pour XC4. Compte tenu de la taille des particules de silice SCP de 30 nm, on obtient un ratio diamètre médian sur taille des particules d'environ 5 pour XS3 et de 6,2 pour XC4. L'utilisation de l'équation de tendance de la Figure 126 (y = 0,8*x) permet d'obtenir une valeur de n de 4 particules pour XS3 et de 5 particules pour XC4.

7.1.2 Utilisation du modèle

Le modèle permet d'évaluer la profondeur critique qui varie en fonction de la fraction volumique et du nombre de particules n pour former un pont dans un pore.

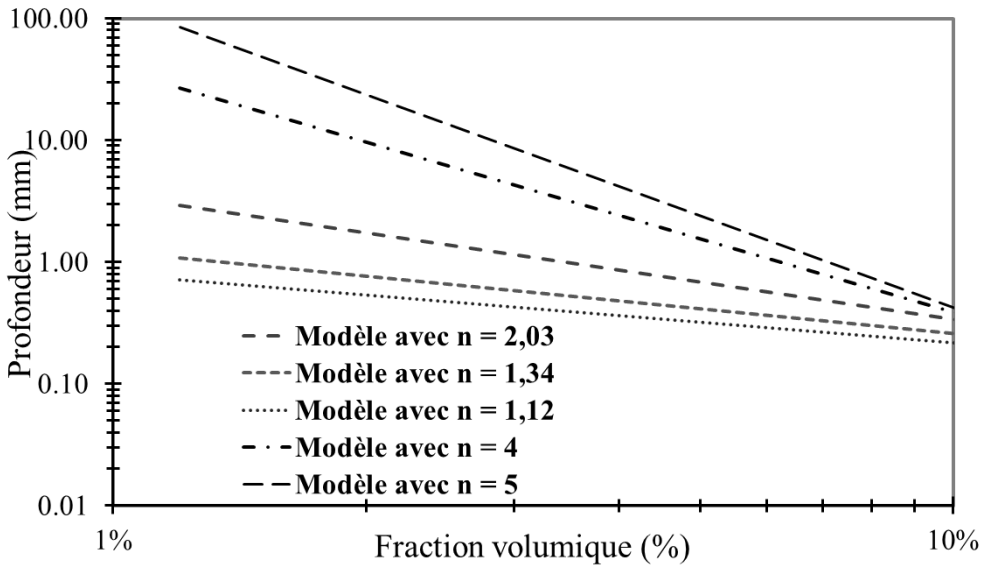


Figure 128 : Variation de la profondeur critique en fonction de la fraction volumique pour différentes valeurs de n

Connaissant la fraction volumique de la suspension de silice, on détermine selon le modèle de la Figure 128 la profondeur critique. Par exemple, pour n = 4 avec une

fraction volumique de 5,5%, qui est celle de la silice de SCP, la profondeur critique est de 1 mm alors que pour n = 5 cette profondeur critique est de 1,4 mm. La profondeur critique pour le mortier du chapitre 4 est d'environ 1 mm et se rapproche de n = 4.

7.2 Détermination du dosage du produit

Le ratio de surcolmatage défini comme le rapport de la profondeur de pénétration totale sur la profondeur critique permet d'estimer l'épaisseur de la croute de silice qui se forme. Pour calculer le ratio de surcolmatage, on a besoin de la profondeur critique et de la profondeur totale de pénétration de la suspension de silice. Sans détailler la dynamique d'imbibition de la silice dans une matrice cimentaire, on fait l'hypothèse que la quantité de silice appliquée va remplir entièrement la porosité. La mesure du diamètre médian par PIM permet aussi de mesurer la porosité de l'échantillon à traiter. Par exemple, des mesures de PIM ont permis de mesurer une porosité de 16,7% pour la formulation XC4 et une porosité de 12% pour la formulation XS3.

La profondeur de pénétration totale PT s'écrit :

$$PT\ (mm) = \left(\frac{dosage\ de\ silice\left(\frac{m^3}{m^2}\right)}{porosité}\right) * 1000 \qquad (7\text{-}1)$$

Le chapitre 6 de durabilité a permis de montrer qu'à partir d'un ratio de surcolmatage SC de 10, les améliorations commencent à devenir notables. Ainsi, on recommande un dosage de produit qui permet de respecter un ratio de surcolmatage d'au moins 10.

Avec :

$$SC = \frac{PT}{Profondeur\ critique} \qquad (7\text{-}2)$$

On peut appliquer par exemple cette méthode sur la formulation XC4 et XS3 pour déterminer le dosage minimal en silice :

$$dosage\ de\ silice\left(\frac{m^2}{l}\right)\ pour\ XC4\ < \frac{1}{10 * 1{,}4 * 16{,}7\%} = 0{,}43\ m^2/l$$

$$dosage\ de\ silice\left(\frac{m^2}{l}\right)\ pour\ XS3\ < \frac{1}{10 * 1 * 12\%} = 0{,}83\ m^2/l$$

Pour indication la quantité appliquée sur XC4 et XS3 était de 1,2 m²/l. Ainsi cette méthode indique que la quantité de silice appliquée était insuffisante pour atteindre des performances optimales.

7.3 Discussions

Cette méthode se base sur un essai unique réalisé sur une carotte du béton à traiter afin de fournir des informations complémentaires aux industriels voulant traiter un béton existant. Pour la plupart des bétons existants qui nécessitent une intervention pour prolonger leur durée de vie, la formulation du béton est méconnue voire même l'âge du béton. Ainsi, un seul essai de porosimétrie mercure pour caractériser la microstructure suffit pour estimer la quantité de silice à appliquer à condition que l'échantillonnage soit possible. La quantité de silice à appliquer est importante, car une quantité insuffisante permettra peut-être d'atteindre la profondeur critique de colmatage, mais ne suffira pas pour observer des effets majeurs sur les paramètres de durabilité. Le protocole d'application est également important lors du traitement. L'imbibition de la silice dans la matrice cimentaire est lente par rapport à l'eau comme le montre la Figure 66. Il faut prendre en compte la cinétique d'absorption pour permettre à la quantité de silice estimée de pénétrer entièrement dans la matrice cimentaire. Pour le cas des vieux bétons à haut e/c ceci ne pose pas de problème. Néanmoins, pour les bétons à faible e/c comme le montre la Figure 72, une période d'induction est observée lors de l'imbibition de la silice dont il faut tenir en compte pour définir le protocole d'application. On peut également jouer sur la fraction volumique de la suspension de silice comme c'est illustré sur la Figure 128 pour réduire la profondeur critique ce qui a pour effet d'augmenter le ratio de surcolmatage à dosage en m²/l constant.

Si on prend l'exemple de particules de silice avec une taille de 70 nm à appliquer sur le béton XC4, le ratio diamètre médian PIM sur la taille des particules serait de 2,6. Ce qui donne une valeur de n d'environ 2. L'application de la formule de dosage donne :

$$dosage\ de\ silice\ \left(\frac{m^2}{l}\right)\ pour\ XC4\ < \frac{1}{10 * 0{,}7 * 16{,}7\%} = 0{,}86\ m^2/l$$

Avec le même dosage appliqué, des particules de silice avec une taille plus grande seraient ainsi mieux adaptées pour le béton XC4. Cette étude est réalisée avec des suspensions de silice bien dispersée, il convient ainsi de vérifier préalablement la dispersion de la suspension.

7.4 Conclusions

La démarche entreprise tout au long de la thèse a permis de dégager une méthode pratique complémentaire pour le traitement des matrices cimentaires par la nanosilice. Cette méthode prend en compte la notion de profondeur critique signe d'un début de colmatage dans une matrice cimentaire. Cette méthode prend également en compte la notion de ratio de surcolmatage permettant d'estimer l'effet du traitement sur les indicateurs de durabilités. Cette notion de surcolmatage indique en termes clairs que, plus la quantité de nanosilice appliquée est importante plus l'effet observé est considérable. Sur la base d'un seul essai de poromercure sur un échantillon de béton, une estimation de la quantité minimale de silice à appliquer semble possible. Cette méthode peut-être appliquée en complément de l'expertise du fournisseur dans le cas de nouveaux chantiers, mais aussi en aval. Ainsi, si dans un chantier précédent les performances attendues ne sont pas observées, il est possible d'appliquer cette méthode pour expliquer les résultats observés et corriger la quantité restante de silice pour obtenir les performances espérées.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié le transfert de suspension de silice dans une matrice cimentaire afin de comprendre les mécanismes de protection de ces suspensions en vue de réparation d'ouvrage en béton existant.

Nous avons montré que les quantités de silice utilisées avec un spray de surface sont largement inférieures que celle utilisée lors du malaxage sur une même surface de béton. Nous avons d'abord montré que les propriétés physiques de ces suspensions de silice sont relativement proches de celle de l'eau notamment leurs viscosité et tension de surface. De plus, certaines suspensions de silice demeurent stables dans une solution synthétique de pâte de ciment ou lors d'une variation de pH. La présence de polymères ou tensio-actifs étant limitée pour les silices étudiées, on écarte également une éventuelle influence chimique autre que celle des particules de silice. Nous avons montré avec la pesée hydrostatique que l'absorption de ces suspensions de silice est hétérogène. De plus, cette absorption ne suit pas la loi de Washburn compte tenu des propriétés physiques de la suspension de silice.

Afin de comprendre l'interaction particules et matrice cimentaire, la nécessité d'obtenir une mesure locale a été soulevée par l'essai de pesée hydrostatique. Nous avons pour cela mis au point un nouveau dispositif de suivi de l'imbibition par rayons X. Nous avons montré pour le cas de l'eau sur plusieurs e/c de pâte de ciment que l'imbibition suit la loi de Lucas-Washburn.

Nous avons montré que l'imbibition des suspensions de silice conduit à un colmatage. Ce colmatage s'apparente à un changement de régime lors de l'imbibition. Ce

changement de régime n'est en fait que la filtration du fluide qui tient en suspension les particules de silice. Nous avons identifié une profondeur critique qui dépend de la fraction volumique de la suspension de silice et du e/c de la matrice cimentaire. Nous avons également proposé la structure de la croute de silice qui résulte de ce colmatage.

Nous avons adapté un modèle probabiliste issu de la littérature en tenant compte des paramètres de notre étude. Ce modèle permet de prédire qualitativement la profondeur critique où le colmatage se produit et permet en partie d'expliquer les résultats observés expérimentalement.

Une caractérisation de la réactivité par DRX en utilisant la portlandite corrigée nous a permis de détecter une réaction pouzzolanique sur la profondeur de la croute de silice. Ainsi, une surconcentration localisée de silice pourrait éventuellement indiquer une réactivité de la suspension de silice en plus du colmatage physique des particules.

Pour appréhender l'effet de cette croute de silice sur les propriétés de transfert, nous avons utilisé le même dispositif expérimental de suivi par rayons X qui s'est montré encore une fois adapté. Ainsi, on a pu identifier que le front d'imbibition après traitement n'est plus horizontal comme pour la référence, mais change de forme. Cette forme qui souvent aléatoire dépend du chemin préférentiel d'imbibition dans la croute. De ce fait, l'imbibition se fait à travers une surface réduite, ce qui contribue à diminuer la cinétique d'imbibition après traitement. De plus, l'effet du traitement persiste après plusieurs cycles d'imbibition/séchage. Ainsi, l'efficacité du traitement ne semble pas être altérée dans le temps.

Nous avons en outre montré que l'ensemble des résultats obtenus sur une pâte de ciment sont également transposables sur un mortier. La présence de grains de sable dans un mortier s'avère être bénéfique pour le colmatage. Ainsi, des gouttelettes d'eau demeurent plus longtemps à la surface d'un échantillon de mortier traité que sur un échantillon de pâte de ciment traité. Nous avons également montré que la période

d'induction est liée à la pression du fluide appliquée à la surface d'un échantillon. Une pression importante conduit à une période d'induction inférieure.

À travers notre étude, nous avons proposé un mécanisme de fonctionnement qui pourrait expliquer pourquoi des quantités inférieures de silice conduiraient à une amélioration similaire que pour une addition de la silice lors du malaxage. En fonction du béton à traiter et de la silice utilisée, le bon choix de la fraction volumique va conduire à une profondeur de colmatage optimale. On pourrait imaginer que plus la fraction volumique (ou quantité de silice) augmente plus le béton sera protégé, mais ceci pourrait avoir un effet inverse. En effet, un colmatage proche de la surface pourrait s'éroder plus rapidement qu'un colmatage en profondeur.

Afin de s'approcher du caractère industriel du traitement de particules de silice sur une matrice cimentaire. Une campagne expérimentale de durabilité est réalisée sur plusieurs formulations cimentaires. De plus, une fabrication de dallettes in-situ XC4 et XS3 est réalisée pour couvrir les formulations courantes utilisées dans un chantier. Le traitement de silice est réalisé par le fournisseur de silice en utilisant son propre protocole pour s'approcher du caractère industriel de l'application. Un effet marqué est observé avec l'essai d'eau sous pression et les transferts de chlorures pour les formulations e/c = 0,4 et XS3. La diminution du coefficient d'absorption reste néanmoins limitée pour ces mêmes formulations. Un ratio de surcolmatage est construit à partir du modèle de colmatage et de la profondeur critique. Ce ratio permet d'apprécier l'accumulation de silice après la profondeur critique. Une dépendance linéaire est observée entre ce ratio et la réduction de la profondeur des chlorures. L'identification de ce ratio a permis de tirer des recommandations pour atteindre une marge d'amélioration suffisante. Par exemple, un ratio de surcolmatage de 10 permet d'avoir des améliorations de l'ordre de 30% pour le transfert des chlorures. On note également que pour un ratio de surcolmatage de 7 la profondeur d'eau sous pression

diminue de 3,3 cm à 1,9 cm. Cette amélioration peut être significative pour des armatures situées à 3 cm de profondeur d'une dalle en béton.

La construction du ratio de surcolmatage a permis de dégager une méthodologie capable d'estimer les quantités nécessaires à appliquer pour atteindre des performances souhaitées. Cette méthode peut être complémentaire lors de la prescription d'un traitement de surface comme solution de réparation ou justifier des résultats non adéquats après traitement.

Les essais normés de durabilité utilisés ou existant ne permettent pas d'apprécier l'effet de cette période d'induction. Dans notre cas les essais utilisés sont continus soit par un contact continu de deux mois pour le cas des chlorures, un contact continu de 72 heures pour l'eau sous pression ou un contact continu de 24h pour le coefficient d'absorption. En pratique, pour le cas des zones de marnage qui sont les plus sensibles aux chlorures et dont le contact avec l'eau de mer dépasse rarement les 6 heures, l'effet de la période d'induction pourrait devenir décisif. Le développement d'essais cycliques de chlorure pourrait être une piste à explorer pour mieux apprécier l'effet de la période d'induction du traitement à base de silice. Le traitement à base de silice est à la limite de l'état d'esprit des normes actuelles compte tenu du mécanisme de fonctionnement qui diffère des solutions de réparations existantes.

De plus, comme perspectives de ce travail, il serait pertinent de comparer entre les solutions traditionnelles de traitement de surface notamment avec étude comparative des transferts hydriques et paramètres de durabilité entre notre traitement de nanosilice et un traitement de silane et siloxane.

La nanosilice de cette étude est également utilisée à l'état frais, le fournisseur indique des améliorations notables pour ce type d'application. Comme suite pour ce travail, on propose également de réaliser une étude comparative de cette nanosilice entre une utilisation à l'état frais et à l'état durci afin d'évaluer la contribution chimique notamment les alcalis ou autres sur les effets observés.

Afin de comprendre pourquoi l'effet du traitement est considérablement différent entre une application au laboratoire en l'occurrence sur des bétons à fort dosage en ciment et une application sur un béton réel de chantier qui présente de la fissuration et carbonatation, on suggère de réaliser une étude comparative en utilisant le ratio de surcolmatage et l'épaisseur de la croute de silice. Il serait possible dans ce cas alors qu'une porosité de surface supérieure comme pour le cas des bétons réels pourrait contribuer à un colmatage en profondeur avec une croute plus épaisse.

ANNEXE

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

CIMENTS

LAFARGE
Construire des villes meilleures

USINE DE LAGERDORF

Déclaration de Performance n° 0840-CPR-0120-110372-13

SERVICES EXCLUSIFS
Centre de Relation Clientèle :
0 825 888 425 Service 0,15 € / min + prix appel

CEM I 52,5 N - SR 3 (2) CE PM-CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-317 NF P 15-318

CE NF

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa) 1 jour	2 jours	7 jours	28 jours	MV (g/cm3)	SSB (cm²/g)	Demande en eau (%)	Q7 jours (j/g)		
Val. moyenne	140	0,0	22,8	37,0	53,7	66,2	3,15	4330	29,1	380		
Val. garantie	> 60	< 5		> 18		> 50				NF EN 196-6		

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

	Valeur moyenne	Valeur garantie		Valeur moyenne
SO3 (%)	2,5	≤ 3	Alcalins équivalents [Na2O + 0,658 K2O] (%)	0,5
Chlorures Cl- (%)	0,04	≤ 0,1	Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%)	0,5
Perte au feu 950°C (%)	1,2	≤ 3	Vc coefficient de variation des alcalins actifs	0,08
Insolubles (%)	0,3	≤0,75		
S-- (%)	0	≤ 0,2		

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :

Clinker Portland LAGERDORF	100,0%			
C3S + C2S (%)	73			
CaO/SiO2	3			
MgO (%)	0,8			
C3S (%)	60			
C2S (%)	13			
C3A (%)	2			Total des constituants 100%
C4AF (%)	13			

AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	4
Agent de mouture DEG - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,03
Réducteur de Chrome6 soluble - nature :solide : Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,31

LIVRAISON EN VRAC

Date de révision : **19/05/2016**

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de Lafarge Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif; ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de Lafarge Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel.

DEMANDEUR :	ACTIVITE :	DATE :

COMPACITE DES GRAVILLONS

NATURE ET PROVENANCE :	TECHNICIEN CHARGE DE L'ESSAI :

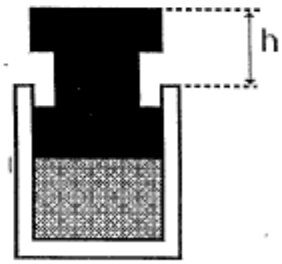
La mesure de la compacité des gravillons s'effectue sur des échantillons de **M=7,5 kg ± 20 g** (sauf cas particulier)

GRAVILLON	essai N° I						essai N° 2					
FRACTIONS	M	h1	h2	h3	h4	C	M	h1	h2	h3	h4	C

Avec le matériel utilisé, la compacité est définie par:
C= M / [0,2 x d (17 + h)]

$h = \Sigma h_i / 4$ en cm
d = masse volumique en kg / dm^3 (1 dm3 = 1 litre)
M=masse de l'échantillon en kg

FRACTION	COMPACITE MOYENNE



OBSERVATIONS :

compagra.doc version du 1/4/97

DEMANDEUR :	ACTIVITE :	DATE :

COMPACITE DES SABLES

NATURE ET PROVENANCE :	TECHNICIEN CHARGE DE L'ESSAI :

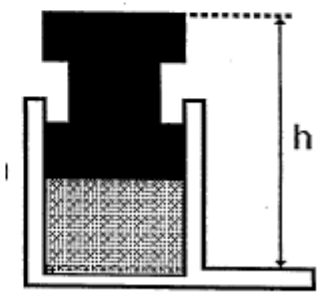
La mesure de la compacité des gravillons s'effectue sur des échantillons de **M= 3 kg ± 10 g** (sauf cas particulier)

GRAVILLON	essai N° I						essai N° 2					
FRACTIONS	M	h1	h2	h3	h4	C	M	h1	h2	h3	h4	C

Avec le matériel utilisé, la compacité est définie par:
C= M / [0,2 x d (h-15,51)]

$h = \Sigma h_i / 4$ en cm
d = masse volumique en kg / dm^3 (1 dm3 = 1 litre)
M=masse de l'échantillon en kg

FRACTION	COMPACITE MOYENNE



OBSERVATIONS :

compasab.doc version du 1/4/97

CHRYSO®Fluid Optima 100

Plastifiant Réducteur d'eau

CHRYSO®Fluid Optima 100 est un plastifiant - réducteur d'eau à fonction superplastifiant de nouvelle génération à base de phosphonate modifié. Sa structure moléculaire spécialement mise au point lui confère des propriétés exceptionnelles dans le domaine de l'adjuvantation des bétons.
CHRYSO®Fluid Optima 100 permet de très longs maintiens d'ouvrabilité à tous niveaux de consistance, par rapport aux adjuvants classiques.
CHRYSO®Fluid Optima 100 est ainsi particulièrement adapté aux pompages sur de longues distances.
CHRYSO®Fluid Optima 100 offre une grande compatibilité avec la plupart des ciments. Il est dans la majorité des cas la solution aux problèmes d'incompatibilité ciment/adjuvant.
De par ses caractéristiques, **CHRYSO®Fluid Optima 100** apparaît comme un superplastifiant très approprié pour les chantiers de génie civil et l'industrie du BPE.

Informations indicatives

- Nature : liquide
- Couleur : Jaune translucide
- Point de congelation : -3 °C
- Duree de vie : 9 mois

Specifications

- Densite (20° C) : 1,060 ± 0,010
- pH : 4,00 ± 0,50
- Extrait sec (halogene) : 30,00 % ± 1,50 %
- Extrait sec (EN 480-8) : 31,00 % ± 1,50 %
- Teneur en Na_2O equivalent : ≤ 0,30 %
- Teneur en ions Cl^- : ≤ 0,10 %

Informations normatives et reglementaires

- 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.

Domaines d'application

- Tous types de ciments
- Bétonnage par temps chaud
- Bétons pompés
- Long maintien d'ouvrabilité
- Bétons pour ouvrages très ferraillés
- BHP - BTHP
- Bétons précontraints

Precautions

Stocker à l'abri du gel.
Eviter l'exposition prolongée à de fortes chaleurs.
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 5,0 kg pour 100 kg de ciment.

Il est courant de doser ce produit à 1,0 % du poids du ciment.

Ce produit est totalement miscible à l'eau.

Ce produit doit être introduit dans le malaxeur en même temps que l'eau de gâchage.

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
www.chryso.com

Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 01/07/2013

N° certificat CE : 0333-CPR-1602

Fiche produit de	Ranville CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm³	Surface Blaine en cm²/g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
23	34	48	62	28.5	150	319	3.16	4200	1

Composition élémentaire (%)

Perte au feu	2.2
SiO_2	19.4
Al_2O_3	4.6
Fe_2O_3	3.9
TiO_2	0.3
MnO	0.0
CaO	64.3
MgO	1.2
SO_3	2.6
K_2O	0.86
Na_2O	0.06
P_2O_5	0.3
S^{--}	< 0,02
Cl^-	< 0.007
C3A+0.27*C3S NF	20.2
Insoluble CEN	0.2
Na_2O éq. actif	0.62
Colorimétrie (L*)	57

Constituants (%)

Principaux	
Clinker (K) de *Ranville*	97.0
Laitier (S)	
Cendres (V)	
Calcaire (L ou LL)	
Fumées de silice (D)	
Secondaires	
Calcaire (L ou LL)	3.0
Total	100.0
Sulfate de calcium	
Gypse Anhydrite	3.0
Additifs	
Agent de mouture	
Cloter F5903 (AXIM)	0.030
Agent réducteur	
Sulfate de fer	0.08

Caractéristiques des constituants

Nature	Caractéristiques	
Clinker (K) Ranville	CaO/SiO_2	3.1
	C3S+C2S	77
	MgO (%)	1.3
	Al_2O_3 (%)	5.0
	C3S (%)	68
	C2S (%)	9
	C3A (%)	6
	C4AF (%)	13
Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	
	$(CaO+MgO)/SiO_2$	
	$CaO+MgO+SiO_2$ (%)	
Cendres (V)	PF (%)	
	CaO réactive (%)	
	SiO_2 réactive (%)	
Calcaire (L ou LL)	$CaCO_3$ (%)	95.3
	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	0.3
	TOC (%)	0.06
Fumées de silice (D)	SiO_2 amorphe (%)	
	PF (%)	
	Aire massique BET (m²/kg)	

Mouture

Broyeur(s)	3

Stockage

Silo(s)	cf plan de silotage

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Ranville	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients

afaq ISO 9001 Qualité AFNOR CERTIFICATION
afaq ISO 14001 Environnement AFNOR CERTIFICATION

Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 669 RCS Versailles

CHRYSO®Fluid Optima 145

Plastifiant Réducteur d'eau

CHRYSO®Fluid Optima 145 est un plastifiant de nouvelle génération à fonction superplastifiante, à base de polycarboxylate et de phosphonate modifiés.

Grâce à sa structure moléculaire spécifique, **CHRYSO®Fluid Optima 145** permet de formuler des bétons cohésifs, peu visqueux à long maintien d'ouvrabilité.

CHRYSO®Fluid Optima 145 permet d'obtenir des bétons à ouvrabilité importante, tout en réduisant le rapport eau/ciment.

CHRYSO®Fluid Optima 145 est particulièrement adapté pour les bétons pompés sur de longues distances.

De par ses caractéristiques, **CHRYSO®Fluid Optima 145** apparaît comme un dispersant très approprié pour les chantiers de génie civil et l'industrie du BPE.

Informations indicatives

- Nature : liquide
- Couleur : Jaune à vert
- Durée de vie : 18 mois

Spécifications

- Densité : 1,065 ± 0,020
- pH : 5,00 ± 1,00
- Extrait sec (halogène) : 32,00 % ± 1,60 %
- Extrait sec (EN 480-8) : 31,50 % ± 1,50 %
- Teneur en Na_2O équivalent : ≤ 1,00 %
- Teneur en ions Cl^- : ≤ 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

- Tous types de ciments
- Long maintien d'ouvrabilité
- BPE
- Bétons architectoniques
- BHP - BTHP
- Préfabrication lourde

Précautions

Stocker à l'abri du gel.
Eviter l'exposition prolongée à de fortes chaleurs.
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 3,0 kg pour 100 kg de ciment

Ce produit est totalement miscible à l'eau.

Ce produit peut être incorporé dans l'eau de gâchage ou en différé sur le béton.

L'efficacité maximale de ce produit doit être

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
www.chryso.com

BIBLIOGRAPHIE

[1] *UNI EN 1504-part 2. Products and systems for protecting and repairing concrete structures. Definitions, requirements, quality control and conformity assessment – Part 2: surface protection systems for concrete*. 2005.

[2] A. A. Almusallam, F. M. Khan, S. U. Dulaijan, and O. S. B. Al-Amoudi, "Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 25, no. 4–5, pp. 473–481, May 2003, doi: 10.1016/S0958-9465(02)00087-2.

[3] A. C. Roulin-Moloney, W. J. Cantwell, and H. H. Kausch, "Parameters determining the strength and toughness of particulate-filled epoxy resins," *Polym. Compos.*, vol. 8, no. 5, pp. 314–323, Oct. 1987, doi: 10.1002/pc.750080506.

[4] Ö. Topçuoğlu, S. A. Altinkaya, and D. Balköse, "Characterization of waterborne acrylic based paint films and measurement of their water vapor permeabilities," *Prog. Org. Coatings*, vol. 56, no. 4, pp. 269–278, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.02.003.

[5] E. Zur, "Polyurea – The New Generation of Lining and Coating," *Adv. Mater. Res.*, vol. 95, pp. 85–86, Jan. 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.95.85.

[6] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T. C. Ling, and N. Li, "A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms," *Constr. Build. Mater.*, vol. 132, pp. 578–590, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025.

[7] M. V. Diamanti, A. Brenna, F. Bolzoni, M. Berra, T. Pastore, and M. Ormellese, "Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 49, pp. 720–728, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.050.

[8] L. Jiang *et al.*, "The investigation of factors affecting the water impermeability of inorganic sodium silicate-based concrete sealers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 93, pp. 729–736, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.001.

[9] H. Y. Moon, D. G. Shin, and D. S. Choi, "Evaluation of the durability of mortar and concrete applied with inorganic coating material and surface treatment system," *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 362–369, 2007, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.08.012.

[10] E. Franzoni, B. Pigino, and C. Pistolesi, "Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 44, pp. 69–76, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.05.008.

[11] R. WOO, H. ZHU, M. CHOW, C. LEUNG, and J. KIM, "Barrier performance of silane–clay nanocomposite coatings on concrete structure," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68,

no. 14, pp. 2828–2836, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.10.028.

[12] J. García-González *et al.*, "Effect of surface biotreatments on construction materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 241, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118019.

[13] G. M. Russo, G. P. Simon, and L. Incarnato, "Correlation between Rheological, Mechanical, and Barrier Properties in New Copolyamide-Based Nanocomposite Films," *Macromolecules*, vol. 39, no. 11, pp. 3855–3864, May 2006, doi: 10.1021/ma052178h.

[14] J. Delgado Rodrigues and A. P. Ferreira Pinto, "Laboratory and onsite study of barium hydroxide as a consolidant for high porosity limestones," *J. Cult. Herit.*, vol. 19, pp. 467–476, May 2016, doi: 10.1016/j.culher.2015.10.002.

[15] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, vol. 4, no. 3. 1980.

[16] K. L. Scrivener and A. Nonat, "Hydration of cementitious materials, present and future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 651–665, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.026.

[17] T. Oertel, F. Hutter, U. Helbig, and G. Sextl, "Amorphous silica in ultra-high performance concrete : First hour of hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 58, pp. 131–142, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.01.008.

[18] T. Oertel, F. Hutter, R. Tänzer, U. Helbig, and G. Sextl, "Primary particle size and agglomerate size effects of amorphous silica in ultra-high performance concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 37, pp. 61–67, 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.12.005.

[19] T. Oertel, F. Hutter, U. Helbig, and G. Sextl, "Amorphous silica in ultra-high performance concrete: First hour of hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 58, no. 2009, pp. 131–142, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2014.01.008.

[20] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.

[21] J. Björnström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson, and I. Panas, "Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 1–3, pp. 242–248, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.05.071.

[22] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, and C. Rongshen, "Influence of nano-SiO2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume," *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 539–545, 2007, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001.

[23] D. Ali and B. Professeur, "Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudres de quartz," *Bull. DES Lab. DES PONTS CHAUSSÉES*, pp. 17–28, 1999.

[24] P. K. Hou, S. Kawashima, K. J. Wang, D. J. Corr, J. S. Qian, and S. P. Shah, "Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 35, no. 1, pp. 12–22, 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.08.027.

[25] L. Wang, D. Zheng, S. Zhang, H. Cui, and D. Li, "Effect of Nano-SiO 2 on the Hydration and Microstructure of Portland Cement," 2016, doi: 10.3390/nano6120241.

[26] A. C. I. Committee, *Report on Measurements of Workability and Rheology*. .

[27] A. Naji Givi, S. Abdul Rashid, F. N. A. Aziz, and M. A. M. Salleh, "The effects of lime solution on the properties of SiO2 nanoparticles binary blended concrete," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 3, pp. 562–569, 2011, doi: 10.1016/j.compositesb.2010.10.002.

[28] F. Lavergne, R. Belhadi, J. Carriat, and A. Ben Fraj, "Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 95, pp. 42–55, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.007.

[29] H. Biricik and N. Sarier, "Comparative study of the characteristics of nano silica - , silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars," *Mater. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 570–582, May 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000054.

[30] M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi, A. E. Paolini, and M. Sebastiani, "Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 666–675, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132.

[31] M. Jalal, E. Mansouri, M. Sharifipour, and A. R. Pouladkhan, "Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO2 micro and nanoparticles," *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 389–400, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.08.037.

[32] "https://concreteprotection.com/." .

[33] P. Hou, X. Cheng, J. Qian, R. Zhang, W. Cao, and S. P. Shah, "Characteristics of surface-treatment of nano-SiO 2 on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 26–33, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.022.

[34] J. Kropp and H. . Hilsdorf, "Performance Criteria for Concrete Durability," 1995.

[35] A. Hamraoui and T. Nylander, "Analytical Approach for the Lucas – Washburn Equation," vol. 421, pp. 415–421, 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8288.

[36] H. Dong, P. Gao, and G. Ye, "Characterization and comparison of capillary pore structures of digital cement pastes," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 50, no. 2, 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1023-9.

[37] L. Hanžič, L. Kosec, and I. Anžel, "Capillary absorption in concrete and the Lucas-Washburn equation," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 1, pp. 84–91, 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.005.

[38] W. Verwey, "Theory of the stability of lyophobic colloids," *Elsevier*, 1958.

[39] E. Fremy, *Am. Chem. Phys*. 1853.

[40] M. . Jirgensons, B.; Straumanis, "A Short Textbook of Colloid Chemistry," *Pergamon Press*, 1954.

[41] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," *Cornell Univ. Press*, vol. 3rd ed, p. 556, 1960.

[42] M. Ltifi, A. Guefrech, P. Mounanga, and A. Khelidj, "Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars," *Procedia Eng.*, vol. 10, no. December, pp. 900–905, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.148.

[43] L. Derjaguin, B.; Landau, *Acta Physico Chemica*, vol. 14. 1941.

[44] H. E. Bergna and W. O. Roberts, *COLLOIDAL SILICA Fundamentals and Applications*, vol. 41, no. 1. 2003.

[45] M. Noël, "Ciment à comportement rhéologique ajustable," UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2009.

[46] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, Jan. 1968, doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.

[47] A. L. HOANG, "Structural and mechanical properties of dried colloidal silica layers," UNIVERSITE PARIS SACLAY, 2018.

[48] E. Di Giuseppe, A. Davaille, E. Mittelstaedt, and M. Fran, "Rheological and mechanical properties of silica colloids : From Newtonian liquid to brittle behaviour Rheological and Mechanical properties of Hard-Sphere Silica Colloids : from Newtonian liquid to brittle behaviour," no. May, 2012, doi: 10.1007/s00397-011-0611-9.

[49] I. H. Tavman and A. Turgut, "An Investigation on Thermal Conductivity and Viscosity of Water Based Nanofluids," *Transport*, no. June, pp. 183–202, 2010, doi: 10.1007/978-90-481-9029-4.

[50] S. Carlos and S. Paulo, "Pressure dependence of viscosity," no. March, 2005, doi: 10.1063/1.1851510.

[51] D. Choplin, L . Marchal, P. Baravian, C. Langevin, *Rhéologie et produits formulés complexes*. Techniques de l'ingénieur, 2010.

[52] J. Eastoe and J. . Dalton, "Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of

surfactants at the air–water interface," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 103–144, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0001-8686(99)00017-2.

[53] P. Verlhac, "Mesures de la tension interfaciale des bitumes à haute température avec un tensiomètre à goutte," *Bull. DES Lab. DES PONTS CHAUSSEES*, no. 235, 2001.

[54] G. D. Miles, "MINIMA IN SURFACE TENSION-CONCENTRATION CURVES OF SOLUTIONS OF SODIUM ALCOHOL SULFATES," no. 5, pp. 57–62, 1943, doi: 10.1021/j150433a007.

[55] T. Okubo, "Surface Tension of Structured Colloidal Suspensions of Polystyrene and Silica Spheres at the Air-Water Interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 171, no. 1, pp. 55–62, Apr. 1995, doi: 10.1006/jcis.1995.1150.

[56] L. Dong and D. Johnson, "Surface Tension of Charge-Stabilized Colloidal Suspensions at the Water - Air Interface," no. 9, pp. 10205–10209, 2003, doi: 10.1021/la035128j.

[57] Derjaguin, "Theory of Stability of Colloids and Thin Films," *Consult. Bur.*, 1989.

[58] "nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_DLVOetStabilite.html." .

[59] "en.wikipedia.org/wiki/File:Zeta_Potential_for_a_particle_in_dispersion_medium.png." .

[60] G. Sposito, "On Points of Zero Charge," no. 510, pp. 2815–2819, 1998, doi: 10.1021/es9802347.

[61] X. Bian, C. Kim, and G. E. Karniadakis, "111 years of Brownian motion," *Soft Matter*, vol. 12, no. 30, pp. 6331–6346, 2016, doi: 10.1039/C6SM01153E.

[62] "http://weelookang.blogspot.com/2010/06/ejs-open-source-brownian-motion-gas.html." .

[63] M. I. Ltd, "Dynamic Light Scattering : An Introduction in 30 Minutes," pp. 1–8.

[64] P. S. Singh and V. K. Aswal, "Characterization of physical structure of silica nanoparticles encapsulated in polymeric structure of polyamide films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 326, pp. 176–185, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.07.025.

[65] J. P. A. Lange, T. Hirata, "The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism," *ACI Spec*, vol. Publ. 288, pp. 435–449, 2012.

[66] Y. Niibori, T. Chida, and O. Tochiyama, "Dissolution Rates of Amorphous Silica in Highly Alkaline Solution," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 349–357, 2000, doi: 10.1080/18811248.2000.9714905.

[67] L. Landau, "Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the

Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes," vol. 605, no. 1927.

[68] A. Morandeau, "Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite," Université Paris-Est, 2013.

[69] LCPC, "Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons : Méthodes de mesure et d'essai au laboratoire."

[70] H. Ma, "Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application," *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 207–215, Apr. 2014, doi: 10.1007/s10934-013-9765-4.

[71] J. Daïan, "Porométrie au mercure Le modèle XDQ," 2007.

[72] "Explication de la loi de Bragg." [Online]. Available: http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.html.

[73] C. Chen, "A mineralogical approach to use the non-qualified fine aggregates in asphalt concrete pavement," UNIVERSITE PARIS EST, 2016.

[74] F. Nishi, Y. Takeuchi, and I. Maki, "Tricalcium Silicate Ca3O[SIO4]: The monoclinic superstructure," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 172, no. 1–4, Jan. 1985, doi: 10.1524/zkri.1985.172.14.297.

[75] E. R. Mumme, W.G.; Hill, R.J.; Bushnell-Wye, G.; Segnit, "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases," *Neues Jahrb. fuer Mineral. - Abhandlungen*, vol. 169, no. 1, pp. 35–68, 1995, doi: b92740f2-4eed-4faa-af7e-c09b5777274c.

[76] P. B. G. Habert and M. T. N. Roussel, "Cement paste content and water absorption of recycled concrete coarse aggregates," pp. 1451–1465, 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0128-z.

[77] M. Wang, *Industrial tomography : Systems and Applications*. Woodhead Publishing, 2015.

[78] K. Orhan, *Micro-computed Tomography (micro-CT) in Medicine and Engineering*. .

[79] S. R. Stock, *MICROCOMPUTED TOMOGRAPHY : Methodology and Applications*. CRC Press, 2008.

[80] S. . Cullity, B.D. and Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Englewood Cliffs, 2001.

[81] F. Marone, "Radiography and tomography," 2017.

[82] F. J. Cárcel-carrasco, M. Pascual-guillamón, and M. A. Pérez-puig, "Effects of X-rays Radiation on AISI 304 Stainless Steel Weldings with AISI 316L Filler Material : A

Study of Resistance and Pitting Corrosion Behavior," 2016, doi: 10.3390/met6050102.

[83] P. Mazeran, "Curvature radius analysis for scanning probe microscopy," vol. 585, pp. 25–37, 2005, doi: 10.1016/j.susc.2005.04.005.

[84] N. O. Myers, "Characterization of surface roughness," *Wear*, vol. 5, no. 3, pp. 182–189, May 1962, doi: 10.1016/0043-1648(62)90002-9.

[85] A. C. Kak, M. Slaney, J. Aylor, F. S. Barnes, A. Cavanagh, and D. G. Childers, "Computerized Tomographic Imaging," 1999.

[86] C. Marlière, "Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d ' eau : Application au mortier," Université Paris-Est, 2013.

[87] G. Ye, "Percolation of capillary pores in hardening cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 167–176, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.07.033.

[88] A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, J. Skibsted, A. M. Gajewicz, and P. J. McDonald, "Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from 1H NMR relaxometry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 74, pp. 116–125, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.005.

[89] N. Roussel, T. L. H. Nguyen, and P. Coussot, "General Probabilistic Approach to the Filtration Process," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 11, p. 114502, Mar. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.114502.

[90] B. A. Ver, J. L. Melnick, and C. Wallis, "Efficient Filtration and Sizing of Viruses with Membrane Filters," *J. Virol.*, vol. 2, no. 1, pp. 21–25, 1968, doi: 10.1128/JVI.2.1.21-25.1968.

[91] S. R. Wickramasinghe, E. D. Stump, D. L. Grzenia, S. M. Husson, and J. Pellegrino, "Understanding virus filtration membrane performance," *J. Memb. Sci.*, vol. 365, no. 1–2, pp. 160–169, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.09.002.

[92] R. Anger and L. Fontaine, *Bâtir en terre*. 2009.

[93] H. Péter, A. Libál, C. Reichhardt, and C. J. O. Reichhardt, "Crossover from Jamming to Clogging Behaviours in Heterogeneous Environments," pp. 2–10, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-28256-6.

[94] F. de Larrard, *Concrete mixture-proportioning - A scientific approach*. 1999.

[95] C. Ezeakacha, S. Salehi, and A. Hayatdavoudi, "Experimental Study of Drilling Fluid ' s Filtration and Mud Cake Evolution in Sandstone Formations," no. December, 2016, doi: 10.1115/1.4035425.

[96] D. Keinde, "Etude du béton à l'échelle mesoscopique : simulation numérique et tests de micro-indentation …," INSA de Rennes, 2014.

[97] “NF EN 206-1 : Béton spécification, performances, production et conformité.”

[98] “NF EN ISO 15148 : Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - - Détermination du coefficient d’absorption d’eau par immersion partielle.”

[99] “NF EN 12390-8 : Essais pour béton durci - Partie 8 : profondeur de pénétration d’eau sous pression.”

[100] “NF EN 13670 : Exécution des structures en béton.”

[101] “Mode opératoire de l’ESITC : Analyse des anions et cations par chromatographie ionique.”

[102] H. J. H. Brouwers, “The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1922–1936, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.04.009.