

## Analyse multi-échelles du retrait endogène des matrices cimentaires au jeune âge

Marwen Bouasker<sup>a</sup>, Frédéric Grondin<sup>b</sup>, Pierre Mounanga<sup>a</sup>, Abdelhafid Khelidj<sup>a</sup>

GeM, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, UMR-CNRS 6183  
<sup>a</sup>IUT de Saint-Nazaire, 58 rue Michel Ange, 44600 Saint-Nazaire cedex  
<sup>b</sup>Ecole Centrale de Nantes, 1 rue de la Noë, BP 92101, 44321 Nantes cedex 3  
marwen.bouasker@univ-nantes.fr

### Résumé :

L'objectif de ce papier est de modéliser le retrait endogène (appelé aussi retrait externe) d'une pâte de ciment dès le premier contact eau - ciment jusqu'à 2 jours d'hydratation en se basant sur un modèle d'homogénéisation multi-échelle. Le retrait endogène est composé de deux déformations issues de deux mécanismes différents. Une première déformation d'origine chimique (la contraction Le Chatelier) issue d'un bilan volumique global négatif des réactions chimiques d'hydratation, qui apparaît dès le premier contact eau-ciment et qui se poursuit jusqu'à la prise du matériau. A partir de la prise, le matériau se rigidifie progressivement et par suite la déformation d'origine chimique est freinée par le squelette solide du matériau pour donner naissance à un phénomène de dépression capillaire. Ce phénomène est le mécanisme moteur de la deuxième phase de déformation (appelée retrait d'autodessiccation). Le couplage de ces deux déformations donne le retrait endogène (externe). Les entrées du modèle mis au point sont essentiellement la composition chimique du ciment ainsi que sa finesse, le rapport eau-ciment (E/C), la température et les propriétés mécaniques des principales phases. Les sorties sont l'évolution des phases dans le temps, l'évolution de la réaction chimique d'hydratation, le module d'Young, la dépression capillaire, le retrait chimique et le retrait endogène.

### Abstract :

The objective of this paper is to model the autogenous shrinkage (also called external shrinkage) of a cement paste from the first contact water - cement until 2 days of hydration by means of a multi-scale homogenization model. The autogenous shrinkage is composed of two deformations resulting from two different mechanisms. A first deformation of chemical origin (Le Chatelier's contraction) resulting from a global negative volume balance of the chemical hydration reactions which appears from the first contact water-cement and which continues until the setting period. From the setting period, the material is gradually rigidified and consequently the chemical deformation is slowed down by the solid skeleton of material to give rise to a capillary depression phenomenon. This phenomenon is the driving mechanism of the second deformation phase (also called self-desiccation shrinkage). The coupling of these two deformation types gives autogenous shrinkage (external shrinkage). The inputs of the model are primarily the principle chemical phases of cement, its Blaine surface, the mechanical properties of the main cement phases, the water-to-cement ratio (W/C) and the temperature. The outputs are the evolution of the cement phase volume fractions vs. time, the evolution of the chemical hydration reactions, the Young modulus, the capillary depression, the chemical and the autogenous shrinkage.

**Mots-clefs : Modélisation multi-échelle ; retrait endogène ; jeune âge**

### 1 Introduction

Le retrait endogène<sup>1</sup> (variation du volume apparent – Fig. 2) est une propriété commune à toutes les matrices cimentaires à liant hydraulique : elle résulte du phénomène de contraction Le

<sup>1</sup> Déformation à température constante d'un système fermé

Chatelier (variation du volume absolu – Fig. 2) et de la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation qui provoque une désaturation du réseau poreux.

Les courbes de retrait endogène (appelé aussi retrait externe) présentent généralement deux phases (Fig. 1) : une phase accélérée qui apparaît dès le coulage jusqu'à la prise (Justnes *et al.*, 1996) suivie d'une deuxième phase de décélération. Pendant la première phase, le matériau est complètement saturé et par suite le retrait enregistré est seulement du retrait chimique. Pendant et après la prise, il y a une forte consommation d'eau initialement présente dans les pores ainsi qu'une augmentation de la rigidité du matériau. Ces deux phénomènes donnent naissance au mécanisme de dépression capillaire après la prise et à une déformation dite d'autodessiccation.

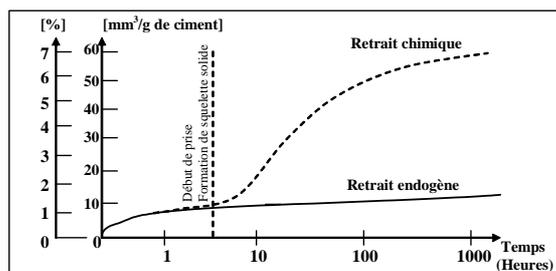


FIG. 1 – Retrait chimique et retrait endogène d'une pâte de ciment (Jensen, 2005).

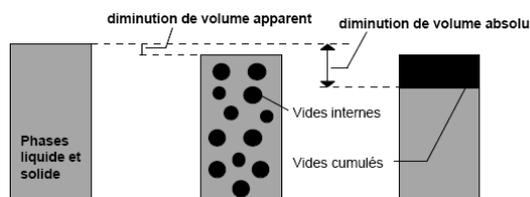


FIG. 2 – Illustration des volumes apparent et absolu (Garcia-Boivin, 1999).

Plusieurs études ont été faites sur la modélisation du retrait chimique (Garcia-Boivin, 1999 ; Holt, 2001 ; Mounanga *et al.*, 2004). La modélisation est basée sur le bilan des réactions chimiques d'hydratation qui donnent naissance à des produits dont le volume est inférieur à celui des réactants. Quant à la modélisation du retrait après la prise (appelé aussi retrait d'autodessiccation), on se base sur le phénomène de dépression capillaire décrit par la loi de Kelvin-Laplace. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation d'un modèle multi-échelle pour la modélisation du retrait externe dès le coulage, depuis l'échelle des hydrates jusqu'à celle de l'éprouvette. Les entrées du modèle sont : la composition chimique des principales phases du ciment ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ), sa finesse, les propriétés mécaniques de chaque phase, la température et le rapport eau sur ciment. Les sorties sont : l'évolution des phases en fonction du temps, l'avancement des réactions chimiques d'hydratation, le retrait chimique, la dépression capillaire, l'évolution de la rigidité et le retrait endogène (externe).

## 2 Etude expérimentale

Dans ce papier, on s'intéresse à la déformation endogène d'une pâte de ciment de rapport  $E/C = 0,40$ . Le ciment utilisé est de type CEM I 42.5 de l'usine Saint Pierre La Cour. La finesse du ciment est de  $3390 \text{ cm}^2/\text{g}$ , sa composition de Bogue est 62%  $C_3S$ , 11%  $C_2S$ , 8%  $C_3A$  et 8%  $C_4AF$ . L'ensemble des essais est réalisé à une température constante de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Les temps de prise, le retrait chimique ainsi que le degré d'hydratation permettent de quantifier l'évolution physico-chimique de la pâte de ciment. La prise est déterminée par l'essai de prise Vicat selon la norme européenne NF EN 196-3, 1995. Le retrait chimique est mesuré en assurant une saturation permanente en eau de l'espace poreux du matériau selon le protocole décrit par Mounanga *et al.* (2004). Le degré d'hydratation est obtenu par la méthode de perte au feu (Bouasker *et al.*, 2005), qui consiste à déterminer la quantité d'eau liée chimiquement (qui a participé aux réactions d'hydratation). Il est défini comme le rapport de la quantité d'eau liée sur la quantité d'eau nécessaire pour une hydratation complète du matériau.

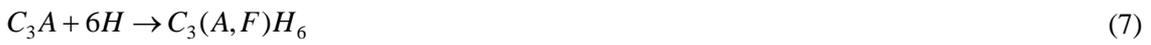
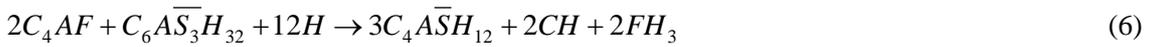
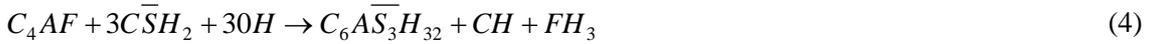
Concernant la mesure du retrait endogène (retrait externe), la méthode volumique par pesée hydrostatique a été utilisée. Un dispositif expérimental original équipé d'un système de rotation a été développé afin de mesurer le retrait endogène volumique de matrices cimentaires à

fort rapport eau/ciment (E/C), très sensible au ressuage. L'huile de paraffine est utilisée comme liquide d'immersion afin de limiter l'absorption de liquide par l'échantillon.

### 3 Modélisation micromécanique

#### 3.1 Calcul des volumes des phases au cours de l'hydratation

Dans l'objectif de déterminer les propriétés évolutives d'une pâte de ciment au jeune âge, on s'intéresse dans un premier temps à la formation de sa microstructure. Pour cela les volumes partiels des constituants de la microstructure sont calculés en se basant sur les relations de bilans chimiques de l'hydratation du ciment définies ci-après :



L'hydratation du  $C_3S$  et du  $C_2S$  forme au contact de l'eau un gel amorphe, le silice de calcium hydraté ( $CSH$ ) et l'hydroxyde de calcium ( $CH$ ), plus connu sous le nom de portlandite, qui lui se développe dans l'espace poreux. Si le sulfate (issu du gypse ( $C\bar{S}H_2$ )) est totalement consommé avant que le  $C_3A$  ne le soit, l'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) se change en monosulfate ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ). Lorsque l'ettringite est totalement consommée, le  $C_3A$  réagit selon la relation (7). La réaction du  $C_4AF$  est similaire à celle du  $C_3A$ . Chaque clinker possède une cinétique d'hydratation différente qui va dépendre de son affinité normalisée  $\tilde{A}(\xi_x)$  et de son temps caractéristique associé  $\tau_x$ , selon (Atkins, 1994) :

$$\tau_x \frac{d\xi_x}{dt} = \tilde{A}(\xi) \quad (9)$$

A partir de la connaissance du degré d'hydratation ( $\xi_x$ ) on peut ensuite calculer les volumes des clinkers ( $V_x$ ) restants dans le mélange (Bernard et al., 2003):

$$V_x(t) = V_{C0} f_x (1 - \xi_x(t)) \quad (10)$$

Où  $V_{C0}$  est le volume initial de ciment et  $f_x$  la fraction volumique initial du clinker. De la même façon, le volume d'eau restant est égale à :

$$V_E(t) = V_{E0} - \sum V_E^X \xi_x(t) \text{ avec } V_E^X = V_{C0} \frac{n_E \rho_C f_x / M_X}{n_X \rho_E / M_E} \quad (11)$$

Où  $V_{E0}$  est le volume d'eau initial,  $V_E^X$  est le volume d'eau consommée pour hydrater le clinker X et le rapport  $n_X / n_E$  désigne le nombre de moles d'eau  $n_E$  consommée pour hydrater une mole de clinker  $n_X$  de densité apparente  $\rho_C f_x$ . Le volume des éléments hydratés se calcule en fonction des volumes des éléments qui ont réagi tel que pour la réaction chimique suivante :

$$n_1^R V_1^R + n_2^R V_2^R + \dots + n_n^R V_n^R \rightarrow n_1^P V_1^P + n_2^P V_2^P + \dots + n_m^P V_m^P \quad (12)$$

On écrit :

$$V_i^P(t) = \sum_{j=1}^n C_i^j \xi_j(t) \text{ avec } C_i^j = V_{C0} \frac{n_i^R \rho_C f_j / M_j}{n_j^P \rho_i / M_i} \quad (i=1,m) \quad (13)$$

Où  $i$  et  $j$  sont respectivement les indices associés aux produits et aux réactants dont le nombre de mole est  $n_i^R$  et  $n_j^P$  respectivement, de masse molaire  $M$ .  $\rho_i$  est la densité du produit.

Les volumes de chaque constituant formant la microstructure de la pâte de ciment au cours du temps sont alors calculés. En leur affectant leurs propriétés mécaniques respectives, on peut ensuite par homogénéisation calculer le comportement macroscopique de la pâte de ciment.

### 3.2 Calcul des propriétés homogènes équivalentes et de la déformation

On considère un volume représentatif de ciment formé des constituants présentés ci-dessus. On suppose ici deux grandes étapes de l'évolution de la microstructure : avant la prise et après la prise. Avant la prise, la pâte de ciment est encore très fluide, et on suppose que le volume d'eau est supérieur à celui de l'ensemble des phases solides. On choisit alors la porosité capillaire (eau et vides) pour la matrice du volume représentatif et les phases solides comme inclusions. Après la prise, la pâte de ciment devient solide et on considère une matrice formée de la phase *CSH* dans laquelle sont inclus les autres éléments solides (anhydres et hydrates) ainsi que les pores. Les coefficients élastiques de chacune des phases ont été identifiés expérimentalement (Bernard *et al.*, 2003). En incluant de façon itérative les différentes inclusions dans la matrice selon leur fraction volumique calculée précédemment, et en utilisant la méthode du schéma auto-cohérent, on peut alors calculer le module d'Young homogénéisé de la pâte de ciment au cours de l'hydratation.

Avant la prise, le retrait de la pâte de ciment est principalement chimique. Pour le modéliser, nous avons retenu le modèle développé par Mounanga *et al.* (2004) à partir de mesures expérimentales sur le retrait chimique de chaque phase anhydre du ciment. On ajoute à cela un calcul de déformation équivalente en utilisant la méthode du schéma auto-cohérent et en distinguant des pores à différentes pressions (Lemarchand, 2001) pour tenir compte des effets mécaniques lors du retrait. On considère des pores contenant de l'eau et de l'air (de fraction volumique équivalente à la somme des fractions volumiques des phases eau et air) à la pression capillaire et des pores contenant de l'ettringite à la pression générée par sa formation (Ping et Beaudoin, 1992). La pression capillaire est régie par la loi empirique suivante proposée par Coussy *et al.* (2004) :

$$p_c(S) = M(S^{-1/m} - 1)^{(1-m)} \quad (14)$$

Où  $M = 37,55$  MPa et  $m = 0,46$  sont des paramètres matériaux et  $S$  représente la saturation liquide de la pâte de ciment.

## 4 Analyse et discussion des résultats expérimentaux et numériques

La Figure 3 montre une bonne corrélation de la modélisation du degré d'hydratation avec les valeurs expérimentales obtenues par la méthode de perte au feu. Par ailleurs, on observe que l'évolution du retrait chimique est intimement liée à celle de l'avancement de l'hydratation. La Figure 4 présente les résultats de la modélisation du retrait d'autodessiccation et de la dépression capillaire en fonction du temps. L'allure des deux courbes indique que le retrait d'autodessiccation dépend directement de la dépression capillaire.

La Figure 5 montre que le modèle multi-échelle est capable de prédire correctement le module d'Young à partir de 24 h d'hydratation. La différence entre les résultats expérimentaux

et la modélisation entre 0 et 24 h peut être attribuée à la forte composante visqueuse du comportement de la pâte de ciment qui n'est pas prise en compte dans le modèle actuel.

À la Figure 6, la comparaison des résultats de retrait chimique et de retrait endogène en fonction du temps d'hydratation met en évidence la bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux depuis le premier contact eau – ciment jusqu'à 24 h. Après 24 h, les résultats de la modélisation sous-estime les valeurs mesurées de retrait endogène. Cette sous-estimation peut être expliquée par une dépression capillaire réelle plus élevée que celle calculée par le modèle. Les résultats de modélisation du retrait chimique sont légèrement surestimés par rapport aux résultats expérimentaux.

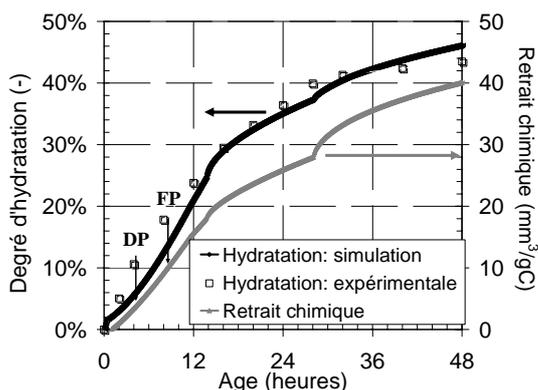


FIG. 3 – Avancement de l'hydratation et du retrait chimique (DP : début de prise Vicat, FP : fin de prise Vicat).

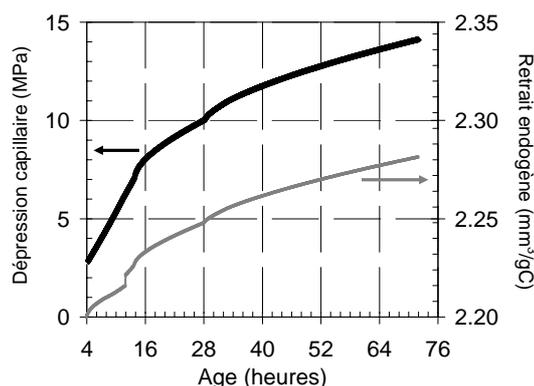


FIG. 4 – Dépression capillaire et retrait d'autodesiccation (à partir de la prise).

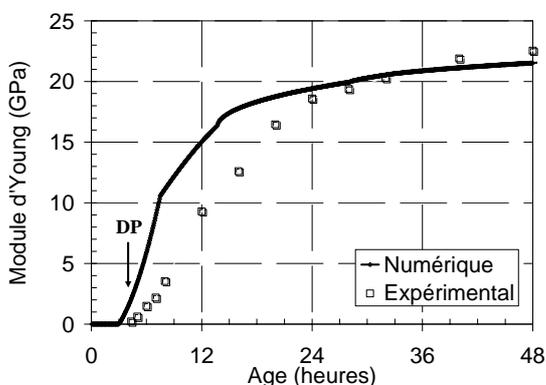


FIG. 5 – Evolution du module d'Young en fonction du temps (DP : début de prise Vicat).

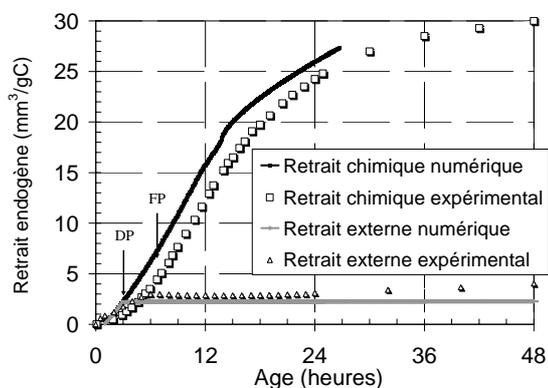


FIG. 6 – Retrait chimique et endogène (DP : début de prise Vicat, FP : fin de prise Vicat).

## 5 Conclusions

Les résultats obtenus par le modèle multi-échelle montrent que ce dernier est capable de prédire l'avancement de l'hydratation ainsi que l'évolution du retrait chimique. Le module d'Young est correctement modélisé à partir de 24 h. Entre 0 et 24 h, la composante viscoélastique du comportement de la pâte de ciment, non prise en compte actuellement par le modèle, explique probablement le décalage entre les résultats numériques et expérimentaux. Les valeurs du retrait endogène simulées se superposent avec les valeurs expérimentales avant de

diverger à partir de 24 h d'hydratation. Des améliorations du modèle sont en cours de réalisation afin de mieux simuler l'évolution de la dépression capillaire et ainsi d'affiner la prédiction du retrait endogène des pâtes de ciment à partir de 24 h.

## Références

- Atkins, P.W. 1994 Physical Chemistry. 5th ed. (Oxford Univ. Press). Oxford
- Bernard, O., Ulm, F.J. & Lemarchand, E. 2003 A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **33**, 9, 1293-1309
- Bouasker, M., Turcry, Ph., Mounanga, P. & Loukili, A. 2005 Influence of limestone filler on chemical shrinkage and hydration of cement pastes at early age. In Proceeding of International Conference on Creep and Shrinkage France, Concreep7, 12-14 septembre, Nantes, Hermès, pp. 559-564
- Coussy, O., Dangla, P., Lassabatère, T. & Baroghel-Bouny, V. 2004 The equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials. *Mater. and Struct.* **37**, 15-20
- Garcia Boivin, S. 1999 Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène. Thèse de doctorat de l'ENPC. Marne-la-Vallée, France.
- Holt, E. 2001 Early age autogenous shrinkage of concrete. Thèse de doctorat de l'Université de Washington. Seattle, Etats-Unis.
- Jensen, O. 2005 Autogenous phenomena in cement-based materials. University of Denmark
- Justnes H., Van Gemert A., Verboven F. & Sellevold E.J. 1996 Total and external chemical shrinkage of low W/C-ratio cement pastes. *Adv. Cem. Res.* **31**, 8, 121-126
- Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A. & Baroghel-Bouny, V. 2004 Predicting Ca(OH)<sub>2</sub> content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cem. Concr. Res.* **34**, 2, 255-265
- Norme européenne NF EN 196-3 – Méthodes d'essai des ciments. Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité, 1995
- Pichler, C., Lackner, R. & Mang, H.A. 2007 A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-age cement-based materials. *Eng. Frac. Mech.* **74**, 34-58
- Ping, X. & Beaudoin, J.J. 1992 Mechanism of sulphate expansion II: validation of thermodynamic theory. *Cem. Concr. Res.* **22**, 845-854.
- Lemarchand, E. 2001 Contribution de la micromécanique à l'étude des phénomènes de transport et de couplage poromécanique des milieux poreux : application aux phénomènes de gonflement dans les géomatériaux. Thèse de doctorat de l'ENPC. Marne-la-Vallée. France.