



Effet des contraintes et de la température sur l'intégrité des ciments des puits pétroliers

Manh Huyen Vu

► **To cite this version:**

Manh Huyen Vu. Effet des contraintes et de la température sur l'intégrité des ciments des puits pétroliers. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. <NNT : 2012PEST1036>. <pastel-00861315>

HAL Id: pastel-00861315

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00861315>

Submitted on 12 Sep 2013

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.

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Discipline : Géotechnique

présentée par

Manh Huyen VU

intitulée

Effet des contraintes et de la température sur l'intégrité des ciments des puits pétroliers

devant le jury composé de :

M. Yves GUEGUEN	Président
M. Djimedo KONDO	Rapporteur
M. Jian-Fu SHAO	Rapporteur
M. Axel-Pierre BOIS	Examineur
M. Siavash GHABEZLOO	Examineur
M. Jean Michel TORRENTI	Examineur
Mme. Sylvine GUEDON	Co-directrice de thèse
M. Jean SULEM	Directeur de thèse
M. Jean-Benoit LAUDET	Invité
M. André GARNIER	Invité

Remerciements

Cette thèse de doctorat s'est effectuée au sein de l'équipe Géotechnique (CERMES) du laboratoire Navier dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'École des Ponts ParisTech, le département GER de l'IFSTTAR et la société TOTAL et je remercie ces partenaires pour le financement apporté à sa réalisation. J'ai eu la chance de travailler avec des encadrants et des collègues très compétents et très enthousiastes. Je les remercie de m'avoir soutenu.

Je tiens à remercier Yves GUEGUEN, le président du jury de ma thèse. Je suis aussi très reconnaissant à Djimedo KONDO et Jian-Fu SHAO d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'aux membres du jury, Jean Michel TORRENTI, Axel-Pierre BOIS et Siavash GHABEZLOO pour toutes leurs remarques et suggestions.

Je voudrais adresser mes plus profonds remerciements à Jean SULEM qui m'a dirigé pendant ma thèse. Je le remercie pour son dévouement, pour son encadrement très pointu et pour ses idées novatrices.

Je tiens à remercier Sylvine GUEDON qui m'a accueilli à l'IFSTTAR et m'a aidé dans la réalisation des études expérimentales et les observations au MEB. Je la remercie pour ses conseils, sa grande gentillesse et son soutien très chaleureux.

Je suis très reconnaissant à Siavash GHABEZLOO pour ses questions très pertinentes ouvrant de nouvelles pistes d'étude. Je le remercie pour toutes les discussions et pour le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie Jean-Benoît LAUDET et André GARNIER de m'avoir accueilli dans les locaux de TOTAL et pour leur soutien, en particulier sur les aspects expérimentaux.

J'adresse mes vifs remerciements à Axel-Pierre BOIS pour nos discussions scientifiques et techniques dans le domaine pétrolier. Grâce à lui, j'ai pu mieux appréhender comment les résultats des recherches pouvaient être appliqués en pratique.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. J'adresse tous mes remerciements à François MARTINEAU et à Franck GUIRADO, techniciens à l'IFSTTAR ainsi qu'à Emmanuel DE LAURE ingénieur au CERMES, qui m'ont beaucoup aidé tout au long de cette thèse. Merci également à Grégory GALDIOLO pour son assistance dans la réalisation des essais dans le laboratoire L1 du centre CSTJF de TOTAL.

Mes sincères remerciements à tous mes amis du CERMES, de l'IFSTTAR et du CSTJF et à mes compatriotes en France pour les souvenirs inoubliables.

Ces remerciements ne sont pas complets sans une pensée à mes parents qui m'ont toujours encouragé même pendant les moments les plus difficiles. Merci à toute ma famille et à mes beaux parents.

Mes derniers remerciements sont consacrés à Châm qui m'a toujours fait confiance, qui a partagé avec moi toutes mes émotions, bien que nous soyons très éloignés. Je la remercie pour son amour qui m'a aidé à passer outre toutes les difficultés.

Résumé

Durant la phase de construction des puits pétroliers, le ciment est coulé dans l'espace annulaire entre le cuvelage et la roche environnante. La gaine de ciment a pour but de tenir le cuvelage, garantir l'étanchéité des puits pétroliers ou des réservoirs de stockage de CO₂, et de protéger le cuvelage de la corrosion. Au cours de la vie du puits, cette gaine de ciment est soumise tout le long du puits à des sollicitations thermiques et mécaniques qui varient au cours du temps et qui peuvent modifier ses propriétés et altérer son étanchéité.

L'objet de cette thèse est d'étudier l'effet de la température et des contraintes sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment en cours de prise et de la pâte de ciment durcie. L'approche est basée sur une étude expérimentale qui combine des essais calorimétriques, des mesures de vitesse des ondes et des essais oedométriques avec le système des cellules STCA (Slurry To Cement Analyzer) sur le ciment en cours de prise ainsi que des essais de compression uniaxiale et triaxiale sur la pâte de ciment durcie.

Les résultats expérimentaux ont montré que la température et la pression accélèrent la cinétique d'hydratation et que la température affecte significativement les propriétés élastiques du matériau tandis que la pression ne les influence pas pour une gamme de pression limitée à 20MPa. Une modélisation de la cinétique d'hydratation associée à une technique d'homogénéisation est proposée afin d'interpréter les essais. On a mis aussi en évidence que lorsque la prise se fait sous contraintes mécaniques, des déformations irréversibles peuvent se développer dans la pâte de ciment, ce qui peut conduire à la formation d'un micro-annulaire entre la gaine de ciment, le cuvelage et la formation géologique.

Le comportement différé de la pâte de ciment durcie a été étudié à partir d'essais de fluage uniaxiaux et d'essais de compression isotrope. Les essais ont mis en évidence que le fluage sous chargement uniaxial est plus important pour un ciment hydraté à une température plus élevée, ce qui est attribué à une microstructure plus hétérogène. Un modèle visco-endommageable permettant de reproduire les phases de fluage primaire et tertiaire a été développé. Les essais de compression isotrope drainés et non-drainés isothermes sous forte contrainte ont montré un comportement différé avec hystérésis lors de cycles décharge-recharge. Ces essais ont été analysés à partir d'un modèle de comportement poro-visco-plastique.

Le comportement élastoplastique à court terme a été abordé à l'aide des essais triaxiaux sous chargement déviatorique drainés. Ces essais ont mis en évidence que la température d'essai affecte fortement la surface de charge initiale et les déformations tandis qu'elle ne modifie pas significativement la surface de rupture. Un modèle de plasticité avec une surface de charge fermée et un écrouissage dépendant des déformations plastiques accumulées a été développé pour décrire ces essais.

Enfin, une étude préliminaire sur les effets des cycles mécaniques et thermiques a été menée. Des cycles thermiques ne dépassant pas la température d'hydratation ne semblent pas affecter les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, une dégradation très rapide avec le nombre de cycles mécaniques a été mise en évidence lorsque la contrainte dépasse 60% de la résistance en compression simple.

Abstract

During the construction phase of oil wells, a cement slurry is pumped into the annular space between the casing and the rock. The cement sheath aims to support the casing, provide zonal isolation in the well and reservoirs of CO₂ storage and protect the casing against corrosion. During the life of the well, the cement is submitted to various thermal and mechanical solicitations along the well that can modify its mechanical properties and damage its sealing performance.

The aim of this thesis is to study the effect of temperature and stresses on the mechanical properties of cement paste during hydration and in the hardened state. The approach used here is based on an experimental study that combines calorimetric tests, waves velocity measurements and oedometric tests in STCA system (Slurry To Cement Analyzer) on cement paste during hydration as well as uniaxial and triaxial compression tests on hardened cement paste.

The experimental results showed that temperature and pressure accelerate the kinetics of hydration. Temperature affects significantly the elastic properties of the material whereas the pressure does not modify them for a range of pressure limited to 20MPa. A hydration kinetics modelling associated to a homogenization method is used to interpret the tests. It is shown that for hydration under stress, plastic strains can develop in the cement paste during hydration and possibly lead in the field to the formation of a micro-annular between the cement sheath, the casing and geological formation.

Time-dependent behaviour of hardened cement paste is studied from uniaxial creep tests and also from isotropic compression tests. The results show that uniaxial creep is more important for cements hydrated at higher temperatures, which is attributed to a more heterogeneous microstructure. A visco-damaged model allowing to describe primary and tertiary creep is developed and calibrated on experimental data. Isothermal isotropic drained and undrained compression tests show a time-dependent behaviour with hysteresis during unloading-reloading cycles. These tests are analyzed on the basis of a poro-visco-plastic model.

The elastoplastic behaviour in short terms is studied from triaxial tests under drained deviatoric loading. These tests bring to light that the test temperature affects highly the initial yield surface and the strains but does not significantly modify the failure surface. A plasticity model with a closed yield surface and hardening, depending on the accumulated plastic strains is developed and calibrated on these tests results.

Finally, a preliminary study on the effect of mechanical and thermal loading cycles is performed. The thermal loading cycles with temperatures lower than the hydration temperature seem to do not affect the mechanical properties of the material. The mechanical loading cycles show a rapid degradation with the number of loading cycles when the axial stress exceeds 60% of the uniaxial strength.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE COMPORTEMENT DU CIMENT AU JEUNE AGE	5
1.1. Hydratation de la pâte de ciment	7
1.1.1. Mécanismes physico-chimiques et microstructure	7
1.1.2. Degré d'hydratation	11
1.1.3. Effet de la température et de la pression sur la cinétique d'hydratation	11
1.1.4. Modélisation de la cinétique d'hydratation	15
1.1.5. Cavitation, retrait chimique et retrait endogène	27
1.1.6. Fraction volumique des constituants pour l'hydratation à 20°C et sans application de contrainte	36
1.1.7. Effet de la température sur la microstructure	38
1.2. Comportement de la pâte de ciment en cours de prise.....	41
1.2.1. Effet de la température et de la pression	41
1.2.2. Evaluation des propriétés mécaniques par homogénéisation	42
1.3. Conclusions	44
CHAPITRE 2. COMPORTEMENT DE LA PÂTE DE CIMENT AU JEUNE AGE.....	47
2.1. Matériau	50
2.2. Effet de la pression et de la température sur la cinétique d'hydratation.....	51
2.2.1. Etude expérimentale	51
2.2.2. Modélisation de la cinétique d'hydratation	64
2.2.3. Evaluation des paramètres du modèle	66
2.3. Effet de la pression et de la température sur le comportement en cours de prise	70
2.3.1. Essais uniaxiaux, mesures soniques et module d'élasticité dynamique	70
2.3.2. Modélisation	76
2.4. Comportement au jeune âge sous chargement oedométrique isotherme	89
2.4.1. Dispositifs STCA	91
2.4.2. Descriptions des essais	93
2.4.3. Résultats expérimentaux	97
2.5. Conclusions	106
CHAPITRE 3. COMPORTEMENT THERMO-HYDRO-MECANIQUE DE LA PÂTE DE CIMENT DURCIE	109
3.1. Matériau et dispositifs expérimentaux	111
3.1.1. Matériau	111
3.1.2. Dispositifs expérimentaux	114
3.2. Comportement différé sous chargement isotrope.....	116
3.3. Fluage uniaxial.....	142
3.4. Comportement élastoplastique	165

3.4.1. Procédure d'essais	165
3.4.2. Analyse des résultats expérimentaux	167
3.4.3. Observations des échantillons après essai	176
3.4.4. Modélisation	179
3.4.5. Conclusions	188
3.5. Effet des cycles thermiques et mécaniques	190
3.5.1. Effet de cycles thermiques	191
3.5.2. Effet de cycles mécaniques	194
3.5.3. Conclusions	199
CHAPITRE 4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	201
4.1. Conclusions	203
4.2. Perspectives	206
REFERENCES	209
ANNEXES	219

INTRODUCTION GENERALE

Pour la cimentation d'un puits pétrolier, la pâte de ciment est injectée dans l'espace annulaire entre le cuvelage et la formation géologique autour du puits. Cette gaine de ciment est soumise à différentes sollicitations thermiques et mécaniques au cours de la vie du puits, depuis l'injection du coulis de ciment à l'état liquide, jusqu'à sa prise et son évolution à l'état solide. Ces sollicitations varient non seulement avec le temps mais aussi avec la profondeur. Il est donc nécessaire de caractériser le comportement de la pâte de ciment au jeune âge et de la pâte de ciment durcie sous sollicitations thermo-mécaniques afin de tenir compte de l'évolution des propriétés thermo-poro-visco-mécaniques de la pâte de ciment le long du puits (de la surface à la profondeur maximale) et au cours de sa vie. Dans une thèse précédente, Ghabezloo (2008) a étudié, à partir d'une approche expérimentale, le comportement thermo-poro-mécanique d'une pâte de ciment durcie de classe G hydratée à 90°C en réalisant des essais poromécaniques classiques tels que des essais de compression isotrope drainés, non-drainés, et sans membrane et des essais de chauffage drainés et non-drainés ainsi que des essais déviatoriques drainés à 90°C. Le comportement de la pâte de ciment au jeune âge et d'autres aspects de la pâte de ciment durcie tels que le comportement différé, le comportement élastoplastique, l'effet des cycles mécaniques ou thermiques n'ont pas été abordés dans la thèse de Ghabezloo (2008) et seront étudiés ici. La démarche choisie est basée sur des essais en laboratoire sous différentes configurations de sollicitations thermo-mécaniques et le développement de modèles de comportement.

Ce document est organisé en trois chapitres principaux. Le premier chapitre est dédié à présenter un état des connaissances sur le processus d'hydratation et l'effet de la pression et de la température sur la microstructure de la pâte de ciment et le comportement de la pâte de ciment au jeune âge.

Le deuxième chapitre présente nos résultats théoriques et expérimentaux sur le comportement de la pâte de ciment au jeune âge. Dans la réalité, la gaine de ciment des puits pétroliers peut traverser des zones perméables permettant un échange hydrique entre la gaine de ciment et la formation géologique ou des zones peu perméables (roches argileuses de couverture) où ces échanges vont être très lents. La prise même du ciment va se faire soit avec la possibilité d'apport d'eau de la formation géologique soit sans apport d'eau notamment au niveau des bouchons de l'interface entre le réservoir et la roche de couverture. Cette prise se fera sous différentes conditions de température, de pression et de contraintes en fonction de la profondeur. Ces différents facteurs (apport ou non d'eau, température, pression, contraintes) au moment de la prise vont influencer les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie. Dans le cadre de ce travail, deux aspects particuliers seront

étudiés: (1) l'effet de la pression et de la température sur la cinétique d'hydratation et sur l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte de ciment dans des zones perméables où celle-ci est hydratée en condition saturée, (2) le comportement de la pâte de ciment en cours de prise sous contraintes dans les zones peu perméables où la pâte de ciment n'a pas d'échange hydrique avec l'environnement. La première étude est effectuée à l'aide d'une série d'essais calorimétriques, d'essais UCA (Ultrasonic Cement Analyzer), d'essais uniaxiaux ainsi que des mesures de vitesse des ondes. Des modèles de cinétique d'hydratation et d'homogénéisation sont utilisés afin de simuler les données expérimentales. La deuxième étude est réalisée à l'aide d'une cellule oedométrique du système des cellules STCA (Slurry To Cement Analyzer) récemment développées par TOTAL. Les essais, concernant cette cellule, présentés dans cette thèse sur ce nouveau dispositif sont encore préliminaires et ont été réalisés à la température ambiante. On étudiera en particulier le phénomène de cavitation (auto-dessiccation) et la détermination de la limite d'élasticité sous chargement oedométrique. Ces essais oedométriques permettent aussi de suivre l'évolution des propriétés élastiques statiques de la pâte de ciment à très jeune âge.

Dans le troisième chapitre, différents aspects du comportement de la pâte de ciment durcie sont abordés tels que : le comportement différé, le comportement élastoplastique à court terme et l'effet de cycles de sollicitations thermiques et mécaniques. L'étude du le comportement différé est présentée sous forme de deux articles. Dans le premier article intitulé « Time-dependent behaviour of hardened cement paste under isotropic loading » publié dans 'Concrete and Cement Research', un modèle viscoplastique a été calibré sur des essais de compression isotrope drainé à différentes températures d'essai réalisés sur des échantillons hydratés à 60°C et à 90°C. Le modèle est validé par un essai de compression isotrope non-drainé. Dans le deuxième article intitulé « Effect of the hydration temperature on the creep of a hardened cement paste », soumis également à 'Concrete and Cement Research', le comportement différé de la pâte de ciment a été étudié en réalisant des essais de fluage en compression simple sur des échantillons hydratés à 60°C et à 90°C. Un modèle visco-endommageable est utilisé pour l'analyse de ces essais et l'effet de la température d'hydratation sur le fluage est discuté. Pour ce qui est du comportement élastoplastique, des essais déviatoriques drainés ont été aussi effectués sur la pâte de ciment hydratée à 60°C et testée à 60°C et à 90°C pour caractériser l'effet de la température d'essai sur le comportement élastoplastique du matériau. Un modèle de l'évolution de la surface de charge a été développé et calibré sur les données expérimentales. Enfin, une étude expérimentale préliminaire sur l'effet de cycles de sollicitations thermiques et mécaniques sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment hydratée à 90°C et sous la pression atmosphérique est présentée.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE COMPORTEMENT DU CIMENT AU JEUNE AGE

Ce chapitre présente un état des connaissances sur l'hydratation de la pâte de ciment, sa microstructure, ainsi que sur l'effet de la pression, des contraintes et de la température sur le comportement de la pâte de ciment en cours de prise et de la pâte de ciment durcie. Il est organisé en deux sections principales. Dans la première section, les phénomènes physico-chimiques, le retrait durant l'hydratation et la microstructure de la pâte de ciment sont présentés. Des méthodes de modélisation de la cinétique et de l'évolution des fractions volumiques de la pâte de ciment sont aussi détaillées. Cette section traite également de l'effet de la température et de la pression sur la microstructure de la pâte de ciment. Dans la deuxième section, les résultats expérimentaux disponibles dans la bibliographie concernant l'effet de la température et de la pression sur l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte de ciment sont analysés et une méthode d'estimation de l'évolution des propriétés élastiques par homogénéisation est brièvement présentée.

1.1. Hydratation de la pâte de ciment

1.1.1. Mécanismes physico-chimiques et microstructure

Par définition, l'hydratation du ciment se fait souvent une série de réactions chimiques exothermiques entre ses composants et l'eau. La composition d'un ciment Portland ordinaire est présentée dans le Tableau 1 (Mindess et al, 2003). Le C_3S est le composant majeur avec 55% de la masse de la poudre de ciment. Dans le ciment, des impuretés (par exemple : Na_2SO_4 , K_2SO_4) peuvent aussi exister.

Tableau 1 : Composition typique du Ciment Portland Ordinaire (d'après Mindess et al., 2003)

Nom chimique	Formule chimique	Symbole	Pourcentage de masse (%)
Tricalcium silicate (Alite)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	55
Dicalcium silicate (Belite)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	18
Tricalcium aluminate	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	10
Tretracalcium aluminoferrite (Ferrite)	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	8
Calcium sulfate dihydrate (gypsum)	$CaSO_4.2H_2O$	$C\bar{S}H_2$	6

Le processus d'hydratation d'un ciment Portland ordinaire est généralement divisé en 5 étapes (d'après Rixom et Mailvaganam, 1999). Chaque étape correspond à une tendance d'évolution de la chaleur d'hydratation (Figure 1) :

- Phase 1: L'hydratation initiale dure environ 15 minutes. Pendant cette étape, la dissolution des composants les plus solubles (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) du ciment se déroule en faisant augmenter le pH du coulis de ciment.
- Phase 2: La période dormante dure environ 4 heures. La chaleur d'hydratation n'évolue presque pas. La résistance de la pâte de ciment n'est pas encore créée.
- Phase 3: L'accélération de l'hydratation dure environ 4 heures. Pendant cette phase, la chaleur d'hydratation évolue très rapidement. Les hydrates formés se mettent en contact, ce qui forme la résistance de la pâte.
- Phase 4: La phase de ralentissement dure quelques jours. L'évolution de la chaleur d'hydratation ralentit.
- Phase 5: La phase de cure se manifeste pendant plusieurs mois après la prise. L'évolution de la quantité des hydrates se stabilise progressivement.

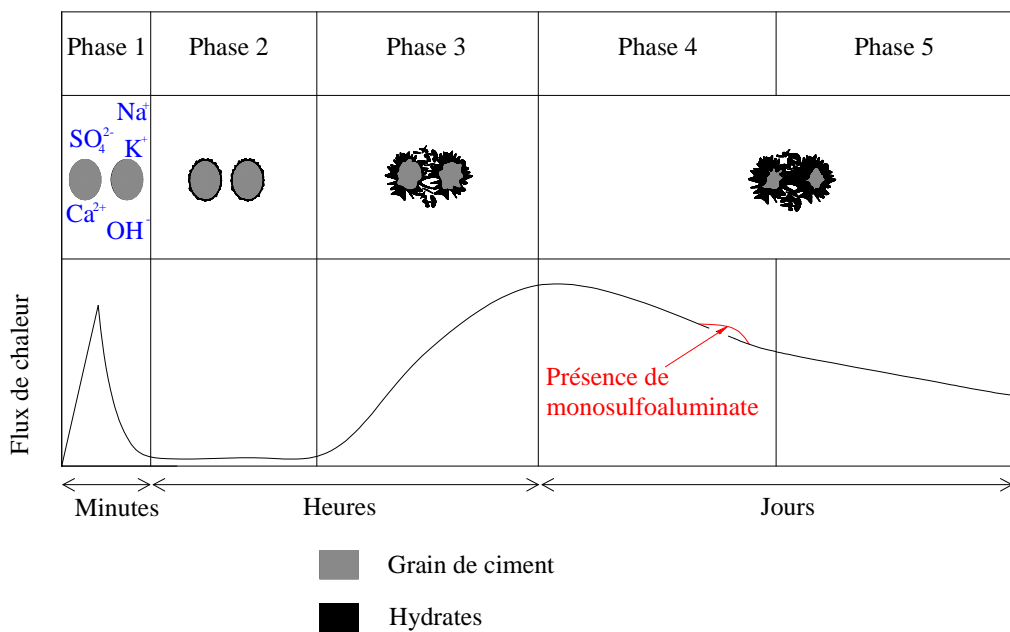
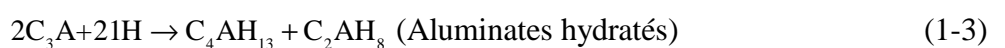
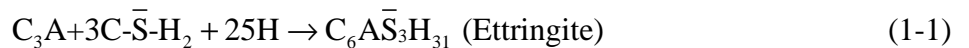


Figure 1: Schéma de récapitulatif de l'hydratation de deux grains de ciment (d'après Rixom et Mailvaganam, 1999)

D'après Escalante-Garcia (1998), les réactions entre le C_3A et l'eau se déroulent le plus rapidement (Figure 2). En présence de gypse, l'ettringite se forme. Dans le cas où C_3A est en excès par rapport au gypse, des monosulfoaluminates de calcium seront formés (équation (1-2)). Si le taux de C_3A est très élevé dans le ciment, il y a une formation d'aluminates hydratés (équation (1-3)).



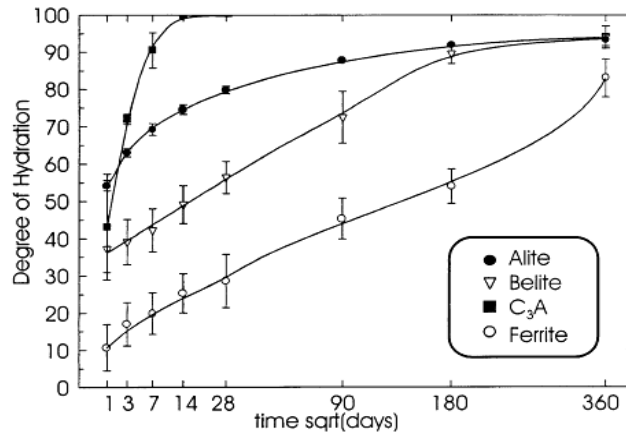


Figure 2: Hydratation des constituants de la pâte de ciment durcie à la température ambiante (d'après Escalante-Garcia, 1998)

L'hydratation de C₃S et C₂S forme les principaux constituants de la pâte de ciment durcie: le C-S-H et le CH. Escalante-Garcia (1998) a observé que le C₃S réagit plus rapidement que le C₂S (Figure 2) et la quantité de CH créée est trois fois plus grande que celle de C₂S. C'est pourquoi le C₃S joue un rôle majeur en initiant la résistance de la pâte de ciment pendant les premiers jours. Les réactions chimiques de ces constituants avec l'eau sont écrites sous la forme des équations (1-4) et (1-5) (Tennis et Jennings, 2000):



Microstructure

La microstructure de la pâte de ciment est très complexe. Elle est constituée des hydrates, des anhydrides, des pores et de l'eau. Comme présenté ci-dessus, les produits majeurs sont le Calcium Silicate Hydrate (C-S-H), la Portlandite (CH), le Calcium Sulfoaluminate (Ettringite et Monosulfoaluminate). Les fractions volumiques, la possibilité de cristallisation, la morphologie et les dimensions des constituants de la pâte de ciment sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2: Composition minéralogique typique et caractéristiques physiques de la pâte de ciment (d'après Mindess et al., 2003)

Phase Mineralogique	Fraction Volumique (%)	Possibilité de cristallisation	Morphologies	Dimensions
C-S-H	50-70	Très peu	Non résolu	10-100 nm
CH	15-20	Très bien	Solide hexagonal	10-100 μm
Ettringite	1-5	Bien	Solide de forme des aiguilles	10×0,5μm
Monosulfoaluminate	1-5	Bien	Solide sous forme des plans hexagonaux	1×1×0,1 μm

La Portlandite est formée de cristaux hexagonaux larges qui sont entourés par des gels de C-S-H et elle occupe environ 20% du volume de la pâte de ciment (Mindess et al., 2003). Mehta and Monteiro (2001) ont constaté que la morphologie de la Portlandite dépend de l'espace disponible et de la température d'hydratation.

Les monosulfoaluminates sont des cristaux prismatiques et l'ettringite est sous forme des aiguilles très minces. Ils jouent un rôle mineur dans la structure de la pâte de ciment durcie avec une fraction volumique de 15%-20%.

Le produit majeur est le C-S-H qui est une phase poreuse avec une structure amorphe et colloïdale et une composition chimique variée. Il occupe entre 50% et 70% du volume total de la pâte de ciment. A cause de sa forte fraction volumique, les propriétés du C-S-H ont un rôle dominant dans les propriétés macroscopiques de la pâte de ciment. Selon Jennings et Tennis (1994), le C-S-H existe sous deux types intitulés "haute densité" C-S-H HD et "faible densité" C-S-H LD. Jennings (2000) et Jennings (2004) ont postulé que le C-S-H LD et le C-S-H HD ont la même unité fondamentale, appelée "globule". La différence entre les deux types de C-S-H est dans l'arrangement des globules résultant des différentes porosités de gel qui est d'environ 24% pour le C-S-H HD contre 37% pour le C-S-H LD. Pendant l'hydratation, le C-S-H LD est formé plus tôt et il correspond à une taille de pores de 10nm à 100nm (Constantinides, 2006). Le C-S-H HD est ensuite formé correspondant à une taille de pores de 5nm à 50nm. Jennings (2008) a proposé un modèle conceptuel pour la microstructure de C-S-H. L'unité fondamentale est un feuillet solide sec de C-S-H qui forme le globule de C-S-H, la porosité intra-globule est remplie par l'eau intercouche et une mono-couche de l'eau adsorbée sur la surface du globule (Figure 3). Les pores les plus petits sont dans la microstructure : pore IntraGlobules (IGP) avec une taille inférieure à 2nm où l'eau peut sortir et entrer. La structure de C-S-H dans le modèle de Jennings contient de petits pores de gel (SGP) d'une taille de 1nm à 3nm dans l'espace entre les globules adjacents et de larges pores de gel (LGP) avec une taille comprise entre 3nm et 12nm entre des groupes de quelques globules (Figure 4).

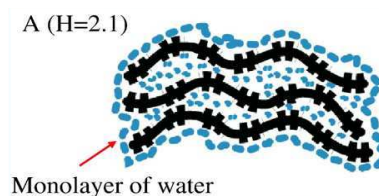


Figure 3: Globules en chaînes de C-S-H (d'après Jennings, 2008)

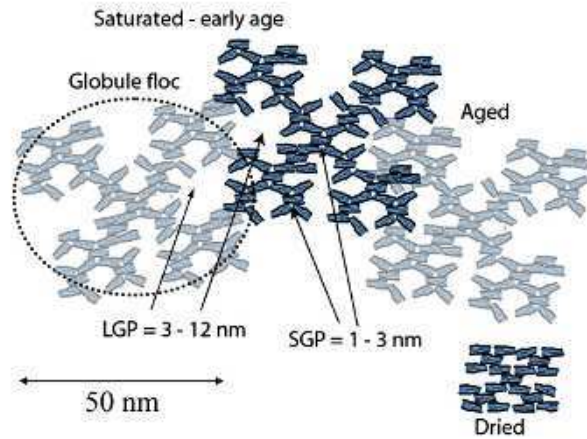


Figure 4: Distribution des globules dans la pâte de ciment (d'après Jennings, 2008)

1.1.2. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation est défini comme le rapport de la quantité de ciment qui a réagi sur la quantité de ciment initiale. Le degré d'hydratation peut être estimé par plusieurs méthodes telles que l'analyse d'image, la diffractométrie aux rayons X (DRX). Le degré d'hydratation peut être calculé en connaissant tous les degrés d'hydratation des constituants du clinker selon l'expression suivante (Bernard et al., 2003) :

$$\alpha = \sum_{i=1}^4 m'_i \alpha_i \quad (1-6)$$

où i est un des quatre constituants principaux du clinker (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), m'_i est la fraction massique du constituant i dans le clinker.

Le degré d'avancement des réactions d'hydratation du ciment est défini de différentes façons. Il peut être identifié en suivant l'évolution relative d'une caractéristique physique ou mécanique comme : la quantité d'eau chimique liée, la chaleur d'hydratation, la surface spécifique des hydrates et la résistance en compression suivant le guide technique des laboratoires des ponts et chaussées, sur la maturométrie (2003).

Le degré d'avancement des réactions d'hydratation est couramment confondu avec degré d'hydratation (Copeland et al., 1962; Byfors, 1980; Torrentti, 1992).

1.1.3. Effet de la température et de la pression sur la cinétique d'hydratation

1.1.3.1. Effet de la température d'hydratation

L'effet de la température sur la cinétique d'hydratation est en général étudié en mesurant l'évolution de la résistance et des modules élastiques dynamiques, ce qui est présenté dans la section 1.2. Il n'existe pas beaucoup de données concernant l'effet de la température d'hydratation

sur le degré d'hydratation. Lerch et Ford (1948) ont trouvé une augmentation plus rapide du degré d'hydratation de quatre types de ciment Portland (différentes compositions et différentes finesses) avec la température d'hydratation pour des valeurs comprises entre 4°C et 40°C. En utilisant la méthode de la diffractométrie aux rayons X (DRX), Escalante-Garcia (2003) a estimé le degré d'hydratation pour une pâte de ciment Portland ordinaire pour des températures d'hydratation de 10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 60°C. Il a trouvé que le degré d'hydratation évolue plus rapidement pour des températures plus élevées et que le degré d'hydratation à une température de 60°C devient plus faible que celui à 40°C après environ 20 jours. Selon cet auteur, les produits autour des grains de clinker sont plus compactés à 60°C qu'à 20°C et c'est cette couche des produits qui ralentit les réactions chimiques. Thomas (2007) a étudié l'effet de la température d'hydratation sur la cinétique d'hydratation de C₃S en réalisant des essais calorimétriques isothermes à 10°C, 20°C, 30°C et 40°C. Cet auteur a trouvé aussi une accélération du degré d'hydratation avec la température d'hydratation. Zhang et al. (2010) ont utilisé la méthode d'analyse thermogravimétrique (TGA) dans le but de calculer le degré d'hydratation des échantillons hydratés à différentes températures. Cette technique consiste à mesurer la perte du poids de l'échantillon qui est chauffé à haute température. Un changement de masse dans une gamme de température spécifique permet d'identifier la présence des particules chimiques des constituants du matériau. La grandeur de ce changement de masse permet d'évaluer la quantité du produit dans l'échantillon et donc d'estimer le degré d'hydratation de la pâte de ciment. Zhang et al. (2010) ont trouvé une augmentation plus rapide du degré d'hydratation à des températures plus élevées pour un ciment de classe H avec w/c=0,35 (Figure 5).

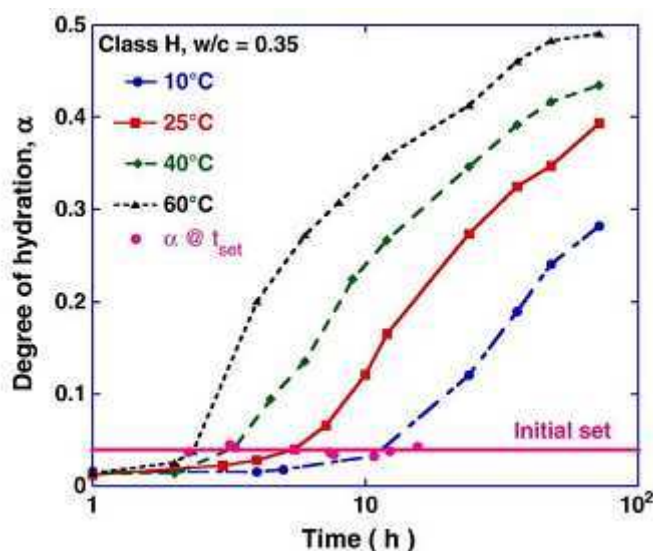


Figure 5: Degré d'hydratation d'une pâte de ciment de classe H hydratée à différentes températures (d'après Zhang et al., 2010)

1.1.3.2. Effet de la pression

Une accélération de l'hydratation sous l'effet de la pression est en général observée. Ludwig et Pence (1956) ont montré que sous une pression plus importante, la chaleur d'hydratation évolue plus rapidement pendant les premières heures, mais après 6h la vitesse d'augmentation de la chaleur d'hydratation devient progressivement plus faible qu'avec une pression plus petite (Figure 6).

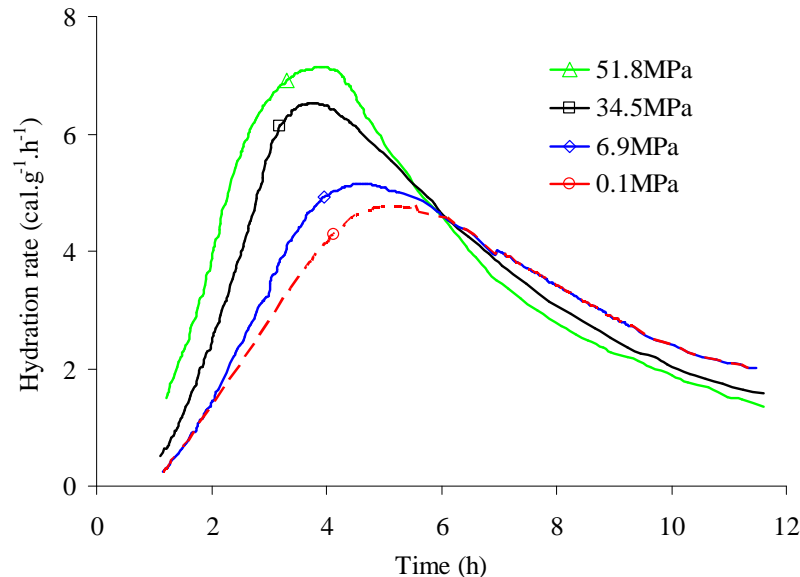


Figure 6 : Effet de la pression sur le flux de chaleur d'hydratation (d'après Ludwig et Pence, 1956)

Rahman et Double (1982) ont trouvé que l'application puis le relâchement d'une pression de 75MPa pendant l'hydratation peut causer une augmentation du degré d'hydratation. Selon ces auteurs, une application de la pression sur la pâte de ciment à l'âge inférieur à 160h déclenche une augmentation de la quantité d'eau passant à travers la couche des hydrates aux anhydrides, conduisant à une accélération du processus d'hydratation. Cependant, ces études ont été réalisées pendant la période où la pâte de ciment est sous forme de gels. En mesurant la conductivité électrique dans la pâte de ciment en cours d'hydratation, Bresson et al. (2002) ont montré qu'à 20°C, l'hydratation de C₃S est plus rapide sous une pression plus importante (Figure 7). Meducin et al. (2008) ont montré que la précipitation de CH apparaît plus tôt et les anhydrides disparaissent plus rapidement sous des pressions élevées. Ceci est attribué à l'accélération de la dissolution des anhydrides sous une pression plus importante. Ces auteurs ont confirmé aussi que la pression d'hydratation n'a pas d'effet sur la microstructure des hydrates. Jupe et al. (2007) ont comparé l'évolution de l'hydratation des échantillons hydratés à 180°C et sous des pressions de 7MPa et 52MPa. Ils ont observé que la quantité de CH est beaucoup plus élevée (environ 25%) sous 52MPa que sous 7MPa pendant les 140 premières heures. Ceci confirme l'effet de la pression sur la cinétique d'hydratation. Ce résultat a été confirmé aussi par Jupe et Wilkinson (2011) pour

l'hydratation à 25°C. Ils ont observé que la quantité de CH du ciment de classe G évolue plus vite sous 60MPa que sous 3MPa (Figure 8).

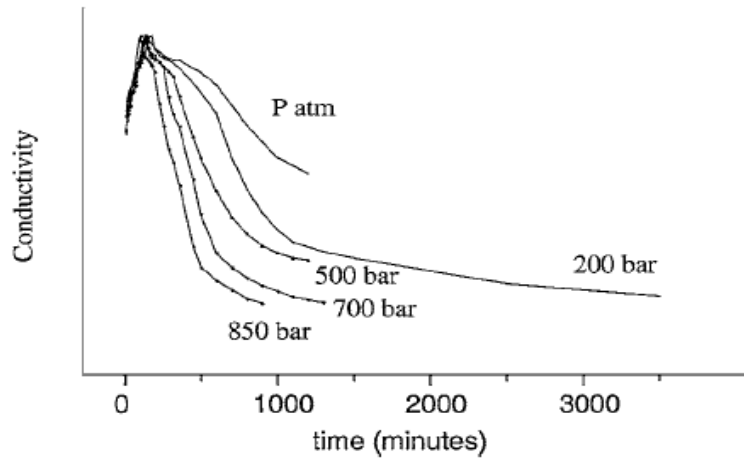


Figure 7 : Effet de la pression sur la conductivité électrique (d'après Bresson et al., 2002)

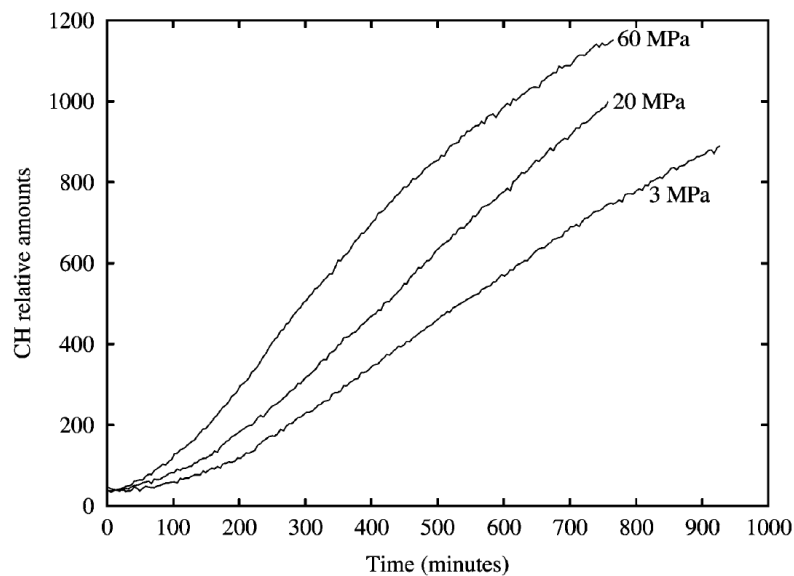


Figure 8 : La quantité de Portlandite en fonction du temps pour un ciment pétrolier classe G hydraté à 25°C (d'après Jupe et Wilkinson, 2011)

D'autre part, l'hydratation de C_3S du ciment de classe G et de classe H est effectivement plus rapide sous une pression plus élevée. Récemment, Scherer et al. (2010) ont utilisé le modèle de « boundary nucleation and growth » (BNG) afin de considérer l'effet de la pression sur le temps de prise d'un type de ciment de classe H. Ce modèle sera détaillé dans la suite de mémoire. Ces auteurs ont postulé que dans certains intervalles de température et de pression, le taux de réaction est augmenté par la pression mais que les phénomènes physiques mis en jeu sont identiques.

1.1.4. Modélisation de la cinétique d'hydratation

1.1.4.1. Nucléation et croissance

Les réactions chimiques démarrent en certains points appelés « sites de nucleus formés ». La nouvelle phase est nucléée par les « nuclei de germes » qui existe déjà dans l'ancienne phase. La quantité de nuclei de germes formée diminue pendant l'hydratation pour former des nuclei de croissance (growth nuclei) pour des grains de nouvelle phase (Avrami, 1939). Les nuclei de croissance sont distribués sur la surface ou dans le volume des réactants. Les réactions chimiques qui suivent sont localisées au voisinage des nuclei de croissance formés précédemment, ce qui en résulte est une croissance du volume des hydrates pendant l'hydratation. La théorie de nucléation et de croissance a été développée par Avrami (1940) qui a supposé que pour une transformation de phase isotherme d'un volume constant due à un processus de nucléation de croissance, la nucléation est distribuée de façon aléatoire dans le volume et le taux de croissance est constant. Cette théorie décrit bien la transformation de phase pendant les premières heures de l'hydratation mais elle ne peut pas simuler la phase de cure de l'hydratation de la pâte de ciment.

Avrami (1939) a supposé que le taux de croissance linéaire G est constant et identique dans toutes les directions. A l'instant 0, la nucléation commence. A l'instant t_c la croissance commence. Donc, le volume transformé à l'instant t créé par un nucleus de germe est exprimé par :

$$x^e(t, t_c) = hG^3 (t - t_c)^3 \quad (1-7)$$

où h est un paramètre dépendant de la forme des nuclei. Il est égale à $4\pi/3$ pour une sphère. Considérant qu'à l'instant t_c il y a $N(t_c)$ nuclei de germe par unité de volume totale, pendant durée de dt_c , l'augmentation du nombre de nuclei de germe est selon Avrami (1939):

$$dN(t_c) = I_V(t_c) dt_c \quad (1-8)$$

où $I_V(t_c)$ est le taux de nucléation qui est le nombre de nuclei de germes formés par unité de temps. La fraction volumique transformée à l'instant t est calculée par :

$$X^e(t) = \int_0^t x^e(t, t_c) I_V(t_c) dt_c \quad (1-9)$$

En remplaçant l'équation (1-7) dans l'équation (1-9), on obtient :

$$X^e(t) = hG^3 \int_{t_c=0}^t (t - t_c)^3 I_V(t_c) dt_c \quad (1-10)$$

Le volume transformé et la fraction volumique transformée calculés dans les équations (1-7) et (1-10) supposent qu'il n'y a pas de superposition des zones transformées. Ce volume et cette

fraction volumique sont appelés « volume transformé étendu » et « fraction volumique transformée étendue ». Afin de prendre en compte une possible superposition dans l’envahissement de zones adjacentes, Avrami (1940) a défini un volume transformé réel $x(t, t_c)$ et une fraction volumique transformée réelle $X(t) = \int_0^t x(t, t_c) I_v(t_c) dt_c$ et a proposé de calculer le volume transformé réel à partir de celui étendu, en supposant que le rapport entre la variation du volume transformé réel $dx(t, t_c)$ et la variation du volume étendu $dx^e(t, t_c)$ à l’instant t est égal à la fraction volumique du volume non-transformé réel :

$$\frac{dx(t, t_c)}{dx^e(t, t_c)} = 1 - X(t) \quad (1-11)$$

Autrement dit, on a :

$$\frac{dX(t)}{dX^e(t)} = 1 - X(t) \quad (1-12)$$

A l’instant $t=0$, $X(t) = 0$, la variation du volume transformé réel est égale à la variation du celui étendu. A long terme, la fraction volumique transformée tend vers 1, de sorte que le rapport entre le volume transformé réel et le volume transformé étendu devient faible. Par conséquent, bien que le volume étendu augmente avec le temps (équation (1-10)), l’augmentation en temps du volume réel se ralentit.

En intégrant l’équation (1-12), on obtient :

$$X(t) = 1 - \exp(-X^e(t)) \quad (1-13)$$

Sous l’hypothèse que le taux de nucléation $I_v(t_c)$ ne varie pas avec le temps, et est égal à I_v , l’équation (1-13) est réécrite comme suit :

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{h}{4} I_v G^3 t^4\right) \quad (1-14)$$

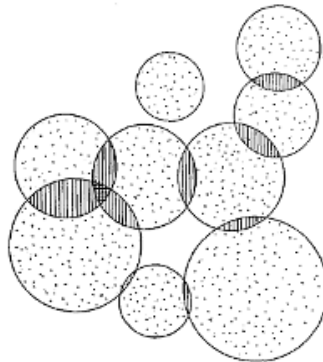


Figure 9: Envahissement des zones transformées adjacentes (d’après Avrami, 1939)

D'après l'équation (1-10), sous l'hypothèse d'un taux de nucléation constant I_V , on a :

$$\frac{dX^e(t)}{dt} = hG^3 I_V t^3 \quad (1-15)$$

En dérivant les deux côtés de l'équation (1-14) par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{dX(t)}{dt} = hI_V G^3 t^3 \exp\left(-\frac{h}{n+1} I_V G^3 t^4\right) \quad (1-16)$$

On trouve que la vitesse d'augmentation de $X^e(t)$ augmente en temps tandis que celle de $X(t)$ augmente au début et diminue à long terme. Ceci est illustré sur la Figure 10 qui présente la forme des fonctions $f = t^3$ et $f = t^3 \exp(-t^4)$.

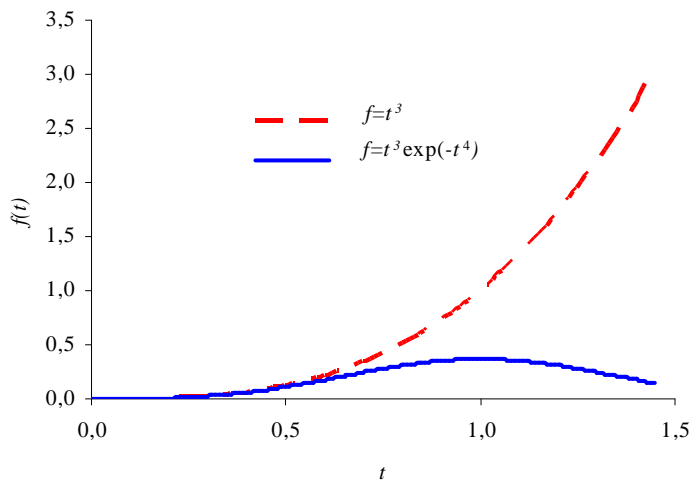


Figure 10: Effet de l'envahissement sur le taux de l'hydratation

Selon Avrami (1940), l'équation (1-14) est modifiée pour prendre en compte la forme des grains. La fraction volumique transformée réelle $X(t)$ est exprimé par :

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{h}{n+1} I_V G^n t^{n+1}\right) \quad (1-17)$$

où n est un paramètre qui varie de 0 à 3.

1.1.4.2. Deux approches de la modélisation de la cinétique d'hydratation de C_3S et la pâte de ciment

Comme présenté ci-dessus, sous l'hypothèse que la nucléation et la croissance sont distribuées de façon aléatoire dans un volume, la théorie d'Avrami (1939) décrit bien la forme de la courbe du taux d'hydratation en fonction du temps. Cependant, selon Thomas (2007) la théorie d'Avrami (1939) ne décrit pas bien le taux d'hydratation pour la phase de cure (phase 5) (Figure 11). Pour remédier ce point, deux approches différentes ont été développées: l'approche de Kondo et Kodama (1967) et l'approche de Thomas (2007).

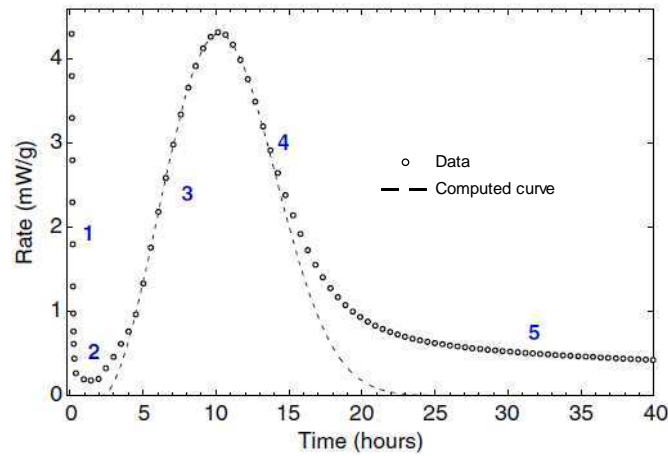


Figure 11 : Taux de la chaleur d'hydratation de C_3S avec $w/c=0,5$ à $20^\circ C$ (d'après Thomas, 2007)

Approche de Thomas (2007)

Une approche pour l'hydratation de la pâte de ciment est proposée par Thomas (2007) qui a supposé que le mécanisme d'hydratation du C_3S est le même pendant toutes les quatre phases (de la phase 2 à la phase 5) en utilisant la théorie de « boundary nucleation and growth » (BNG) (Cahn, 1956 ; Christian, 1975) pour simuler l'hydratation de C_3S . En particulier, selon Thomas (2007), la phase dormante est contrôlée aussi par la BNG. Il a expliqué que pendant la phase dormante, il y a peu de nuclei qui sont formés et donc une évolution très faible du degré d'hydratation. La théorie de BNG considère que les réactions chimiques sont privilégiées à la surface des réactants. Sous l'hypothèse que les surfaces des réactants se présentent de façon aléatoire dans le volume, la théorie de BNG devient la théorie de nucléation et de croissance d'Avrami pour le cas où la surface des grains est peu couverte par des produits. Il y a peu d'interaction entre les nuclei adjacents pour ce cas. Cependant, lorsque la surface des grains est assez couverte, la croissance des nuclei est limitée par l'envahissement de ces nuclei et par les nuclei adjacents sur la surface du même grain ou par l'envahissement des nuclei adjacents des autres grains. L'envahissement des zones adjacentes est la cause de la décélération du taux de l'avancement de l'hydratation. C'est la raison pour laquelle, Thomas (2007) a utilisé la théorie de BNG afin de simuler la phase de ralentissement et la phase de cure de C_3S . Cependant, dans ce modèle, la surface entre les grains d'anhydrides et les hydrates est supposée ne pas changer. Dans la suite, on présentera les équations de la théorie BNG.

Christian (1975) a calculé la fraction volumique transformée en considérant un volume unitaire de la phase initiale. Des nodules sont formés sur une surface plane unitaire de la phase initiale. A l'instant t_c , le nombre des nodules est $N(t_c)$. La forme des nodules est supposée sphérique. Ces nodules ont des parties communes avec les nodules adjacents. Christian (1975) a calculé le volume étendu des nodules et la formule (1-13) d'Avrami a été utilisée afin de calculer le volume réel. Pour

calculer le volume étendu, Christian (1975) a considéré non seulement l’envahissement des nodules sur une même surface d’un grain mais aussi l’envahissement des nodules des surfaces adjacentes. Dans ce modèle le calcul se fait en deux étapes : (1) calcul du volume des nodules formés sur une même surface en prenant en compte l’envahissement de ces nodules (Figure 12a), (2) calcul du volume de l’ensemble des nodules dans tout le volume en prenant en compte l’envahissement des nodules des surfaces adjacentes (Figure 12b).

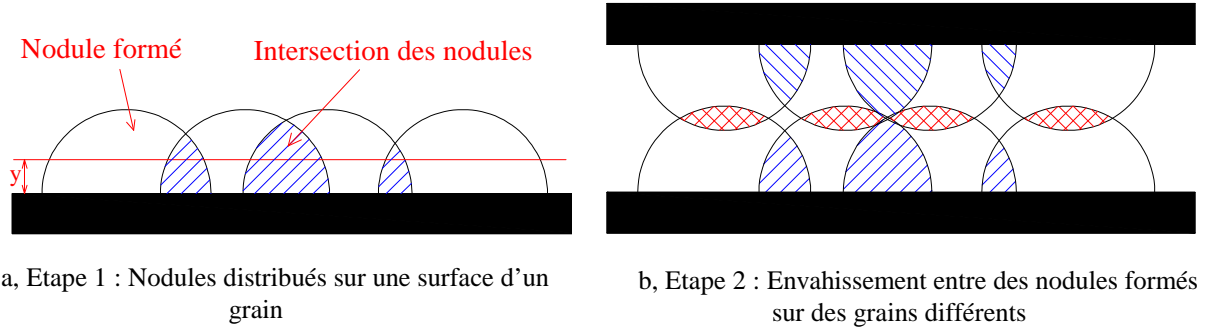


Figure 12 : Des étapes de calcul du volume des hydrates

- **Etape 1** : calcul du volume étendu sur une même surface (Figure 12a)

Pour calculer le volume étendu des nodules sur une même surface, Christian a considéré l’intersection entre un plan Y à une distance y par rapport à la surface d’un grain de la phase initiale et les nodules. Après avoir calculé la surface réelle de l’intersection de ce plan et des nodules, le volume des nodules est calculé en intégrant le volume élémentaire créé par cette surface sur une distance dy . L’intersection d’un nodule et de ce plan est un cercle avec une surface qui est calculée par :

$$s = \begin{cases} \pi(R^2 - y^2) & \text{pour } y < G(t - t_c) \\ 0 & \text{pour } y > G(t - t_c) \end{cases} \quad (1-18)$$

où R est le rayon du nodule. Ce rayon évolue en temps et il est fonction du taux de croissance G qui est supposé constant: $R = G(t - t_c)$. Le nombre de nodules $N(t_c)$ est fonction du taux de nucléation superficiel I_B (nombre de nuclei de germes formés par unité de temps dans une unité de surface des grains) qui est supposé constant. Pour une durée dt_c , l’augmentation de la surface étendue de l’intersection entre le plan Y et les nodules est calculée :

$$dS^e = s I_B dt_c \quad (1-19)$$

En remplaçant l’équation (1-18) dans l’équation (1-19), on obtient :

$$dS^e = \begin{cases} \pi(G^2(t - t_c)^2 - y^2) I_B dt_c & \text{pour } y < G(t - t_c) \\ 0 & \text{pour } y > G(t - t_c) \end{cases} \quad (1-20)$$

La surface étendue est calculée par :

$$S^e = \pi I_B \int_{t_c=0}^t \left(G^2 (t-t_c)^2 - y^2 \right) dt_c = \pi I_B \int_{t_c=0}^{t-y/G} \left(G^2 (t-t_c)^2 - y^2 \right) dt_c \quad (1-21)$$

On obtient :

$$S^e = \begin{cases} \frac{\pi}{3} I_B G^2 t^3 (1-3x^2-2x^3) & \text{pour } x = \frac{y}{Gt} < 1 \\ 0 & \text{pour } x = \frac{y}{Gt} > 1 \end{cases} \quad (1-22)$$

La surface réelle est calculée en utilisant l'équation (1-13) d'Avrami :

$$S = 1 - \exp(-S^e) \quad (1-23)$$

Le volume transformé réel sur l'unité de surface d'un grain de la phase initiale est calculé par :

$$X^* = \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} S dy = 2 \int_0^{Gt} \left[1 - \exp(-S^e) \right] dy \quad (1-24)$$

- **Etape 2** : calcul du volume étendu dans tout le volume (Figure 12b)

On considère maintenant un volume unitaire de l'ensemble de la phase initiale. La surface totale des grains de la phase initiale dans une unité de volume (la surface spécifique, ou la finesse) est O_V^B . En supposant que ces surfaces sont distribuées de façon aléatoire dans ce volume, on peut calculer la fraction volumique transformée sur des surfaces des grains de la phase initiale en utilisant l'expression:

$$X^b = O_V^B X^* = 2 O_V^B \int_0^{Gt} \left[1 - \exp(-S^e) \right] dy \quad (1-25)$$

Cependant, l'expression de X^b ne prend pas encore en compte l'envahissement des nodules à la surface d'un grain de réactant et des nodules à la surface des autres grains adjacents (Figure 12b). Afin d'en tenir compte, l'expression (1-13) est utilisée pour calculer la fraction volumique transformée :

$$X = 1 - \exp(-X^b) = 1 - \exp \left[-2 O_V^B \int_0^{Gt} \left[1 - \exp(-S^e) \right] dy \right] \quad (1-26)$$

Remplaçant l'équation (1-22) dans l'équation (1-26), on obtient :

$$X = 1 - \exp(-2k_G t) \exp \left[2k_G t \int_0^1 \exp \left(-\frac{\pi}{3} \frac{k_B^4}{k_G} t^3 (2x^3 - 3x^2 + 1) \right) dx \right] \quad (1-27)$$

où k_G et k_B sont déterminés comme suit (Thomas, 2007):

$$k_G = O_V^B G \quad (1-28)$$

$$k_B = (I_B O_v^B G^3)^{1/4} \quad (1-29)$$

Pour le cas de l'hydratation de C_3S ou de la pâte de ciment, le paramètre k_G correspond au taux de transformation de l'eau entre les surfaces et k_B correspond au taux de transformation des parties nucléées des surfaces (grains de C_3S ou grains de ciment). Lorsque $k_B \gg k_G$, la surface est très vite couverte complètement par des nuclei. Dans ce cas, on considère que le volume de transformation est approximativement égal à celui formé après la couverture totale de la surface. La fraction surfacique réelle de l'intersection est approximativement égale à l'unité et l'expression de X est simplifiée:

$$X = 1 - \exp[-2k_G t] \quad (1-30)$$

Dans le cas où $k_B \ll k_G$, la surface est faiblement couverte par les nuclei. La fraction surfacique réelle de l'intersection du plan Y et des nodules est approximativement égale à la fraction surfacique étendue. La cinétique de transformation est équivalente à celle de nucléation spatiale décrite par Avrami pour $n=3$ (voir l'équation (1-17)):

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} k_B^4 t^4\right) \quad (1-31)$$

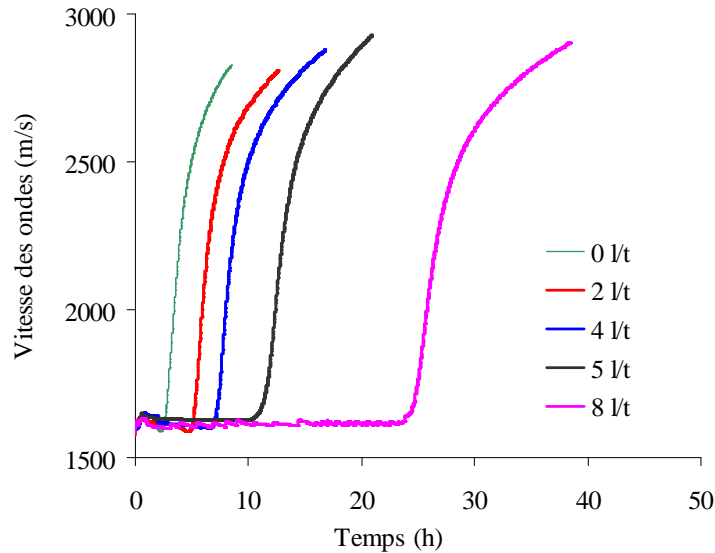


Figure 13 : Essais UCA sur une pâte de ciment de classe G à 52°C et sous 34,5MPa avec différentes concentrations de retardateur

Il faut noter que le modèle de Thomas (2007) peut simuler la cinétique d'hydratation du C_3S pur. En présence d'additifs, ce modèle ne peut pas simuler la phase dormante. Cet argument de Thomas (2007) est compatible avec nos résultats expérimentaux en laboratoire qui ont montré que les retardateurs affectent effectivement la durée de la phase dormante de la pâte de ciment, mais n'influencent pas beaucoup sur le processus d'hydratation (phases ultérieures). Nos résultats

expérimentaux des mesures de la vitesse des ondes réalisés dans les locaux de TOTAL sur la pâte de ciment en cours de prise (réalisées par une cellule intitulée UCA, ce dispositif est présenté dans la section 2.2.1) ont montré qu'avec un agent de retardateur, le temps de prise est modifié tandis que les phases de l'accélération et de décélération ne sont pas changées. Cinq essais UCA ont été réalisés à 52°C sous une contrainte de 34,5MPa sur le coulis de ciment à une concentration en volume de 0 litre/tonne, 2 litre/tonne, 4 litre/tonne, 5 litre/tonne et 8 litre/tonne de retardateur respectivement. On observe sur la Figure 13 que la concentration du retardateur affecte effectivement le début de la prise du coulis de ciment (le moment où la vitesse des ondes commence à augmenter), mais n'influence pas beaucoup sur le processus d'hydratation (la forme de la phase de l'augmentation de la vitesse des ondes).

Approche de Kondo et Kodama (1967)

Kondo et Kodama (1967) ont discuté sur les phases de l'hydratation 3 à 5 décrites dans la section 1.1.1. Ils ont supposé que l'hydratation du C_3S , le composant le plus important du ciment, se déroule de façon différente pour ces 3 phases pendant l'hydratation. Le modèle de Kondo et Kodama (1967) décrit l'évolution de l'épaisseur (considérée uniforme) de la couche des hydrates autour d'une particule sphérique de ciment. Au début, une couche mince des hydrates est formée dès que le ciment est en contact avec l'eau (phase dormante). Ensuite, cette couche des hydrates devient moins perméable au cours du temps, conduisant à la phase d'accélération où les produits extérieurs (outer product) et produits intérieurs (inner product) sont formés (phase de l'accélération). Dans la phase de l'accélération et la phase de ralentissement, le processus d'hydratation est celui de nucléation et de croissance décrit par Avrami (1939). Après cette phase, l'épaisseur de la couche des hydrates augmente en causant une diminution de la diffusion des ions (phase de cure). C'est pourquoi Kondo et Kodama (1967) ont constaté que la cinétique d'hydratation change et que le taux d'avancement de l'hydratation décroît ; la phase de cure est ainsi contrôlée par la diffusion. Autrement dit, le ralentissement du taux d'hydratation pendant la phase de cure est contrôlé non seulement par l'envahissement des zones de produits mais aussi par la diffusion des ions à travers les couches des hydrates. La différence entre l'approche de BNG utilisé par Thomas (2007) et l'approche de diffusion de Kondo et Kodama (1967) est résumée dans le Tableau 3. En se basant sur le modèle de Kondo et Kodama (1967), Bernard et al. (2003) ont développé un modèle semi-empirique dans le but d'estimer l'évolution du degré d'hydratation de la pâte de ciment en fonction du temps. Dans la suite, le modèle dans le cadre de l'approche de Kondo et Kodama (1967) est présenté.

Tableau 3 : Deux approches pour modélisation de l'hydratation de la pâte de ciment

Phases	Kondo et Kodama (1967)	Thomas (2007)
Phase 1 : hydratation initiale	n'est pas modélisée	
Phase 2 : phase dormante	n'est pas modélisée	BNG
Phase 3 : phase d'accélération	Avrami (1940)	BNG
Phase 4 : phase de ralentissement		BNG
Phase 5 : phase de cure	Contrôlée par la diffusion	BNG

- **Hydratation pendant la phase d'accélération (phase 3) et la phase de ralentissement (phase 4) : nucléation et croissance d'Avrami (1939)**

Par définition, le degré d'hydratation est la fraction volumique transformée. En utilisant l'équation (1-17), on a :

$$\alpha - \alpha_0 = 1 - \exp\left(-\frac{h}{n+1} k_{\text{BAV}}^{n+1} (t - t_0)^{n+1}\right) \quad (1-32)$$

où α_0 et t_0 sont respectivement le degré d'hydratation au début de la phase d'accélération et l'instant auquel la phase d'accélération commence ; k_{BAV} est défini par :

$$k_{\text{BAV}} = {}^{n+1}\sqrt{I_v G^n} = {}^{n+1}\sqrt{O_v^B I_B G^n} \quad (1-33)$$

L'équation (1-32) peut être réécrite comme une relation entre le degré d'hydratation et le temps :

$$\ln(1 - (\alpha - \alpha_0)) = -k^{n+1} (t - t_0)^{n+1} \quad (1-34)$$

où k est calculé par l'expression suivante :

$$k = {}^{n+1}\sqrt{\frac{h}{n+1}} k_{\text{BAV}} \quad (1-35)$$

En dérivant l'équation (1-34) par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k^{n+1} (n+1) (1 - (\alpha - \alpha_0)) (t - t_0)^n \quad (1-36)$$

Remplaçant l'équation (1-34) dans l'équation (1-36), on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (n+1) (1 - (\alpha - \alpha_0)) \left[-\ln(1 - (\alpha - \alpha_0)) \right]^{1 - \frac{1}{n+1}} \quad (1-37)$$

L'équation (1-37) est réécrite pour le constituant x du clinker :

$$\frac{d\alpha_x}{dt} = \frac{A_x(\alpha)}{\tau} \quad (1-38)$$

avec
$$A_x(\alpha) = (1 - (\alpha - \alpha_{0x})) \left[-\ln(1 - (\alpha - \alpha_{0x})) \right]^{1 - \frac{1}{n_x + 1}} \quad (1-39)$$

$$\tau_x = \frac{1}{(n_x + 1)k_x} \quad (1-40)$$

où $A_x(\alpha)$ est l'affinité chimique du constituant x qui contrôle le taux de l'évolution des réactions chimiques. Le temps caractéristique associé à la réaction du constituant x avec l'eau τ_x est en fonction des constituants, de la température et de la finesse de la poudre de ciment Φ (la surface spécifique de la poudre de ciment, cm^2/g). D'après Bernard et al. (2003), l'expression de τ_x est la suivante :

$$\tau_x(T, \Phi) = \tau_x(T_0, \Phi) \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (1-41)$$

avec le temps caractéristique $\tau_x(T_0, \Phi)$ à la température de référence T_0 ($^{\circ}\text{K}$) et à une finesse Φ donné par :

$$\tau_x(T_0, \Phi) = \frac{\Phi_0}{\Phi} \tau_x(T_0, \Phi_0) \quad (1-42)$$

où Φ_0 est la finesse d'un ciment de référence, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante de gaz parfaits ($8,314 \text{ J}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T est la température ($^{\circ}\text{K}$). Dans cette équation, Bernard et al. (2003) ont postulé que le temps caractéristique $\tau_x(T_0, \Phi)$ est inversement proportionnel à la finesse. Une modification sera apportée pour prendre en compte la finesse de la pâte de ciment dans la partie de modélisation de ces travaux de thèse (voir section 2.2.2). Les valeurs des paramètres $\tau(T_0, \Phi_0)$, n , E_a et α_0 des constituants d'un ciment avec une finesse de $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ sont présentées dans les travaux de Bernard et al. (2003), dépendant du rapport de l'eau sur ciment w/c et des constituants du clinker (Tableau 4).

- **Hydratation pendant la phase de cure (phase 5) : contrôle par diffusion**

Selon Fuji et Kondo (1974), pendant la phase de nucléation et croissance, la couche des hydrates autour des grains de ciment est assez perméable. Cette couche ne limite pas la diffusion des ions et donc elle n'empêche pas l'avancement des réactions chimiques. Lorsque le degré d'hydratation atteint une valeur de seuil α^* , une autre couche d'hydrates est formée entre la couche formée précédemment et le grain de ciment. Selon Fuji et Kondo (1974), la perméabilité de la couche intérieure est plus faible que celle de la couche extérieure. Ces auteurs ont supposé que la diffusion des ions à travers cette couche intérieure contrôle l'avancement des réactions chimiques. Ils ont considéré l'hydratation d'un grain de C_3S ayant une forme sphérique. A un degré d'hydratation de α^* , le rayon du grain d'anhydrate est r^* . Le taux de diminution du rayon du grain d'anhydrate r est ensuite écrit en fonction d'une constante de diffusion D (cm^2/h) :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r^* - r} \quad (1-43)$$

En intégrant cette équation à partir de l'instant t^* où la phase de diffusion commence, on obtient:

$$r^* - r = \sqrt{2D} \sqrt{t - t^*} \quad (1-44)$$

Fuji et Kondo (1974) ont calculé le degré d'hydratation à partir de l'évolution du rayon du grain d'anhydrate :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r}{R_m} \right)^3 \quad (1-45)$$

où R_m est le rayon du grain d'anhydrate.

En utilisant l'équation (1-44) et l'équation (1-45), une relation entre le degré d'hydratation α et le temps est déduite:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = -\frac{\sqrt{2D}}{R_m} \sqrt{t - t^*} + (1 - \alpha^*)^{1/3} \quad (1-46)$$

En dérivant les deux côtés de l'équation (1-46) par rapport au temps t , on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{(1 - \alpha)^{1/3} - (1 - \alpha^*)^{1/3}} \frac{3D}{R_m^2} \quad (1-47)$$

Cependant, dans l'équation (1-47) obtenue à partir des travaux de Fuji et Kondo (1974), la température et la finesse de la poudre de ciment ne sont pas considérées. Pour prendre en compte ces facteurs, Bernard et al. (2003) ont modifié l'équation (1-47) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{(1 - \alpha)^{1/3} - (1 - \alpha^*)^{1/3}} \frac{3D}{R_m^2} \frac{\Phi}{\Phi_0} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (1-48)$$

Donc, on retrouve la forme de l'équation (1-38) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A(\alpha)}{\tau} \quad (1-49)$$

où

$$\tau = \frac{R_m^2}{3D} \frac{\Phi_0}{\Phi} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (1-50)$$

$$A(\alpha) = \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{(1 - \alpha^*)^{1/3} - (1 - \alpha)^{1/3}} \quad (1-51)$$

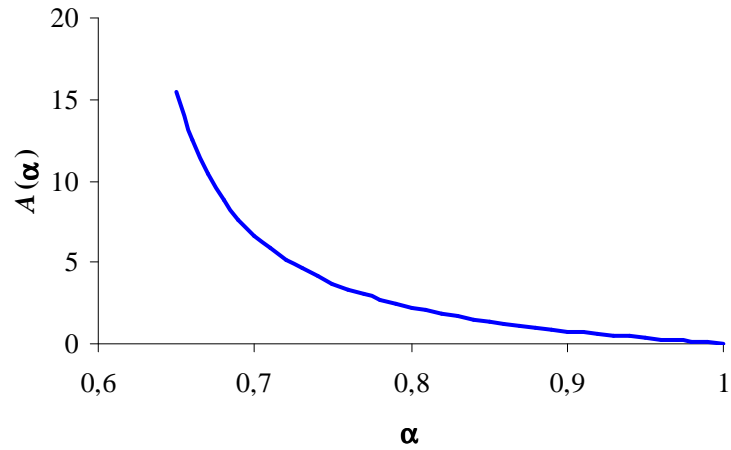


Figure 14: Diminution de $A(\alpha)$ en cours d'hydratation

Le coefficient de diffusion D est fonction du rapport w/c . Les valeurs de ce paramètre pour les constituants d'un clinker de ciment Portland ordinaire à $w/c = 0,3 ; 0,5 ; 0,7$ sont présentées dans le Tableau 4. Concernant l'affinité $A(\alpha)$ pendant la phase de diffusion (équation (1-51)), la Figure 14 montre qu'elle diminue avec le degré d'hydratation, ce qui entraîne une diminution du taux de degré d'hydratation en cours d'hydratation suivant l'équation (1-49).

Tableau 4: Paramètres du modèle d'hydratation (paramètres utilisés dans les travaux de Bernard et al., 2003)

Clinker	w/c	Pour phase 3 et phase 4			Pour phase 5		Energie d'activation
		$\tau_x(T_0)$ (h)	$n_x + 1$	α_{0x}	D (cm ² /h)	α_x^*	E_a / R (°K)
C ₃ S	0,3	13,5	1,86	0,02	$0,42 \times 10^{-10}$	0,60	4500
	0,5	11,9	1,72		$2,64 \times 10^{-10}$		
	0,7	10,5	1,66		$15,6 \times 10^{-10}$		
C ₂ S	0,3	71,2	1,10	0,00	$6,64 \times 10^{-13}$		2500
	0,5	60,9	0,96				
	0,7	58,6	0,84				
C ₃ A	0,3	57,7	1,14	0,04	$2,64 \times 10^{-10}$		5500
	0,5	49,2	1,00				
	0,7	35,9	0,86				
C ₄ AF	0,3	27,0	2,44	0,40	$0,42 \times 10^{-10}$		4200
	0,5	21,4	2,30		$2,64 \times 10^{-10}$		
	0,7	14,3	2,16		$15,6 \times 10^{-10}$		

Dans les travaux de Bernard et al. (2003), le degré d'hydratation au seuil de la phase de diffusion α^* est supposé égal à 0,6 pour tous les composants du clinker. Cependant, Berliner et al. (1998) ont montré que ce paramètre prend plutôt des valeurs comprises entre 0,4 et 0,5 pour différents taux w/c . Meinhard et Lackner (2008) ont utilisé le modèle d'hydratation multi-phasique de Bernard et

al. (2003) pour modéliser l'effet la cinétique d'hydratation et pour évaluer la chaleur d'hydratation d'un type de laitier de ciment à la chaux. Ces auteurs ont utilisé un degré d'hydratation de seuil égal à 0,3 à des températures d'hydratation de 30°C et de 50°C. Plus récemment, les paramètres du modèle chimique de Bernard et al. (2003) ont été réutilisés dans le travail de Pichler et al. (2007) pour décrire la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment hydratée à 19°C et 30°C.

1.1.5. Cavitation, retrait chimique et retrait endogène

Pendant l'hydratation, un facteur qui influence sensiblement les propriétés thermo-poro-mécaniques des matériaux cimentaires est l'état de saturation du ciment. La variation du volume du ciment en cours d'hydratation dépend aussi du degré de saturation. Dans les applications du génie civil, cette variation du volume est en général étudiée en réalisant des essais sur des échantillons hydratés en permettant les échanges hydriques avec l'environnement extérieur (Burlion et al., 2005; Baroghel-Bouny et al., 2006) et Briffaut et al. (2011). La dessiccation par séchage peut causer un endommagement du matériau, à cause de l'hétérogénéité de l'humidité relative dans l'échantillon pouvant causer localement des contraintes de traction (Burlion et al., 2005). Pour le cas d'un puits pétrolier, la gaine de ciment peut traverser des zones imperméables où il n'y a pas d'échange hydrique entre le ciment et l'environnement. Dans ce cas, le phénomène dit auto-dessiccation de la pâte de ciment apparaît et cause le retrait du ciment. Ce phénomène d'auto-dessiccation peut éventuellement conduire à la cavitation du fluide interstitiel.

1.1.5.1. Cavitation dans la pâte de ciment durant l'hydratation

Lorsque la pâte de ciment est hydratée sans échange d'eau avec l'environnement extérieur, le degré de saturation de la pâte de ciment diminue du fait de la consommation d'eau par les réactions chimiques. Si la pression de l'eau diminue suffisamment, il peut y avoir une vaporisation partielle de l'eau. Acker (2004) ont observé que l'hydratation du ciment peut induire la cavitation de l'eau de pores en condition sans apport d'eau. Ce phénomène provoque le retrait de la pâte de ciment. Lura et al. (2009) ont également observé que pour un rapport $w/c=0,3$, la cavitation commence au début de la prise. Ces résultats sont conformes au point de vue de Thiercelin et al. (1998) qui ont suggéré que pendant le processus d'hydratation de la pâte de ciment sous contrainte totale constante, la pression de pores diminue et par conséquent la contrainte effective augmente. Selon ces auteurs, la pression de pores peut devenir négative sauf dans le cas où la pression initiale de pores est très élevée. Lin (2006) a utilisé un modèle chemo-poro-mécanique afin de modéliser la diminution de l'humidité relative durant l'hydratation de la pâte de ciment. Dans ce modèle, le volume de l'eau restant au cours de l'hydratation est calculé à l'aide d'un modèle semi-empirique pour la cinétique d'hydratation. L'auteur a donné une relation entre le volume de l'eau restant dans

la pâte de ciment en cours d'hydratation et le diamètre maximal des pores remplis par l'eau. En utilisant l'équation de Young-Laplace et de Kelvin, la pression capillaire et l'humidité relative ont été évaluées. Ce modèle est en accord avec les résultats expérimentaux de Lura et al. (2003) et de Jiang et al. (2005) concernant l'influence du rapport w/c sur la diminution de l'humidité relative d'un ciment Portland en conditions fermées (Figure 15 et Figure 16). L'humidité relative est le rapport de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air à la quantité maximale de vapeur d'eau que l'air peut contenir sans condensation de la vapeur d'eau. Elle est évaluée par le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau à la pression saturante de la vapeur d'eau à la même température. Selon Jiang et al. (2005), durant l'hydratation de la pâte de ciment sans application de contrainte, l'humidité relative diminue plus rapidement pour un rapport w/c plus faible. Autrement dit, pour un rapport w/c plus faible, la pression capillaire apparaît plus tôt. Cette observation est compatible avec l'observation d'Acker (2004). Il faut noter que les essais de tous les auteurs ci-dessus sont réalisés sans apport d'eau, avec apport d'air à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. La condition « avec apport d'air » est très importante parce que dans le cas où l'air n'existe pas dans la pâte de ciment, la pression capillaire n'apparaît pas en tant que le degré de saturation n'est pas nul. En effet, dans ce cas, la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à la pression saturante de la vapeur d'eau et donc l'humidité relative est toujours égale à 1.

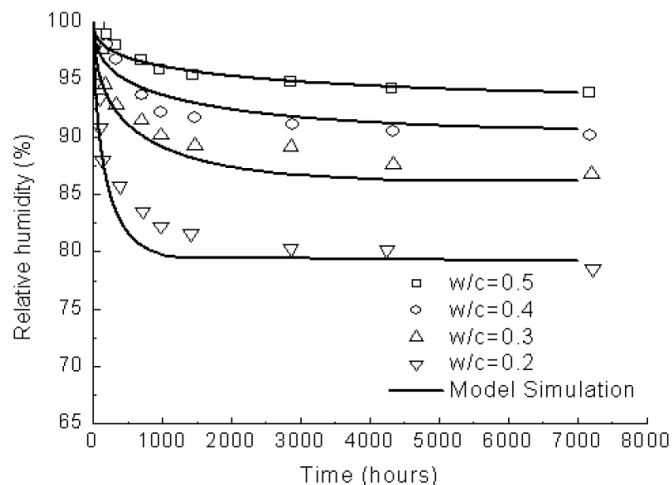


Figure 15: Mesures de Jiang et al. (2005) et modèle de Lin (2006) (d'après Lin, 2006)

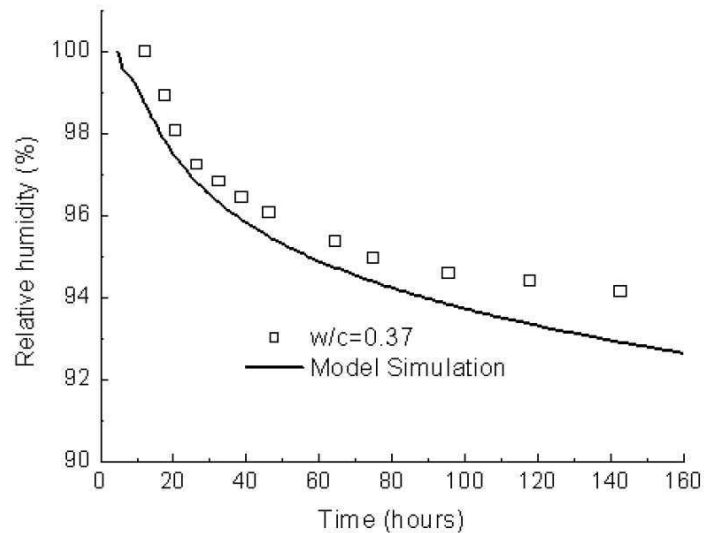


Figure 16 : Mesures de Lura (2003) et modèle de Lin (2006) (d'après Lin, 2006)

1.1.5.2. Relation entre retrait et cavitation

On distingue deux types de retrait pendant l'hydratation des matériaux cimentaires : le retrait chimique et le retrait endogène.

Le retrait chimique (Contraction Le Chatelier) est le retrait absolu qui est dû au volume plus petit des hydrates par rapport au volume des réactants (eau et clinker). Le retrait endogène isotherme est le retrait apparent de la pâte de ciment pendant son hydratation. Dans les conditions sans échange hydrique avec l'extérieur et sans sollicitations mécaniques, il est aussi appelé retrait d'auto-dessiccation.

La Figure 17 illustre le retrait chimique durant l'hydratation de la pâte de ciment sans chargement. D'après Nawa et Horita (2004) pendant les phases de pré-induction et d'induction (phase 1) et la première partie de la phase d'accélération (phase 2), les grains des anhydrides et des hydrates sont immergés dans le fluide. Les hydrates formés ne créent pas encore de résistance pour la pâte de ciment. Dans ces phases, le retrait chimique et le retrait endogène sont donc identiques. En absence de l'eau entrante dans l'échantillon, dès le seuil de percolation (phase 3), les hydrates entrent en contact en formant la résistance de la pâte de ciment. Les vides apparaissent et la pâte de ciment commence à être dé-saturée. Cet état correspond au point où les deux courbes se séparent. Ensuite, la pâte de ciment devient un solide et la pression capillaire apparaît, ce qui provoque le retrait d'auto-dessiccation. Ces arguments de Nawa et Horita (2004) sont conformes au point de vue de Sellevold et al. (1994) selon lequel le volume occupé par les phases gazeuses correspond à la différence entre le retrait chimique et le retrait endogène. En mesurant le retrait chimique et le retrait endogène d'une pâte de ciment avec $w/c=0,4$, Sellevold et al. (1994) ont trouvé qu'à l'âge de

48h le retrait chimique est d'environ 5,5% tandis que le retrait endogène est d'environ 1%, ce qui reflète que le retrait chimique est beaucoup plus important que le retrait endogène. Avec apport d'eau (la pâte de ciment hydratée est immergée dans l'eau pendant son hydratation), après le seuil de percolation, les vides n'apparaissent pas tandis que l'eau extérieure entre dans l'échantillon.

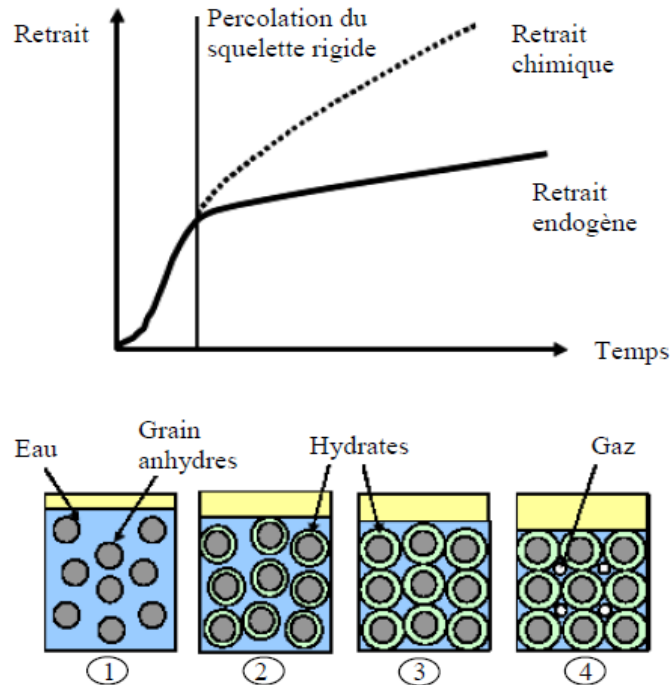


Figure 17 : Retrait de la pâte de ciment pendant hydratation en condition « sans apport d'eau » (d'après Nawa et Horita, 2004)

Retrait chimique

Selon les travaux de Powers (1935), le retrait chimique des différents constituants du clinker est différent. Le retrait chimique de C_2S est le plus faible tandis que le C_3A a le retrait chimique le plus important. Ces résultats sont compatibles avec l'étude expérimentale de Tazawa (1995) qui a montrée que le retrait chimique et le retrait endogène sont modifiés par la composition de la pâte de ciment. Sur la Figure 18 on observe que les ciments avec une grande proportion de C_3A (types N, H et W) ont un retrait chimique plus important. Justnes et al. (1996) ont constaté que sous pression atmosphérique le retrait chimique de la pâte de ciment de classe G n'est pas affecté par le taux w/c. Pour w/c=0,3 ; 0,4 et 0,5, Lin et Meyer (2009) ont modélisé le retrait de la pâte de ciment sous différentes conditions de température et de pression en prenant en compte l'effet de ces conditions sur le degré d'hydratation.

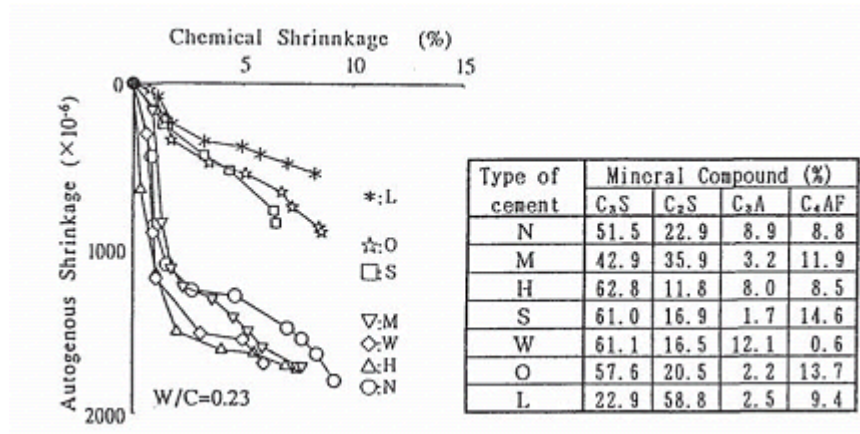


Figure 18: Retrait chimique pour différents ciments (d'après Tazawa, 1995)

Il existe trois méthodes principales pour mesurer le retrait chimique de la pâte de ciment: la méthode dilatométrique, la méthode gravimétrique et la pycnométrie. La première méthode consiste à mesurer la quantité d'eau qui entre dans l'échantillon pendant l'hydratation. En effet, l'échantillon est placé dans un tube où il y a de l'eau distillée. Le niveau d'eau est mesuré par une pipette graduée. La réduction du niveau d'eau correspond au retrait chimique de la pâte de ciment. La deuxième méthode consiste à mesurer le poids d'un échantillon de la pâte de ciment immergée dans l'eau. La diminution du poids correspond au retrait chimique. La méthode de pycnométrie est proposée par Tazawa (1995) et Justnes et al. (1996). Cette méthode est similaire à la méthode dilatométrique. L'échantillon est placé dans un pycnomètre. De l'eau est ajoutée dans ce pycnomètre pour maintenir le niveau d'eau constant. L'augmentation de la masse du système correspond au retrait de la pâte de ciment.

Retrait endogène

Sans application des contraintes sur la pâte de ciment en cours de prise, les causes du retrait endogène sont la variation de la pression capillaire, la variation de la tension superficielle liée à la diminution de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée et la variation de la pression disjonctive due à l'eau des squelettes solides (Lura et al., 2003; Garcia Boivin, 1999; Hua et al., 1995). La pression capillaire est due aux ménisques à l'interface liquide-gaz et la taille de ces ménisques diminue pendant l'hydratation en provoquant une augmentation de celle-ci lorsque l'eau est consommée. La tension superficielle du squelette solide augmente lors d'un départ de l'eau adsorbée en entraînant un retrait (Bresson, 2006). Selon Bažant (1972), la pression disjonctive est présente dans les zones d'adsorption gênées où la distance entre les surfaces de solides est inférieure à deux fois l'épaisseur d'une couche d'eau adsorbée librement (2,63nm). C'est pourquoi, il existe une pression entre ces deux surfaces de solide comme une « précontrainte » et cette « précontrainte » est appelée « pression disjonctive ». Cette pression diminue quand l'humidité relative diminue en entraînant un

retrait de la pâte de ciment. C'est la raison pour laquelle, avec apport d'eau, le retrait endogène est négligeable par rapport au retrait chimique. Donc, en général, on utilise les termes « retrait endogène » pour le cas sans apport d'eau d'eau. Cependant, dans ce document, ces termes sont utilisés pour tous les deux cas.

En ce qui concerne les facteurs influant le retrait endogène, Bjøntegaard (1999) a montré que l'effet de la température sur le retrait endogène ne peut pas être décrit par le principe de maturité (par définition, la maturité est l'énergie thermique qu'un matériau cimentaire reçoit au cours de son histoire. Il représente l'état de mûrissement, c'est-à-dire le niveau de durcissement de la pâte de ciment. Le principe de maturité est donné par Saul, 1951). Selon ce principe, deux pâtes de ciment ayant une même composition et une même valeur de maturité ont les mêmes caractéristiques telles que le degré d'hydratation, la résistance, les modules élastiques etc. quelle que soit l'histoire de température qui conduit à cette valeur de maturité. Autrement dit, selon Bjøntegaard, le retrait endogène dépend de l'histoire de la température qu'a subie la pâte de ciment. Cependant, Turcry et al. (2002) ont mis en évidence une contradiction: pour une température de 10°C à 40°C, l'évolution du retrait endogène en fonction du degré d'hydratation ne dépend pas de la température d'hydratation. L'effet de la température sur le retrait endogène n'est pas encore élucidé. Selon Tazawa (1995), la composition minérale et la finesse de la pâte de ciment modifient aussi le retrait endogène. Il a montré que le retrait endogène augmente avec le taux de C₃A. Aussi, d'après cet auteur, le retrait endogène augmente avec la finesse de la poudre de ciment.

Concernant les méthodes de mesures, le retrait endogène peut être estimé en mesurant la déformation linéaire ou la déformation volumique. Parcevaux et Sault (1984) ont utilisé la méthode du piston afin de mesurer le retrait chimique et le retrait endogène de la pâte de ciment. Cette méthode consiste à mesurer le retrait à l'aide d'un capteur de déplacement placé sur un piston qui est en contact direct avec l'eau dans une cellule où l'échantillon est installé. Le retrait chimique peut être mesuré lorsque l'eau peut s'infiltrer dans la pâte de ciment. Au contraire, le retrait endogène est mesuré quand on empêche l'eau de s'infiltrer dans la pâte de ciment à l'aide d'une membrane étanche autour de l'échantillon. Reddy et al. (2007) ont aussi utilisé la méthode du piston et la méthode du ballon pour mesurer le retrait endogène. La méthode du ballon consiste à mesurer la diminution du volume d'un ballon contenant de la pâte de ciment en immergeant ce ballon dans l'eau. Une balance est utilisée pour mesurer la masse du ballon dans l'eau. Une diminution de la masse du ballon correspond au retrait endogène. Ces deux méthodes permettent d'étudier l'effet des contraintes sur le retrait endogène. En utilisant la méthode du ballon, Reddy et al. (2007) ont montré que le retrait endogène à long terme augmente avec la pression de confinement.

Retrait endogène de la pâte de ciment sans application de contrainte

En condition sans apport d'eau, des phases gazeuses peuvent être présentes dans la pâte de ciment. On considère une pâte de ciment pendant l'hydratation avec un volume des phases gazeuses V_{gaz} . Pour le cas saturé, $V_{gaz}=0$ et pour le cas non-saturé, $V_{gaz}>0$. Afin de répondre à la question « à quel moment la cavitation commence dans la pâte de ciment? », des analyses du retrait chimique et du retrait endogène doivent être réalisées. Le retrait endogène est le retrait apparent de l'ensemble de la pâte de ciment qui est calculé par :

$$V_{en}(\alpha) = V_w^i + V_{CK}^i - V_w(\alpha) - V_{CK}(\alpha) - V_{hy}(\alpha) - V_{gaz} \quad (1-52)$$

où $V_{en}(\alpha)$ est le retrait endogène ; V_w^i et V_{CK}^i sont respectivement le volume initial de l'eau et du clinker; $V_w(\alpha)$ et $V_{CK}(\alpha)$ sont respectivement le volume de l'eau et du clinker restant à un degré d'hydratation α ; $V_{hy}(\alpha)$ est le volume des hydrates. Le retrait chimique est causé par la différence entre le volume des réactants et le volume des produits. Il est donc calculé par l'expression suivante :

$$V_{ch}(\alpha) = V_w(\text{consommée}) + V_{CK}(\text{consommé}) - V_{hy}(\alpha) \quad (1-53)$$

On peut réécrire l'équation (1-53) comme suit :

$$V_{ch}(\alpha) = V_w^i - V_w(\alpha) + V_{CK}^i - V_{CK}(\alpha) - V_{hy}(\alpha) \quad (1-54)$$

A partir de l'équation (1-52) et l'équation (1-54), on trouve que :

$$V_{ch}(\alpha) - V_{en}(\alpha) = V_{gaz} \quad (1-55)$$

Donc, dès que le retrait chimique devient plus important que le retrait endogène, la cavitation apparaît. Ceci est compatible avec les arguments de Sellvold et al. (1994) et Nawa (2004) présentés ci-dessus. Pour le cas d'une pâte de ciment hydratée sans application de contrainte, le retrait endogène est beaucoup plus petit que le retrait chimique. Donc, en calculant la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment, le retrait endogène peut être négligé (section 2.3.2.1).

Avec apport d'eau, le retrait endogène est négligeable parce que l'humidité relative est toujours égale à 1. La cavitation n'apparaît pas dans la pâte de ciment. Cependant, l'eau entre dans la pâte de ciment à cause de la différence entre le retrait chimique et le retrait endogène. Le volume d'eau entrant V_w^e dans l'échantillon est approximativement égal au volume du retrait chimique:

$$V_w^e = V_{ch}(\alpha) \quad (1-56)$$

Retrait endogène de la pâte de ciment sous condition oedométrique en condition « sans apport d'eau »

Pendant les phases 1 et 2 de la Figure 17, la contrainte totale est égale à la pression de pore. Le mécanisme du retrait est similaire au cas sans application de contrainte pour les phases 1 et 2. Cependant, pour les phases 3 et 4, la pression de pore peut diminuer à cause de la consommation de l'eau due aux réactions chimiques. Par conséquent, la contrainte effective augmente. Dans le cas où la cavitation n'apparaît pas, la pâte de ciment est saturée et le retrait endogène est égal à la somme du retrait chimique et des déformations mécaniques dues à une augmentation de la contrainte effective (Figure 19). Le retrait endogène doit être pris en compte pour calculer la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment (voir la section 2.4.3)

Pour simplifier le problème, on considère ici le cas où la pâte de ciment est hydratée sous condition isotherme sans échange hydrique avec l'environnement extérieur et sous un champ des contraintes constant $\underline{\sigma}_0$ et une pression de pore initiale p_0 . Etant donné que la quantité d'eau consommée dépend du degré d'hydratation, la pression de pore dépend aussi du degré d'hydratation. Le retrait endogène à un degré d'hydratation $[V_{en}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)}$ est la différence entre le volume initial des réactants et le volume de l'ensemble des réactants restants et des produits. Les équations (1-52) et (1-54) peuvent être réécrites comme suit :

$$[V_{en}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)} = [V_w^i + V_{CK}^i]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p_0} - [V_w(\alpha) + V_{CK}(\alpha) + V_{hy}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)} \quad (1-57)$$

où $p(\alpha)$ est la pression de pore à un degré d'hydratation α . L'équation (1-57) est équivalente à l'expression suivante :

$$[V_{en}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)} = \left[V_w^i + V_{CK}^i - (V_w(\alpha) + V_{CK}(\alpha) + V_{hy}(\alpha)) \right]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p_0} + \left\{ [V_w(\alpha) + V_{CK}(\alpha) + V_{hy}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p_0} - [V_w(\alpha) + V_{CK}(\alpha) + V_{hy}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)} \right\} \quad (1-58)$$

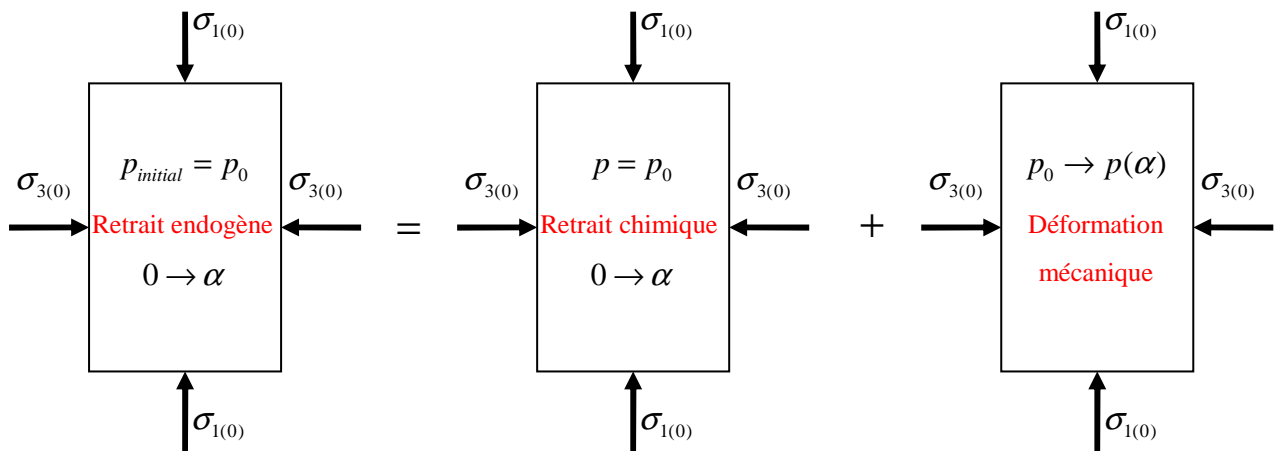


Figure 19 : Retrait endogène sous contraintes

Dans l'expression (1-58) du volume du retrait endogène, le premier terme correspond au retrait chimique sous une contrainte effective nulle et le deuxième terme correspond à la déformation de la pâte de ciment à un degré d'hydratation α due à l'augmentation de la contrainte effective (Figure 19). Le module de compression considéré est celui en condition non-drainée. En supposant que le retrait chimique ne dépend pas de contrainte et que la pâte de ciment se comporte comme un matériau élastoplastique, l'équation (1-58) est réécrite:

$$[\varepsilon_{\text{en}}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)} = \varepsilon_{\text{ch}}(\alpha) + \frac{b(\alpha)(p_0 - p(\alpha))}{E_{\text{oe-d}}(\alpha)} + \varepsilon^{\text{p}}(\alpha) \quad (1-59)$$

où $\varepsilon^{\text{p}}(\alpha)$ est la déformation volumique plastique provoquée par une diminution de la pression de pore de p_0 à $p(\alpha)$; $E_{\text{oe-d}}(\alpha)$ et $b(\alpha)$ sont respectivement le module oedométrique drainé et le coefficient de Biot de la pâte de ciment. Au seuil de cavitation, la pression est très faible. Selon Amiot (2006), la pression de cavitation est fonction de la température et suit une loi de type Arrhénius:

$$p(T) = p(T_0) \exp\left(-\frac{\Delta Q_{li \rightarrow g}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (1-60)$$

où $T_0 = 373 \text{ °K}$; $p(T_0) = 0,1 \text{ MPa}$; $\Delta Q_{li \rightarrow g}$ est la chaleur latente de vaporisation ($= 4,07 \times 10^7 \text{ J/kmol}$) ; R est la constante des gaz parfaits ($= 8314,4 \text{ J/°K kmol}$). La Figure 20 montre que la pression de cavitation est assez faible. Or, au seuil de cavitation, la pression $p(\alpha)$ est égale à la pression de cavitation $p(T)$. Donc, l'équation (1-59) peut être réduite :

$$[\varepsilon_{\text{en}}(\alpha)]_{\underline{\sigma}=\underline{\sigma}_0, p=p(\alpha)} = \varepsilon_{\text{ch}}(\alpha) + \frac{b(\alpha)p_0}{E_{\text{oe-d}}(\alpha)} + \varepsilon^{\text{p}}(\alpha) \quad (1-61)$$

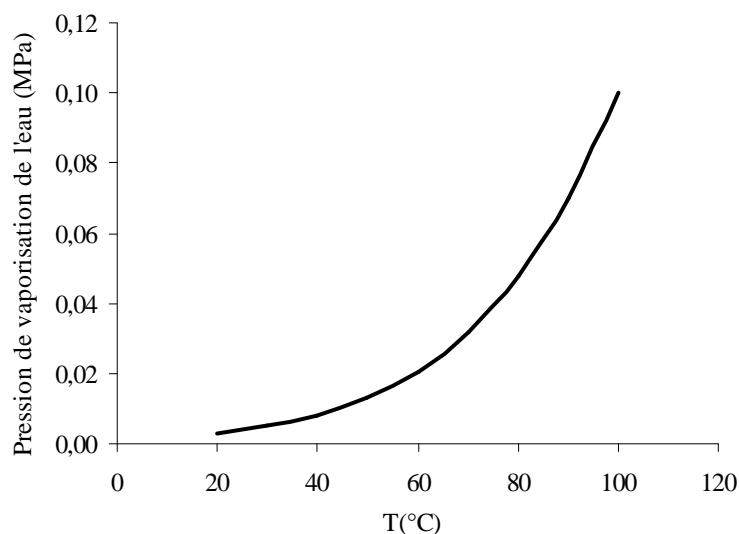


Figure 20: Pression de cavitation de l'eau en fonction de la température

L'équation (1-61) montre qu'au seuil de cavitation, le retrait endogène est plus important que le retrait chimique. De plus, le retrait endogène au seuil de cavitation augmente avec la contrainte appliquée. Autrement dit, la cavitation apparaît plus tard pour une contrainte plus importante. Pour un essai oedométrique, la différence entre le retrait endogène et le retrait chimique au seuil de cavitation est calculée selon l'expression (1-61). Par exemple, pour $E_{\text{oe-d}}(\alpha) = 5 \text{ GPa}$, $b(\alpha) = 0,8$ et une contrainte axiale égale à 10MPa, la déformation élastique trouvée est égale à 0,16%, ce qui est faible en comparaison à la valeur du retrait endogène qui peut atteindre 3,5% (voir 2.4.3). C'est donc la déformation plastique $\varepsilon^p(\alpha)$ qui contrôle essentiellement à quel moment la cavitation apparaît dans la pâte de ciment.

1.1.6. Fraction volumique des constituants pour l'hydratation à 20°C et sans application de contrainte

Les réactions chimiques de C_3S et C_2S sont présentées dans les équations (1-4) et (1-5). A partir des relations entre la proportion molaire des réactants et des hydrates, le volume des constituants de la pâte de ciment peut être calculé.

1.1.6.1. Volume de C-S-H et de CH

On considère un volume élémentaire représentatif (VER). Le volume de C-S-H et de CH est exprimé par:

$$V(t) = \sum V_j^i \alpha^i(t) \quad (1-62)$$

où i dénote C_3S et C_2S , j dénote C-S-H et CH. V_j^i est le volume occupé par produit j formé par la phase i dans le VER. Ce volume peut être calculé par l'expression suivante :

$$V_j^i = V_c^0 \theta_j^i \frac{\rho_*^i / \mu^i}{\rho_j / \mu_j} \quad (1-63)$$

où ρ est la densité, V_c^0 est le volume initial de la poudre de ciment; le paramètre $\rho_*^i = \rho_c m^{i'}$; $m^{i'}$ est la fraction massique de la phase i ; ρ_c et ρ_j sont la densité de la poudre de ciment et du produit j respectivement; μ^i et μ_j sont la masse molaire de la phase i et j respectivement; la quantité ρ_j / μ_j est le nombre de moles par unité de volume de la phase de produit j ; θ_j^i est le nombre de moles de la phase j formée par une mole de la phase i .

En utilisant l'équation (1-62) et (1-63), on peut calculer le volume de C-S-H. Cependant, comme présenté dans la section 1.1.1, le C-S-H existe sous deux types « basse densité » C-S-H LD et « haute densité » C-S-H HD. Le C-S-H LD est formé plus tôt autour du grain de ciment et il a une porosité environ de 37% tandis que le C-S-H HD est formé plus tard, entre la couche de C-S-H LD

et le grain de ciment avec une porosité environ de 24%. D'après Fuji et Kondo (1974), c'est la diffusion des ions à travers cette couche de C-S-H HD qui contrôle le taux des réactions chimiques. C'est la raison pour laquelle Bernard et al. (2003) ont supposé que pour la pâte de ciment à très jeune âge ($\alpha < \alpha^*$), il n'y a que C-S-H LD qui est formé et que pour l'hydratation de la pâte de ciment à $\alpha > \alpha^*$, il n'y a que C-S-H HD qui est formé. Les volumes de C-S-H HD et de C-S-H LD peuvent être calculés par les expressions suivantes (Bernard et al., 2003):

$$V_{LD}(t) = \sum V_{C-S-H}^i \left(\alpha^* - (\alpha^* - \alpha^i(t)) \times H[\alpha^* - \alpha^i(t)] \right) \quad (1-64)$$

$$V_{HD}(t) = \sum V_{C-S-H}^i \left(\alpha^i(t) - \alpha^* \right) \times H[\alpha^i(t) - \alpha^*] \quad (1-65)$$

où H est la fonction de Heaviside. La densité de C-S-H HD et C-S-H LD est exprimé par:

$$\rho_{HD} = (1 - \phi_{HD}) \rho_g + \phi_{HD} \rho_w \quad (1-66)$$

$$\rho_{LD} = (1 - \phi_{LD}) \rho_g + \phi_{LD} \rho_w \quad (1-67)$$

où la densité du globule ρ_g est égale à 2,65 g/cm³ (Jennings et al., 2007). ρ_w est la densité de l'eau (1 g/cm³); ϕ_{HD} et ϕ_{LD} sont les porosités de C-S-H HD et C-S-H LD respectivement.

1.1.6.2. Volume des autres constituants

Le volume de quatre phases du clinker est évalué directement par :

$$V_x(t) = V_x^0 (1 - \alpha_x(t)) \quad (1-68)$$

où V_x^0 est le volume initial de la phase x (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF). Le volume de l'eau restante est aussi déduit :

$$V_w(t) = V_w^0 - \sum_x V_w^x \alpha_x(t) \quad (1-69)$$

où V_w^0 est le volume initial de l'eau, V_w^x est le volume de l'eau consommée par la phase x .

$$V_w^x = V_c^0 \theta_w^x \frac{\rho_w^x / \mu^x}{\rho_w / \mu_w} \quad (1-70)$$

En condition sans apport d'eau, le volume occupé par les phases gazeuses V_{gaz} est égal à la différence entre le retrait chimique et le retrait endogène (voir la section 1.1.5.2). Pour le cas où l'hydratation se déroule sous contraintes, le retrait endogène est assez important et doit être pris en compte pour calculer V_{gaz} . Ceci sera présenté dans la section 2.4.3. Pour les cas sans contraintes appliquées pendant l'hydratation, vu que le retrait endogène est beaucoup plus petit que le retrait chimique, le volume occupé par les phases gazeuses V_{gaz} est supposé égal au volume de retrait chimique qui peut être estimé en utilisant l'expression suivante (Bentz, 2006) :

$$V_{gaz}(t) = 0,07 V_c^0 \rho_c \alpha \quad (1-71)$$

En condition avec apport d'eau, le volume d'eau entrante dans la pâte de ciment $V_w^e(t)$ est également considéré égale au retrait chimique (l'équation (1-56)). Donc, on a aussi :

$$V_w^e(t) = 0,07V_c^0 \rho_c \alpha \quad (1-72)$$

Dans la suite de ce chapitre bibliographique, on va considérer les calculs pour une condition sans apport d'eau et sans application de contrainte. Pour le cas avec apport d'eau et sans application de contrainte, on remplace $V_{gaz}(t)$ par $V_w^e(t)$. Le volume initial de la pâte de ciment est écrit sous la forme :

$$V = V_c^0 \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \frac{w}{x} \right) \quad (1-73)$$

Comme le retrait endogène est considéré négligeable, le volume initial de l'ensemble est supposé constant en temps. La fraction volumique des constituants de la pâte de ciment est donc calculée par:

$$f_{C-S-H} = \frac{V_{C-S-H}(t)}{V}; \quad f_x = \frac{V_x(t)}{V}; \quad f_{CH} = \frac{V_{CH}(t)}{V}; \quad f_w = \frac{V_w(t)}{V}; \quad f_{gaz} = \frac{V_{gaz}(t)}{V} \quad (1-74)$$

$$f_A = 1 - \left(f_{C-S-H} + \sum_x f_x + f_{CH} + f_w + f_{gaz} \right) \quad (1-75)$$

Le degré d'hydratation est défini par l'expression (1-6). Les paramètres utilisés pour calculer la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres pour estimation de la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment (d'après Bernard et al., 2003)

	Réactant						Produit		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	w	c	HD	LD	CH
ρ (g/cm ³)					1	3,15	2,25	2,04	2,24
m^i	58,9	15,45	2,3	17,4					
μ^i (g/mol)	228,32	172,24	270,20	430,12	18		227,2		74
θ_{C-S-H}^x	1,0	1,0							
θ_{CH}^x	1,3	0,3							
θ_w^x	5,30	4,30	10,00	10,75					

1.1.7. Effet de la température sur la microstructure

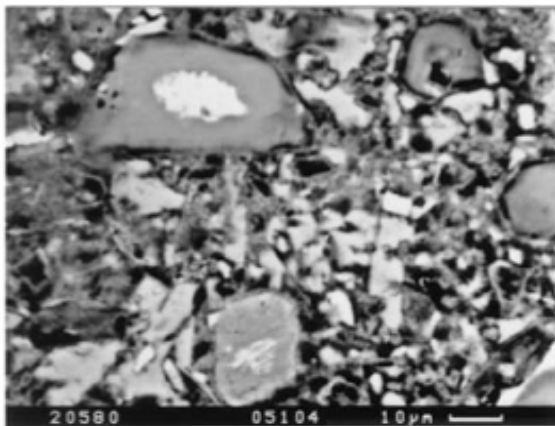
Bentur (1980) a étudié l'effet de la température sur la pâte de C₃S. Il a constaté que la porosité totale n'est pas affectée par la température d'hydratation, ce qui est en accord avec Constantinides (2006) qui n'a observé quasiment aucun changement de porosité totale avec la température

d'hydratation (41% à 20°C et 42% à 60°C). En comparant la pâte de C₃S hydratée à 65°C et celle hydratée à 20°C aux mêmes degrés d'hydratation, Bentur (1980) a trouvé une porosité capillaire plus élevée, une quantité plus faible des mesopores (3-30nm) et micropores (<3nm) pour le cas de 65°C. Selon cet auteur, cela pourrait être expliqué par l'hypothèse que la densité des gels de C-S-H est augmentée par la température d'hydratation à cause d'un taux de condensation plus important des hydrates. Breugel (1991) a aussi argumenté que la température d'hydratation baisse le volume de la phase solide des hydrates. Cet auteur a proposé et utilisé une relation empirique entre le rapport de volume des hydrates sur le volume des réactants avec la température d'hydratation pour le développement d'un modèle de la cinétique et de l'évolution de la microstructure de la pâte de ciment. A cause de la diminution du volume des hydrates avec la température d'hydratation, la porosité capillaire est plus importante pour un cas de température plus élevée. Ceci explique les résultats expérimentaux de Bentur (1980) et Constantinides (2006) qui montrent que le C-S-H est densifié à température d'hydratation plus élevée.

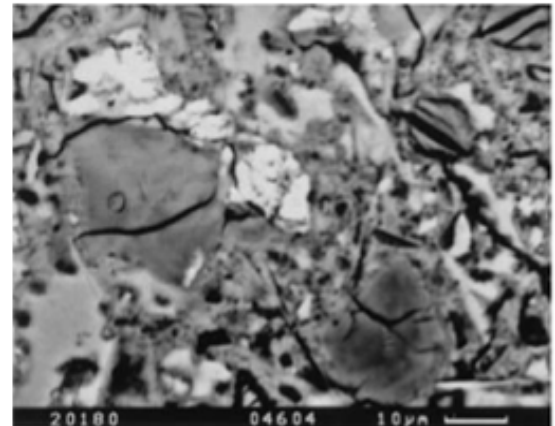
Concernant les différents types de C-S-H, Kjellsen (1996) a montré que le C-S-H HD de la pâte de ciment hydratée à 50°C est plus dense à celle hydratée à 5°C. Richarson (2004) a observé aussi que la taille de C-S-H HD est de 4-8nm à 20°C et de 3-4nm pour les températures plus élevées tandis que la taille de C-S-H LD est de quelques nanomètres à quelques dizaines nanomètres. Acker (2001) et Constantinides et Ulm (2004) ont constaté que les propriétés mécaniques des deux types de C-S-H sont les mêmes pour différents types de ciment et pour différents w/c. Ceci prouve que les propriétés mécaniques sont les propriétés intrinsèques de ces deux types de C-S-H. Des pores plus petits trouvés par Bentur (1980) et Richarson (2004) sont attribués à la présence de UHD (C-S-H ultra haute densité) qui est confirmé par Vandamme et al. (2010). Ces auteurs ont réalisé des essais de nanoindentation sur la pâte de ciment traitée en température. Cette pâte de ciment est en hydratation à 20°C pendant 2 jours et ensuite elle est conservée à 90°C pour 2 jours. Ils ont observé qu'il existe trois types de C-S-H : C-S-H LD, C-S-H HD et C-S-H UHD. L'UHD a des propriétés mécaniques plus fortes que les autres. De plus, ils ont montré que les propriétés mécaniques des globules, C-S-H LD, C-S-H HD et C-S-H UHD ne sont pas affectées par la température de traitement (la température de cure à un certain âge). En revanche, leur proportion est modifiée. En effet, ils ont trouvé que la quantité d'UHD et de C-S-H HD augmente avec la température d'hydratation. Ce résultat est compatible avec les travaux de Jennings et al. (2007) et Song et al. (2011) qui ont montré aussi que les propriétés intrinsèques de C-S-H LD et C-S-H HD sont constantes pour différentes températures mais que leur fraction volumique est modifiée par la température d'hydratation. La nature mécanique des globules est donc toujours la même pour

différentes températures d'hydratation (20°C et 60°C). Les globules forment l'unité C-S-H LD qui a une taille de 20nm et la porosité de LD est de 36%. Au delà de 100nm, les groupes des unités C-S-H LD forment une structure avec une porosité totale supérieure à 36% et une taille des pores supérieure à 5-10nm. Ce sont ces pores qui forment la macroporosité. Jennings et al. (2007) ont mis en évidence que la température d'hydratation augmente la porosité capillaire en révélant que les macropropriétés élastiques de la pâte de ciment diminuent avec la température d'hydratation. Dans les travaux de Jennings et al. (2007), on peut observer l'existence de C-S-H UHD. Cependant ce type de C-S-H n'est pas considéré. Song et al. (2011) ont effectué des essais de nanoindentation sur les C-S-H des pâtes de ciment hydratées à 20°C et à 60°C. Pour tous les deux cas, il existe toujours deux types de C-S-H dont les propriétés mécaniques ne dépendent pas de l'âge de la pâte de ciment.

Les observations microscopiques d'Escalante-Garcia (1998) montrent que la pâte de ciment durcie hydratée à 60°C présente des grains de ciment entourés d'une couche nettement plus dense d'hydrates (Figure 21a), ce qui n'est pas observé à 20°C (Figure 21b). Ceci montre aussi que la température d'hydratation densifie le C-S-H. Par contre, ces images présentent aussi un effet de la température sur l'homogénéité et la taille de pores de la pâte de ciment. Il semble que l'arrangement des constituants de la pâte de ciment durcie est plus homogène à 20°C en créant une porosité apparente plus petite.



(a) : à 60°C



(b) : à 20°C

Figure 21: Microstructure de la pâte de ciment (d'après Escalante-Garcia, 1998)

1.2. Comportement de la pâte de ciment en cours de prise

1.2.1. Effet de la température et de la pression

L'effet de la température d'hydratation a été étudié dans plusieurs travaux tandis que l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment n'est pas encore beaucoup abordé. En ce qui concerne l'effet de la température d'hydratation sur l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment durcie, d'après Taylor (1990) et Mindess et al. (2003), à une température plus élevée les propriétés mécaniques de la pâte de ciment évoluent plus rapidement. Ceci est compatible avec les résultats Cervera et al. (2002) qui ont proposé un modèle de l'évolution de la résistance au cours du temps à différentes températures à partir de résultats expérimentaux (Figure 22). Au jeune âge, la résistance se développe plus tôt à plus haute température à cause d'une évolution plus rapide de la cinétique d'hydratation. Les auteurs ont supposé que l'évolution de la résistance de la pâte de ciment durcie dépend de la température T et du degré d'hydratation α . Ces relations sont exprimées par les équations suivantes :

$$f(\kappa) = \kappa f_{\infty} \quad (1-76)$$

$$\dot{\kappa} = \lambda_T(T) \lambda_{\alpha}(\alpha) \dot{\alpha} \quad (1-77)$$

où $f(\kappa)$ est la résistance en compression, f_{∞} est la résistance de référence correspondant à la température d'hydratation imposée et κ est une variable interne; $\lambda_T(T)$ et $\lambda_{\alpha}(\alpha)$ sont les paramètres qui sont en fonction de la température et du degré d'hydratation.

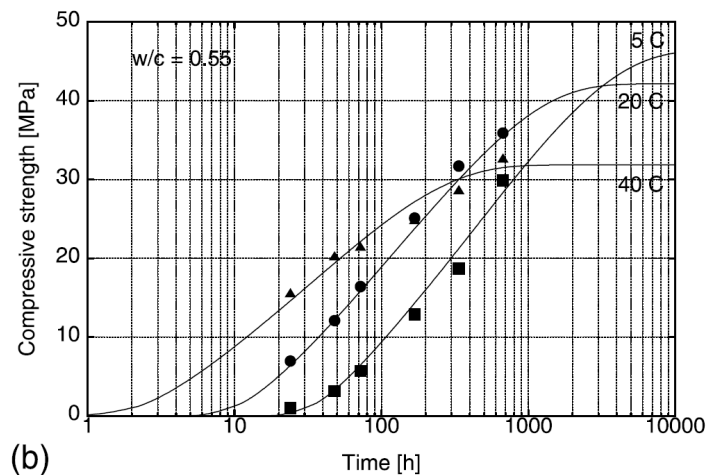


Figure 22: Evolution de la résistance en fonction de la température (d'après Cervera et al., 2002)

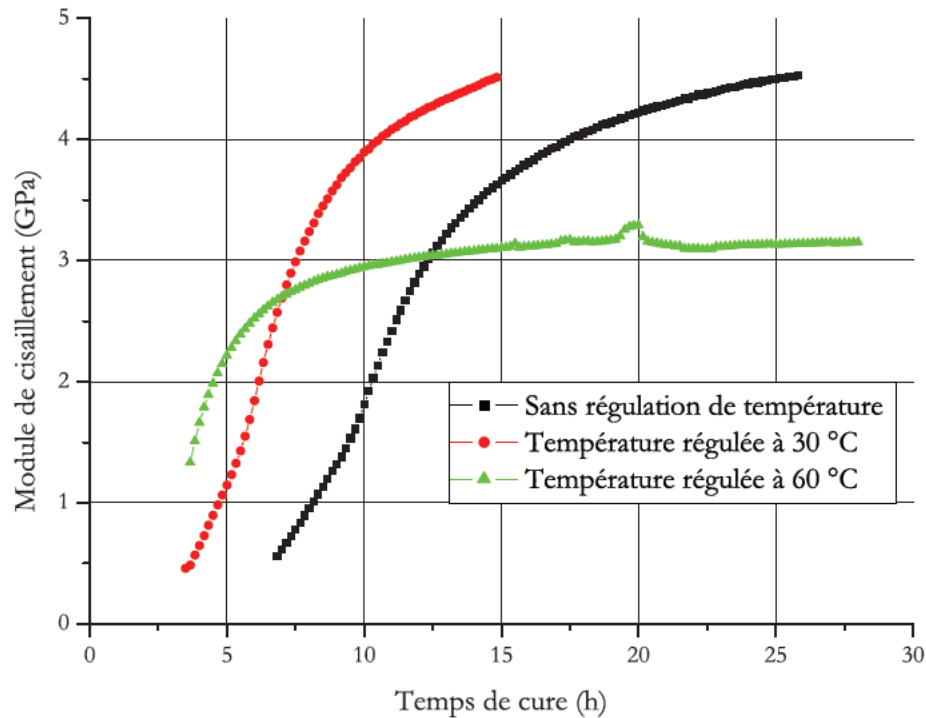


Figure 23: Module de cisaillement en fonction de la température (d'après Plassais, 2003)

De plus, grâce à la méthode de mesure des vitesses des ondes à travers un échantillon de pâte de ciment pendant sa prise, Plassais (2003) a trouvé aussi que le module de cisaillement d'une pâte de ciment avec $w/c = 0,4$ est affecté par la température d'hydratation (Figure 23). A une température d'hydratation de 60°C , l'évolution très rapide du module de cisaillement pendant les premières heures comparée à celle aux températures de 30°C et 20°C montre que la température accélère la cinétique de l'hydratation. Après 12 heures, le module de cisaillement à 30°C dépasse celui à 60°C , ce qui met en évidence l'effet de la température d'hydratation sur les propriétés mécaniques à long terme. Ballester et al. (2009) ont constaté aussi qu'à un âge de 28 jours, la résistance de la pâte de ciment hydraté diminue avec la température d'hydratation

1.2.2. Evaluation des propriétés mécaniques par homogénéisation

Une fois que la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment durant sa prise a été estimée, connaissant les propriétés poro-mécaniques de ces constituants, les propriétés poro-élastiques effectives de la pâte de ciment peuvent être évaluées en utilisant les techniques d'homogénéisation. Le modèle de Bernard et al. (2003) a été utilisé par Lee et al. (2009) pour simuler la dégradation des propriétés élastiques du béton sous hautes températures. Ulm et al. (2004) ont utilisé une méthode d'homogénéisation des propriétés poro-élastiques du béton en considérant le béton comme un matériau multi-échelle. A partir des résultats des essais de

nanoindentation, les propriétés poro-élastiques des C-S-H HD et C-S-H LD sont estimées. Ensuite, les propriétés poro-élastiques effectives de la pâte de ciment et de béton sont calculées. Sanahuja et al. (2007) ont aussi homogénéisé l'évolution du module d'Young dynamique drainé et non drainé des pâte de ciment à différents w/c en utilisant un modèle simple de l'évolution de la porosité capillaire, des hydrates et des anhydrates durant l'hydratation (Figure 24). Ce modèle est validé sur différents résultats expérimentaux de Haecker et al. (2005) pour trois types de ciment différents à différents rapports d'eau sur ciment. Le modèle prédit bien l'évolution du module d'Young dynamique des pâtes de ciment pour les degrés d'hydratation supérieurs à 0,5. Pichler et al. (2009) ont utilisé une méthode d'homogénéisation pour évaluer les modules dynamiques et la résistance de la pâte de ciment. Ils ont montré que la forme des inclusions (sphérique et aciculaire) affecte significativement les propriétés élastiques de la pâte de ciment au jeune âge. La différence est plus marquée pour de grands rapport w/c (Figure 27). Cependant, à un degré d'hydratation supérieure à 0,8, il semble que la forme des inclusions ne modifie pas les résultats d'homogénéisation. Avec le schéma auto-cohérent, en considérant que les inclusions ont une forme sphérique, le seuil de percolation peut être prévu. En effet, le seuil de percolation correspond au degré d'hydratation où la pâte de ciment commence à développer les propriétés mécaniques. Dans la réalité, ce seuil de percolation est difficile à déterminer expérimentalement et la précision de la prévision par la technique d'homogénéisation est encore largement débattue. Selon Stefan et al. (2010), le schéma auto-cohérent ne permet pas de prédire précisément le seuil de percolation pour les faibles rapports d'eau sur ciment ($<0,32$). En effet, pour ce cas, le schéma auto-cohérent donne des modules mécaniques non nuls pour un degré d'hydratation nul, ce qui n'est pas réaliste (Torrenti et Benboudjema, 2005). Cependant, cette méthode peut être utilisée pour les rapports d'eau sur ciment élevés. Les principes généraux de l'homogénéisation sont brièvement présentés dans l'ANNEXE 1. Les détails des méthodes d'homogénéisation peuvent être trouvés dans Dormieux et al. (2006) et Ulm et al. (2004).

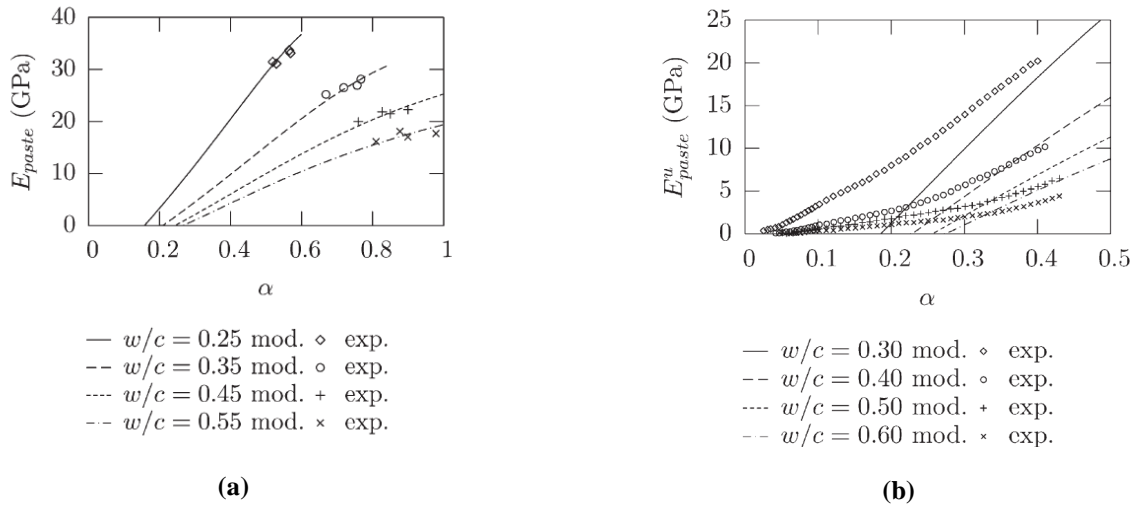


Figure 24: Estimation des modules dynamiques par homogénéisation en cours de prise (d'après Sanahuja et al., 2007)
(a) : module d'Young drainé ; (b) : module d'Young non-drainé

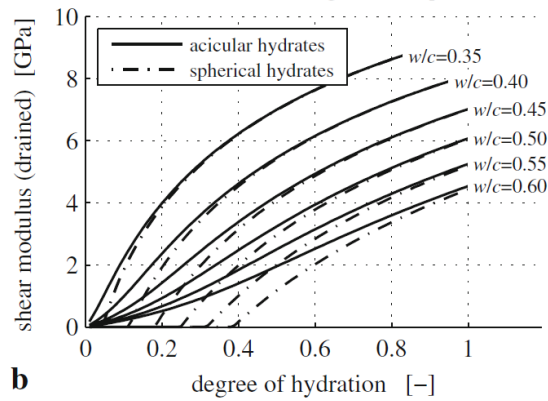


Figure 25: Effet de la forme des inclusions sur le module de cisailment calculé (d'après Pichler et al., 2009)

1.3. Conclusions

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur l'hydratation et sur le comportement de la pâte de ciment au jeune âge a été présentée. Les mécanismes physico-chimiques de l'hydratation sont complexes. Ils sont divisés en cinq phases différentes (hydratation initiale, période dormante, phase d'accélération, phase de ralentissement, phase de cure). De plus, ce processus est affecté par de nombreux facteurs tels que la composition du clinker, la température, la pression, le rapport d'eau sur ciment etc. La température affecte aussi la microstructure de la pâte de ciment en modifiant les propriétés mécaniques de ce matériau en cours de prise ainsi qu'à long terme.

Plusieurs résultats expérimentaux et modèles de l'effet de la température et de la pression sur la cinétique d'hydratation disponibles dans la bibliographie ont été présentés et analysés. Ces études sont en accord sur le fait que la température et la pression accélèrent les réactions chimiques du clinker et de l'eau. Deux modèles de la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment dans deux approches différentes ont été présentés. L'approche de Kondo et Kodama (1967) a considéré que la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment est divisée en deux étapes : (1) nucléation et croissance et (2) contrôle par diffusion. Cependant, selon Thomas (2007), l'hydratation est un processus continu et ce processus peut être décrit par le modèle BNG qui considère que les réactions chimiques sont privilégiées à la surface des grains de ciment. Dans la bibliographie, il n'y a pas beaucoup d'études qui utilisent l'approche de Thomas pour simuler l'hydratation de la pâte de ciment et donc il manque de données sur les paramètres du modèle. Par conséquent, dans ce travail de thèse, l'approche de Kondo et Kodama (1967) sera utilisée afin de simuler la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment en fonction de la température et de la pression (Chapitre 2).

Une méthode de calcul de la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment au cours de l'hydratation à une température de 20°C utilisée par Bernard et al. (2003) a été aussi présentée. Cette méthode sera étendue pour une température de cure de 60°C et elle sera utilisée dans ce travail de thèse (section 2.3.2). Pour ce faire, une étude bibliographique sur l'effet de la température sur la microstructure de la pâte de ciment a été présentée. A une température d'hydratation plus élevée, la microstructure de la pâte de ciment est plus hétérogène avec une macroporosité plus élevée. Cependant la température augmente la fraction volumique de C-S-H HD.

La technique d'homogénéisation a été aussi brièvement présentée et elle sera utilisée pour estimer les propriétés élastiques de la pâte de ciment en connaissant la fraction volumique et des propriétés élastiques des constituants (section 1.2.2, section 2.4.3, ANNEXE 1 et ANNEXE 2).

Les connaissances de base du retrait chimique et du retrait endogène en cours de prise ont été résumées et analysées. Le retrait chimique est la différence entre le volume des hydrates et le volume des réactants. Le retrait endogène en condition sans application de contrainte est dû à une diminution du volume apparent de l'ensemble de la pâte de ciment qui est liée à la variation de la pression capillaire, à la variation de la tension superficielle et à la variation de la pression disjonctive. De plus, sans application de contrainte, le retrait chimique est beaucoup plus important que le retrait endogène. Ce dernier devient élevé pour l'hydratation sous contraintes due à une augmentation de la contrainte effective en cours d'hydratation. Ces retraits affectent directement sur la fraction volumique des phases poreuses dans la pâte de ciment et la présence de la cavitation en condition sans apport d'eau. La cavitation apparaît plus tôt pour une contrainte totale plus petite.

CHAPITRE 2

COMPORTEMENT DE LA PÂTE DE CIMENT AU JEUNE AGE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la température et la pression d'hydratation accélèrent l'hydratation de la pâte de ciment. Cependant, il existe peu de données dans la bibliographie concernant l'effet de ces facteurs sur la cinétique d'hydratation et sur l'évolution des propriétés mécaniques d'un ciment particulier comme le ciment pétrolier de classe G. C'est pourquoi nous avons développé une étude expérimentale et une modélisation de l'effet de la température et de la pression sur la pâte de ciment hydratée en condition saturée. La condition de prise en condition saturée correspond au cas où la gaine de ciment traverse des couches suffisamment perméables pour permettre l'apport d'eau en cours de prise. Ce programme expérimental comporte des essais calorimétriques et des essais UCA (Ultrasonic Cement Analyzer) qui permettent de mesurer les vitesses des ondes ultrasoniques à travers la pâte de ciment pendant sa prise (en condition de température et de pression contrôlée). Les données expérimentales sont analysées et simulées à l'aide d'une modélisation de la cinétique d'hydratation. Les paramètres obtenus permettent d'estimer l'état des réactions chimiques à un moment donné sous une condition de température et de pression données pour un type de ciment dont la composition et la granulométrie sont connues. L'étude est ensuite complétée par l'analyse de l'effet de la température et de la pression sur l'évolution des propriétés mécaniques pendant l'hydratation et à long-terme. Des essais uniaxiaux et des mesures de vitesse des ondes ont été réalisés afin de caractériser les propriétés élastiques statiques et dynamiques des pâtes de ciment hydratées sous différentes conditions. Une discussion de l'effet de la température sur la microstructure de C-S-H sera également présentée dans ce chapitre. Ainsi, à partir de l'évolution de la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment et en utilisant un modèle de cinétique d'hydratation, on peut, par homogénéisation, évaluer les modules élastiques du matériau en fonction du degré d'hydratation. Cette approche est calibrée sur nos mesures de module d'Young obtenu par les essais uniaxiaux et elle est validée sur d'autres résultats expérimentaux disponibles dans la bibliographie.

Un autre aspect de l'étude présentée dans ce chapitre concerne l'hydratation du ciment sans apport d'eau au cours de la prise comme c'est le cas pour les gaines de ciments qui traversent des formations géologiques de très faible perméabilité. Une étude expérimentale à l'aide d'une cellule oedométrique et des dispositifs récemment développés par TOTAL intitulés STCA (Slurry To Cement Analyzer) a été effectuée à la température ambiante. Le phénomène d'auto-dessiccation, de retrait, l'évolution du module oedométrique statique et le comportement élastoplastique de la pâte de ciment en cours de prise sont ainsi étudiés.

2.1. Matériau

Un ciment pétrolier de classe G est utilisé dans ce travail. La composition de ce ciment est présentée dans le Tableau 6. Un essai granulométrique a été réalisé pour déterminer la taille et les pourcentages des différentes familles de grains dans la poudre de ciment. La courbe de granulométrie de la poudre de ciment est présentée sur la Figure 26. Le maximum correspond à une taille de grains de 14 μm avec une proportion de 7,37%. Le rayon moyen est calculé par :

$$R_m = \sum_{r=r_{\min}}^{r=r_{\max}} r p_g(r) \quad (2-1)$$

où $p_g(r)$ est le pourcentage des grains du diamètre r ; $r_{\min} = 0,05 \mu\text{m}$ et $r_{\max} = 80 \mu\text{m}$. La valeur trouvée pour le rayon moyen est de 10,4 μm

Tableau 6 : Composition du clinker classe G

Constituent	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Autres
%	58,9	15,45	2,3	17,4	5,95

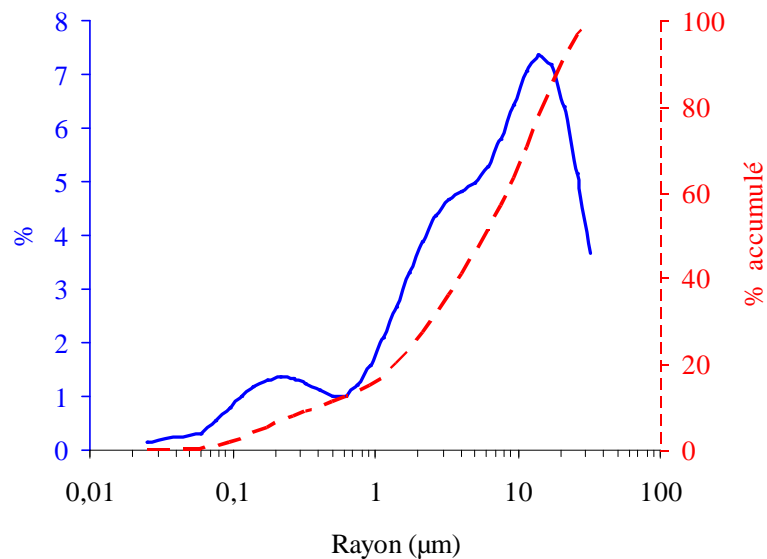


Figure 26: Granulométrie de la poudre de ciment de classe G

Un agent dispersant (D604AM,) un anti-mousse (D153) et un anti-sédimentation (D47) ont été utilisés pour préparer la pâte de ciment avec un rapport eau sur ciment $w/c=0,44$. La composition du coulis de ciment est présentée dans le Tableau 7 pour un volume de 700ml.

Tableau 7 : Composition pour 700ml du coulis de ciment

Composant	Quantité (gamme)
Ciment	914,12
Eau	396,13
D047	7,31
D604AM	11,06
D153	1,37

2.2. Effet de la pression et de la température sur la cinétique d'hydratation

Dans cette section, une étude expérimentale a été réalisée à l'aide d'une cellule appelée « Ultrasonic Cement Analyzer » (UCA) et des essais calorimétriques. En comparant le degré d'hydratation de la pâte de ciment estimé à partir d'un essai calorimétrique isotherme à 25°C et la vitesse des ondes mesurée à partir d'un essai UCA, on a trouvé une relation entre le degré d'hydratation et la vitesse des ondes. Ensuite, une série d'essais UCA a été effectuée pour étudier l'effet de la température et de la pression d'hydratation sur la cinétique d'hydratation. Un modèle de cinétique d'hydratation est présenté pour simuler nos résultats expérimentaux. Ce modèle se base sur l'approche de Kondo et Komada (1967) et Bernard et al. (2003) pour la nucléation, la croissance et la diffusion.

2.2.1. Etude expérimentale

2.2.1.1. Etalonnage de la cellule UCA

La cellule UCA est constituée d'un cylindre en acier avec deux couvercles qui sont équipés d'un système de transmission des ondes ultrasoniques. Ce système permet de mesurer le temps de transit des ondes ultrasoniques propagées dans la pâte de ciment sous température et pression imposées. Ainsi, le temps de prise en condition statique de la pâte de ciment est mesuré (dans le domaine pétrolier, les essais au consistomètre permettent de mesurer le temps de prise du coulis de ciment à l'écoulement).

Avant de réaliser des essais UCA sur la pâte de ciment à différentes conditions de température et de pression, il faut estimer l'effet de ces conditions sur les mesures du temps de transit. Ainsi, la cellule UCA a été tout d'abord étalonnée en réalisant huit essais sur l'eau pure sous différentes températures et pressions. La pression est générée dans la cellule par une pompe à eau du robinet qui est connectée au système de drainage de la cellule. Il faut noter que cette eau du robinet peut se mélanger avec de l'eau pure de la cellule. La vitesse des ondes mesurée dans l'eau de ces essais est

comparée avec celle présentée dans la bibliographie concernant l'effet de la pression et de la température sur la vitesse des ondes afin d'étalonner la cellule.

Quatre essais ont été mis en place sous températures constantes : 26°C, 46°C et 60°C (de l'essai 1 à l'essai 4 dans le Tableau 8). Le temps de transit a été mesuré pour 0,3MPa, 6,9MPa, 13,8MPa, 20,7MPa, 27,6MPa et 34,5MPa. La vitesse des ondes est présentée sur la Figure 27. On peut observer une augmentation significative de la vitesse des ondes avec la pression et la température d'hydratation. Les courbes sont comparées avec les résultats de Benedetto (2001) et Tsatsuryan (2001). Une incertitude de 0,05% est estimée par Benedetto (2001) pour un système équivalent. On peut voir que la tendance de nos courbes expérimentales est similaire à celles de Benedetto et Tsatsuryan. Cependant, la valeur initiale est légèrement différente (environ 16m/s ou 1%). Ce phénomène peut être attribué à l'impureté de l'eau dans la cellule causée par l'échange avec l'eau du robinet du système de drainage et à la présence de l'air dans l'eau.

Tableau 8: Nomenclature des essais

Essai	Température (°C)	Pression (Mpa)
1	26	0,3→6,9→13,8→20,7→27,6→34,5
2	26	34,5→27,6→20,7→13,8→6,9→0,3
3	46	0,3→6,9→13,8→20,7→27,6→34,5
4	60	
5	en continue : 25°C→52°C	0,3
6	en continue : 25°C→52°C	0,3
7	en continue : 27°C→62°C	20,7
8	en continue : 36°C→62°C	41,4

Quatre autres essais ont été réalisés sous des pressions constantes (0,3MPa, 20,7MPa, 41,4MPa) tandis que la température augmente en continu (essais 5 à 8 dans le Tableau 8). Ces résultats sont présentés sur la Figure 28. L'écart entre nos résultats et les courbes de Benedetto (2001) et Tsatsuryan (2001) est d'environ 1%. La vitesse des ondes est modifiée par la température et la pression avec un taux de de 0,09%°C⁻¹ et 0,13%MPa⁻¹ respectivement. En effet, la vitesse des ondes augmente de 1,8% pour une augmentation de pression de 20MPa et 5,13% pour une augmentation de la température de 20°C à 60°C. Dans la section 2.2.1.2, on montrera que pour le cas d'une température d'hydratation de 25°C la vitesse des ondes dans la pâte de ciment augmente d'environ 100% à l'âge de 60h en comparaison avec la vitesse des ondes au début de l'essai. On peut donc négliger l'effet de la pression et de la température sur la vitesse des ondes dans l'eau pendant l'hydratation de la pâte de ciment.

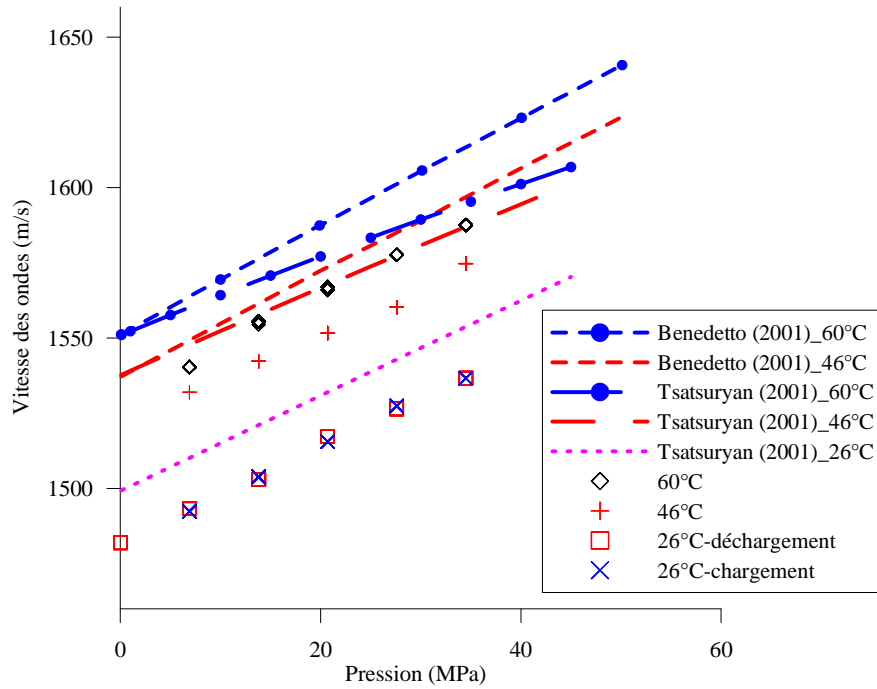


Figure 27: Vitesse des ondes dans l'eau en fonction de la pression pour différentes températures

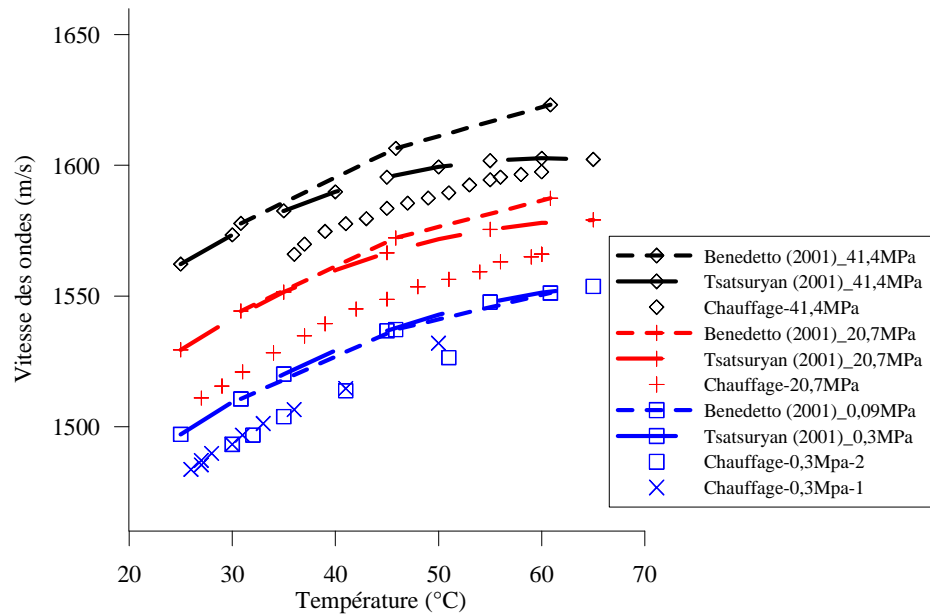


Figure 28: Vitesse des ondes dans l'eau en fonction de la température pour différentes pressions

2.2.1.2. Essai UCA et essai calorimétrique à 25°C

Un essai UCA a été réalisé à 25°C sous une pression de 0,3MPa. Pour réaliser ces essais, le coulis de ciment de classe G avec la composition présentée dans le Tableau 7 a été préparé et coulé dans la cellule. Le mixage est réalisé en 5 étapes:

- Mélange de l'eau distillée avec le D153
- Mixage pendant au moins 5 minutes avec une vitesse d'environ 4200 tours par minute
- Introduction des deux autres adjuvants (D604AM et D47)

- Malaxage à haute vitesse (une vitesse de 4200 tours par minute) pendant environ 15 secondes en ajoutant du ciment
- Augmentation de la vitesse à 12000 tours par minute en mixant pendant 35 secondes

Après l'installation de la cellule UCA dans le système de génération de pression et de température, la pression a été maintenue constante à 0,3MPa (la pression dans le système de drainage de la cellule) et la température a été aussi maintenue à 25°C. Les mesures de la vitesse des ondes sont présentées sur la Figure 29. Comme mentionné précédemment dans le Chapitre 1, l'hydratation de la pâte de ciment est divisée en cinq phases : hydratation initiale, période dormante, d'accélération, de ralentissement et de cure. La première phase dure quelques minutes pendant le mixage du ciment avec l'eau. Le temps de transit n'a pas été mesuré pour cette phase. Pendant la deuxième phase, l'hydratation est lente. La vitesse des ondes s'accroît très rapidement pendant la phase de l'accélération et le taux de l'augmentation de cette vitesse diminue pendant la phase de ralentissement et la phase de cure. Pendant la phase de cure, la couche des hydrates autour des grains de ciment est dense et cette couche limite les réactions chimiques.

Tableau 9 : Calcul de la chaleur d'hydratation du laitier de ciment

Constituant	Fraction massique (%)	q_x (J/g) (Neville, 1981)	Q (J/g) du laitier de ciment	Q (J/ cm ³) du laitier de ciment
Eau	29,78	0	294,48	556,56
C ₃ S	40,48	500		
C ₂ S	10,62	260		
C ₃ A	1,58	900		
C ₄ AF	11,96	420		
Autres	5,57	0		

Dans le but de mettre en évidence une relation de la vitesse des ondes et le degré d'hydratation, un essai calorimétrique isotherme a été effectué à 25°C sous pression atmosphérique. Le degré d'hydratation de la pâte de ciment est calculé par l'expression (2-2) à partir de la chaleur totale dégagée par les réactions chimiques :

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{TOTAL}} \quad (2-2)$$

$$Q_{TOTAL} = \sum_{x=1}^4 m_x q_x \quad (x= C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF) \quad (2-3)$$

où q_x est la chaleur dégagée par gramme de la phase x du clinker (J/g). La valeur de q_x est présentée dans le Tableau 9 ; m_x est la masse de la phase x de l'échantillon; $Q(t)$ est la chaleur mesurée à l'instant t par l'essai calorimétrique.

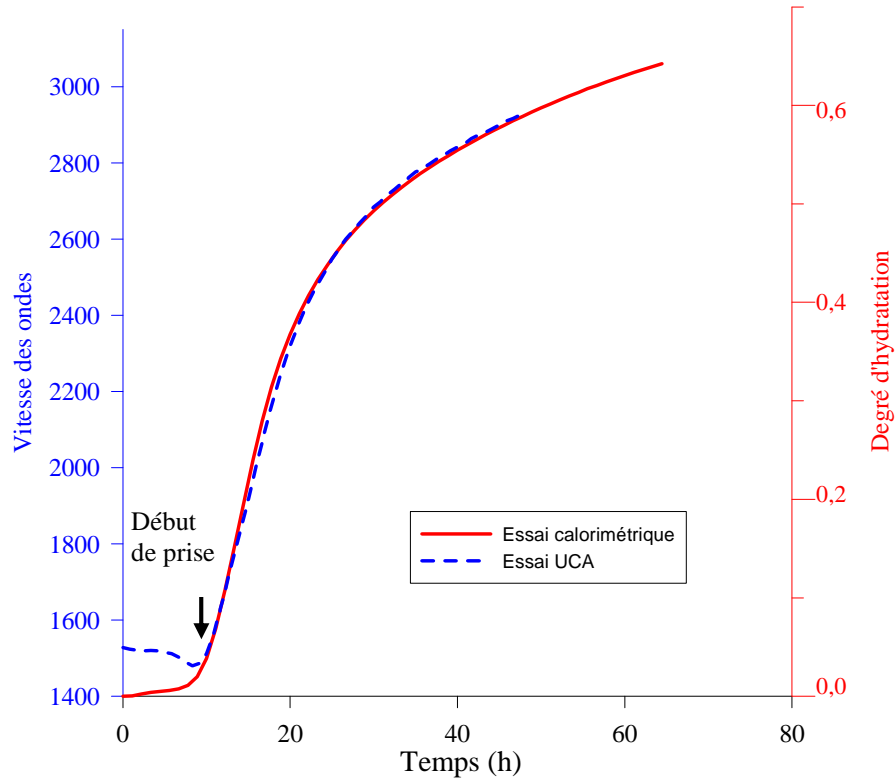


Figure 29: Degré d'hydratation en fonction du temps

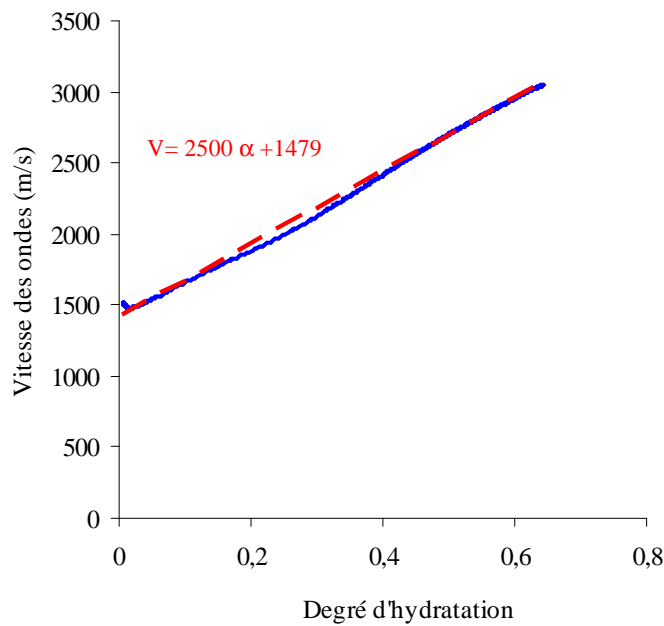


Figure 30: Vitesse des ondes en fonction du degré d'hydratation

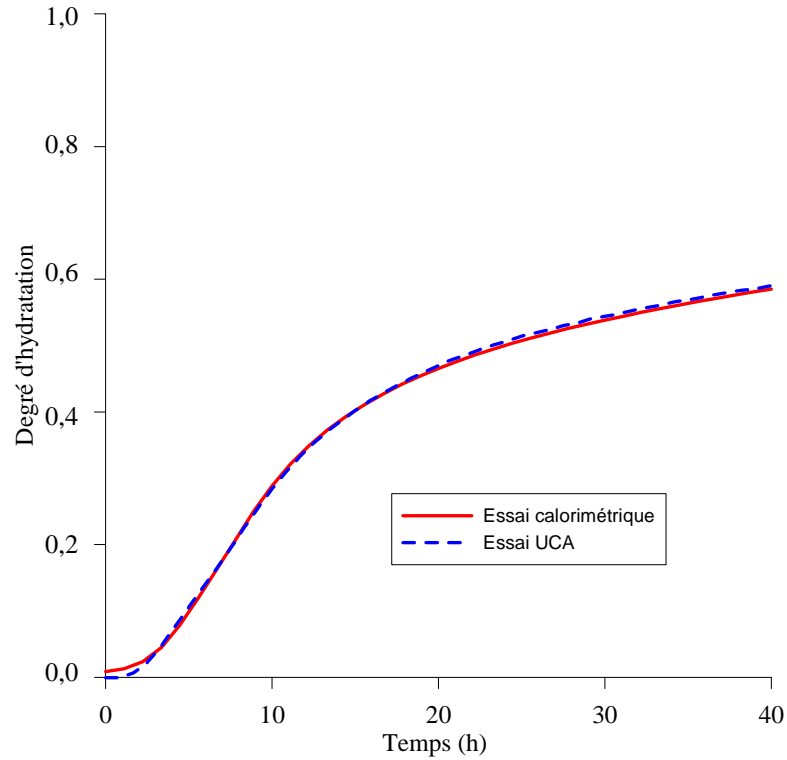


Figure 31 : Comparaison de l'essai UCA et de l'essai calorimétrique à 25°C

La fraction massique des constituants du coulis de ciment initial est présentée dans le Tableau 9. A partir de la fraction volumique et de la chaleur d'hydratation massique, la chaleur totale est calculée et vaut $556,56 \text{ J/cm}^3$. La Figure 29 montre l'évolution du degré d'hydratation mesuré par l'essai calorimétrique à 25°C en fonction du temps. D'une part, on peut voir que le temps de prise est identique dans l'essai UCA et l'essai calorimétrique et est égal à 9,3 h. D'autre part, dès le début de la phase d'accélération, les deux courbes sont remarquablement uniformes, ce qui conduit à une relation linéaire entre la vitesse des ondes et le degré d'hydratation (Figure 30). Ce résultat est compatible avec les résultats de Chen et al. (2010) qui ont montré que la vitesse des ondes varie linéairement avec le degré d'hydratation. Smith et al. (2002) ont supposé une relation linéaire entre le degré d'hydratation et la vitesse des ondes afin de simuler la cinétique d'une pâte de ciment alumineuse. Le degré d'hydratation au début de la prise est considéré égal à 0. Une relation empirique entre le degré d'hydratation et la vitesse des ondes peut être déduite :

$$\alpha = \frac{V - V_{in}}{V_{\infty} - V_{in}} \quad (2-4)$$

où V est la vitesse des ondes à l'instant t , V_{in} est la vitesse des ondes au début de l'essai qui est légèrement modifiée par la température et la pression, V_{∞} est la vitesse des ondes pour la pâte de ciment totalement hydratée. Une valeur de 3979 m/s a été trouvée pour V_{∞} (Figure 30). La Figure 31 montre un excellent accord entre le degré d'hydratation calculé par l'essai UCA et l'essai

calorimétrique. Ce résultat nous permet d'utiliser l'équation (2-4) pour calculer le degré d'hydratation à partir des essais UCA.

2.2.1.3. Essais UCA à différentes conditions de température et de pression d'hydratation

Effet de la pression

Trois essais à la température de 60°C sous 0,3MPa et trois autres à la température de 60°C sous 20MPa (correspondant à 2000m en profondeur) ont été effectués afin d'étudier l'effet de la pression sur la cinétique d'hydratation. Après l'installation de la cellule UCA dans le système de génération de pression et de température, la pression a été tout d'abord augmentée à la valeur souhaitée (0,3MPa ou 20MPa) et la température a été ensuite augmentée jusqu'à température de l'essai en 30mn. Les mesures de la vitesse des ondes résonnantes sur la Figure 32 montre que les courbes sont superposées quand l'essai est répété. La vitesse des ondes est légèrement plus élevée pour la pression de 20MPa.

Sur la Figure 32, on peut voir que la vitesse initiale des ondes est plus importante à 20MPa. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la vitesse des ondes dans l'eau avec la pression. Ensuite la vitesse des ondes croît pendant 30mn, ce qui correspond à l'augmentation de la température dans la cellule. Cette augmentation est comparée avec les essais réalisés sur l'eau dans les mêmes conditions comme illustrées sur la Figure 33. La vitesse initiale des ondes dans le mélange eau-ciment est bien-sûr plus élevée que dans l'eau pure (d'environ 50m/s) en raison de la présence des grains de ciment. Mais, on observe généralement une même tendance pour tous les courbes.

On observe aussi que la vitesse des ondes sous 20MPa de l'essai 2 croît plus rapidement pendant la première heure (Figure 32). Ceci est dû à l'augmentation de la pression dans la cellule pendant l'étape où le système n'a pas très bien contrôlé la pression. Par conséquent, la pression est montée à 40MPa mais ensuite elle est diminuée et maintenue constante à 20MPa. Après 30mn, pendant la phase dormante, la vitesse des ondes diminue pour tous les cas. Ce phénomène avait été observé par Mueller et al. (1996), par Rea et al. (2004), par Jupe et al. (2007) et par Labibzadeh et al. (2010) pour des différents ciments hydratés à différentes conditions. Ce phénomène peut être attribué à la dissolution des grains de ciment. Bresson et al. (2002) ont supposé aussi que l'augmentation de la conductivité électrique pendant l'hydratation de C_3S est due à la dissolution des grains de C_3S . Au début de nos essais, la diminution de la vitesse des ondes est probablement due à ce phénomène. Cependant, l'effet de l'évolution de la vitesse des ondes avec l'augmentation de la température est dominant de sorte que la vitesse des ondes augmente pendant les premières 30mn. On peut observer

également sur la Figure 32 que la prise de ciment commence après 2,7h sous 20MPa contre 3,2h pour le cas de 0,3MPa. Ceci est attribué à l'effet de la pression sur la vitesse de dissolution des grains de ciment (Bresson et al., 2002).

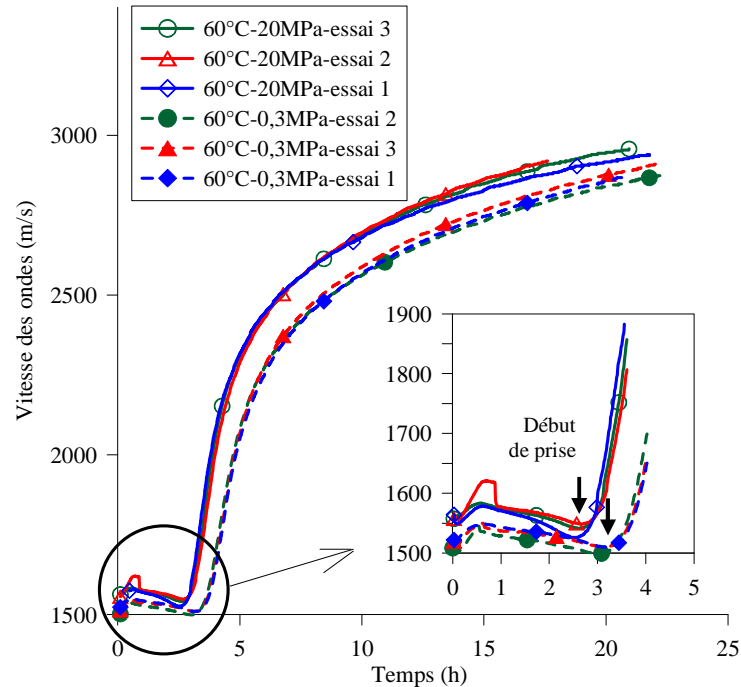


Figure 32: Effet de la pression sur la vitesse des ondes pendant l'hydratation

Comme mentionné ci-dessus, la pression affecte la valeur initiale de la vitesse des ondes dans la pâte de ciment. De plus, la prise de la pâte de ciment commence plus tôt sous une pression plus élevée. Le changement de vitesse des ondes dv/dt est calculé dans le but d'analyser l'effet de la pression sur le processus d'hydratation après le début de la prise. Sur la Figure 34, le point où la vitesse des ondes augmente le plus rapidement correspond à l'instant où les réactions chimiques se mettent en place le plus violemment. On peut voir sur la Figure 34 que sous 20MPa, le pic apparaît aussi 30mn plus tôt que sous 0,3MPa. Après le pic, l'accélération de l'hydratation est plus faible sous 20MPa. Par conséquent, on peut constater que la pression affecte non seulement le temps de prise mais aussi les phases ultérieures de l'hydratation.

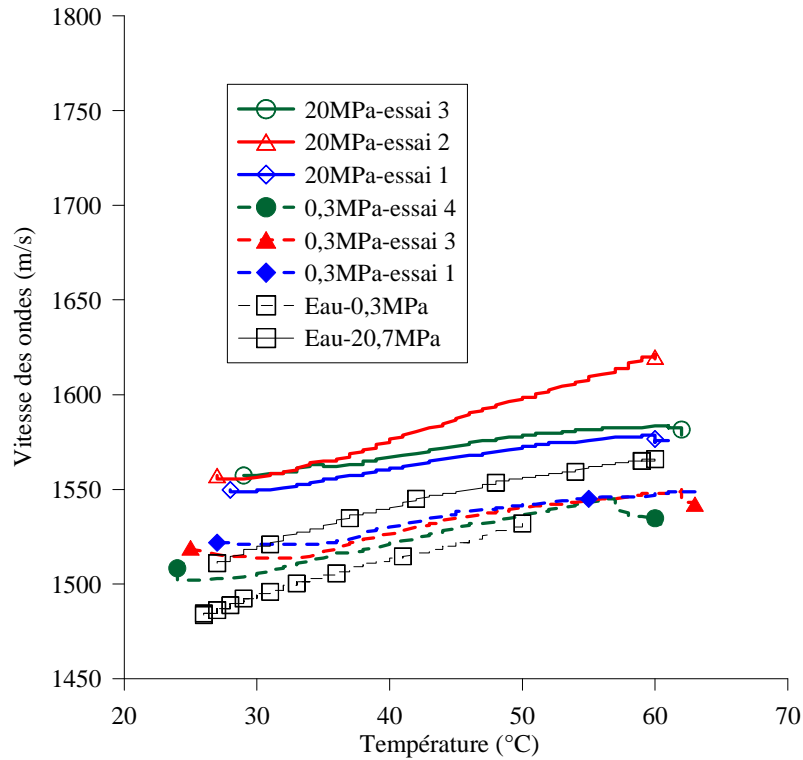


Figure 33: Vitesse des ondes pendant la phase de l'augmentation de la température

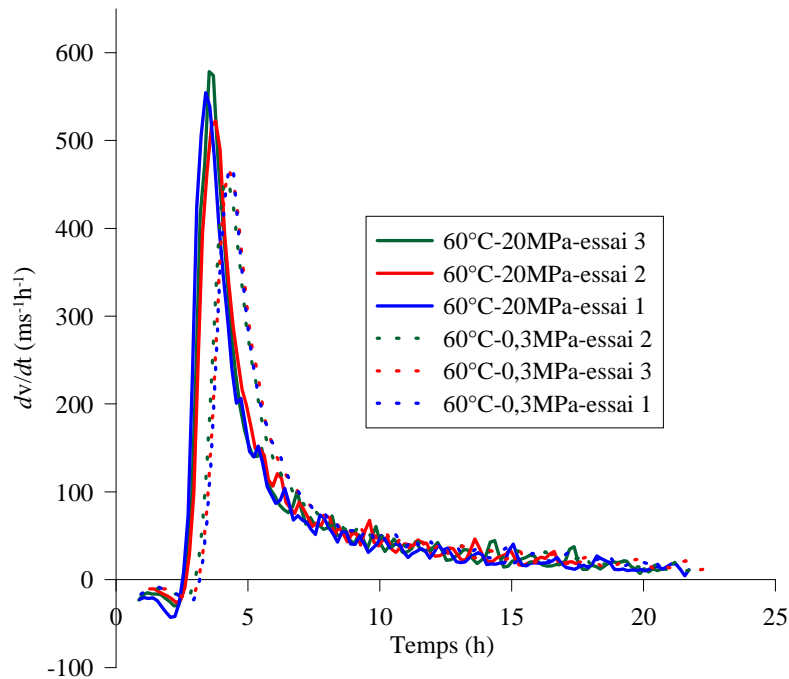


Figure 34: dv/dt en fonction du temps

Effet de la température

Sous une pression de 0,3MPa, l'effet de la température sur la cinétique d'hydratation a été abordé en réalisant des essais UCA à 7°C, 13°C, 25°C, 40°C et 60°C. La température dans l'échantillon est augmentée ou diminuée jusqu'à la température de l'essai en 30mn. Les résultats

des essais sont présentés sur la Figure 35. Sur cette Figure, nos résultats du premier essai à 60°C sous 0,3MPa durant 60h sont présentés dans le but de les comparer avec les autres cas de température d'hydratation. Le temps de prise est 3,2h, 6,16h, 9,57h, 13,5h et 16 h pour le cas de 60°C, 40°C, 25°C, 13°C et 7°C respectivement (Figure 36). On trouve clairement que la température accélère l'évolution de la vitesse des ondes dans la phase de l'accélération. A une température plus élevée, la vitesse des ondes se stabilise plus tôt. Ces mesures sont tout à fait en accord avec les résultats de la bibliographie et confirment que l'hydratation de la pâte de ciment se déroule plus rapidement à une température plus élevée.

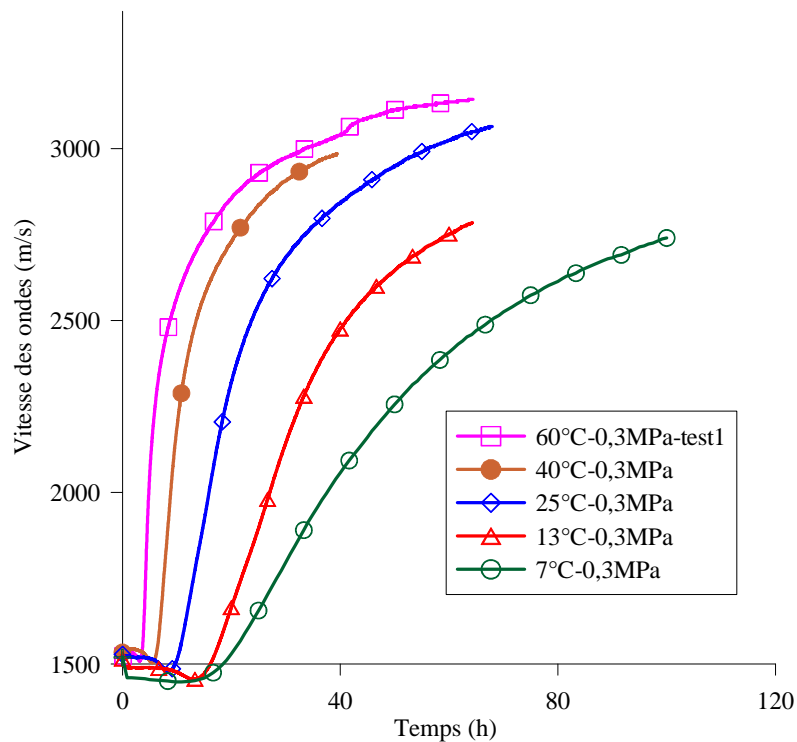


Figure 35 : Effet de la température sur la vitesse des ondes ultrasonique

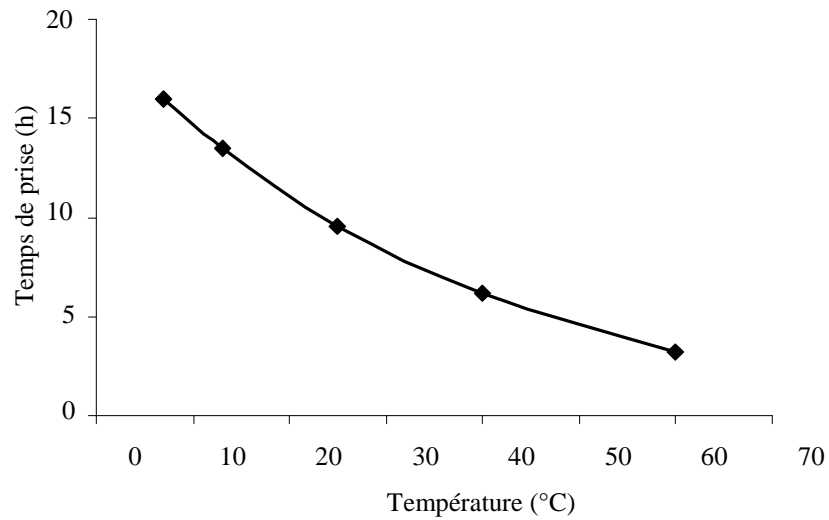


Figure 36 : Evolution du temps de prise en fonction de la température d'hydratation

Effet combiné de la température et de la pression

Les effets de la pression et de la température sur la cinétique ont été observés séparément dans les essais présentés ci-dessus. Afin d'acquérir des données sur l'effet combiné de ces deux facteurs, d'autres essais ont été effectués à 15°C, 30°C et 40°C sous différentes pressions de 0,3MPa à 40MPa.

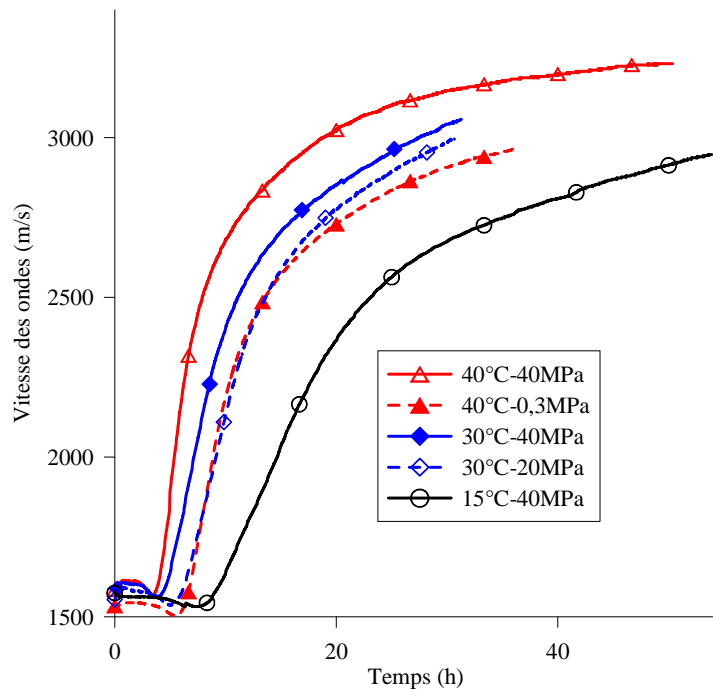


Figure 37 : Vitesse des ondes pendant l'hydratation pour 15°C, 30°C et 40°C

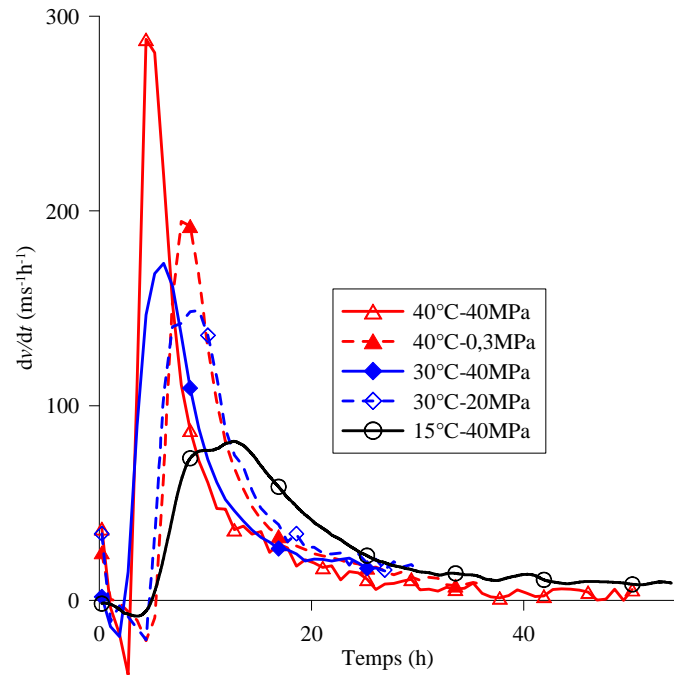


Figure 38: dv/dr en fonction du temps pour 15°C, 30°C et 40°C

Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 37 et sur la Figure 38. En comparant deux essais à 40°C, on trouve que la pression modifie effectivement le temps de prise ainsi que la phase d'accélération. Le temps de prise est de 4h et 6,16h pour les cas de 40°C sous 40MPa et sous 0,3MPa respectivement. Les courbes à 15°C, 30°C, 40°C sous une même pression, 40MPa, reflètent que la température a une influence plus forte sur la cinétique d'hydratation. L'accélération maximale obtenue dans l'essai à 15°C sous 40MPa est $80\text{ms}^{-1}\text{h}^{-1}$ contre une valeur de $285\text{ms}^{-1}\text{h}^{-1}$ pour le cas de 40°C et 40MPa.

Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps

En utilisant l'équation (2-4), le degré d'hydratation est évalué pour les autres cas de températures et de pressions d'hydratation dès le début de la prise. Sur la Figure 39, on présente l'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différentes températures. La Figure 40 présente les courbes pour différentes températures et pressions.

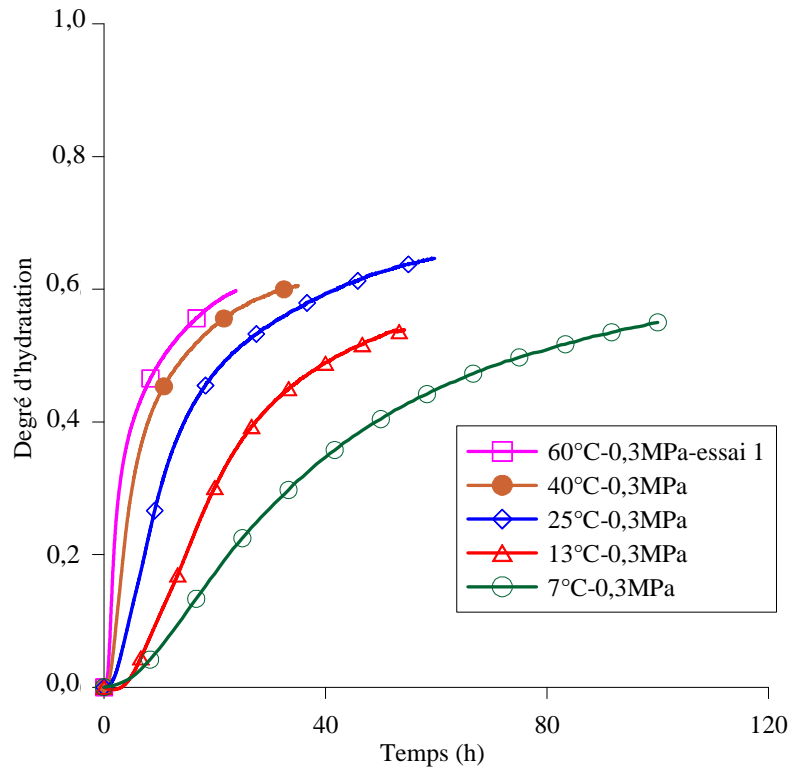


Figure 39: Evolution du degré d'hydratation pour différentes températures

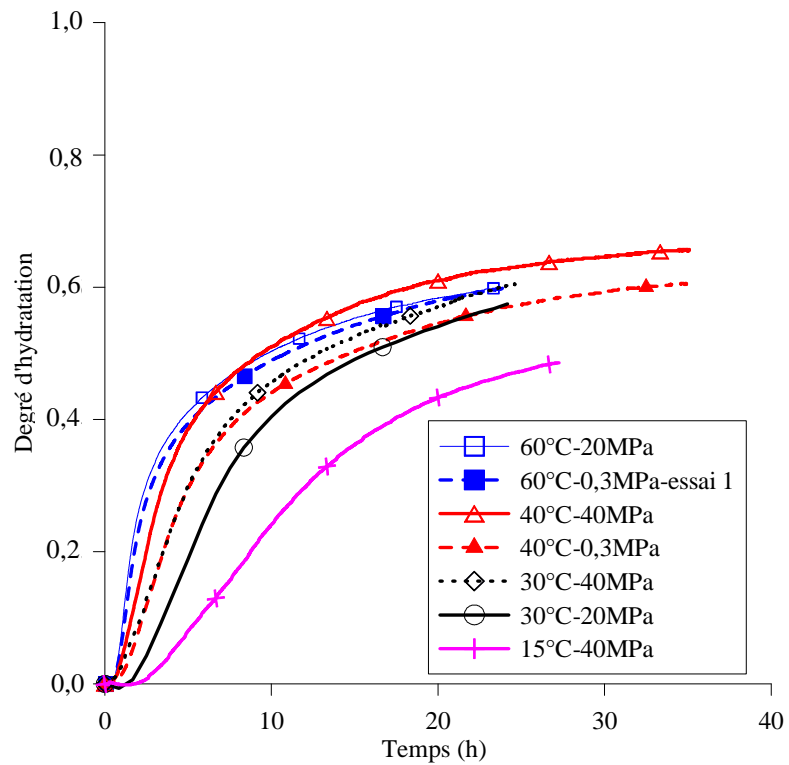


Figure 40 : Evolution du degré d'hydratation pour différentes températures et pressions

2.2.2. Modélisation de la cinétique d'hydratation

Dans la section 1.1.4, deux approches de la modélisation de la cinétique d'hydratation ont été présentées. Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie, de données pour les paramètres correspondant à l'approche de Thomas (2007) pour les C_2S , C_3A et C_4AF . C'est pourquoi, dans cette partie l'approche de Kondo et Kodama (1967) est utilisée pour simuler nos résultats après le début de la prise en réutilisant le modèle semi-empirique de Bernard et al. (2003). Quelques modifications seront présentées afin de prendre en compte l'effet de la pression et l'effet de la finesse sur la cinétique d'hydratation. De plus, l'effet de la température sur le degré d'hydratation de seuil α^* sera considéré. Deux phases de l'approche de Kondo et Kodama (1967) présentées dans la section 1.1.4.2 sont reconsidérées:

- **Hydratation pendant la phase d'accélération (phase 3) et la phase de ralentissement (phase 4) correspondant à $\alpha < \alpha^*$: nucléation et croissance d'Avrami (1939, 1940)**

En remplaçant l'équation (1-33) et l'équation (1-35) dans l'équation (1-40), on obtient l'expression du temps caractéristique associé aux réactions chimiques:

$$\tau = \frac{1}{(n+1)^{n+1} \sqrt[n+1]{\frac{h}{n+1} O_v^B I_B G^n}} \quad (2-5)$$

Scherer et al. (2010) ont proposé d'exprimer la dépendance du taux de nucléation I_B et du taux de croissance G en fonction de la pression p et de la température T suivant les expressions:

$$I_B(T, p) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_I + p\Delta V_I}{RT}\right) \quad (2-6)$$

$$G(T, p) = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_G + p\Delta V_G}{RT}\right) \quad (2-7)$$

où ΔE_G et ΔV_G sont l'énergie d'activation et le volume d'activation pour croissance; ΔE_I et ΔV_I sont l'énergie d'activation et le volume d'activation pour nucléation. I_0 et G_0 sont constants et R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). En introduisant les équations (2-6) et (2-7) dans l'équation (2-5), on obtient :

$$\tau = \frac{1}{(n+1)^{n+1} \sqrt[n+1]{\frac{h}{n+1} O_v^B I_0 G_0^n}} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT} + \frac{p\Delta V}{RT}\right) \quad (2-8)$$

où ΔE et ΔV sont les moyennes des énergies d'activation et des volumes d'activation pour la nucléation et la croissance (dans les travaux de Bernard et al. (2003), ΔE est noté E_a). Il faut noter que ΔV est négatif.

$$\Delta E = \frac{1}{n+1} (\Delta E_1 + n\Delta E_G) \quad (2-9)$$

$$\Delta V = \frac{1}{n+1} (\Delta V_1 + n\Delta V_G) \quad (2-10)$$

On peut réécrire l'équation (2-8) pour le temps caractéristique de l'hydratation du constituant pur x du clinker comme suit :

$$\tau_x(T) = \tau_x(T_0) \exp\left(\frac{\Delta E_x}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta V_x}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right)\right) \quad (2-11)$$

$$\text{où} \quad \tau_x(T_0) = \frac{1}{(n_x+1)^{n_x+1} \sqrt[n_x+1]{\frac{h_x}{n_x+1} O_{vx}^B I_{0x} G_{0x}^n}} \exp\left(\frac{\Delta E_x}{RT_0} + \frac{p_0 \Delta V_x}{RT_0}\right) \quad (2-12)$$

Le temps caractéristique associé aux réactions chimiques d'un constituant pur et de l'eau est exprimé par (2-12). Cette expression montre que $\tau_x(T_0)$ est inversement proportionnel à $\sqrt[n_x+1]{O_{vx}^B}$. Il faut rappeler que O_{vx}^B est la surface par unité de volume des grains du constituant x lorsque l'expression (2-12) est utilisée pour calculer le temps caractéristique associé à l'hydratation de ce constituant. Pour le cas de la pâte de ciment, la surface spécifique O_{vx}^B est la surface de la phase x par unité de volume des grains de ciment et elle est supposée proportionnelle à la finesse de la poudre de ciment. Autrement dit, le paramètre $\tau_x(T_0)$ à une finesse Φ est donné par :

$$\tau_x(T_0, \Phi) = \sqrt[n_x+1]{\frac{\Phi_0}{\Phi}} \times \tau_x(T_0, \Phi_0) \quad (2-13)$$

où Φ_0 est la finesse d'un ciment de référence. La valeur de $\tau_x(T_0, \Phi_0)$ est présentée dans le Tableau 4 pour un ciment avec $\Phi_0 = 3600 \text{ cm}^2/\text{g}$. L'équation (2-11) exprimant le temps caractéristique d'un constituant x du clinker pendant l'hydratation du ciment est réécrite :

$$\tau_x(T, \Phi) = \sqrt[n_x+1]{\frac{\Phi_0}{\Phi}} \times \tau_x(T_0, \Phi_0) \exp\left(\frac{\Delta E_x}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta V_x}{R} \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0}\right)\right) \quad (2-14)$$

Les effets de la température, de la pression, de la finesse de la pâte de ciment sur la cinétique d'hydratation du ciment sont intégrés dans l'équation (2-14). On peut voir que plus la finesse, la température et la pression sont élevées, plus le temps caractéristique est faible et par conséquent plus la vitesse d'évolution du degré d'hydratation est élevée.

En utilisant les paramètres n , ΔE et α_0 présentés dans le Tableau 4 (Bernard et al, 2003) pour différents w/c, ces paramètres sont estimés pour le cas de w/c=0,44, à $T_0=293^\circ\text{C}$ et pour une finesse de $3200\text{cm}^2/\text{g}$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 10. D'après Thomas et Jennings (1999) la valeur de l'énergie d'activation de C_3S proposée dans la bibliographie varie de 31 kJ/mol et 50kJ/mol. Dans cette étude, on considèrera une valeur moyenne égale à 40 (kJ/mol).

Tableau 10 : paramètres pour w/c=0,44

Clinker	$\tau_x(T_0, \Phi)$	n_{x+1}	α_0	$\Delta E/R$ ($^\circ\text{K}$)
C_3S	13,24	1,76	0,02	4800
C_2S	72,01	1,00	0	2500
C_3A	59	0,90	0,04	5500
C_4AF	24,68	2,34	0,4	4200

- **Hydratation pendant la phase de cure (phase 5) correspondant à $\alpha > \alpha^*$: contrôle par diffusion**

L'affinité $A(\alpha)$ est calculée en utilisant l'expression (1-51). Le temps caractéristique est calculé par l'équation (2-14), mais le temps caractéristique de référence $\tau_x(T_0, \Phi_0)$ est contrôlé par la diffusion des ions à travers la couche des hydrates autour des grains de ciment :

$$\tau_x(T_0, \Phi_0) = \frac{R_m^2}{3D} \quad (2-15)$$

A partir des valeurs présentées dans le Tableau 4, le coefficient de diffusion D est interpolé pour w/c=0,44. La taille moyenne des grains de ciment est de $10,4 \mu\text{m}$ (obtenue par l'essai granulométrique présenté dans la section 2.1). Les valeurs de $\tau_x(T_0, \Phi_0)$ pour notre ciment de classe G avec w/c=0,44 sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Paramètre $\tau_x(T_0, \Phi_0)$ pour les constituants du clinker

Clinker	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
τ_0 (h)	3492	564939	1439	3433

Dans ce modèle, les deux paramètres qui doivent être évalués sur les résultats expérimentaux sont α^* et ΔV .

2.2.3. Evaluation des paramètres du modèle

Le modèle est utilisé afin de simuler nos résultats de l'évolution du degré d'hydratation de la pâte de ciment en prenant en compte l'effet de la température et de la pression. Pour simplifier le

problème, ΔV est considéré identique pour les quatre constituants du clinker. Tout d'abord, le paramètre α^* est évalué en minimisant l'écart entre les courbes modélisées et les courbes expérimentales pour différentes températures sous 0,3MPa car pour cette faible pression on peut négliger l'effet de la variable ΔV . On peut observer que les courbes modélisées se superposent assez bien avec les courbes expérimentales (Figure 41). Les valeurs de α^* obtenues pour différentes températures sont présentées dans le Tableau 12. Pour une température comprise entre 7°C et 25°C, le paramètre α^* est voisin de 0,7 tandis que pour 40°C et 60°C α^* devient significativement plus petit, de 0,60 et de 0,4 respectivement. Cela signifie qu'au-delà d'une certaine valeur de la température d'hydratation, la phase de diffusion commence plus tôt à une température d'hydratation plus élevée et que la température fait augmenter le taux de C-S-H HD à long terme. La Figure 42 présente une comparaison des courbes simulées et des courbes expérimentales des essais à 15°C sous 40MPa et 30°C sous 20MPa et 40MPa pour α^* est égal à 0,68 et 0,72 pour chaque température respectivement. On trouve que dans cette intervalle la pression n'affecte pas α^* . La valeur obtenue pour ΔV est de $-27 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Scherer et al. (2010) ont trouvé une valeur voisine de $-30 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ pour un ciment classe H. En utilisant les valeurs de α^* et ΔV obtenues, le modèle est validé en simulant les courbes correspondant aux températures de 40°C et de 60°C comme cela est montré sur la Figure 43 et la Figure 44.

Tableau 12 : Calibration du paramètre α^*

T (°C)	7	13	15	25	30		40		60	
Pression (MPa)	0,3	0,3	40	0,3	20	40	0,3	40	0,3	20
α^*	0,68	0,70	0,68	0,72	0,72	0,72	0,60	0,60	0,40	0,40

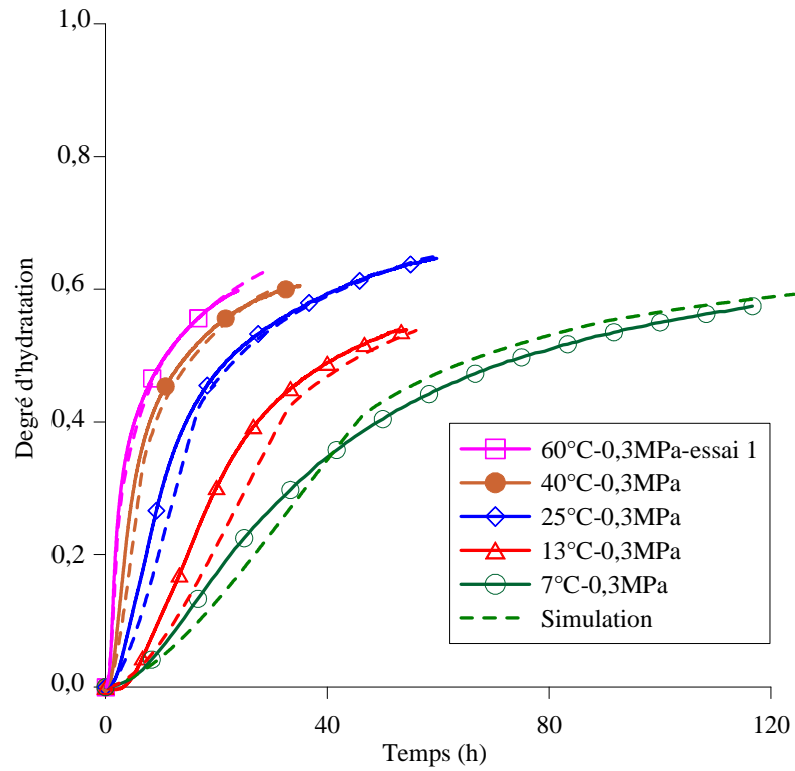


Figure 41 : Calibration du modèle pour différentes températures et sous une pression de 0,3MPa

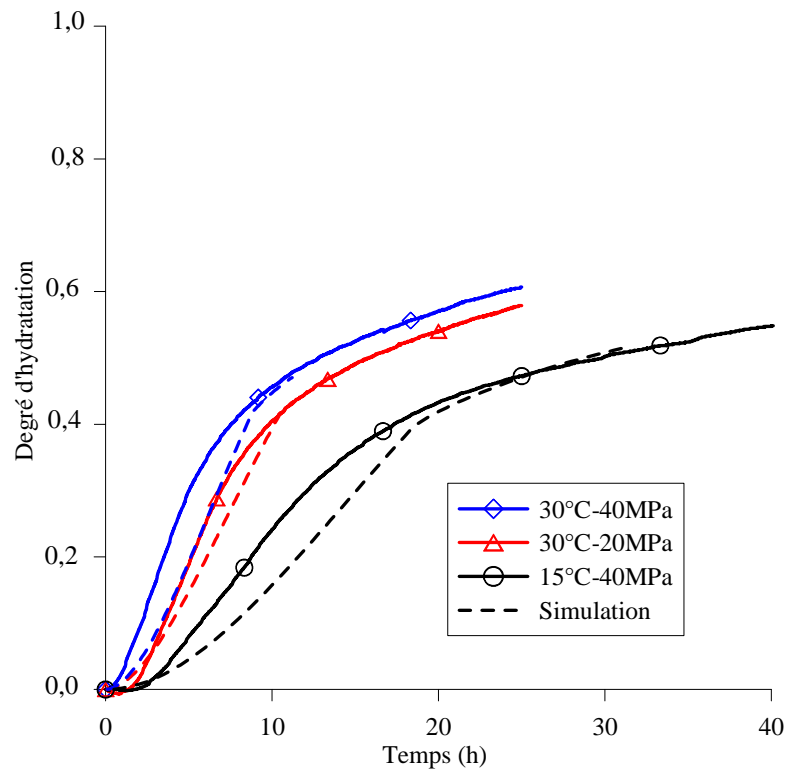


Figure 42 : Calibration du modèle pour 15°C et 30°C et sous différentes pressions

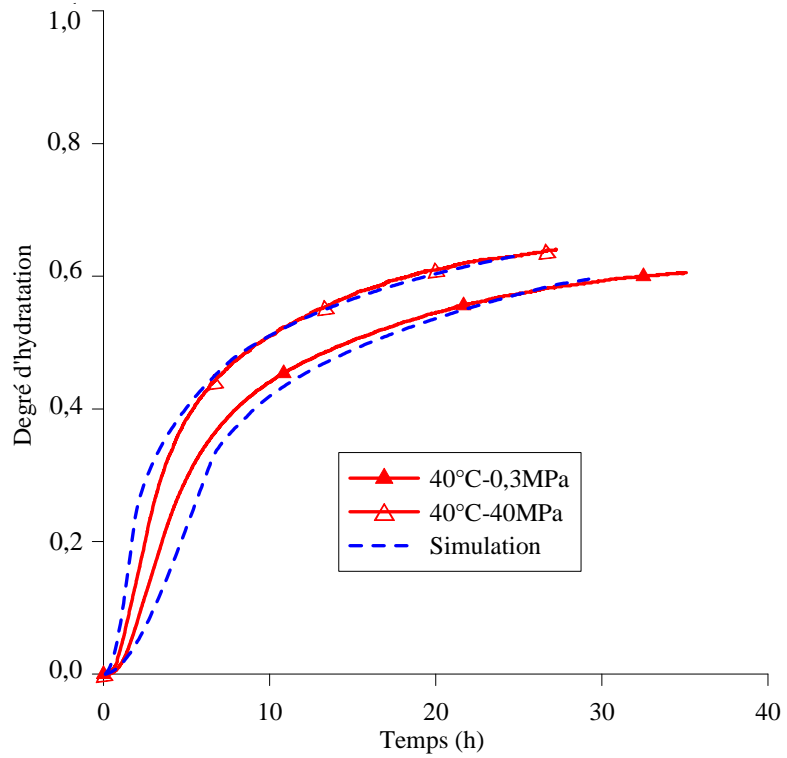


Figure 43 : Validation du modèle pour 60°C et sous différentes pressions

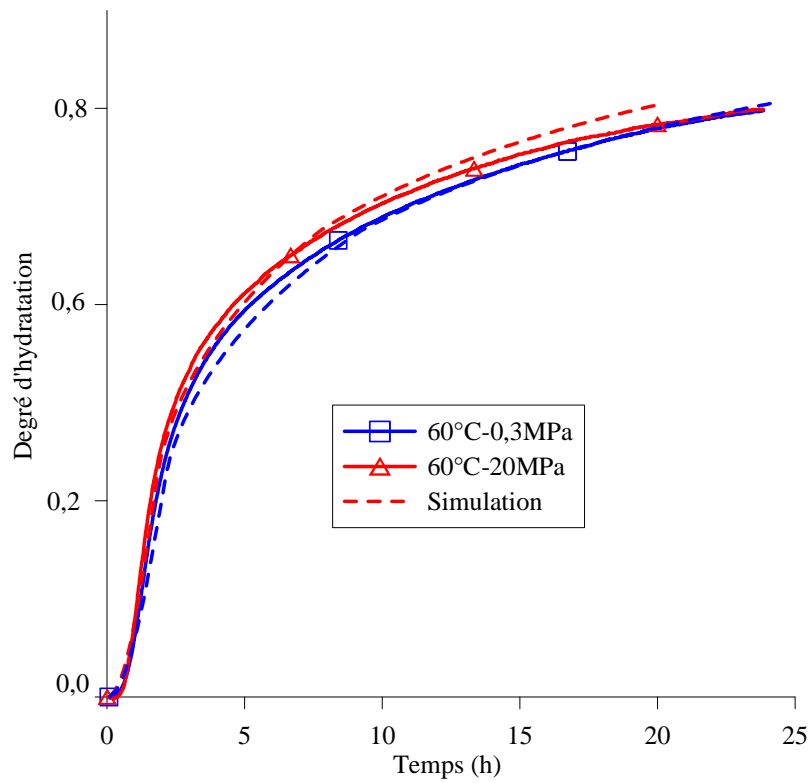


Figure 44 : Validation du modèle pour 60°C et sous différentes pressions

2.3. Effet de la pression et de la température sur le comportement en cours de prise

Dans cette partie, une étude de l'effet de la pression sur les propriétés élastiques du ciment durci et une étude de l'effet de la température sur l'évolution des propriétés élastiques du ciment en cours d'hydratation sont présentées. La première étude a été effectuée dans les locaux de CSTJF (Centre Scientifique et Technique Jean Féger) de TOTAL à Pau. La deuxième a été réalisée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) (actuellement IFSTTAR) à Paris.

On présente dans la suite, à l'aide du modèle semi-empirique présenté dans le Chapitre 1, une estimation de l'évolution de la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment pour les températures d'hydratation de 20°C et de 60°C sous pression atmosphérique. Après, une méthode d'homogénéisation est employée pour estimer l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte de ciment hydratée à 20°C et à 60°C en cours de prise. Deux inconnues du modèle micromécanique, le module de compression k_s et le module de cisaillement g_s des globules sont estimés en calibrant le modèle sur les résultats expérimentaux. Ces paramètres sont validés sur les données disponibles dans la bibliographie pour des pâtes de ciment hydratées en différentes conditions.

2.3.1. Essais uniaxiaux, mesures soniques et module d'élasticité dynamique

2.3.1.1. Fabrication, conservation des échantillons et principes des essais

La nomenclature des échantillons est présentée dans le Tableau 13. Afin d'étudier l'effet de la pression d'hydratation sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie, les échantillons ont été préparés à 60°C et sous 0,3MPa et 20MPa (Tableau 13). Les essais ont été répétés trois fois pour s'assurer de la répétabilité de la fabrication des échantillons. Du coulis de ciment a été en premier lieu coulé dans un moule cylindrique en acier d'un diamètre de 36mm. Afin de laisser échapper l'air, une petite barre en acier a été utilisée pour effectuer 50 coups de piquage dans la pâte de ciment dans le moule. Ce moule a été ensuite conservé dans une chambre fermée remplie d'eau. La procédure d'hydratation est tout à fait identique à celle utilisée dans les essais UCA présentés précédemment. La pression a été augmentée à la valeur désirée (0,3MPa ou 20MPa). Puis, la température de ce système a été montée à 60°C pendant 30mn. Après une semaine, le moule a été refroidi progressivement à la température ambiante. Les blocs de ciment durci ont été coupés pour obtenir des échantillons avec un diamètre d'environ 36mm et une longueur d'environ 72mm. Les échantillons ont été conservés dans l'eau distillée à la température ambiante pendant une semaine (le système ne permet pas d'utiliser de l'eau saturée en chaux). Un système sonique a été utilisé afin

de contrôler la qualité des échantillons en mesurant la vitesse des ondes P. La porosité au mercure a été aussi mesurée pour les deux types d'échantillons. Des essais uniaxiaux ont été réalisés à la température ambiante dans le but d'évaluer les modules élastiques statiques du matériau.

En ce qui concerne l'effet de la température sur l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment en cours d'hydratation, les échantillons ont été fabriqués à 20°C et 60°C à la pression atmosphérique. La procédure de fabrication des échantillons est similaire à celle présentée dans la partie précédente. Après la fabrication, ces échantillons ont été conservés à la température d'hydratation (20°C et 60°C respectivement) et sous la pression atmosphérique. Dans le Tableau 13, les échantillons nommés A et B correspondent à la température d'hydratation de 20°C et 60°C respectivement. Des mesures soniques et des essais uniaxiaux ont été effectués à l'âge de 3 jours, 4 jours, 7 jours, 14 jours et 35 jours.

Tableau 13 : Etudes et nomenclature des échantillons correspondante

Etude	Condition d'hydratation	Echantillon	Age (jours)	Longueur (mm)	Diamètre (mm)	Essais et Locaux
Effet de la pression d'hydratation sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment durcie	60°C, 20MPa	H92	14	70,82	35,85	Mesures soniques et essais uniaxiaux à TOTAL
		H93		70,90	36,04	
		H94		71,15	36,10	
	60°C; 0,3MPa	H133		70,91	35,93	
		H134		69,45	35,93	
		H137		72,20	35,91	
Effet de la température d'hydratation sur l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment durcie	20°C, P _{atm}	Mesures soniques pour tous les six échantillons	2			Mesures soniques et essais uniaxiaux à IFSTTAR
		A9	3	99,95	39,97	
		A8	4	99,85	39,98	
		A4	7	99,80	39,92	
		A1	14	99,85	39,96	
		A5	28	99,99	40,00	
	A7	35	99,94	40,01		
	60°C, P _{atm}	Mesures soniques pour tous les cinq échantillons	2			
		B3	3	99,93	40,02	
		B2	4	99,89	39,98	
		B4	7	99,76	39,96	
		B6	28	99,85	40,01	
B5		35	99,85	40,02		

2.3.1.2. Effet de la pression d'hydratation sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment durcie (étude réalisée à TOTAL)

La vitesse des ondes mesurée sur les échantillons de la pâte de ciment à l'âge de 2 semaines est présentée dans le Tableau 14. Les erreurs des mesures de la vitesse des ondes P axiale et radiale du système ont été estimées égales à ± 30 m/s et ± 60 m/s respectivement. On peut observer que les vitesses des ondes mesurées dans les directions de propagation axiale et radiale sont très proches, ce qui confirme l'isotropie des échantillons. La valeur moyenne de la vitesse des ondes P est 3327m/s dans le cas de la pression d'hydratation de 20MPa contre 3343m/s dans le cas de 0,3MPa. Il semble que la pression d'hydratation n'affecte pas de façon significative la vitesse des ondes P à travers la pâte de ciment à l'âge de deux semaines. Les essais UCA ont montré que le temps de prise est plus petit à 60°C sous 20MPa qu'à 60°C sous 0,3MPa. De plus, après environ 5h, l'augmentation de la vitesse des ondes pour 0,3MPa devient plus rapide.

Tableau 14 : Résultats des essais soniques à l'âge de 2 semaines

Condition d'hydratation	Echantillon	P_{ax} (μ s)	V_{Pax} (m/s)	P_{rad} (μ s)	V_{Prad} (m/s)	V_{Pax}/V_{Prad}
60°C, 20MPa	H92	21,34	3318	10,98	3265	1,02
	H93	21,22	3341	11,01	3273	1,02
	H94	21,42	3322	10,98	3288	1,01
	Moyenne		3327		3275	
60°C, 0,3MPa	H133	21,24	3339	10,80	3327	1,00
	H134	20,88	3326	10,93	3287	1,01
	H137	21,46	3364	10,80	3325	1,01
	Moyenne		3343		3313	

Les essais uniaxiaux ont été effectués à l'aide d'une cellule triaxiale sous une presse de capacité de 200kN. Une membrane est placée autour de l'échantillon afin de limiter l'échange d'humidité avec l'environnement. La déformation axiale est mesurée directement sur l'échantillon dans la cellule avec trois capteurs de déplacement LVDT qui sont placés entre deux embases. La déformation radiale est mesurée par une chainette d'acier de longueur 131,5mm qui est placée autour de l'échantillon. La vitesse de chargement est de 7,5MPa/mn. Un cycle décharge-recharge a été effectué de 10MPa à 20MPa pour évaluer les paramètres élastiques. Les courbes contrainte axiale-déformation axiale sont présentées sur la Figure 45. On peut observer que toutes les courbes sont assez similaires pour les deux cas de pression d'hydratation. Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont évalués à partir de la pente du cycle décharge-recharge. Les valeurs des modules élastiques et de la résistance, présentées dans le Tableau 15 ne sont pas affectées par la

pression d'hydratation. Ceci est compatible avec les mesures de la vitesse des ondes et la porosité à mercure. La résistance et le module d'Young que nous avons évalués sont similaires aux valeurs présentées par Bourissai (2010) pour une pâte de ciment classe G à l'âge de 24h pour deux conditions d'hydratation : à 60°C sous pression atmosphérique et sous 17MPa.

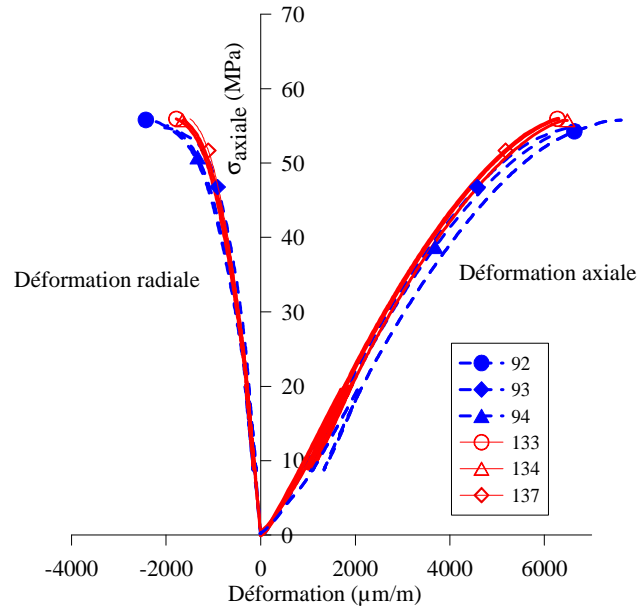


Figure 45: Essais uniaxiaux

Tableau 15 : Résultats des essais uniaxiaux

Condition d'hydratation	Echantillon	E (GPa)	G (GPa)	K(GPa)	ν	σ_c (MPa)
60°C 20MPa	92	14,1	5,8	8,1	0,21	55,8
	93	14,1	5,9	7,8	0,20	54,8
	94	14,1	5,9	7,8	0,20	55,9
	Moyenne	14,1	5,9	7,9	0,20	55,5
60°C 0,3MPa	133	14,1	5,9	7,8	0,20	56,1
	134	13,8	5,8	7,4	0,19	55,8
	137	14,2	6,0	7,6	0,19	56,1
	Moyenne	14,0	5,9	7,6	0,19	56,0

Les résultats des mesures de la porosité au mercure réalisées à l'âge de 3 mois pour ces deux conditions d'hydratation sont présentés dans la section 3.1.1. Ces résultats montrent que la porosité à mercure est de 23% et 24% pour une pression de 0,3MPa et 20MPa respectivement. La différence entre ces deux valeurs est assez faible. Les deux courbes se superposent assez bien, ce qui met en évidence que la structure des pores de deux échantillons est quasi-identique. La porosité totale a été mesurée en séchant l'échantillon à 105°C. Une valeur de 40% a été trouvée pour les deux cas.

2.3.1.3. Effet de la température d'hydratation sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment durcie (étude réalisée à IFSTTAR)

Le Tableau 16 présente la vitesse des ondes mesurée avant chaque essai uniaxial. L'augmentation plus rapide de la vitesse des ondes à 60°C est due à une évolution rapide des réactions chimiques et donc du degré d'hydratation. Cependant, après 3 - 4 semaines, les propriétés élastiques à 20°C deviennent plus élevées. A 60°C, la vitesse des ondes a une tendance à se stabiliser après 7 jours. La valeur trouvée est de 3325m/s et de 3345m/s à 7 jours et à 28 jours respectivement qui est très voisine de la valeur moyenne de 3313m/s présentée dans la partie précédente pour les échantillons hydratés à 60°C sous 0,3MPa. Ceci montre une compatibilité entre deux dispositifs expérimentaux (à TOTAL et à IFSTTAR).

Tableau 16: Effet de la température d'hydratation sur le module d'élasticité et de la vitesse des ondes

Conditions d'hydratation	Echantillon	Jours	Vitesse des ondes (m/s)	Module d'Young (GPa)
20°C, P _{atm}	Mesures soniques pour tous les échantillons	2	2907	
	A9	3	3105	12,3
	A8	4	3178	13,0
	A4	7	3240	13,0
	A1	14	3350	14,2
	A5	28	3447	
	A7	35	3520	16,5
60°C, P _{atm}	Mesures soniques pour tous les échantillons	2	3196	
	B3	3	3319	13,3
	B2	4	3363	14,5
	B4	7	3325	14,9
	B6	28	3345	
	B5	35	3302	15,7

Les essais uniaxiaux ont été effectués à l'IFSTTAR à l'aide d'une presse d'une capacité de 50 tonnes sur des échantillons aux différents âges (Tableau 13). La vitesse de déplacement uniaxial utilisée est de 0,3 µm/s. Trois capteurs LVDT ont été employés pour mesurer la déformation axiale. Le module d'Young est évalué à partir de cycles de décharge – recharge de 0MPa à 18MPa de contrainte axiale. Le Tableau 15 montre que le module moyen trouvé des échantillons hydratés à 60°C à l'âge de 14 jours est de 14,0GPa (ces essais ont été réalisés à TOTAL), ce qui est un peu plus faible que les valeurs obtenues ici à l'âge de 7 jours (14,9GPa). La cause peut être attribuée à

une variation de l'humidité relative dans l'échantillon lors des essais uniaxiaux. Pour les essais précédents réalisés à TOTAL, pendant l'essai une membrane a été placée autour de l'échantillon pour limiter l'échange d'humidité avec l'environnement alors que dans cette partie il n'y a pas de telle membrane autour de l'échantillon. En ce qui concerne des échantillons hydratés à 20°C, le module d'Young évolue plus lentement en temps pendant les quatre premiers jours. Mais il continue à augmenter après 4 jours et ce module atteint une valeur de 16,5GPa à l'âge de 35 jours. Pour le cas de 60°C, le module d'Young se stabilise après 7 jours et il atteint une valeur de 15,7GPa à l'âge de 35 jours.

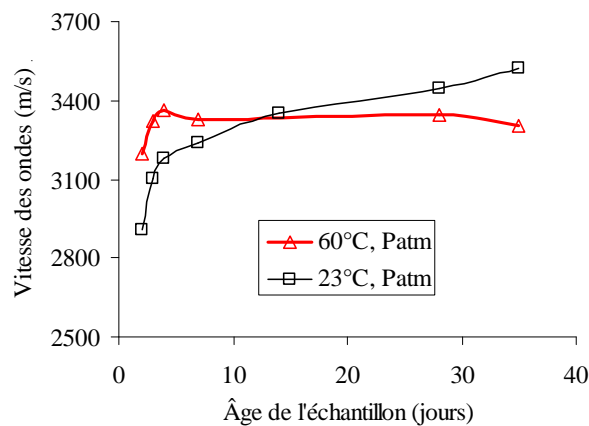


Figure 46: Vitesse des ondes en fonction de l'âge de la pâte de ciment

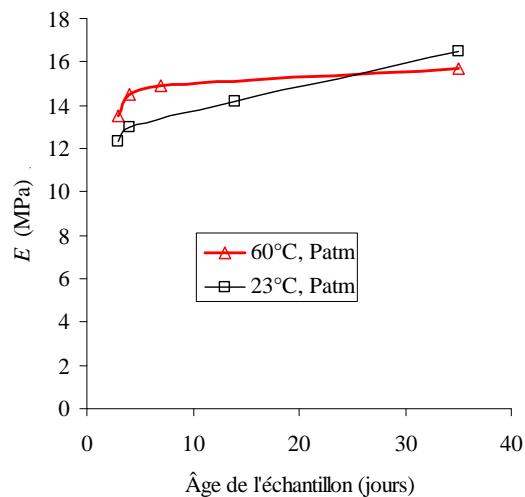


Figure 47: Module d'Young statique de l'âge de l'échantillon

La porosité totale a été également mesurée après passage à l'étuve à 105°C. Une valeur de 40% a été trouvée pour les deux cas, ce qui montre que la température d'hydratation n'influe pas sur la porosité totale. Ce résultat est compatible avec les résultats de Constantinides (2006) sur des pâtes de ciment hydratées à 20°C et 60°C. La porosité totale trouvée par cet auteur est égale à 42% et

43% pour 20°C et 60°C respectivement. Dans le Chapitre 3, on présentera notre mesure de la porosité à mercure à 60°C en la comparant avec une mesure de Yavari (2011) pour le cas de la température d'hydratation de 20°C à l'âge de 3 mois. La différence de la porosité à mercure de ces deux cas déterminée est environ de 6%. Cette différence de porosité à mercure peut expliquer des propriétés élastiques moins élevées pour la température d'hydratation de 60°C.

2.3.2. Modélisation

2.3.2.1. Fraction volumique des constituants au cours d'hydratation

La fraction volumique des constituants de la pâte de ciment pour la température ambiante est calculée par la méthode de Bernard et al. (2003) (voir section 1.1.6). La valeur de α^* est prise égale à 0,72 pour une température d'hydratation ambiante (section 2.2.3). La fraction volumique des constituants de la pâte de ciment en fonction du degré d'hydratation est présentée sur la Figure 48.

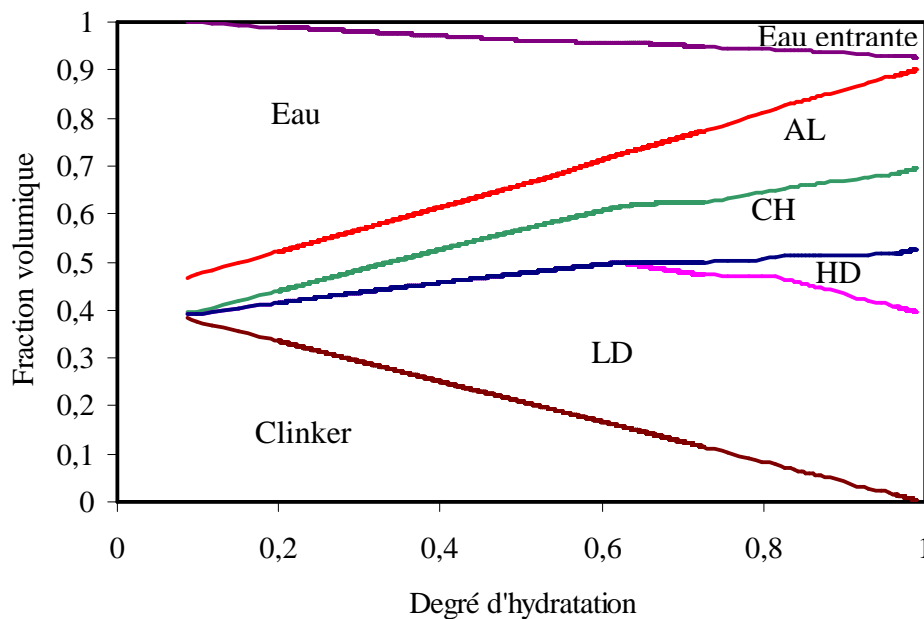


Figure 48: Fraction volumique des constituants de la pâte de ciment à 20°C

Fraction volumique pour des températures plus élevées

Comme mentionné dans la section 1.1.7, la nature des globules et de la microstructure de C-S-H LD, C-S-H HD et C-S-H UHD n'est pas modifiée par la température. De plus, la porosité de ces constituants n'est pas affectée par la température (Jennings et al., 2007). Cependant, la proportion de ces constituants est affectée. Le taux de C-S-H LD baisse tandis que celui de C-S-H HD et C-S-H UHD augmente. Comme on n'a pas d'information de la phase C-S-H UHD, on considère que la pâte de ciment a deux types de C-S-H : le C-S-H LD avec une porosité de 37% (Jennings et al.,

2000) et le C-S-H HD avec une porosité diminuant avec la température (à la température ambiante, la porosité de C-S-H HD est de 24%). Il faut noter que l'hypothèse de l'existence d'un seuil α^* pour la phase de diffusion est toujours utilisée dans ce travail. Ce seuil diminue avec la température d'hydratation, ce qui conduit à une augmentation de la fraction volumique de C-S-H HD avec la température. Pour un même degré d'hydratation, la masse de globules est identique pour toutes les températures d'hydratation, mais leur arrangement est différent, ce qui forme une porosité de C-S-H HD plus faible. La Figure 49 illustre l'effet de la température sur la microstructure de C-S-H pour la pâte de ciment totalement hydratée. A cause de la densification et de l'augmentation du volume de C-S-H HD avec la température d'hydratation, le volume de C-S-H LD diminue et le volume des macropores augmente. D'une part, la densification et l'augmentation du taux de fraction volumique de C-S-H HD avec la température d'hydratation favorisent les propriétés élastiques de la pâte de ciment. D'autre part, l'augmentation de la fraction volumique des macropores est responsable de la diminution de la performance de ce matériau. Ces deux phénomènes sont en concurrence. En réalité, les résultats expérimentaux montrent qu'à long terme, la pâte de ciment hydratée à une température plus élevée présente des propriétés élastiques plus faibles. Autrement dit, sous ces hypothèses, le deuxième phénomène est dominant. Ceci est cohérent avec les arguments de Mahta (1992) qui a confirmé que la dégradation de la pâte de ciment durcie commence par les grands pores.

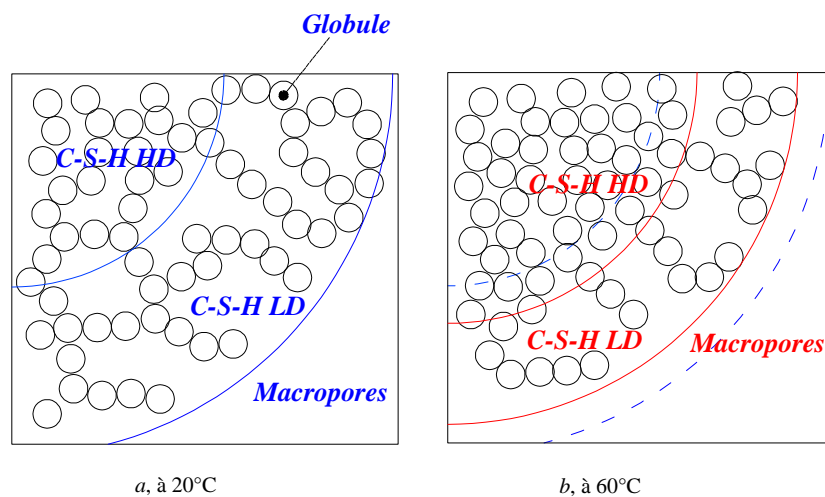


Figure 49 : Effet de la température sur la microstructure de C-S-H

Dans cette partie, on présente les équations relatives à l'effet de la température sur la fraction volumique et la densité de C-S-H HD pour une pâte de ciment totalement hydratée. La densité de C-S-H HD est considérée constante pendant l'hydratation. Pour un seuil de degré d'hydratation α^* donné, on a une relation entre la masse de C-S-H LD et C-S-H HD donnée par :

$$\frac{m_{LD}}{m_{HD}} = \frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \quad (2-16)$$

Donc, on obtient :

$$\frac{V_{LD}(1-\phi_{LD})\rho_g}{V_{HD}(1-\phi_{HD})\rho_g} = \frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \quad (2-17)$$

où ρ_g est la densité du globule ; ϕ_{LD} , ϕ_{HD} , V_{LD} et V_{HD} sont la porosité et le volume du C-S-H LD et C-S-H HD respectivement. ϕ_{LD} ne varie pas avec la température d'hydratation ($=0,37$). ϕ_{HD} est égale à 0,24 à la température ambiante et cette porosité diminue avec la température d'hydratation. A partir de l'équation (2-17), le rapport du volume de la phase solide dans LD à celui dans HD est exprimé par :

$$\frac{V_{LDS}}{V_{HDS}} = \frac{\alpha^*}{1-\alpha^*} \quad (2-18)$$

Ces deux volumes sont calculés lorsque le volume total de la phase solide de C-S-H est connu :

$$\begin{cases} V_{HDS} = (1-\alpha^*)V_{CSHS} \\ V_{LDS} = \alpha^*V_{CSHS} \end{cases} \quad (2-19)$$

où V_{LDS} , V_{HDS} et V_{CSHS} sont les volumes de la phase solide (volume des globules) de C-S-H LD, de C-S-H HD et de C-S-H. De plus, le volume total de C-S-H est calculé par la relation suivante :

$$\frac{V_{HDS}}{1-\phi_{HD}} + \frac{V_{LDS}}{1-\phi_{LD}} = V_{CSH} \quad (2-20)$$

A partir de l'équation (2-19) et (2-20), on obtient :

$$\left(\frac{1-\alpha^*}{1-\phi_{HD}} + \frac{\alpha^*}{1-\phi_{LD}} \right) V_{CSHS} = V_{CSH} \quad (2-21)$$

et
$$\left(\frac{1-\alpha^*}{1-\phi_{HD}} + \frac{\alpha^*}{1-\phi_{LD}} \right) f_{CSHS} = f_{CSH} \quad (2-22)$$

On a trouvé une valeur de 0,72 pour α^* pour le cas de la température ambiante. Pour ce cas, à un degré d'hydratation $\alpha = 1$, on trouve la fraction volumique de la phase C-S-H égale à 0,54. La fraction volumique de la phase solide de C-S-H est calculée selon l'expression suivante pour le cas de la température ambiante :

$$f_{CSHS} = \frac{0,54}{\left(\frac{1-\alpha^*}{1-\phi_{HD}} + \frac{\alpha^*}{1-\phi_{LD}} \right)} \quad (2-23)$$

On suppose que la densité de la phase solide n'est pas considérablement affectée par la

température de 20°C à 100°C. Comme la masse de la phase solide est constante, la fraction volumique de la phase solide ne varie pas avec la température d'hydratation. En remplaçant les valeurs de α^* , ϕ_{HD} et ϕ_{LD} (0,72 ; 0,24 ; 0,37 respectivement), la valeur de f_{CSHS} est trouvée égale à 0,36.

De l'équation (2-19), on obtient :

$$\begin{cases} f_{LD} = \alpha^* f_{CSH} \\ f_{HD} = (1 - \alpha^*) f_{CSH} \end{cases} \quad (2-24)$$

A partir des équations (2-22) et (2-24), on peut facilement prouver les relations suivantes :

$$\begin{cases} f_{LD} = \alpha^* \left(\frac{1 - \alpha^*}{1 - \phi_{HD}} + \frac{\alpha^*}{1 - \phi_{LD}} \right) f_{CSHS} \\ f_{HD} = (1 - \alpha^*) \left(\frac{1 - \alpha^*}{1 - \phi_{HD}} + \frac{\alpha^*}{1 - \phi_{LD}} \right) f_{CSHS} \end{cases} \quad (2-25)$$

De plus, la porosité totale mesurée par passage à l'étuve à 105°C est calculée par l'expression suivante :

$$\phi_t = \bar{\omega} \frac{V_{VG}}{V_T} + f_{LD} \phi_{LD} + f_{HD} \phi_{HD} + \phi_{cp} \quad (2-26)$$

où V_{VG} est le volume poreux des globules. $\bar{\omega}$ est un paramètre compris entre 0 et 1 qui définit la partie du volume des pores intraglobules où l'eau peut être évaporée quand la pâte de ciment est séchée à 105°C. Ce paramètre ne dépend pas de la température d'hydratation. V_T est le volume total de la pâte de ciment. ϕ_{cp} est la porosité capillaire. On considère deux cas de températures d'hydratation: $T_1 = T_{atm}$ et T_2 . Etant donné que la porosité totale n'est pas modifiée par la température d'hydratation, le système d'équations suivant est obtenu :

$$\begin{cases} \phi_{LD2} = \phi_{LD1} = 0,37 \\ f_{LD2} = \alpha_2^* \left(\frac{1 - \alpha_2^*}{1 - \phi_{HD2}} + \frac{\alpha_2^*}{1 - \phi_{LD2}} \right) f_{CSHS} \\ f_{HD2} = (1 - \alpha_2^*) \left(\frac{1 - \alpha_2^*}{1 - \phi_{HD2}} + \frac{\alpha_2^*}{1 - \phi_{LD2}} \right) f_{CSHS} \\ \phi_{t1} = \phi_{t2} \end{cases} \quad (2-27)$$

En remplaçant l'équation (2-26) dans le système d'équation (2-27), on obtient

$$\begin{cases} \phi_{LD2} = \phi_{LD1} = 0,37 \\ f_{LD2} = \alpha_2^* \left(\frac{1-\alpha_2^*}{1-\phi_{HD2}} + \frac{\alpha_2^*}{1-\phi_{LD2}} \right) f_{CSHS} \\ f_{HD2} = (1-\alpha_2^*) \left(\frac{1-\alpha_2^*}{1-\phi_{HD2}} + \frac{\alpha_2^*}{1-\phi_{LD2}} \right) f_{CSHS} \\ f_{LD2}\phi_{LD} + f_{HD2}\phi_{HD2} - f_{LD1}\phi_{LD} - f_{HD2}\phi_{HD2} = \phi_{cp1} - \phi_{cp2} \end{cases} \quad (2-28)$$

Dans le système d'équations (2-28), il y a trois inconnus : ϕ_{HD2} , f_{HD2} et ϕ_{LD2} . Jennings et al. (2007) suppose que le diamètre de seuil pour distinguer les pores capillaires des pores dans l'unité de C-S-H est de 5-10nm. On peut donc considérer la porosité à mercure comme la porosité capillaire. Par conséquent, pour le cas où $T_1=T_{atm}=20^\circ\text{C}$ et $T_2=60^\circ\text{C}$, la quantité $\phi_{cp1} - \phi_{cp2}$ est d'environ -6% comme mentionné dans la section 2.3.1. En réalité, la pâte de ciment n'est pas encore totalement hydratée à l'âge de trois mois. En effet, les résultats expérimentaux de Baroghel-Bouny et al. (2006) ont montré que pour une pâte de ciment Portland ordinaire à un $w/c=0,45$ et hydratée à 20°C , le degré d'hydratation est 0,85 à l'âge de 2 ans. Cependant, on peut faire l'approximation que la différence de la porosité capillaire ne change pas beaucoup après 3 mois. La valeur α_2^* est égale à 0,40 pour 60°C . En remplaçant $f_{CSHS} = 0,36$, on trouve:

$$\begin{cases} f_{LD2} = 0,19 \\ f_{HD2} = 0,29 \\ \phi_{HD2} = 0,17 \end{cases} \quad (2-29)$$

On obtient une valeur de 0,48 pour la fraction volumique de C-S-H, ce qui est plus petite que la valeur 0,54 obtenue à la température ambiante. La différence de ces deux valeurs est égale à l'écart de la porosité. La porosité $\phi_{HD2} = 0,17$ se trouve dans la gamme de porosité de UHD ($0,17 \pm 0,07$ pour $w/c=0,4$, selon Vandamme et al., 2010) et la porosité de HD à la température ambiante (0,24).

Le système d'équations présenté dans la section 1.1.6 est réutilisé en modifiant la densité de la phase C-S-H HD et le retrait chimique qui fait partie de la porosité capillaire. Comme mentionné ci-dessus, la quantité et la densité de C-S-H HD augmentent avec la température. C'est la raison pour laquelle le retrait chimique est plus important avec un volume C-S-H plus faible. Vu que le volume de la phase solide (volume des globules) est constant, le volume occupé par l'eau entrant V_w^e pour une température d'hydratation T est calculé par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} V_w^e(t, T) = & 0,07V_c^0 \rho_c \alpha + \left[\phi_{HD1} V_{HD}(\alpha, T_{atm}) + \phi_{LD1} V_{LD}(\alpha, T_{atm}) \right] \\ & - \left[\phi_{HD2} V_{HD}(\alpha, T) + \phi_{LD2} V_{LD}(\alpha, T) \right] \end{aligned} \quad (2-30)$$

Pour le cas de 60°C , on a :

$$V_w^e(t, 60^\circ\text{C}) = 0,07V_c^0 \rho_c \alpha + \left[0,24 \times V_{\text{HD}}(\alpha, T_{\text{atm}}) + 0,37 \times V_{\text{LD}}(\alpha, T_{\text{atm}}) \right] - \left[0,17 \times V_{\text{HD}}(\alpha, 60^\circ\text{C}) + 0,37 \times V_{\text{LD}}(\alpha, 60^\circ\text{C}) \right] \quad (2-31)$$

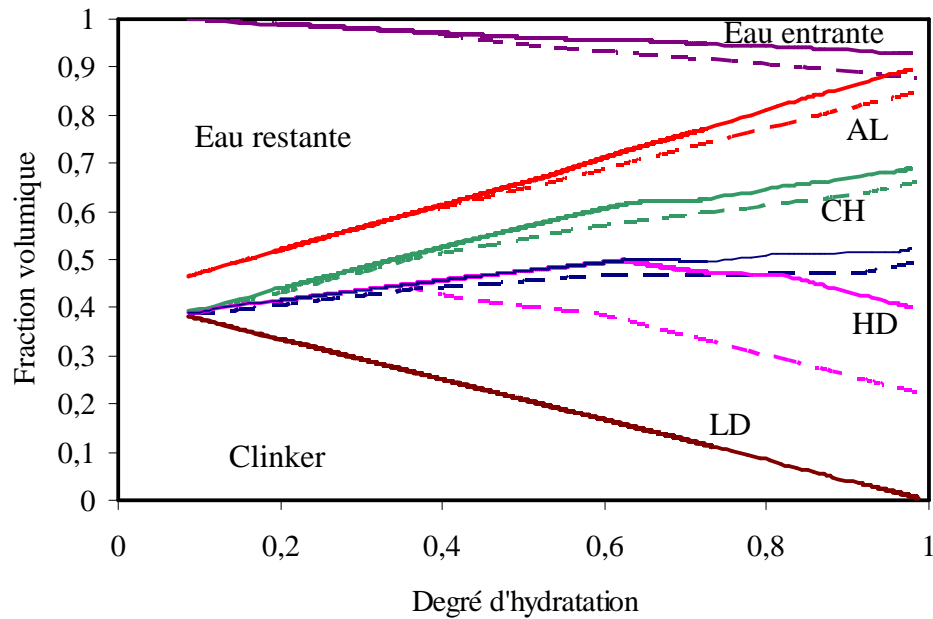


Figure 50: Fraction volumique des constituants de la pâte de ciment (courbes pointillées : à 60°C, courbes solides : à 20°C)

Par rapport à la température ambiante, pour la température de 60°C, plusieurs modifications sont considérées: le degré d'hydratation de seuil α^* , la fraction volumique de C-S-H HD et C-S-H LD et la fraction volumique de l'eau entrante. La fraction volumique des constituants de la pâte de ciment en fonction du degré d'hydratation est présentée sur la Figure 50 pour la température de 60°C en comparant avec le cas de 20°C. La fraction volumique des aluminates, du clinker et de l'eau n'est pas modifiée tandis que le volume occupé par l'eau entrante augmente et le volume de C-S-H diminue avec la température. A un degré d'hydratation de 0,85, la porosité capillaire (somme de la fraction volumique de l'eau entrante et de la fraction volumique de l'eau restante) est égale à 0,17 et 0,22 pour 20°C et 60°C respectivement qui sont bien compatibles avec les résultats de la porosité à mercure mesurée (0,17 et 0,23).

2.3.2.2. Estimation du module d'Young en cours d'hydratation par homogénéisation

La méthode d'homogénéisation présentée dans l'ANNEXE 1 est utilisée dans cette section pour estimer l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte de ciment hydratée à 20°C et 60°C. A partir du modèle de la cinétique d'hydratation, l'évolution du degré d'hydratation des composants du clinker est évaluée. Les deux inconnues du modèle sont le module de compression k_s et le module de cisaillement g_s des globules.

Selon Jennings (2008), l'hétérogénéité de la pâte de ciment se manifeste à trois échelles. L'échelle 0 avec les globules d'une longueur caractéristique dans une gamme de 10^{-9} m qui sont considérées comme la phase solide de C-S-H, l'échelle 1 correspond aux C-S-H LD et C-S-H HD avec une longueur caractéristique $10^{-9} - 10^{-8}$ m qui sont formés par les globules et les pores de gel, l'échelle 2 est la pâte de ciment à une longueur caractéristique supérieure à 10^{-8} qui est constituée de C-S-H LD, C-S-H HD, CH, le volume des pores capillaires, des Aluminates et des grains de clinker (Figure 51).

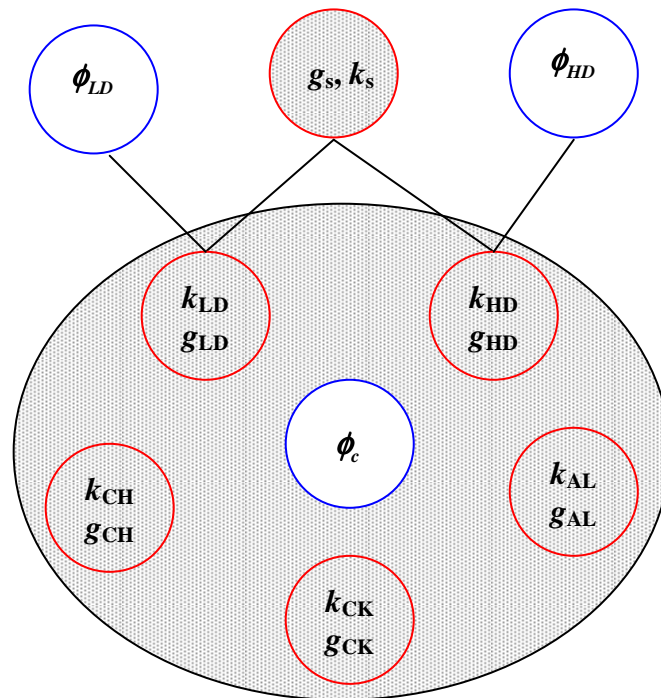


Figure 51 : Homogénéisation à deux échelles

- **Echelle 1:** C-S-H LD et C-S-H HD

Il y a deux inclusions: la matrice formée par des globules solides et les pores dans les phases C-S-H LD et C-S-H HD. La matrice occupe 63% de volume pour le cas de LD et elle occupe d'une proportion supérieure à 76% (dépendant de la température) de volume pour HD. Le schéma de Mori-Tanaka est donc choisi avec la phase solide jouant le rôle le milieu de référence. Ce schéma a été choisi aussi par Bernard et al. (2003) et Ulm et al. (2004). Selon Bernard et al. (2003), le schéma de Mori-Tanaka est approprié pour les matériaux dont la phase solide est dominante et pour lesquels il y a des interactions entre les particules. Les équations pour estimer les propriétés effectives de la phase X (C-S-H LD ou C-S-H HD) sont présentées dans les travaux de Ghabezloo (2010, 2011).

$$K_X^{\text{hom}} = (1 - \phi_X) k_s A_{e,X}^v \quad (2-32)$$

$$G_X^{\text{hom}} = (1 - \phi_X) g_s A_{s,X}^d \quad (2-33)$$

En supposant une géométrie sphérique pour toutes les phases, les tenseurs de localisation $A_{s,X}^v$, $A_{s,X}^d$ sont calculés selon les équations (A-4) et (A-5) dans l'ANNEXE 1 avec $k_0 = k_s$ et $g_0 = g_s$.

- **Echelle 2:** pâte de ciment

Pendant l'hydratation, la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment évolue. De plus, comme la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment évolue avec le temps, le schéma auto-cohérent est choisi pour cette échelle. Dormieux et al. (2006) constatent que le schéma auto-cohérent est approprié pour estimer les propriétés élastiques de la pâte de ciment dans cette échelle. De plus, Pichler et al. (2009) ont montré que pour un rapport d'eau sur ciment inférieur à 0,45, le schéma auto-cohérent est un bon outil pour prédire les propriétés élastiques de la pâte de ciment. Ce schéma a été employé aussi par Ghabezloo (2010) dans le but de simuler les propriétés poro-élastiques d'un ciment de classe G à long terme.

Calibration sur les essais uniaxiaux

Cette échelle constitue de six phases : C-S-H LD, C-S-H HD, CH, le volume des pores capillaires, des Aluminates, et des grains de clinker. En raison d'un manque de données de la phase des Aluminates (phase solide), on suppose qu'ils ont les propriétés élastiques de C-S-H LD qui ne sont pas modifiées par la température d'hydratation. Les expressions des modules élastiques homogénéisés sont les suivantes :

$$K_{\text{cp}}^{\text{hom}} = (f_{\text{LD}} + f_{\text{AL}}) K_{\text{LD}}^{\text{hom}} A_{\text{LD,cp}}^v + f_{\text{HD}} K_{\text{HD}}^{\text{hom}} A_{\text{HD,cp}}^v + f_{\text{CH}} k_{\text{CH}} A_{\text{CH,cp}}^v + f_{\text{CK}} k_{\text{CK}} A_{\text{CK,cp}}^v \quad (2-34)$$

$$G_{\text{cp}}^{\text{hom}} = (f_{\text{LD}} + f_{\text{AL}}) G_{\text{LD}}^{\text{hom}} A_{\text{LD,cp}}^d + f_{\text{HD}} G_{\text{HD}}^{\text{hom}} A_{\text{HD,cp}}^d + f_{\text{CH}} g_{\text{CH}} A_{\text{CH,cp}}^d + f_{\text{CK}} g_{\text{CK}} A_{\text{CK,cp}}^d \quad (2-35)$$

Les tenseurs de localisation sont calculés selon les équations (A-4) et (A-5) dans l'ANNEXE 1 avec $k_0 = K_{\text{cp}}^{\text{hom}}$ et $g_0 = G_{\text{cp}}^{\text{hom}}$.

Les paramètres à cette échelle sont les propriétés élastiques de CH et de quatre composants du clinker. Bernard et al. (2003) et Ghabezloo (2010) ont résumé les résultats des propriétés élastiques de ces phases obtenues dans les travaux de Monteiro et Chang (1995), Acker (2001) et Velez et al. (2001). Quoique les valeurs des paramètres soient assez variées, les paramètres du Tableau 17 ont été utilisés par Ghabezloo (2010).

Le modèle est calibré sur l'évolution du module d'Young obtenus par les essais uniaxiaux réalisés sur la pâte de ciment hydratée à 60°C et à 20°C dans la section 2.3.1.3, par les essais

uniaxiaux de Bourissai (2010) réalisés sur un ciment de classe G hydraté à 60°C et à 23°C (Tableau 18) et sur la valeur du module de cisaillement de 5,9GPa à l'âge de 2 semaines (environ 330h) obtenu dans la section 2.3.1.2. Le principe de la calibration consiste à minimiser l'erreur entre la courbe du modèle et les mesures pour obtenir les valeurs du module de compression et du module de cisaillement des globules. Les valeurs trouvées par la calibration sont de 23,0GPa et de 17,0GPa pour k_s et g_s respectivement. Ces valeurs sont voisines des valeurs trouvées par Ghabezloo (2010) (25,0GPa et 18,4GPa pour k_s et g_s respectivement). Le module d'Young des globules est calculé et vaut 40,9GPa, ce qui est compatible avec les valeurs comprises entre 35,0GPa et 56,0GPa trouvées par Manzano et al. (2009). La Figure 52 et la Figure 53 montrent que le modèle simule assez bien les mesures du module d'Young. L'évolution du module de compression et du module de cisaillement est aussi présentée dans ces figures. Le module de cisaillement de la pâte de ciment hydratée à 60°C, à l'âge de 1000h (42 jours) est de 6,1GPa. La différence entre cette valeur et la valeur mesurée (5,9GPa) est de 3,3%. Sur la Figure 54, on peut observer l'effet de la température d'hydratation sur l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment. Le modèle montre qu'à long terme le module d'Young est plus important pour l'hydratation à 20°C que pour celle à 60°C.

Tableau 17 : Propriétés élastiques des constituants de la pâte de ciment

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CH
k (GPa)	112,5	116,7	120,8	104,2	32,5
g (GPa)	51,9	53,8	55,8	48,1	14,6

Tableau 18: Module statique mesuré par les essais uniaxiaux

Température d'hydratation (°C)	Référence	Temps (h)	Module d'Young statique (GPa)
23	Bourissai (2010)	8	3,5
		11	4,0
		15	5,5
20	Cette étude	63	12,3
		87	13,0
		327	14,2
		831	16,5
60	Bourissai (2010)	2	2,5
		4	5,5
		5	7,0
		22	12,0
	Cette étude	70	13,5
		94	14,5
		166	14,9
		838	15,7

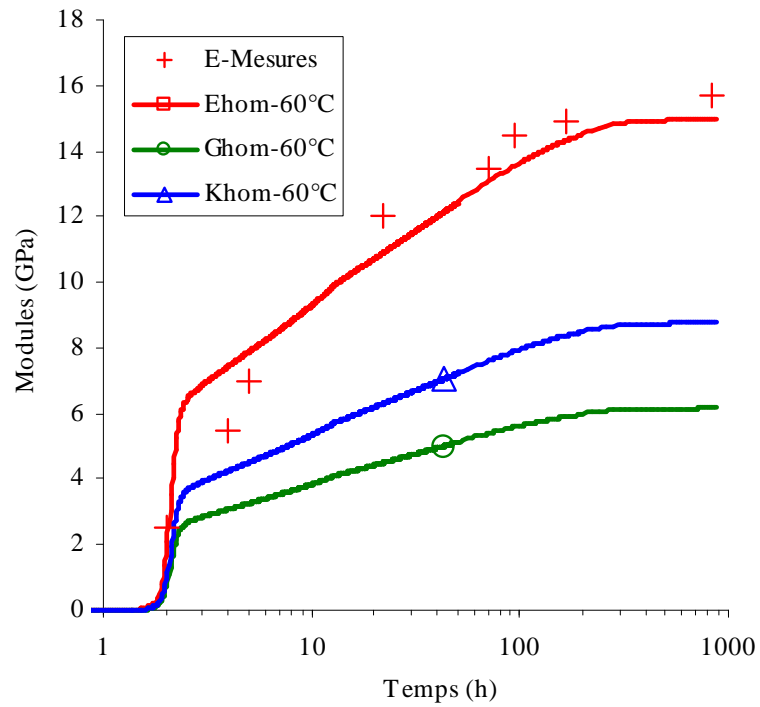


Figure 52 : Calibration du modèle pour une température d'hydratation de 60°C

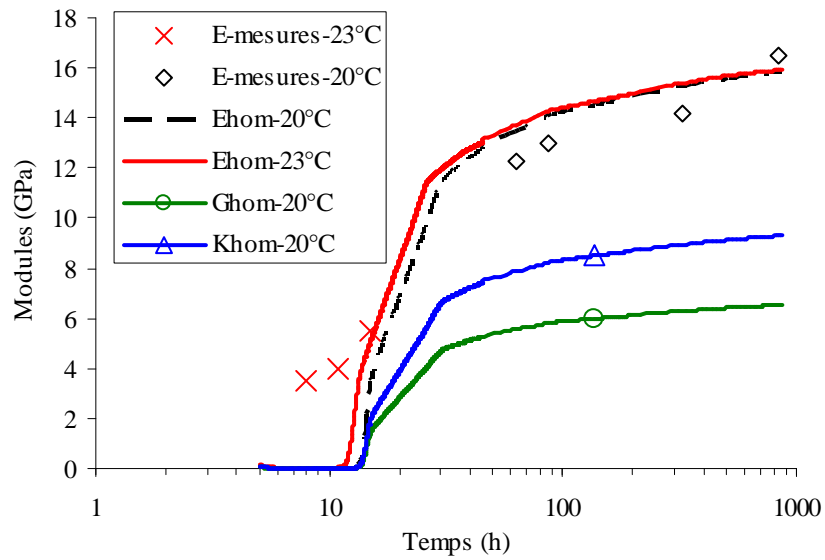


Figure 53 : Calibration du modèle pour une température d'hydratation de 20°C et 30°C

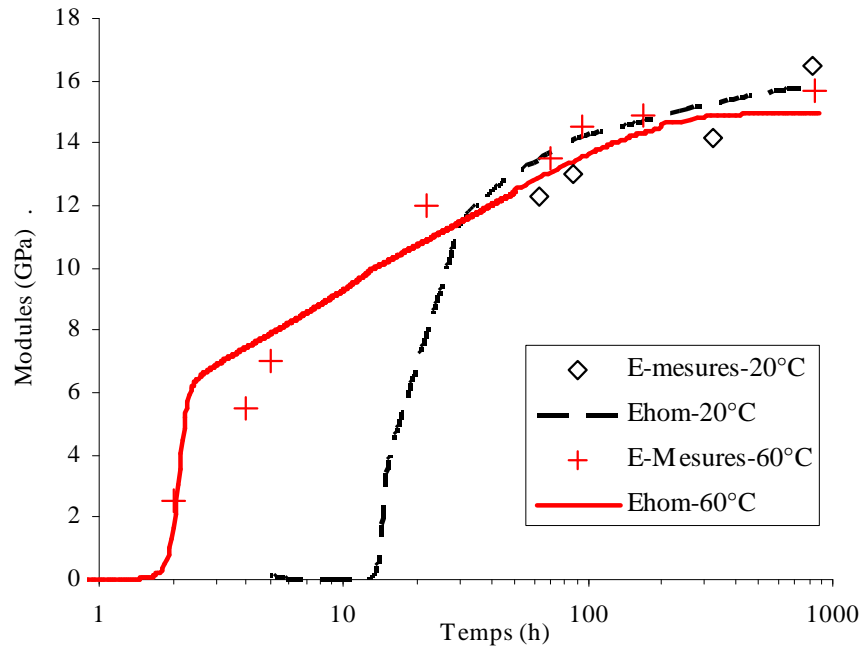


Figure 54 : Effet de la température d’hydratation sur l’évolution des propriétés mécaniques

Validation du modèle

Les valeurs obtenues de k_s et g_s et le modèle sont validées par les résultats expérimentaux de Boumiz et al. (1996) sur l’évolution du module dynamique d’une pâte de ciment en fonction du temps avec un rapport d’eau sur ciment de 0,35 et 0,40. La finesse de la poudre de ciment est $7600\text{cm}^2/\text{g}$. La composition du clinker est présentée dans le Tableau 19. La composition minéralogique du ciment est calculée par la méthode de Bogue (d’après Taylor, 1990). Elle est présentée dans le Tableau 20.

Tableau 19 : Composition du clinker utilisé dans les travaux de Boumiz et al. (1996)

Compsant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SrO
% masse	21,68	4,17	0,29	0,20	0,01	66,23	0,55	3,54	0,07	0,02	0,04	0,14

Tableau 20 : Composition minéralogique calculée pour la pâte de ciment de Boumiz et al. (1996)

Composant	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Autres
% masse	69,16	12,63	11,01	0,92	6,28

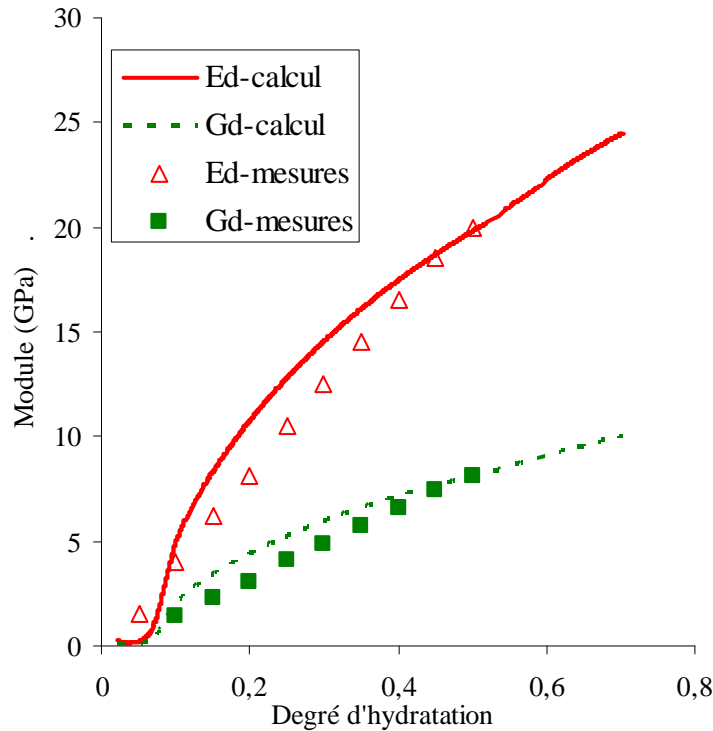


Figure 55: Comparaison du modèle et mesures de Boumiz et al. (1996) pour $w/c=0,35$

On peut avoir une estimation du module d'Young dynamique à partir du module d'Young statique en utilisant l'expression empirique de Khan (2007) pour des bétons dont la résistance est inférieure à 40MPa:

$$E_d = \frac{E_s}{0,83} \quad (2-36)$$

On suppose que le coefficient Poisson dynamique est égal au coefficient Poisson statique, la relation entre le module de cisaillement dynamique et statique est donc obtenue par:

$$G_d = \frac{G_s}{0,83} \quad (2-37)$$

On présente sur la Figure 55 et sur la Figure 56 une comparaison entre la simulation du modèle et les mesures obtenues par Boumiz et al. (1996). Un bon accord entre les calculs et les données expérimentales prouve que les valeurs obtenues pour k_s et g_s peuvent être utilisées comme les données d'entrée dans les modèles micromécaniques pour homogénéiser les propriétés élastiques statiques des matériaux cimentaires.

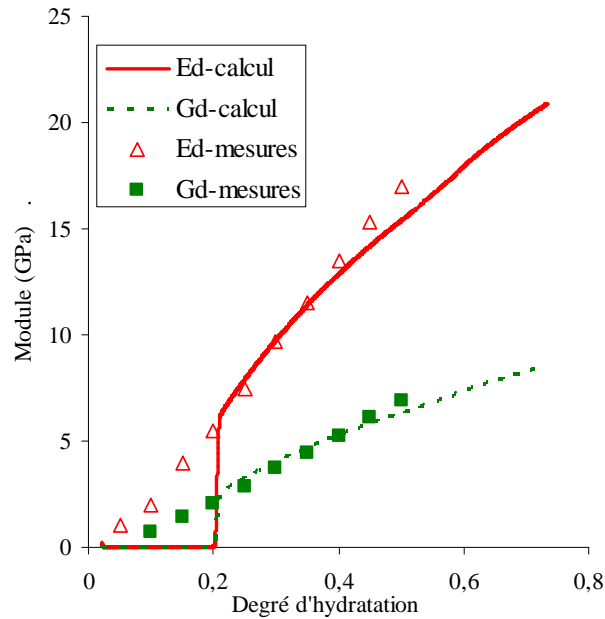


Figure 56: Comparaison du modèle et mesures de Boumiz et al. (1996) pour $w/c=0,40$

Haecker et al. (2005) ont réalisé aussi des mesures du module d'Young dynamique et du module de cisaillement dynamique sur des pâtes de ciment pendant son hydratation à la température ambiante. La composition du ciment est présentée dans le Tableau 21 et les données sont présentées sur la Figure 57 et la Figure 58. La composition du ciment est utilisée comme donnée d'entrée de notre modèle. La Figure 57 et la Figure 58 montrent une excellente validation de notre modèle sur les résultats de Haecker et al. (2005).

Tableau 21 : Composition minéralogique de la pâte de ciment de Haecker et al. (2005)

Composant	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Autres
% masse	70,5	9,1	8,7	1,1	10,6

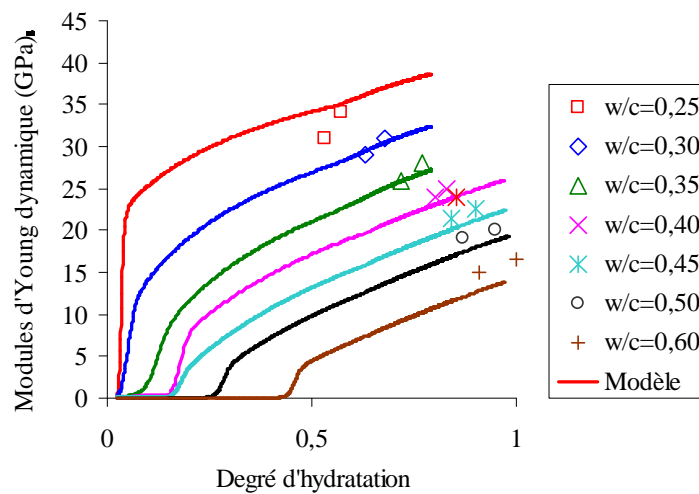


Figure 57: Comparaison du modèle et mesures du module d'Young dynamique de Haecker et al. (2005) pour différents w/c à deux niveaux de degré d'hydratation

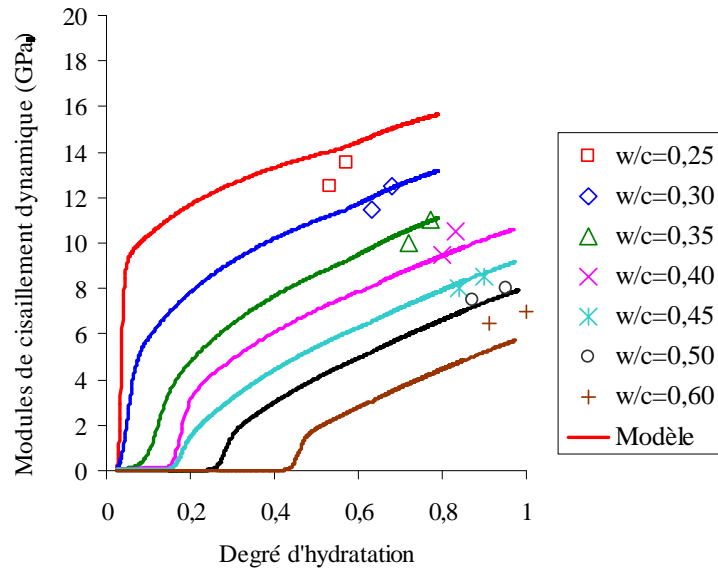


Figure 58: Comparaison du modèle et mesures du module de cisaillement dynamique de Haecker et al. (2005) pour différents w/c à deux niveaux de degré d'hydratation

2.4. Comportement au jeune âge sous chargement oedométrique isotherme

Les essais uniaxiaux présentés ci-dessus et presque tous les essais disponibles dans la bibliographie sur les pâtes de ciment durcies hydratées à des températures élevées et/ou sous pressions ont été réalisés sur des échantillons qui ont été ramenés à la condition atmosphérique avant d'être testés pour être installés dans les dispositifs expérimentaux. Ces interruptions des sollicitations thermiques et/ou mécaniques peuvent modifier la réponse du matériau aux sollicitations ultérieures. C'est la raison pour laquelle, TOTAL a développé un ensemble des dispositifs expérimentaux intitulés STCA (Slurry To Cement Analyzer) comprenant une cellule triaxiale spéciale et des cellules oedométriques qui permettent de réaliser des essais sur des pâtes de ciments hydratées à des différentes conditions d'hydratation au fond des puits pétroliers sans interruptions des sollicitations thermiques et mécaniques.

L'objectif de cette partie est d'étudier le comportement de la pâte de ciment au jeune âge sous chargement oedométrique, à la température ambiante et en condition sans échange hydrique avec l'environnement extérieur. Trois points principaux seront discutés :

- **Phénomène d'auto-dessiccation** : ce phénomène a été largement étudié pour le cas où il n'y a pas de contrainte appliquée (Hua et., 1995 ; Acker , 2004; Jiang et al., 2005). Cependant, pour le cas où la pâte de ciment est soumise à des contraintes, le retrait endogène et la consommation de

l'eau par les réactions chimiques se concurrencent. La possible présence de la cavitation dans la pâte de ciment sous contrainte uniaxiale sera abordée dans cette section.

- Le second objectif est le **comportement élasto-plastique**. En mécanique des sols l'existence d'une contrainte limite d'élasticité (CLE) qui sépare la phase élastique et la phase plastique est extrêmement importante parce que le comportement du matériau pendant la phase de déchargement est beaucoup plus rigide qu'en charge. La même question est posée pour le cas d'une pâte de ciment hydratée sous des sollicitations mécaniques. En particulier, si une contrainte limite d'élasticité existe, on voudrait étudier l'évolution de cette contrainte d'une part au cours d'hydratation (évolution de la microstructure à cause des réactions chimiques) et d'autre part sous l'effet des contraintes. Des cycles de contraintes à l'intérieur du cuvelage du puits peuvent causer un micro-annulaire entre la gaine de ciment et le cuvelage à cause des déformations irréversibles (Bois et al., 2010). Les travaux de Goodwin et Crook (1992) ont montré qu'il existe effectivement un micro-annulaire entre le cuvelage et la gaine de ciment quand on applique des cycles de contraintes sur la paroi du puits. Mais, la cause de ce phénomène n'est pas mise en évidence. Des essais similaires réalisés par Jackson et Murphey (1993) ont montré aussi que si la pression dans le puits conduit à une déformation plastique et que cette pression est ensuite réduite, le micro-annulaire peut être créé. Dans le but d'étudier la possibilité de développement de déformations irréversibles au cours de l'hydratation sous contraintes, des essais oedométriques ont été réalisés à l'aide des dispositifs de mesure de la cellule STCA de la société TOTAL.

- Le troisième but concerne la détermination des **modules élastiques statiques** du ciment en cours de prise. Dans la bibliographie sur le comportement de la pâte de ciment, les mesures de vitesses des ondes sont généralement utilisées afin d'estimer les modules élastiques dynamiques. A notre connaissance, il n'y a aucune information sur le module statique de la pâte de ciment à très jeune âge (dès le seuil de percolation). Dans les sections 2.2 et 2.3, l'effet de la température et de la pression d'hydratation sur la cinétique de l'hydratation et sur les propriétés mécaniques de la pâte de ciment à long terme a été étudié à l'aide des essais UCA et des essais uniaxiaux au jeune âge. Dans cette section, les dispositifs de mesure de la cellule STCA seront présentés ainsi que les résultats d'essais. Ces dispositifs de mesure présentent l'avantage de ne pas nécessiter de déchargement entre la période où le ciment fait prise et la période d'essai. Ils permettent de simuler les conditions limites et initiales in situ. Des essais oedométriques avec les cycles de contraintes uniaxiaux sont effectués dans le but de suivre l'évolution des propriétés poro-élastiques de la pâte de ciment en fonction du temps, en particulier sous conditions sans échange d'eau avec l'extérieur. Cependant, dans le cadre de cette thèse, on s'est limité à réaliser des essais à la température

ambiante avec une contrainte axiale égale à 10MPa appliquée à la pâte de ciment pendant son hydratation.

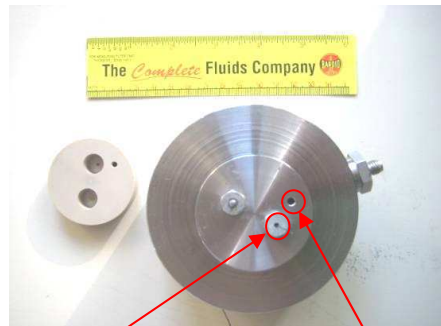
2.4.1. Dispositifs STCA

Le but de cette partie est de présenter le fonctionnement et la mise au point du système de la presse et de la cellule oedométrique, puis les procédures d'essais. Enfin, nous présenterons les résultats des essais oedométriques isothermes.

Les essais oedométriques sont effectués à l'aide d'une presse de capacité de 650kN. La cellule oedométrique est un cylindre en acier avec un diamètre intérieur de 50,3mm, un diamètre extérieur de 99,84mm et une longueur de 150mm (Figure 59a). La cellule peut être éventuellement refroidie à l'aide d'un système qui est installé autour de la cellule. Dans ce travail, les essais ont été effectués à la température ambiante, aussi le système de refroidissement n'est pas présenté ici. La Figure 59b montre l'embase inférieure en acier avec les sorties d'eau et des fils du thermocouple. Le joint sur le corps de l'embase sur la Figure 59c assure l'étanchéité pendant les essais oedométriques, surtout pendant la phase où la pâte de ciment est encore fluide. La structure de l'embase supérieure est identique à celle de l'embase inférieure.



(a)



Thermocouple

(b)

Sortie de l'eau



Joint en viton

(c)

Figure 59: Dispositifs de mesure oedométriques

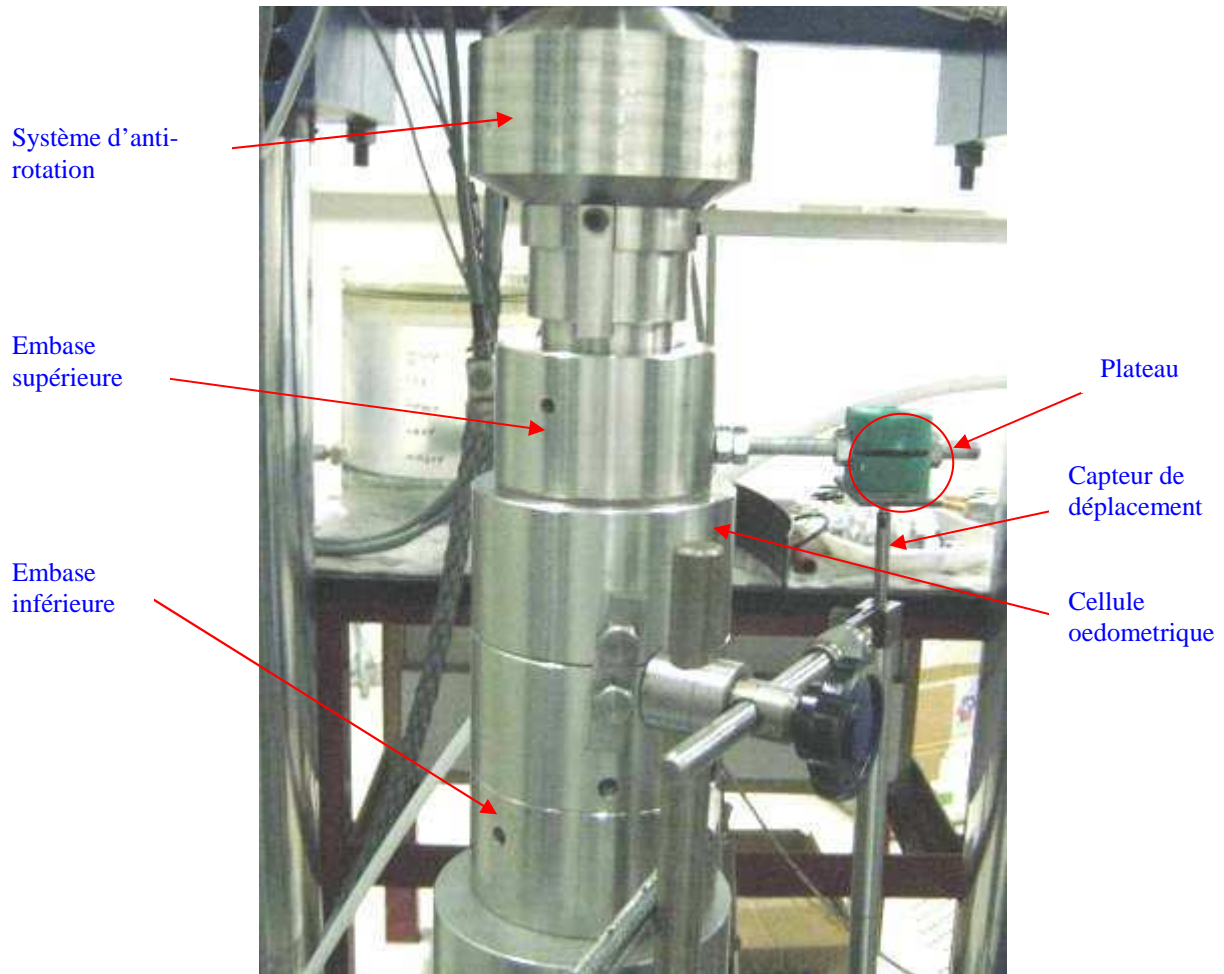


Figure 60: Mise en place du dispositif



La mise en oeuvre a été améliorée progressivement grâce aux essais d'étalonnage de la cellule avec de l'eau désaérée. Tout d'abord, la cellule et l'embase inférieure sont montées. La sortie d'eau de cette embase est fermée. Après avoir versé de l'eau dans la cellule, l'embase supérieure est mise en place et est descendue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'air qui sorte de l'embase supérieure. Cette sortie d'eau est alors fermée. La sortie d'eau de l'embase inférieure est ensuite connectée avec le capteur de pression interstitielle. Enfin, le capteur de déplacement est monté. On peut observer sur

la Figure 60 que ce capteur de déplacement est fixé sur un plateau qui est fixé à son tour sur l'embase supérieure. Un système anti-rotation (Figure 61) a été mis en place du fait de la rotation à un angle de 5° du piston lors d'un changement de sens. La calibration de la cellule avec de l'eau désaérée est présentée dans l'ANNEXE 3. Comme cela est montré en ANNEXE 3, la déformation radiale des échantillons est suffisamment faible pour pouvoir considérer effectivement que la sollicitation est de type oedométrique.

2.4.2. Descriptions des essais

Après avoir étalonné le système de la cellule, les essais oedométriques sans apport d'eau sur la pâte de ciment à la température ambiante ont été réalisés pour étudier l'évolution du module oedométrique et le phénomène de cavitation et également pour évaluer la limite d'élasticité du matériau (CLE). Comme cela est montré dans l'ANNEXE 3, le système de la cellule oedométrique fonctionne élastiquement pour les contraintes supérieures à 4MPa, la pâte de ciment est soumise à une contrainte axiale de 10MPa pour les premières heures et ensuite des cycles de contrainte uniaxiale de 5MPa à 15MPa ont été réalisés à différents âges de la pâte de ciment. Ces cycles permettent d'évaluer l'évolution du module oedométrique durant l'hydratation. De plus, les mesures de la déformation pendant l'hydratation permettent d'estimer le retrait endogène sous contraintes. En comparant le retrait endogène mesuré et les mesures du retrait chimique dans la bibliographie, le phénomène de cavitation dans la pâte de ciment hydratée sous contraintes sera discuté. En ce qui concerne l'évaluation de la CLE, les cycles de contrainte uniaxiale plus élevée (de 0MPa à 45MPa) ont été réalisés à la fin de chaque essai (à différents âges).

Les essais sont réalisés sans apport d'eau et le système de drainage inférieur est fermé. Un thermocouple de type K est monté sur l'embase inférieure. Ensuite, le corps de la cellule est monté sur l'embase inférieure. Pour l'embase supérieure, le système de drainage est utilisé pour chasser l'air dans la cellule. Le ciment de classe G et le mode préparation du coulis de ciment décrits dans les sections 2.1 et 2.2 sont utilisés dans ces essais. Le coulis de ciment, une fois préparé, est coulé directement dans la cellule jusqu'à une hauteur d'environ 8cm. L'embase supérieure est mise en place en chassant l'air dans le système. Lorsqu'on voit le coulis de ciment sortir du système de drainage, on ferme ce dernier. Une fois l'embase supérieure mise en place, le système d'anti-rotation est installé. L'ensemble est installé sous le piston de la presse. Le capteur de déplacement vertical est ensuite monté sur le plateau (Figure 60).

Des cycles de contrainte de 5MPa à 15MPa ont été réalisés à différents âges dans le but de mesurer l'évolution du module oedométrique au cours du temps. La vitesse de chargement est choisie égale à 0,01MPa/s, ce qui permet d'effectuer un cycle complet de contrainte de 5MP à

15MPa en 33mn. La valeur de la vitesse a été choisie assez élevée pour pouvoir considérer, d'une part que pendant un cycle les propriétés élastiques de la pâte de ciment varient peu et d'autre part que ceci permet de limiter les effets dus à la variation de la température dans la pâte de ciment au cours de sa prise. En réalité, le module oedométrique augmente avec les contraintes pendant un essai à cause de la diminution de la porosité. C'est pourquoi, il n'y a que des cycles de contraintes de 5MPa à 15MPa qui ont été utilisés pour étudier l'évolution du module oedométrique au cours d'hydratation.

Dans le Tableau 22, six essais avec les cycles de contrainte de 5MPa à 15MPa sont présentés. Ces cycles sont réalisés à différents âges : après 20h pour les essais isoth1, isoth2 et isoth3 (Figure 62) (les cycles sont répétés tous les 6h) et avant 15h pour les essais isoth4, isoth5 et à 26h pour l'essai isoth6 (Figure 64) (les cycles sont répétés tous les 0,5h). La Figure 63 présente la température mesurée dans la pâte de ciment dans l'essai isoth1. On observe que la température ne varie pas beaucoup pendant l'essai, surtout après 30h. Au début, la température était de 25°C. Dans un premier temps, un système de refroidissement a été utilisé afin de baisser la température du ciment dans la cellule mais la vibration de ce système de refroidissement a influencé les mesures du capteur de déplacement. C'est pourquoi, après 4h le système de refroidissement a été arrêté. C'est la raison pour laquelle la température a augmentée après 4h à la température ambiante et s'est stabilisée avant d'augmenter avec une vitesse moyenne de 0,0047°C/mn de 8h à 14h, ce qui indique le début de l'accélération de l'hydratation. Ensuite, la température de la pâte de ciment dans la cellule diminue lentement jusqu'à la température ambiante. L'expansion thermique de l'eau provoquée par une augmentation de la température à une vitesse de 0,0047°C/mn pendant un cycle de contrainte (environ 33mn) est de $2,83 \times 10^{-5}$. Cette déformation est plus importante que l'expansion thermique du coulis de ciment puisque le coefficient d'expansion thermique du coulis de ciment est plus petit que celui de l'eau. Cette déformation est très petite par rapport à la déformation d'une pâte de ciment ayant un module oedométrique de 10GPa soumise à une variation de contrainte axiale de 10MPa (100×10^{-5}). Par conséquent, on peut négliger l'influence de la variation de la température sur les mesures de déformation de l'échantillon. La température prise en compte dans nos calculs est de 22°C.

Tableau 22 : Nomenclature des essais oedométriques

Nom	Température	Nombre de cycles 5MPa-15MPa	Nombre de cycles 5MPa -25MPa	Nombre de cycles 5MPa-35 MPa	Nombre de cycles 5 MPa -45 MPa
Isoth 1	Température ambiante	4	-	-	-
Isoth 2		3	-	-	-
Isoth 3		4	1	1	1
Isoth 4		6	1	1	1
Isoth 5		6	1	1	1
Isoth 6		1	1	1	1

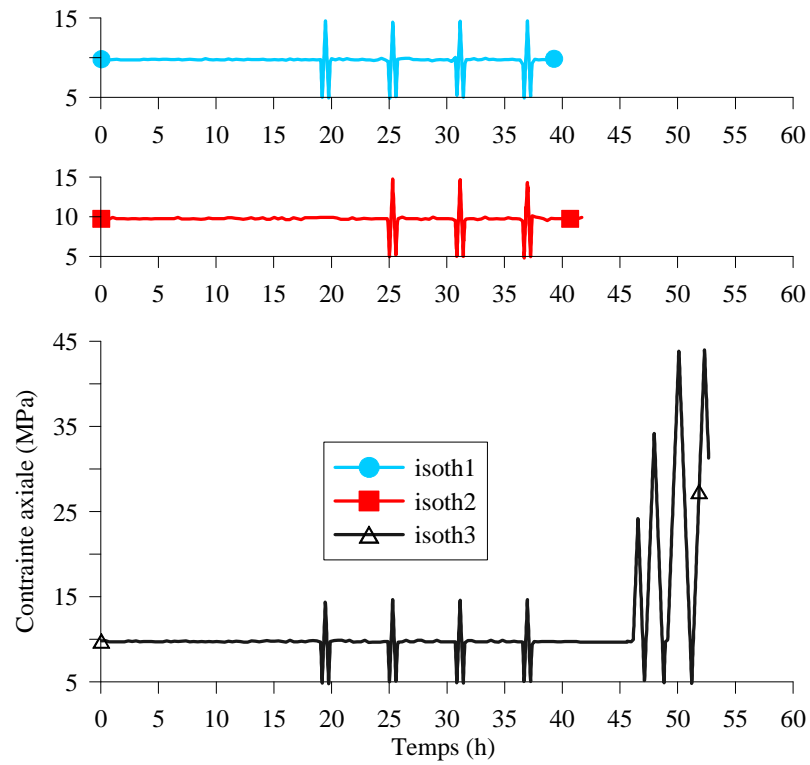


Figure 62: Chemin de charge de l'essai isoth1, isoth2 et isoth3

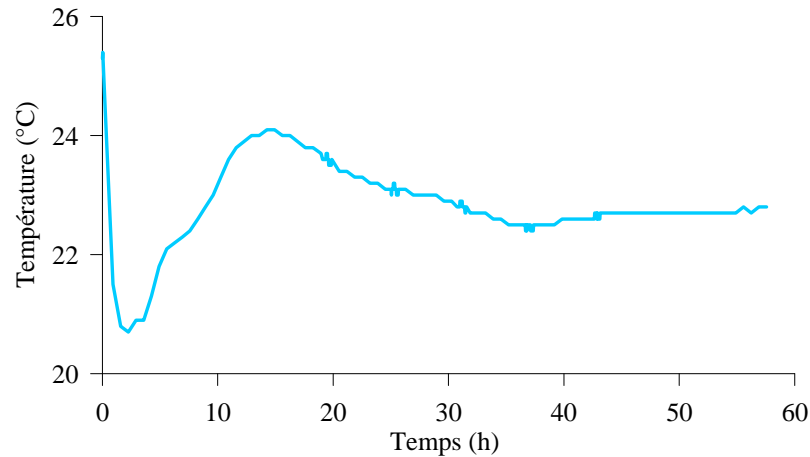


Figure 63 : Température mesurée dans la pâte de ciment pendant l'essai isoth1

Comme présenté dans la section 1.1.5.2, pour le cas où la pâte de ciment fait sa prise sous chargement, le retrait endogène est plus important que le retrait chimique lorsque la pâte de ciment est encore saturée. Donc, dans le cas où le retrait endogène est plus petit que le retrait chimique, on peut confirmer que la cavitation a apparue dans l'échantillon. La déformation accumulée dès le début de l'essai est le retrait endogène sous contraintes. En particulier, dans le but d'étudier l'effet de l'histoire de contrainte sur le phénomène de cavitation, différents chemins de charge ont été réalisés : dans les essais isoth3 et isoth6 la contrainte a été maintenue constante jusqu'aux grands cycles de contrainte, dans les essais isoth4 et isoth5 la contrainte a été diminuée après 15h. Pour l'essai isoth4, le programme de contrôle de la contrainte axiale a été éteint afin de réaliser un essai de relaxation (la contrainte diminue tandis que la déformation axiale est constante) pour but d'étudier l'effet de l'histoire de contrainte appliquée sur le comportement de la pâte de ciment. Quant à l'essai isoth5, la contrainte a été réduite jusqu'à zéro. Ces chemins de charge différents induisent différents retraits endogènes. Ceci permet d'étudier l'effet de l'histoire de contrainte sur le phénomène de cavitation dans la pâte de ciment.

Les cycles de contrainte plus élevée (à 15MPa, 25MPa, 35MPa et 45MPa) ont été réalisés dans les essais isoth3, isoth4, isoth5 et isoth6. Il faut noter que ces cycles ont été effectués à différents âges dans les essais. En particulier, les différents chemins de charge présentés ci-dessus permettent d'étudier l'effet de l'histoire de contrainte sur le comportement sous chargement oedométrique.

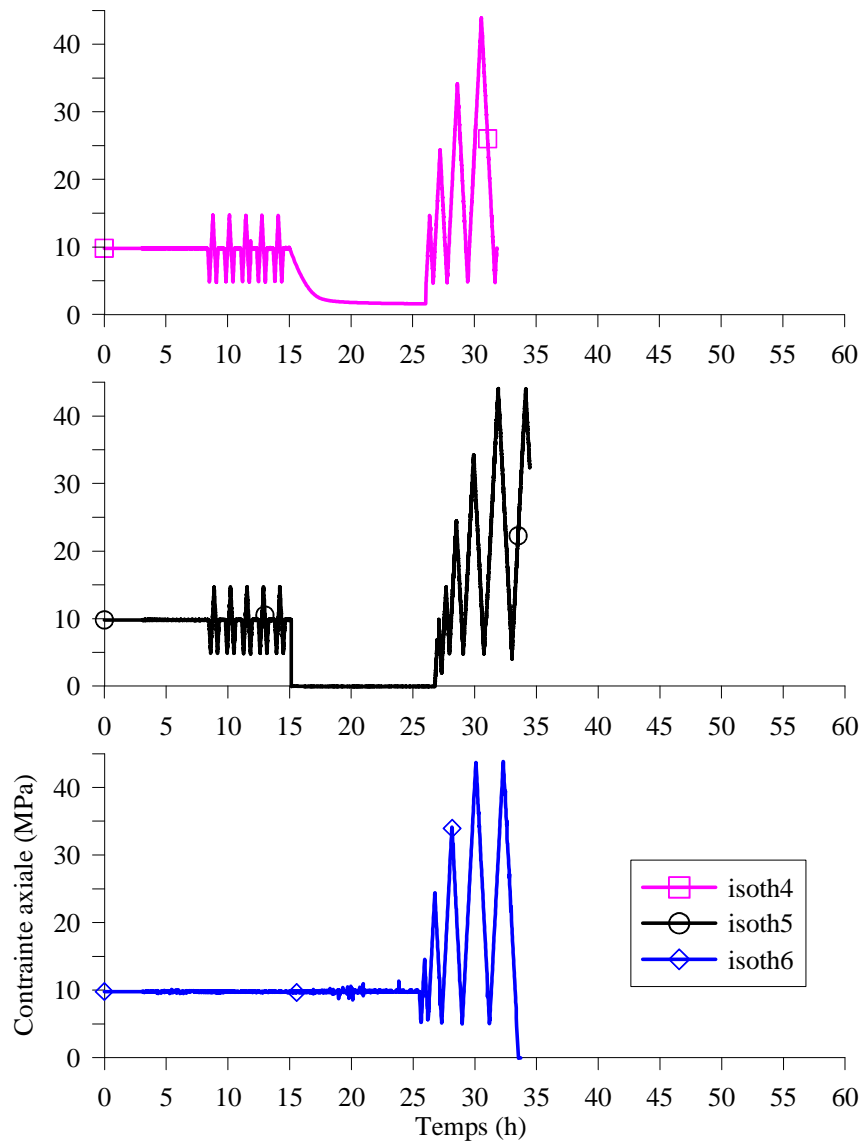


Figure 64: Chemin de charge des essais isoth4, isoth5 et isoth6

2.4.3. Résultats expérimentaux

2.4.3.1. Evolution du module oedométrique au cours de l'hydratation

L'ensemble des courbes contrainte axiale-déformation axiale avec des cycles de contrainte axiale de 5MPa à 15MPa est présenté sur la Figure 65 et détaillé sur les Figure 66a, Figure 66b et Figure 66c. Les cycles sont utilisés pour évaluer le module oedométrique de la pâte de ciment (Figure 67). La Figure 67a et Figure 67b présentent l'évolution du module oedométrique pour les cycles réalisés avant 15h et après 15h respectivement.

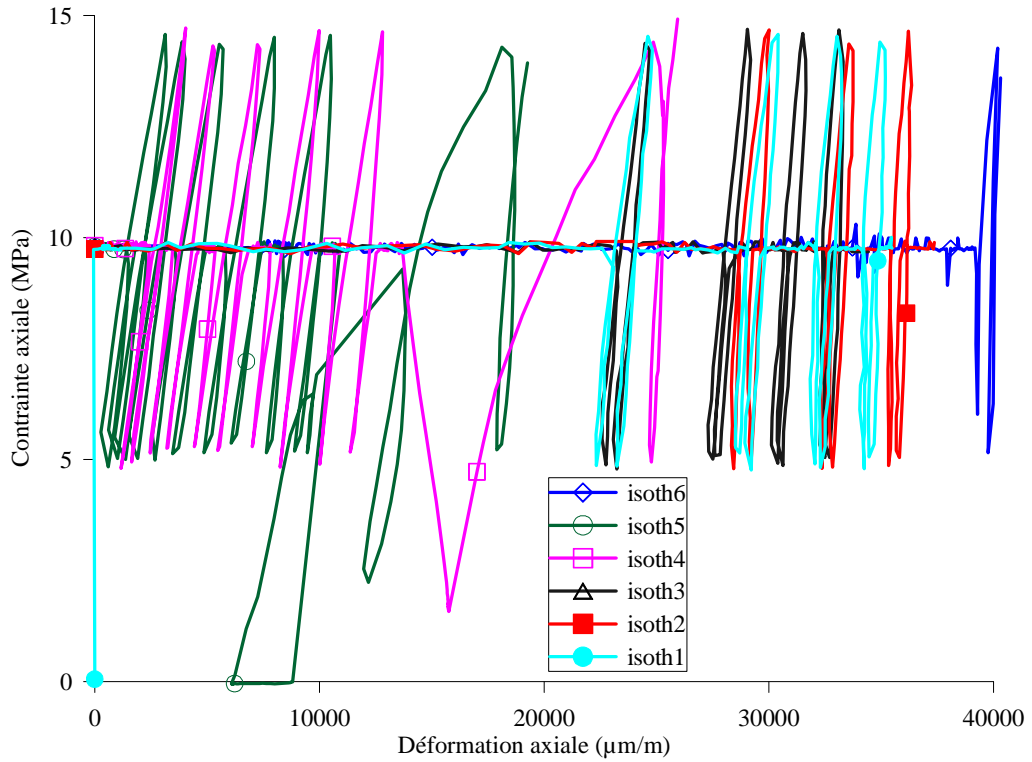


Figure 65: Courbes contrainte axiale - déformation axiale (pour les cycles de contrainte 5MPa-15MPa)

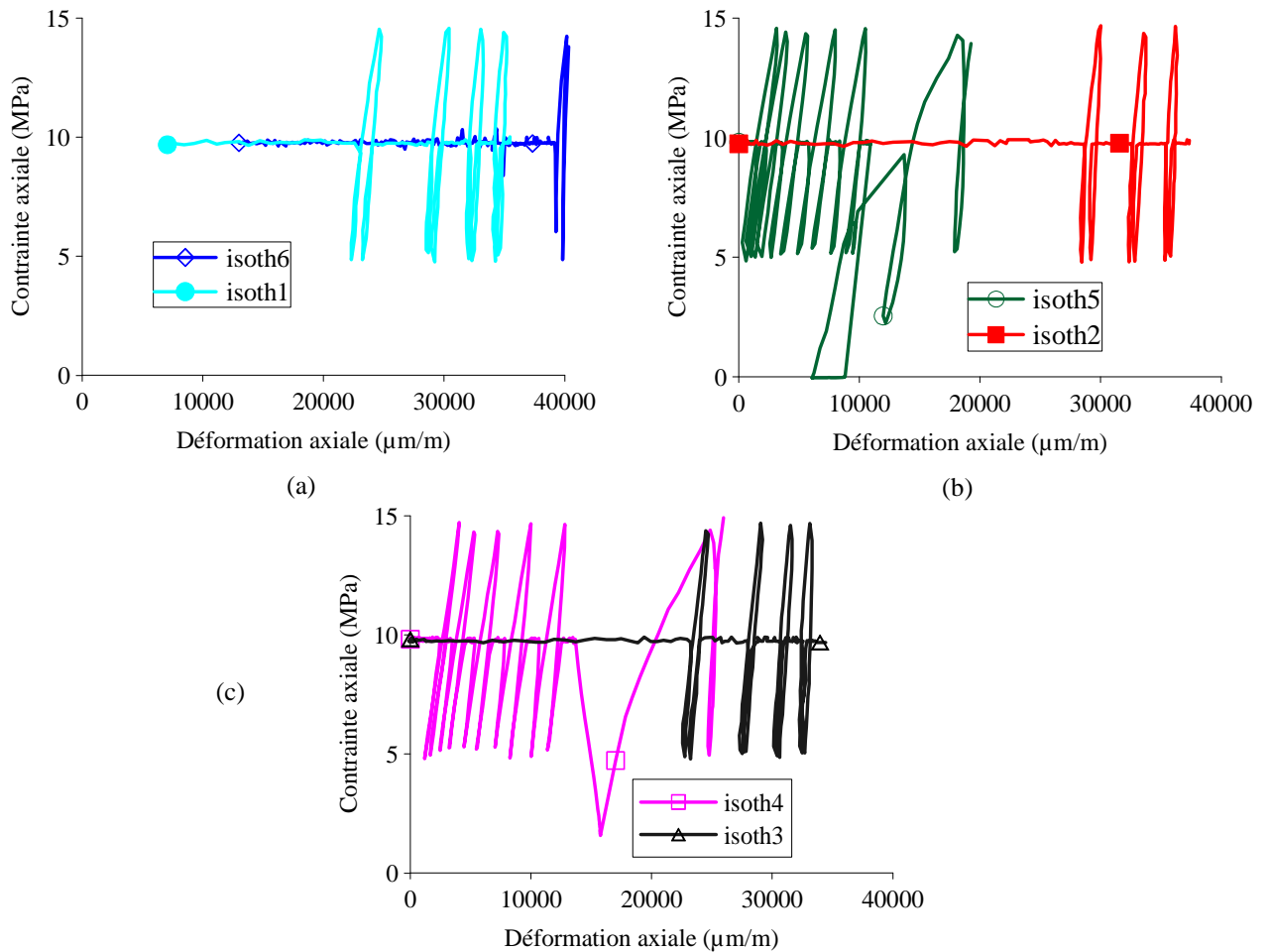


Figure 66: Courbes contrainte axiale - déformation axiale (pour les cycles de contrainte 5MPa-15MPa)

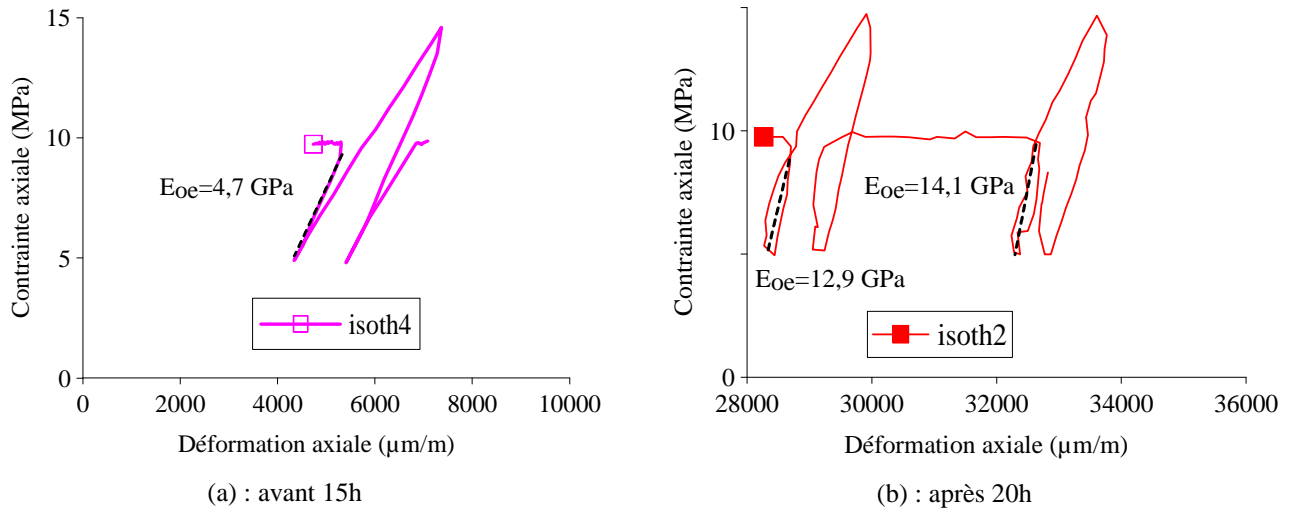


Figure 67 : Evaluation du module oedométrique

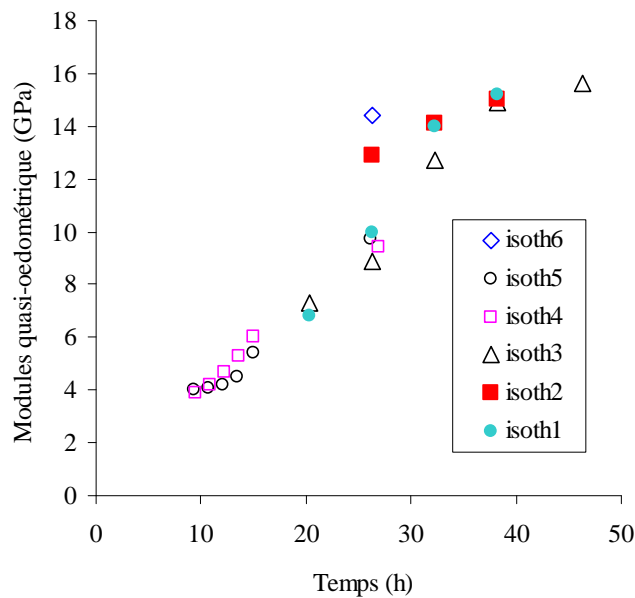


Figure 68 : Evolution du module oedométrique en fonction du temps

L'augmentation du module oedométrique est présentée sur la Figure 68. Une valeur de 4GPa a été mesurée pour ce module pour les premiers cycles, ce qui est plus important que celle de l'eau (2,1GPa). Ceci est attribué à la présence des grains de ciment dans le coulis. A 12,5h, le module oedométrique commence à augmenter, ce qui indique le seuil de percolation. Ce résultat est nouveau parce que dans la bibliographie, il existe des travaux concernant le seuil de percolation des pâtes de ciment en utilisant les mesures soniques (Boumiz et al., 1996) mais pas les mesures des modules statiques. En observant l'essai isoth2 et isoth6, on trouve qu'à 26h, le module oedométrique est d'environ 13GPa à 14GPa, ce qui est supérieur aux valeurs obtenues dans les essais isoth1, 3, 4 et 5. Ce point sera discuté dans la suite concernant la présence de la cativation pendant l'hydratation de la pâte de ciment.

2.4.3.2. Déformation axiale et retrait endogène sous chargement

La Figure 69 montre l'évolution de la déformation axiale mesurée en fonction du temps pendant les essais. On peut voir qu'avant 15h, les courbes se superposent bien sauf l'essai isoth5 dont la déformation est plus petite. On peut aussi observer que la déformation commence à évoluer plus rapidement à environ 8h, ce qui indique le début de la phase d'accélération. Cette observation est compatible avec une augmentation plus rapide de la température dans la cellule (Figure 63).

Après 15h, la déformation axiale des essais isoth4 et isoth5 est plus faible que celle des autres essais. En effet, la contrainte a été instantanément réduite à 0 pour l'essai isoth5 tandis qu'elle n'a pas été contrôlée et elle diminue lentement pour l'essai isoth4. Sur Figure 66b on peut observer dans l'essai isoth5 une réduction instantanée de la déformation lors de la chute de la contrainte axiale. Ensuite, la déformation continue à diminuer sous une contrainte constante nulle, ce qui peut être attribuée à des déformations irréversibles du système de plateaux et des embases induites. La contrainte axiale de l'essai isoth4 diminue plus lentement (Figure 64, Figure 66c). La déformation axiale continue à augmenter. Ceci peut être attribué à une domination du retrait chimique par rapport à la diminution de la déformation due à la décroissance de la contrainte axiale.

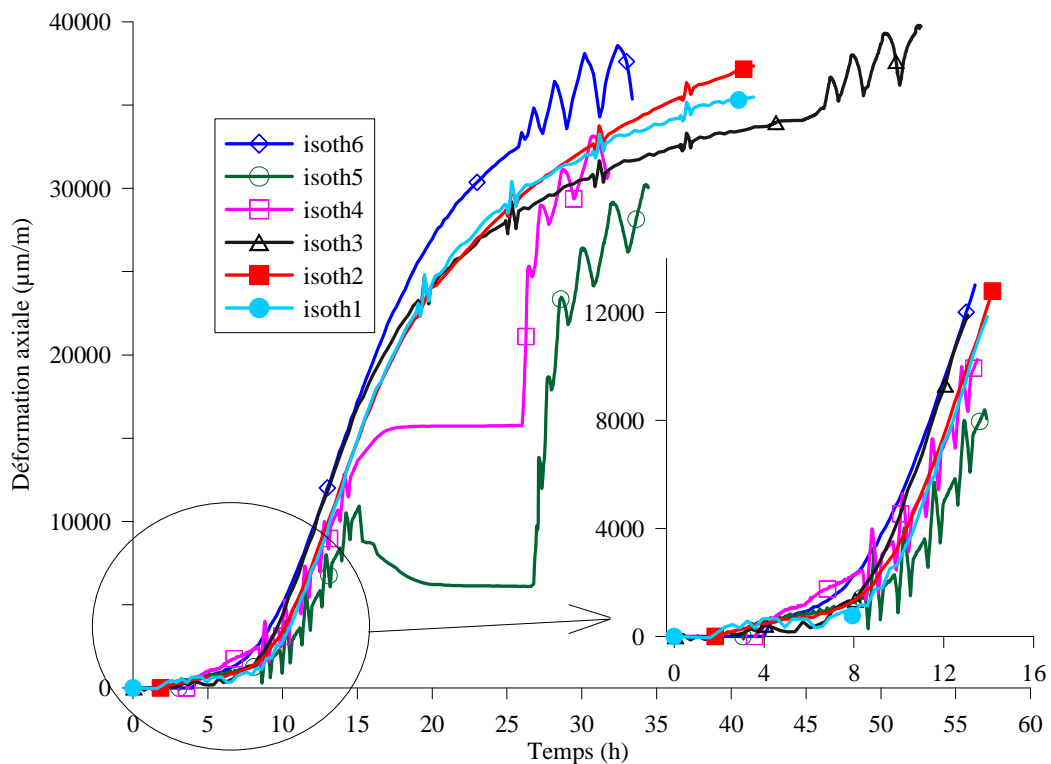


Figure 69: Déformation axiale en fonction du temps après mixage

Pendant un essai oedométrique, la contrainte latérale diminue à cause de la diminution du coefficient de Poisson. Au début de l'essai où la pâte de ciment est un fluide, le coefficient de Poisson est de 0,5. A un âge de 24h, le coefficient de Poisson du ciment de classe G est environ de

0,2 (Bourissai, 2010). Avec une valeur du module du coefficient latéral de la cellule K_0 de 110GPa (voir ANNEXE 3) et un module d'Young de la pâte de ciment de 0 à 15GPa, en utilisant les équations (A-19) et (A-22), la déformation latérale maximale provoquée par la diminution de contrainte est trouvée égale à $72\mu\text{m/m}$. Cette valeur est négligeable par rapport à la déformation axiale mesurée (environ $35000\mu\text{m/m}$) comme montré sur la Figure 69. Cette estimation permet d'utiliser la déformation axiale mesurée comme le retrait endogène volumique de la pâte de ciment.

2.4.3.3. Discussion sur le phénomène de cavitation

Retrait chimique et retrait endogène

La densité mesurée de notre coulis de ciment est de $1,9\text{g/cm}^3$. Le retrait endogène après le temps de prise est alors converti en $\text{ml}/100\text{g}$. En le comparant avec le retrait chimique d'un ciment de classe G mesuré par Justnes et al. (1996) et de Reddy et al. (2007), on observe tout d'abord que ces deux mesures très voisines. En comparant ces mesures avec nos essais, on observe que le retrait endogène devient inférieur au retrait chimique après 29h pour les essais isoth1 à isoth5 et après 33h pour l'essai isoth6. Dans la section 1.1.5.2, on a montré que lorsque le retrait endogène est plus petit que le retrait chimique, la cavitation se présente dans la pâte de ciment. On peut donc conclure qu'en absence d'apport d'eau, la cavitation se présente dans tous les échantillons à l'âge de 33h.

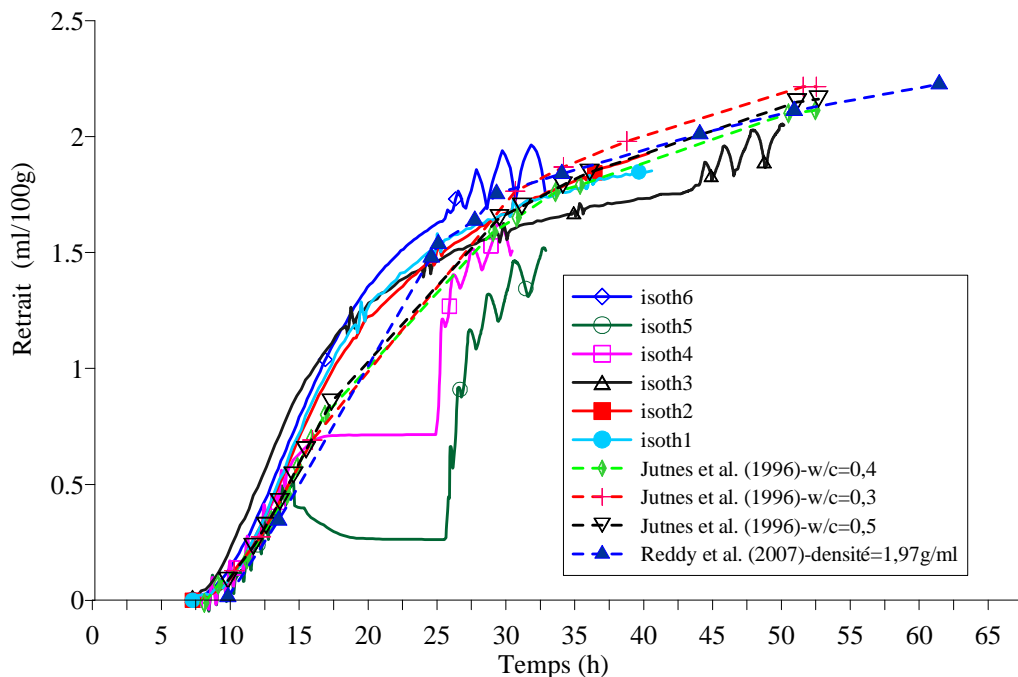


Figure 70: Comparaison du retrait endogène après le début de la prise sous contraintes avec les mesures du retrait chimique dans la bibliographie

Pour répondre à la question concernant l'effet de l'histoire de contrainte sur l'apparition de la cavitation, en observant les essais isoth4, isoth5 et isoth6, il semble que la cavitation apparaît plus tôt pour les essais isoth4 et isoth5 à cause des faibles déformations dues aux chutes de contrainte à 15h. Ceci signifie que la cavitation apparaît plus tôt pour des contraintes appliquées plus faibles, ce qui est cohérent avec les analyses présentés dans la section 1.1.5.2.

Comparaison des données expérimentales avec une modélisation par méthode d'homogénéisation

Dans la section 2.3.2, un modèle chimique et un modèle micromécanique ont été utilisés pour simuler l'effet de la température et de la pression sur la cinétique de l'hydratation de la pâte de ciment et pour estimer l'évolution du module d'Young et du degré d'hydratation de la pâte de ciment en fonction du temps. Ces modèles sont utilisés ici avec le module de compression et le module de cisaillement des globules trouvés et avec les mêmes paramètres. La température est de 22°C. Etant donné qu'on n'a pas de donnée pour la pression de pore, en supposant que les cycles des contraintes n'ont pas d'effet sur l'évolution du degré d'hydratation, on considère deux cas extrêmes : une pression de pore nulle et une pression de pore de 10MPa. Deux modifications du modèle ont été effectuées. La première est liée à la façon de calculer la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment. Le modèle pour le calcul du volume du clinker, de l'eau, de C-S-H et de CH des constituants est le même que dans la section 2.3.2. Cependant, dans la section 2.3.2, en considérant une pâte de ciment hydratée en condition sans application de contraintes, le retrait endogène est négligeable et il n'est pas pris en compte pour calculer le volume de l'eau entrante. Ce volume est supposé égal au retrait chimique. Dans ce Chapitre pour le cas d'un ciment non-saturé hydraté sous contraintes, le retrait endogène devient élevé. Le volume des phases gazeuses est calculé égal à la différence entre le volume de retrait chimique et le volume de retrait endogène. Le retrait chimique est calculé selon les données de Justnes et al. (1996). Dans le Chapitre 1, les équations pour homogénéiser les modules drainés ont été présentées. Dans ce chapitre, vu qu'il existe un domaine saturé et un domaine partiellement saturé correspondant au comportement sous chargement non-drainé et drainé, les équations d'homogénéisation pour la condition non-drainée sont aussi employées. La deuxième modification est liée au comportement de C-S-H HD. A une vitesse de chargement assez grande (0,01MPa/s) utilisée dans les essais, le C-S-H HD peut se comporter comme en condition non-drainée (Ghabezloo, 2010). Donc, l'échelle 2 est constituée de six phases : C-S-H LD, C-S-H HD (non-drainé), CH, pores capillaires, Aluminates et grains de clinker. Les deux modifications apportées au modèle sont présentées en détail dans l'ANNEXE 2.

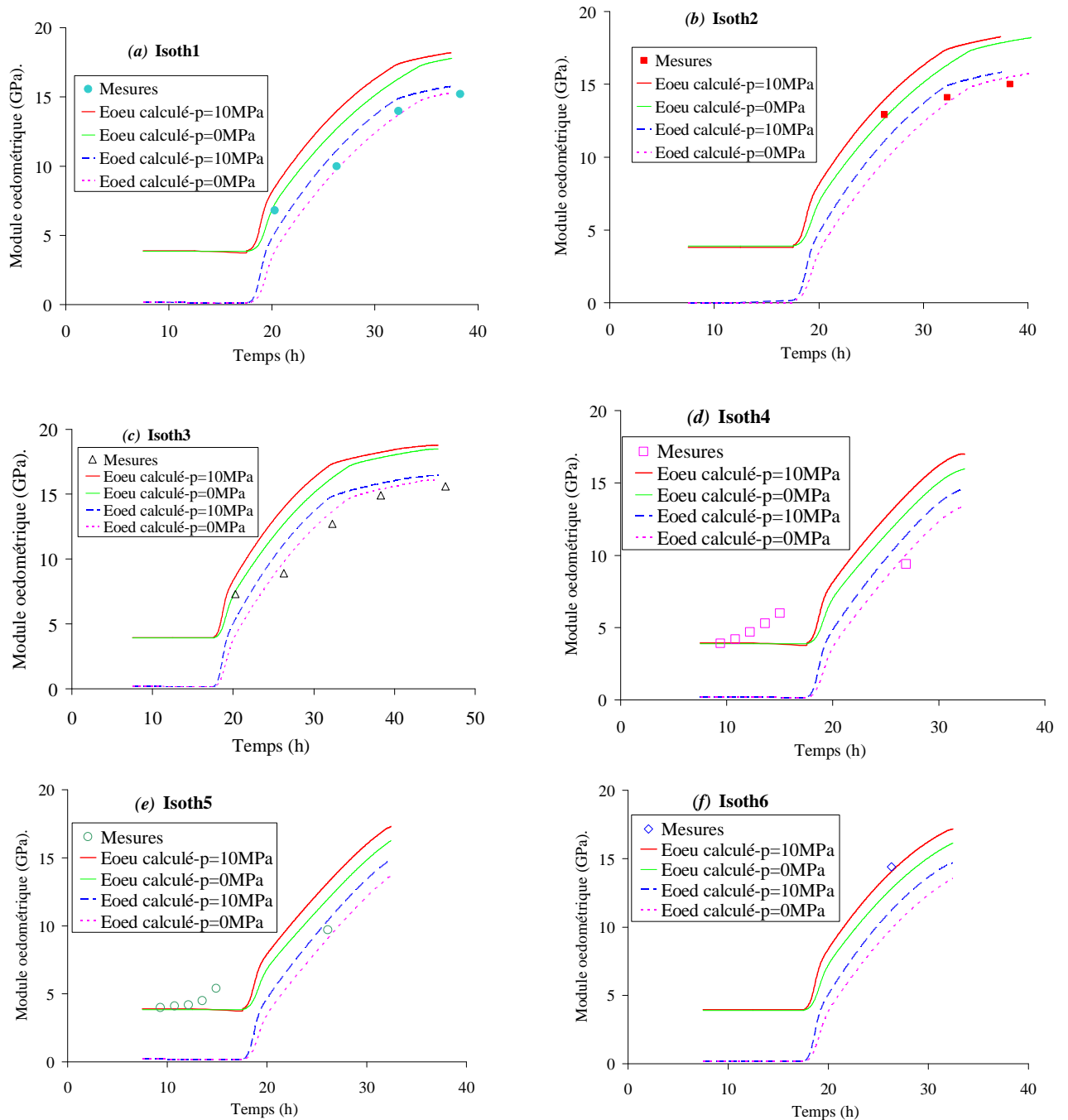


Figure 71: Comparaison des mesures et des résultats du modèle d'homogénéisation

La Figure 71 montre une comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats du modèle d'homogénéisation. Pour chaque essai, le module oedométrique drainé E_{oed} et le module oedométrique non-drainé E_{oou} calculés par le modèle sont présentés pour les deux hypothèses de pression de pore (0MPa et 10MPa). Le seuil de percolation obtenu dans les calculs est de 18h pour tous les essais, ce qui est plus élevé que la valeur obtenue par les mesures (12,5h). En utilisant le schéma auto-cohérent pour les inclusions sphériques, le seuil de percolation du modèle correspond au moment où la macroporosité (la porosité formée par la fraction volumique de l'eau et la fraction

volumique des phases gazeuses) est égale à 0,5. Donc, il est probable qu'en réalité la percolation apparaît à une macroporosité plus élevée. On peut observer aussi qu'avant 26,5h les mesures expérimentales se trouvent plutôt au voisinage des courbes calculées avec le module oedométrique non-drainé. A 26,5h les mesures des essais sont assez dispersées. Après 26,5h les mesures expérimentales semblent se trouver plutôt au voisinage des courbes calculées avec le module oedométrique drainé. Ce phénomène peut être attribué à la cavitation dans l'échantillon. Ceci est compatible avec les observations du retrait endogène et l'observation qu'en absence d'apport d'eau, la cavitation se présente dans tous les échantillons à l'âge de 33h. De plus, notre observation est conforme aux résultats de Burlion (2004) qui montrent que le module d'Young d'un mortier diminue lorsqu'il devient non-saturé. La diminution des modules élastiques est attribuée à la transition d'un comportement non-drainé à un comportement drainé. Skoczylas et al. (2007) ont trouvé que ce phénomène fait diminuer le module du matériau. En théorie, lorsque l'échantillon est dé-saturé et l'air peut entrer dans l'échantillon, la pression capillaire négative présente dans le matériau a un effet favorable pour les modules élastiques. Cependant, les résultats de Burlion (2004) et Skoczylas et al. (2007) ont montré que la transition du comportement non-drainé à celui drainé est dominant par rapport à l'effet de la pression capillaire.

Pour nos essais, les embases ont été très bien fermées avec les joints en viton en limitant l'air d'entrer dans l'échantillon. Sous l'hypothèse que la quantité d'air est négligeable, la pression de la vapeur d'eau est toujours positive mais reste très faible (voir la Figure 20), c'est-à-dire la pression capillaire ne présente pas. Dans la réalité, il existe toujours une quantité d'air qui est mixée avec le coulis de ciment lors du mixage. Par conséquent, l'air peut exister dans la pâte de ciment dans la cellule oedométrique. Cependant, le degré de saturation de notre pâte de ciment est important à cause d'une très petite différence entre le retrait endogène et le retrait chimique. Même avec un retrait endogène et les déformations mécaniques nuls, la fraction volumique des phases gazeuses à 26,5h est d'environ 3%. Pour une porosité totale de 40%, le degré de saturation est de 92,5%. A partir des résultats de Hua et al. (1995), une relation empirique entre la pression capillaire p_c et le degré de saturation d'une pâte de ciment S_r est proposée : $p_c(\text{MPa}) = 10^{14} e^{-35,887 S_r}$. Une valeur de la pression capillaire de 0,4MPa est obtenue pour un degré de saturation de 92,5%. Cette valeur montre que l'effet de la pression capillaire est négligeable. On peut en déduire que le phénomène de transition d'un comportement non-drainé à celui drainé est dominant par rapport à l'effet de la pression capillaire sur les modules élastiques.

2.4.3.4. Limite élastique

La Figure 72 montre les courbes de contrainte axiale en échelle logarithmique en fonction de la déformation axiale avec les grands cycles de contrainte uniaxiale (supérieure à 15MPa) réalisés à la fin des essais isoth3, isoth4, isoth5 et isoth6. On peut observer sur cette Figure un comportement élasto-plastique de la pâte de ciment sous chargement oedométrique. Il apparaît donc qu'il existe un seuil de contrainte axiale où la pâte de ciment subit une transition d'un comportement réversible (élastique) à un comportement irréversible (plastique). Une approximation bilinéaire est tracée sur la Figure 72 afin de déterminer ce seuil de contrainte, qui est respectivement de 6MPa, 7MPa, 11,5MPa et 15MPa pour les essais isoth5, isoth4, isoth6 et isoth3. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, pour ces grands cycles de contrainte, la cavitation se présente dans la pâte de ciment sauf pour l'essai isoth6. Dans le cas où la cavitation se présente, la contrainte axiale peut être assimilée à une contrainte effective. La contrainte axiale à la limite d'élasticité est donc de 6MPa, 7MPa et 15MPa pour les essais isoth5, isoth4 et isoth3. L'existence de la CLE (contrainte limite d'élasticité) est ainsi prouvée. Cette contrainte dépend de l'histoire de chargement et de l'âge du ciment. Cette étude doit être complétée en réalisant d'autres essais.

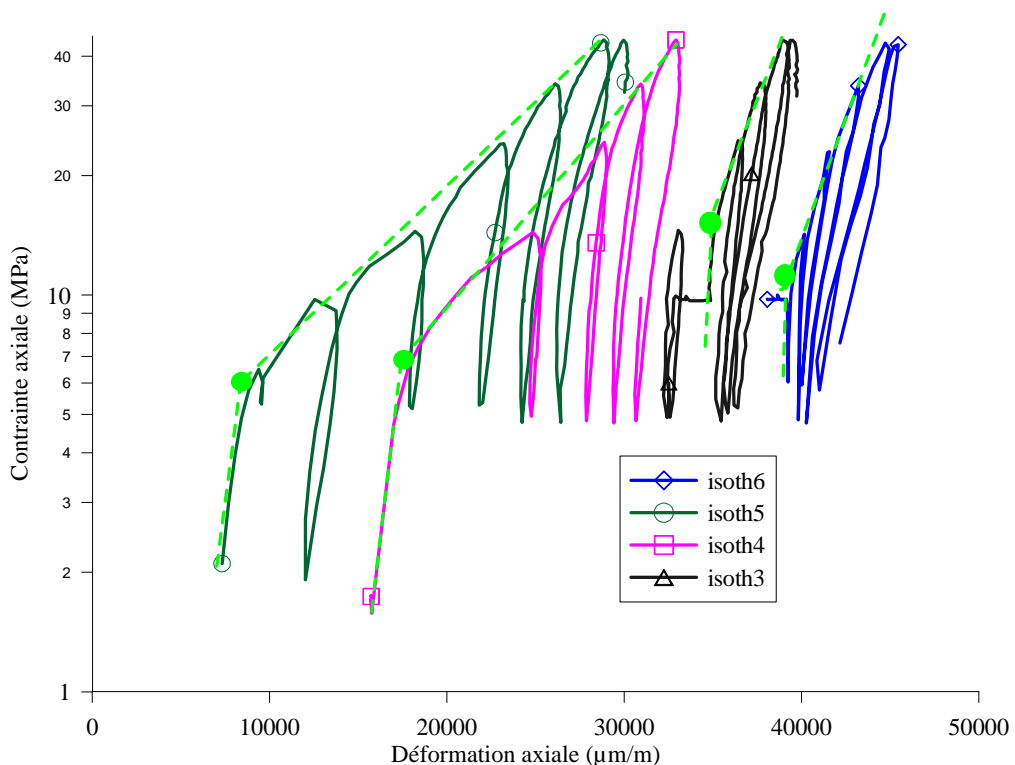


Figure 72: Contrainte axiale en fonction de la déformation axiale (les courbes pointillées bilinéaires sont présentés pour déterminer le seuil de la transition d'un comportement élastique à un comportement plastique)

Afin de comparer la déformation dans le domaine plastique et élastique, le rapport entre les deux pentes des courbes contrainte axiale (en échelle log)-déformation axiale est estimé. Ce rapport est

trouvé égal respectivement à 7,26 ; 7 ; 3,7 et 4 pour les essais isoth5, isoth4, isoth3 et isoth6. Ceci montre que la déformation plastique est beaucoup plus élevée que la déformation élastique pour la pâte de ciment au jeune âge. Ce taux devient plus faible pour le cas où la pâte de ciment est maintenue sous contraintes de façon continue pendant son hydratation.

2.5. Conclusions

Dans ce chapitre l'effet de la pression et de la température sur la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment a été étudié à l'aide une étude expérimentale combinée avec une modélisation. Des essais UCA ont montré que la pression et la température d'hydratation accélèrent la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment. Un modèle de cinétique d'hydratation dérivé de l'approche de Kondo et Kodama (1967) a été utilisé pour simuler l'évolution du degré d'hydratation de la pâte de ciment pour différentes températures de 7°C à 60°C et différentes pressions de 0,3MPa à 40MPa. Le volume d'activation ΔV a été estimé égal à $-27 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Les essais ont montré que la température a une influence plus prononcée sur le processus d'hydratation que la pression. En effet, le seuil de la phase de diffusion diminue avec la température d'hydratation ce qui entraîne une densification de C-S-H. La porosité à mercure, quant à elle, augmente avec la température d'hydratation. Nous avons par ailleurs observé que la pression d'hydratation (limitée dans nos essais à 20MPa) n'affecte pas significativement les propriétés élastiques et la microstructure de la pâte de ciment à l'âge de 2 semaines. Par contre, le module d'Young à long terme diminue avec la température d'hydratation.

Le modèle de Bernard et al. (2003) a été utilisé et étendu pour calculer la fraction volumique des constituants de la pâte de ciment durant l'hydratation sous différentes conditions de température et de pression. L'effet de la température d'hydratation sur la fraction volumique et la densité de C-S-H HD et de C-S-H LD a été discuté. De plus, une technique d'homogénéisation a été utilisée afin d'estimer l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment pendant l'hydratation pour différentes températures. Les valeurs numériques du module de compression et du module de cisaillement de la phase solide de C-S-H (globules) ont été estimées en calibrant le modèle micromécanique sur les résultats des essais réalisés dans cette étude et ceux réalisés par Bourissai (2010). Ces valeurs ont été validées sur différentes études de Boumiz et al. (1996) et Haecker et al. (2005).

Dans le but d'étudier le rôle des contraintes mécaniques sur l'évolution des propriétés élastiques, le phénomène de cavitation et les déformations irréversibles de la pâte de ciment en cours

d'hydratation, un nouveau dispositif (STCA) a été développé par la société TOTAL. Après avoir étalonné la cellule, différents essais oedométriques ont été réalisés à la température ambiante et en condition sans apport d'eau. Les chemins de chargement de la contrainte axiale ont inclus des cycles de contraintes de 5MPa à 45MPa sur la pâte de ciment en cours d'hydratation. Les cycles de 5MPa à 15MPa ont été réalisés pour évaluer l'évolution du module oedométrique en fonction du temps. Le seuil de percolation est trouvé égal à 12,5h. D'autre part, en comparant les données expérimentales et une modélisation par homogénéisation, il apparaît qu'il existe un seuil où la pâte de ciment subit une transition d'un comportement non-drainé à un comportement drainé (vers 26,5h). Ceci est compatible avec une comparaison entre les mesures du retrait endogène sous chargement avec le retrait chimique d'un même type de ciment (ciment pétrolier de classe G), trouvée dans la bibliographie. Les analyses de ces essais ont montré qu'à 33h, il y a cavitation dans tous les échantillons.

Les essais oedométriques avec des cycles de contrainte de 5 à 45MPa ont été réalisés dans le but d'évaluer les déformations plastiques qui se développent dans la pâte de ciment lorsque l'hydratation se produit sous contrainte. Les résultats ont montré qu'il existe effectivement une limite élastique qui sépare le comportement de la pâte de ciment en deux phases : élastique et plastique. De plus, la déformation dans le domaine plastique est beaucoup plus élevée que dans le domaine élastique, surtout pour les cas où la contrainte axiale a été ramenée à zéro dans une phase préalable de l'essai. Ainsi, en conditions de puits, ceci peut créer des déformations irréversibles importantes et risque de créer des micro-annulaires entre les trois éléments : la gaine, le cuvelage et la formation géologique.

CHAPITRE 3

COMPORTEMENT THERMO-HYDRO- MECANIQUE DE LA PÂTE DE CIMENT DURCIE

Après avoir étudié dans le Chapitre 2, le comportement de la pâte de ciment en cours de prise, nous nous intéressons ici au comportement de la pâte de ciment durcie. A partir d'une série d'essais de compression isotrope drainés et non-drainés, Ghabezloo (2008) a confirmé que le cadre poro-mécanique pouvait être appliqué pour décrire le comportement du ciment. Différents aspects tels que le comportement différé du ciment (la vie d'un puits pétrolier dure plusieurs dizaines d'années voire quelques centaines d'années dans le cas où le puits est utilisé pour le stockage du CO₂), la réponse élasto-plastique sous chargement déviatorique et l'effet de cycles thermiques et mécaniques sont abordés ici. Nous présenterons tout d'abord les dispositifs expérimentaux utilisés. L'étude du comportement visqueux du ciment sous chargement isotrope sera présentée sous la forme d'un article intitulé « Time-dependent behaviour of hardened cement paste under isotropic loading » publié dans la revue « Cement and Concrete Research ». Un deuxième article intitulé « Effect of the hydration temperature on the creep of a hardened cement paste » soumis à la revue « Cement and Concrete Research » aborde la réponse en fluage uniaxial. Ensuite le comportement élastoplastique à court terme est abordé à l'aide d'essais triaxiaux sous chargement déviatorique drainé. Enfin nous présentons une étude préliminaire sur l'effet des cycles thermiques et mécaniques sur les propriétés mécaniques du matériau.

3.1. Matériau et dispositifs expérimentaux

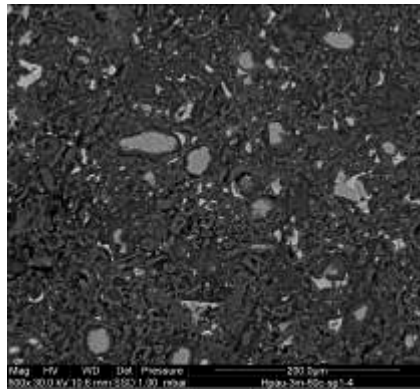
3.1.1. Matériau

Le ciment de classe G présenté dans le chapitre 2 a été utilisé pour fabriquer des échantillons de la pâte de ciment durcie à différentes températures (20°C, 60°C et 90°C) qui sont utilisés dans ce chapitre. Les observations microscopiques au MEB (Microscope Electronique à Balayage environnemental) ont été réalisées sur la pâte de ciment afin d'examiner la microstructure du matériau. Des mesures de porosité totale et de porosité à mercure ont aussi été effectuées.

3.1.1.1. Observations microscopiques

La Figure 73 présente les observations microscopiques réalisées sur les échantillons hydratés à 60°C. Sur la Figure 73a, on peut voir une microstructure hétérogène de la pâte de ciment où les composants blancs sont les grains anhydres. Sur la Figure 73b, on peut observer des cristaux hexagonaux de CH dans une bulle d'air. Selon Mindess et al. (2003), les cristaux de CH évoluent

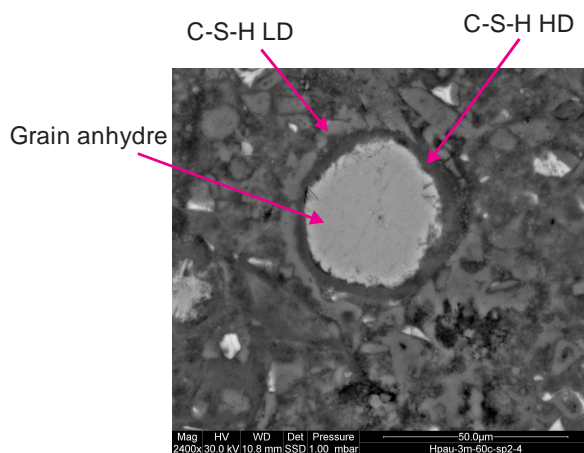
vers les espaces disponibles dans la pâte de ciment. Si ces cristaux sont entourés d'autres composants de la pâte de ciment, soit leur évolution s'arrête, soit les cristaux changent des directions d'évolution. C'est la raison pour laquelle, les cristaux de CH sont normalement observés dans des bulles d'air ou des grands pores. La Figure 73c présente un grain anhydre avec deux couches de C-S-H : une couche de C-S-H HD à l'intérieur et une couche de C-S-H LD à l'extérieur. Comme mentionné dans le Chapitre 1, pendant le processus d'hydratation, la couche de C-S-H HD est formée après la couche C-S-H LD. C'est cette couche intérieure qui contrôle la phase de diffusion pendant l'hydratation de la pâte de ciment parce qu'elle est plus dense que la couche de C-S-H LD. On peut aussi observer les ettringites qui se présentent sous forme d'aiguilles sur Figure 73d. Cependant, comme le taux de C_3A du ciment utilisé dans cette étude est faible (2,3%), le taux d'ettringite formé n'est pas élevé.



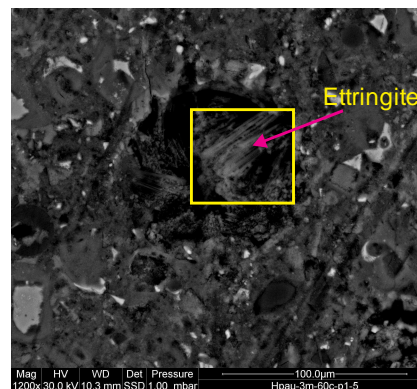
(a) : Microstructure hétérogène
(600x de grossissement)



(b) : Cristaux de CH
(300x de grossissement)



(c) : C-S-H
(2400x de grossissement)



(d) : Ettringite
(1200x de grossissement)

Figure 73 : Microstructure de la pâte de ciment hydratée à 60°C à l'âge de 3 mois
(a), (b) et (c) : pression d'hydratation de 0,3MPa ; (d) : pression d'hydratation de 20MPa

3.1.1.2. Porosité

La porosité totale a été mesurée en séchant les échantillons dans l'étuve à 105°C. Une valeur de 40% a été trouvée pour une température d'hydratation de 20°C et de 60°C et une valeur de 39% a été obtenue pour 90°C. On trouve que la température d'hydratation n'influence pas la porosité totale. Ceci est compatible avec observations de Constantinides (2006).

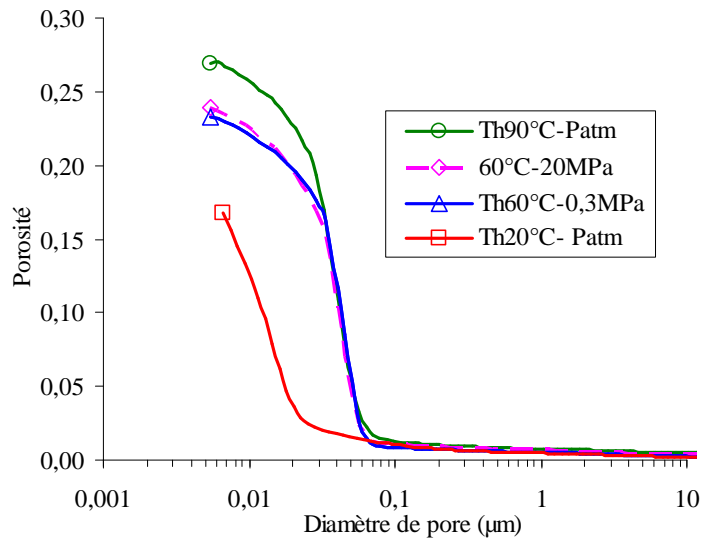


Figure 74 : Mesures de la porosité à mercure

Des mesures de la porosité à mercure ont été aussi réalisées. Tout d'abord, l'échantillon de la pâte de ciment est séché. Puis, il est pesé (la masse de l'échantillon est d'environ 1 gramme) et placé dans une chambre. Le mercure est ensuite injecté dans l'échantillon. La pression appliquée au mercure augmente progressivement en forçant le mercure à pénétrer dans l'échantillon. Les mesures du volume de mercure et les pressions appliquées correspondantes sont enregistrées. Le diamètre d du pore correspondant à une pression p peut être calculé sous une hypothèse que les pores ont une forme cylindrique et en utilisant l'équation de Washburn-Laplace : $d = -4\gamma \cos \theta / p$ (où γ est la tension de surface de mercure ($=0,484\text{N/m}$) ; θ est l'angle de contact entre le mercure et les solides ($= 130^\circ$)).

La pression maximum appliquée est de 200MPa correspondant à un diamètre de 6nm. A partir des données du volume de mercure injecté et le volume total de l'échantillon, on peut calculer la porosité qui est occupée par le mercure. Des essais sur la pâte de ciment hydratée à 60°C et 90°C ont été réalisés. Pour la température d'hydratation de 60°C, on a deux cas de pression d'hydratation: 0,3MPa et 20MPa. Les résultats sont comparés avec les résultats de Yavari (2011) sur le même ciment mais hydraté à 20°C. La Figure 74 présente les courbes porosité – diamètre pour de différentes conditions d'hydratations.

On observe tout d'abord que la forme des courbes est différente pour les différentes températures d'hydratation. Cependant les courbes se superposent pour les cas de 60°C-20MPa et 60°C-0,3MPa. Les valeurs de la porosité à mercure (porosité maximale, correspondant à un diamètre d'environ 6nm) sont présentées dans le Tableau 23 et sur la Figure 75. Ces données montrent que la température d'hydratation augmente la porosité à mercure tandis que la pression d'hydratation n'affecte pas sensiblement celle-ci. Ce résultat est compatible avec l'observation que les propriétés élastiques sont similaires pour les cas de 60°C-20MPa et 60°C-0,3MPa comme cela a été montré dans le Chapitre 2.

Tableau 23 : Mesures de porosité

	Condition d'hydratation (°C)			
	20°C-P _{atm}	60°C-0,3Mpa	60°C-20MPa	90°C-P _{atm}
Porosité totale (%)	40	40	40	39
Porosité à mercure (%)	17	23	24	27

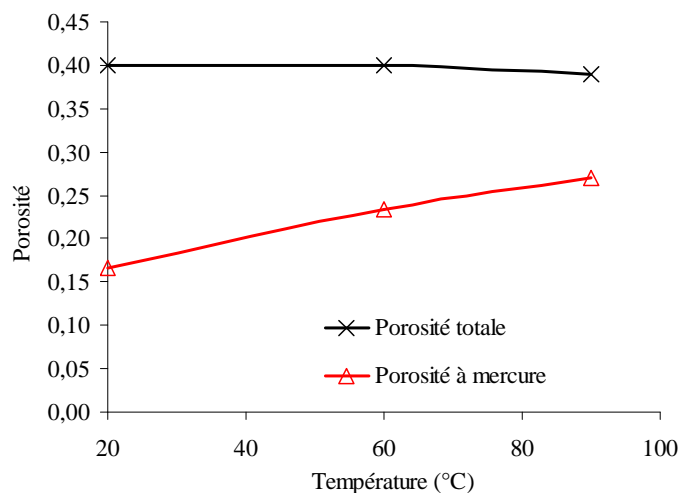


Figure 75 : Porosité – température d'hydratation (pour une hydratation sous pression atmosphérique)

3.1.2. Dispositifs expérimentaux

Cellule triaxiale

Une cellule triaxiale fabriquée par la société GEODESIGN a été utilisée dans cette étude pour réaliser des essais de compression isotrope drainés et des essais déviatoriques contrôlés en température. Le système comprend cinq blocs :

- Une cellule auto-compensée, illustrée sur la Figure 76. Cette cellule permet d'appliquer directement la contrainte déviatorique sur la surface supérieure de l'échantillon à l'aide d'un intermédiaire d'un conduit présent au centre du piston. La chambre de confinement d'un

diamètre de 140mm permet d'installer un système de 4 capteurs de déplacement radiaux et de 2 capteurs de déplacement axiaux de type LVDT autour d'un échantillon de diamètre 38mm et d'une hauteur de 76mm (Figure 77b). Un thermocouple fixé sur l'embase inférieure permet de mesurer la température de l'huile de confinement. Un système de chauffage composé d'un collier de résistance chauffante est installé autour de la chambre de confinement.

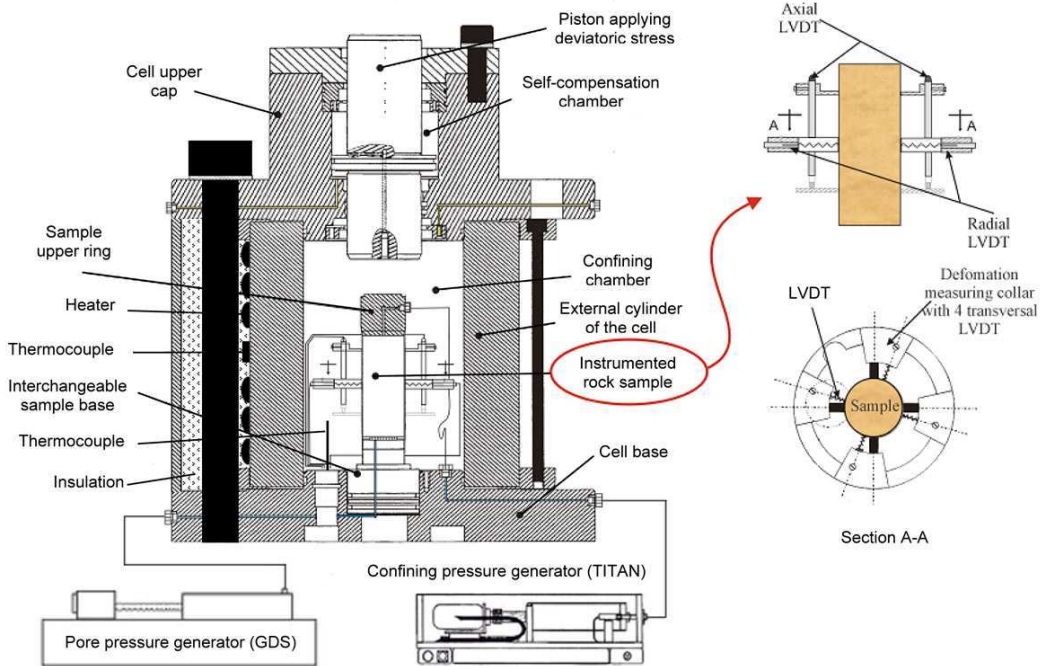


Figure 76: Cellule triaxiale et l'instrumentation de l'échantillon



Figure 77: Vue de l'extérieur de la cellule triaxiale ; (b) La partie inférieure de la cellule ; (c) Vue d'un échantillon avec l'installation de l'instrumentation pour les mesures de déplacement (Ghabezloo et al., 2008)

- Un contrôleur pression/volume GDS est utilisé pour l'application et le contrôle de la pression interstitielle. Il est composé d'une vis à billes assurant le déplacement du piston à l'intérieur du cylindre via un dispositif de guidage, l'ensemble est asservi par un moteur pas à pas en boucle fermée en consigne imposée ou en rampe de variation linéaire. Ce système peut générer une pression allant jusqu'à 3MPa.
- Un contrôleur pression/volume TITAN permet de générer une pression de confinement allant jusqu'à 60MPa en contrôlant le taux de chargement à l'aide d'un moteur électrique muni d'un piston. Des cycles de charge/décharge en pression peuvent être programmés à l'aide d'un programmeur installé dans le système. Le volume de l'huile dans le TITAN est également mesuré de façon continue au cours du chargement.
- Une presse hydraulique asservie d'une capacité de 50 tonnes est utilisée pour l'application de la charge axiale.
- Un logiciel d'acquisition et de contrôle permet d'enregistrer toutes les données et de contrôler le fonctionnement de la presse. Le chargement axial de l'échantillon peut être effectué en contrôlant le taux de force appliquée, le taux de déplacement axial ou radial.

Bâtis de fluage

La structure et le principe de fonctionnement des bâtis de fluage sont assez simples. Les détails de ce système sont présentés dans la section 3.3 de l'article « Effect of the hydration temperature on the creep of a hardened cement paste » de ce chapitre.

3.2. Comportement différé sous chargement isotrope

En observant les résultats des essais de compression isotrope drainés et non-drainés de l'étude précédente de Ghabezloo (2008), on trouve des réponses fortement non-linéaires du matériau, ce qui est attribué aux effets visqueux de la pâte de ciment durcie. Cependant, ces effets n'ont pas été considérés dans l'étude de Ghabezloo (2008). C'est pourquoi quelques essais supplémentaires ont été réalisés afin d'explorer le comportement à d'autres températures d'hydratation et d'essai. De plus, l'ensemble des essais de compression isotrope ont été réanalysés en considérant le comportement différé du matériau.

Nous présentons dans cette section, sous la forme d'un article intitulé « Time-dependent behaviour of hardened cement paste under isotropic loading » et publié dans la revue 'Cement and Concrete Research', une modélisation poro-viscoplastique des essais de compression isotrope

drainés et non drainés. Cette approche est basée sur un modèle rhéologique permettant de prendre un compte le développement de déformations différées plus fortes au-delà d'un certain niveau de contrainte. L'effet de la température d'hydratation et de la température d'essai est mis en évidence par l'augmentation des déformations visqueuses. Les paramètres du modèle sont évalués à partir des essais de compression isotrope drainés. Le modèle est ensuite validé en comparant les résultats de la simulation d'un essai non drainé aux données expérimentales.

Article publié dans 'Cement and Concrete Research'

doi:10.1016/j.cemconres.2012.03.002

Time-dependent behaviour of hardened cement paste under isotropic loading

Manh-Huyen Vu^{1,2}, Jean Sulem¹, Siavash Ghabezloo¹, Jean-Benoit Laudet², André Garnier², Sylvine Guédon³

¹Université Paris-Est, Laboratoire Navier-CERMES, Ecole des Ponts ParisTech, Marne la Vallée, France

²TOTAL, Management of Residual Gases Project, Pau, France

³Université Paris-Est, IFSTTAR, Paris, France

Abstract

The experimental results of isotropic compression tests performed at 20°C and 90°C on a class G hardened cement paste hydrated at 90°C (Ghabezloo et al., 2008, Cem. Conc. Res. 38, 1424-1437) have been revisited considering time-dependent response. Within the frame of a viscoplastic model, the non-linear responses of the volumetric strains as observed in drained and undrained tests and of the pore pressure in undrained tests are analysed. The calibration of model parameters based on experimental data allows to study the effect of the test temperature on the viscous response of hardened cement paste showing that the creep is more pronounced for a higher test temperature. The effect of the hydration temperature on the time dependent behaviour is also studied by evaluating the model parameters for a cement paste hydrated at 60°C. The time-dependent deformations are more pronounced for hydration at a higher temperature.

1. Introduction

For cementing an oil well, the cement slurry is pumped into the annular space between the casing and the rock around the well. This cement sheath plays a very important role during the life of the well from the drilling phase to the production phase and finally in the abandon phase. It provides zonal isolation in the well, i.e. it excludes fluids from one zone to another. It supports also the casing and protects it against corrosion. This cement sheath is submitted to various thermal and mechanical solicitations during the life of the well. In due course of these solicitations, the cement can be damaged and its mechanical and transport properties can be degraded, this degradation being detrimental to its main functions. The knowledge of thermo-poro-mechanical behaviour of these cements in oil-well conditions, i.e. under high pressure and temperature, is therefore essential for prediction of the well performance. In the abandon phase, it is also crucial to assess the sealing performance of the well when the reservoir is used for storage and sequestration of greenhouse gas.

Recently Ghabezloo et al. [1][2][3][4] studied experimentally the thermo-poro-mechanical behaviour of a hardened oil-well cement paste. They performed classical poromechanical tests such as drained, undrained and unjacketed isotropic compression tests, as well as drained and undrained heating tests and permeability evaluation tests. As an answer to the question raised by Ulm et al. [5], the results presented by Ghabezloo et al. [1] show clearly that the behaviour of hardened cement paste can be described within the framework of the classical theory of porous media. The effects of water-to-cement ratio and chemical composition of the cement on the evaluated thermo-poro-elastic parameters have been studied by association of the experimental results with micromechanics modelling and homogenization method [6][7][8]. Revisiting the experimental data of Ghabezloo et al. [1], we observe a nonlinear response and hysteresis loops during unloading-reloading cycles of isotropic compression tests reflecting viscous behaviour of the material. Time dependent deformation was also observed and analysed while evaluating the permeability of the hardened cement paste in a transient test [4]. Nevertheless, the viscous behaviour of the material was not considered in the analysis of the results of isotropic compression tests presented in [1]. One purpose of the present paper is therefore to study the time dependent behaviour of the hardened cement paste under high stresses and temperature. Creep tests under isotropic stress presented in [2] show that the creep is more pronounced at higher stress and higher temperature. These observations highlight the importance of time dependent deformations for oil cement sheath at great depth. A degradation of the interface between the cement sheath and the rock can induce the formation of a

micro-annular around the well. This micro-annular allows leakage of gas and fluid which can affect the performance and the safety of the well.

The present study is a continuation of previous experimental research on the poromechanical behaviour of hardened class G cement paste. Emphasis is given in this paper on the effect of test temperature on the time-dependent behaviour considering drained and undrained isotropic tests on hardened cement paste hydrated at 90°C. A rheological model is proposed and calibrated on drained isotropic compression tests data. The validation of the model is performed by simulation of other tests: a drained compression test with different back pressure, a creep test and an undrained isotropic compression test. A discussion on the effect of the test temperature on the parameters of the model is presented. The mechanisms of time-dependent behaviour of hardened cement paste are also discussed. Finally the model is applied to analyse experimental data from a drained isotropic compression test performed on a cement paste hydrated at a different temperature in order to study the effect of the hydration temperature on the creep of the material.

2. Experimental observations

In the experimental study of Ghabezloo et al. [1], a class G cement was used to prepare the cement paste with a water to cement ratio $w/c=0.44$. After 3 months of hydration at 90°C, cylindrical specimens with 38mm diameter and 76mm length were fabricated. Drained and undrained isotropic compression tests as well as an unjacketed compression test were performed at 20°C [1]. Drained triaxial compression tests were also performed at 90°C [2]. For all tests, few loading-unloading cycles were performed at different stress levels (around 20 MPa, 40 MPa and 60 MPa). The loading rate was 0.025 MPa/min and 0.10 MPa/min for drained tests and undrained tests respectively.

The stress-strain response of drained tests is presented in Figure 1 for samples hydrated at 90°C and tested at 20°C [1] and 90°C [2]. We can observe the non-linear response of the hardened cement paste under isotropic compression. The unloading-reloading cycles show a hysteresis which is more pronounced at higher Terzaghi effective stress level. Under higher stress, one can see that the volumetric strain continues to increase at the beginning of the unloading parts. This clearly reflects the viscous behaviour of the material under isotropic compression. The non-elastic strains at the end of unloading are quite small (<0.3%) when the Terzaghi effective stress level at the beginning of the unloading is lower than about 43 MPa and 25 MPa for the tests T_{i20} and T_{i90} respectively. The volumetric strain increases with a much higher rate and the non-elastic strains become much higher beyond these stress levels. This suggests that an additional mechanism, such

as microcrack development or collapse of the Large Gel Pores (LGP), i.e. with a size between 3nm and 12nm [9], is activated when the stress is high enough and accelerates the development of volumetric strain (see section 5). This mechanism occurs at lower stress levels when test temperature is higher. The sample tested at 90°C exhibits a lower tangent elastic modulus. Moreover, the volumetric strain is larger and the viscous effects are more pronounced for this test temperature.

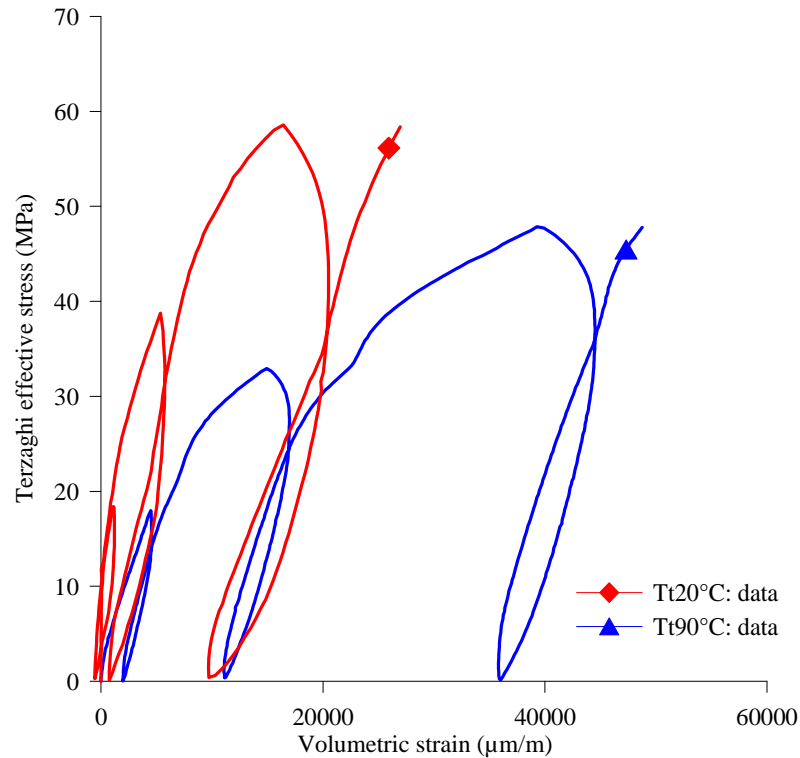


Figure 1 : Drained isotropic compression tests: Volumetric strain- Terzaghi effective stress (T_i is the test temperature) [1][2]

For the undrained test performed at 20°C, the maximal pressure reached 58.0 MPa and the pore pressure reached 26.5 MPa that corresponds to a Terzaghi effective stress of 31.5 MPa (Figure 2). The non-elastic strains remain small which is consistent with a maximal Terzaghi effective stress lower than the stress threshold (43 MPa). The pore pressure-confinement pressure curve in Figure 2 shows that the reloading phases are quite linear whereas the unloading phases are highly non-linear. One observes that in the beginning of the unloading phases, the decrease of the pore pressure is delayed. At 12 MPa, the pore pressure becomes equal to the confinement pressure. In triaxial cells, in this situation the pore fluid infiltrates between the specimen and the jacket and in consequence the decrease of the pore pressure until the end of the unloading phase is pursued with a slope of 1:1. The slope of linear part of reloading phases, equal to 0.4, was chosen by Ghabezloo et al. [1] as Skempton coefficient. However, the delayed decrease of the pore pressure at the beginning of unloading phases was not explained in [1] in the framework of poro-elasticity theory.

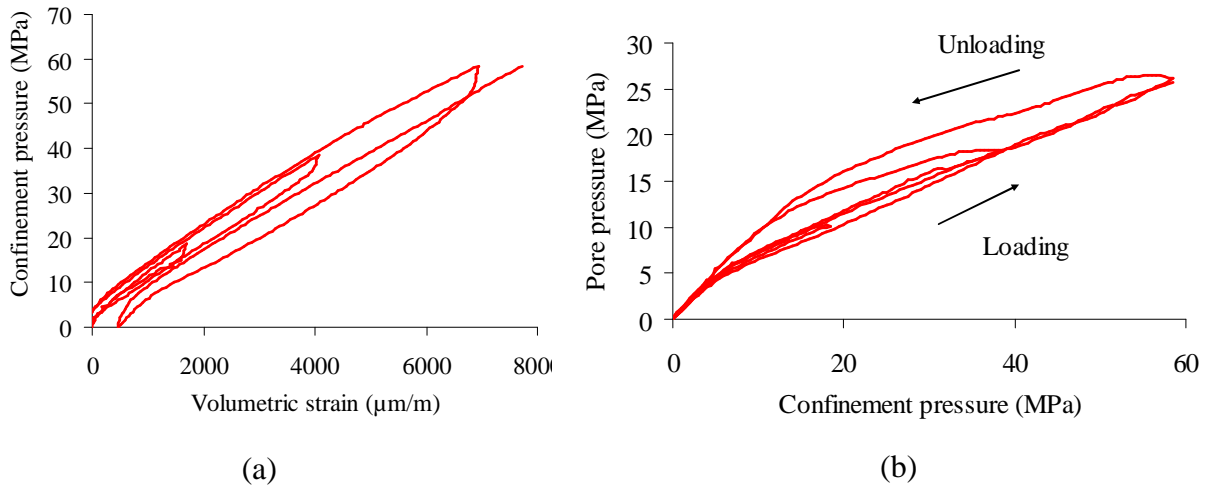


Figure 2 : Undrained isotropic compression test at $T_i=20^\circ\text{C}$ [1],

(a) volumetric strain response, (b) pore pressure response

3. Viscoplastic modelling

As mentioned above, the unloading-reloading cycles under drained isotropic compression exhibit a degree of hysteresis which increases with the stress level. This phenomenon reflects the viscous behaviour of the material. Moreover, the volumetric strain and viscous effects are enhanced at higher stress and depend upon the test temperature. One can consider that under low stress level, time dependent deformation has a viscoelastic nature (primary creep) and at higher stresses, an additional irreversible component is triggered and viscoplastic strains develop beyond a stress threshold (secondary creep). In the following we postulate a rheological model describing the viscoplastic behaviour of the hardened cement paste under drained isotropic compression. After calibration of the model parameters on the drained compression tests, the evolutions of volumetric strain and pore pressure during an undrained compression test are computed and compared with the experimental data.

3.1. Drained isotropic compression

The response of the material is described by the rheological model depicted in Figure 3. The model contains two groups of elements: a viscoelastic Kelvin element which represents the viscoelastic part and a Maxwell element in parallel with a sliding friction element which represents the irreversible part of the deformation. In the Kelvin element, the linear spring (bulk modulus K_0) represents the time independent volumetric strain, and the Voigt element with a linear spring (bulk

modulus K_1) and a dashpot (viscosity η_1) in parallel represents the primary creep deformation. The viscoplastic component includes a sliding frictional element which is activated only for stresses exceeding a given Terzaghi effective stress threshold σ_s [10] and results in time dependent volumetric deformation which develops at constant rate under constant load (bulk modulus K_2 , and viscosity η_2). The six parameters of the rheological model are assumed to be constant for a given test temperature.

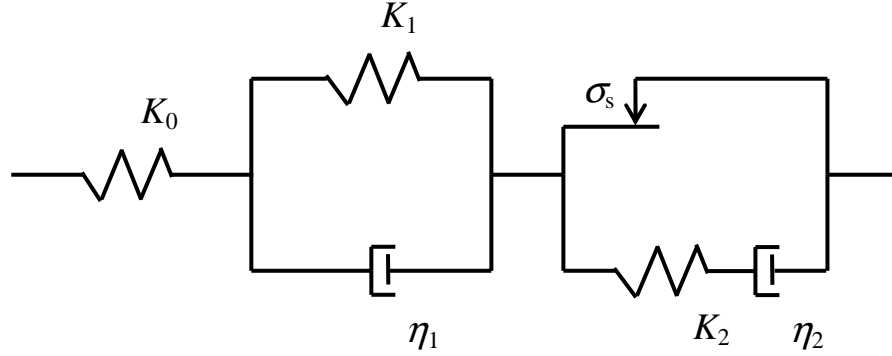


Figure 3 : Rheological model

The overall volumetric strain under a Terzaghi effective stress σ_d is written as the sum of the viscoelastic part ε_{ve} and the viscoplastic part ε_{vp} :

$$\varepsilon = \varepsilon_{ve} + \varepsilon_{vp} \quad (1)$$

where $\varepsilon_{ve} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1$. The strain rate for each element can be written as:

$$\dot{\varepsilon}_0 = \frac{\dot{\sigma}_d}{K_0} \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{1}{\eta_1} (\sigma_d - K_1 \varepsilon_1) \quad (3)$$

$$\dot{\varepsilon}_{vp} = \left(\frac{\dot{\sigma}_d^{vp}}{K_2} + \frac{\sigma_d^{vp}}{\eta_2} \right) H \left[\frac{\dot{\sigma}_d^{vp}}{K_2} + \frac{\sigma_d^{vp}}{\eta_2} \right] ; \quad \sigma_d^{vp} = (\sigma_d - \sigma_s) H[\sigma_d - \sigma_s] \quad (4)$$

where H is the Heaviside function. It is worth to note that in the beginning of the unloading phase, the viscoplastic strain continues to increase until $(\dot{\sigma}_d^{vp}/K_2 + \sigma_d^{vp}/\eta_2)$ becomes negative. Then the rate of viscoplastic strain is nil and the sliding friction element is blocked.

Remark:

Note that for $t \gg t_f$, where $t_f = \eta_1 / K_1$ is the creep time of the viscoelastic component, and for an imposed stress $\sigma_d > \sigma_s$, the rheological model is reduced to a simple Maxwell element. This Maxwell element has a stiffness K_{eq} and a viscosity η_{eq} given by

$$\frac{1}{K_{eq}} = \frac{1}{K_0} + \frac{1}{K_1} + \frac{(1 - \sigma_s / \sigma_d)}{K_2} ; \quad \eta_{eq} = \frac{\eta_2}{(1 - \sigma_s / \sigma_d)} \quad (6)$$

The equivalent stiffness decreases with increasing stress which can be interpreted as damage effect under elevated stress (Ghabezloo et al. [1]).

The viscoelastic strain can be found using Laplace transformation. For an arbitrary function f , the Laplace transform \mathcal{L} , denoted \bar{f} is defined as:

$$\mathcal{L}(f(t)) = \bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (7)$$

In the Laplace transform domain, the viscoelastic strain is written as:

$$\bar{\varepsilon}_{ve} = \left(\frac{1}{K_0} + \frac{1}{K_1 + \eta_1 s} \right) \bar{\sigma}_d \quad (8)$$

The viscoplastic part of the model exhibits a different response in loading and unloading due to the presence of the sliding frictional element. No general closed-form solution can be derived and a numerical solution is required. For this purpose a finite difference scheme is used. Figure 4 presents the loading path with the unloading-reloading cycles performed at constant rates V_i during the isotropic drained compression tests. The corresponding evolution in time of the applied stress is expressed as:

$$\sigma_d(t) = V_0 t + \sum_{i=1}^n (-1)^i (V_{i-1} + V_i) (t - t_i) \mathbf{H}[t - t_i] \quad (9)$$

where the parameters t_i are the times at which the sign of the loading rate is changed. Equation (9) is written in the Laplace transform field as:

$$\bar{\sigma}_d = \frac{1}{s^2} \left[V_0 + \sum_{i=1}^n (-1)^i (V_{i-1} + V_i) e^{-t_i s} \right] \quad (10)$$

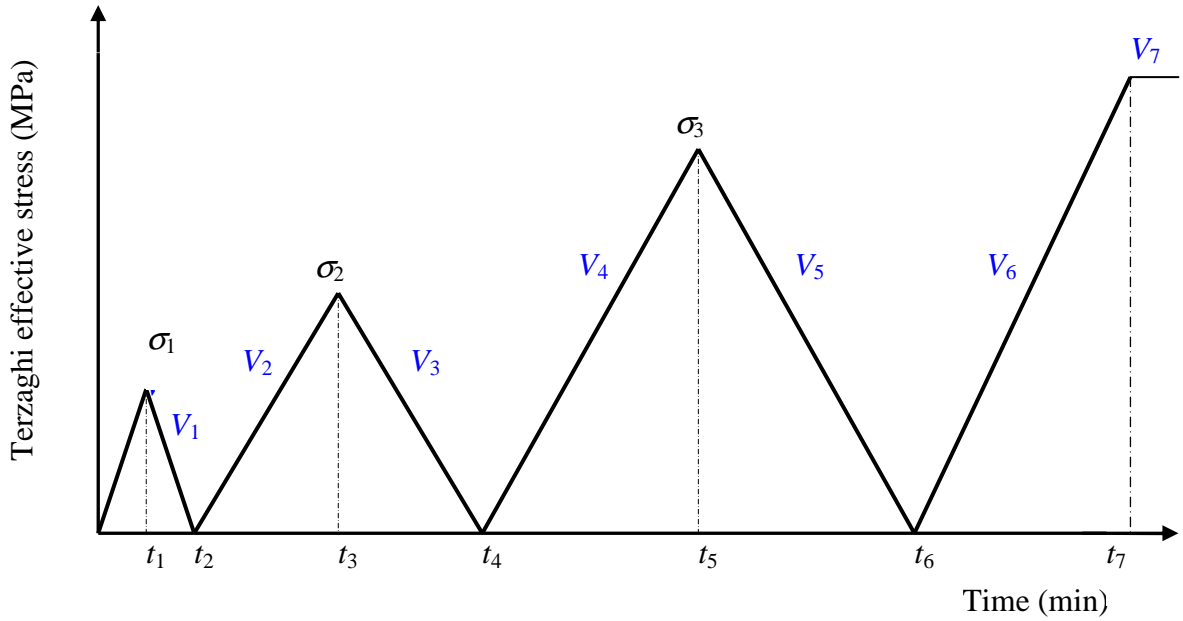


Figure 4 : Cycles loading-unloading

Replacing equations (9) and (10) in equation (8) and inverting the Laplace transform, the analytical solution of the viscoelastic part ε_{ve} of the volumetric strain for drained isotropic compression is obtained as:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ve}(t) = & \frac{V_0}{a_3^2} \left[a_3 a_1 + (a_2 a_3 - a_1 a_4) \left(1 - e^{-\frac{a_3 t}{a_4}} \right) \right] \\ & + \frac{1}{a_3^2} \sum_{i=1}^n (-1)^i (V_{i-1} + V_i) H[t - t_i] \left[a_3 a_1 (t - t_i) + (a_2 a_3 - a_1 a_4) \left(1 - e^{-\frac{a_3 (t-t_i)}{a_4}} \right) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

where $a_1 = K_0 + K_1$, $a_2 = \eta_1$, $a_3 = K_1 K_0$ and $a_4 = K_0 \eta_1$.

3.2. Undrained isotropic compression

The correspondence principle between poro-elasticity and poro-viscoelasticity is used here to calculate the poro-viscoelastic parameters. For solid materials under isotropic loading, the relationship between the applied confinement pressure and volumetric strain can be expressed by the hereditary integral [11][12]:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{K}(t-t') \dot{\varepsilon} dt' \quad (12)$$

where $\hat{K}(t-t')$ is the relaxation modulus at instant t' . By using the principle of superposition and in the same way one can write the equivalent expressions for a poro-viscoelastic material under isotropic loading as [13]:

$$\sigma_c(t) - \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\alpha}(t-t') \dot{p} dt' = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{K}(t-t') \dot{\epsilon} dt' \quad (13)$$

$$p_f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{N}(t-t') \dot{\phi} dt' - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{K}_s(t-t') \dot{\epsilon} dt' + \phi_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{N}(t-t') \dot{\epsilon} dt' \right] \quad (14)$$

where N is the Biot modulus; $\sigma_c(t)$ and $p_f(t)$ are confinement pressure and pore pressure respectively; $\hat{\alpha}(t-t')$ is a coefficient corresponding to the variation of confinement pressure over a unit of pore pressure change at time t' when the volumetric strain is maintained constant. By writing equations (13) and (14) in the Laplace transform domain and knowing that

$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \dot{g}(t) dt = s\bar{f} \times \bar{g}$, one obtains:

$$\bar{\sigma}_c - \tilde{\alpha} \bar{p}_f = \tilde{K}_d \bar{\epsilon} \quad (15)$$

$$\bar{p}_f = \tilde{N} (\bar{\phi} - \phi_0) - (\tilde{K}_s \bar{\epsilon} + \phi_0 \tilde{N} \bar{\epsilon}) \quad (16)$$

where $\tilde{\alpha} = s\bar{\alpha}$; $\tilde{K}_d = s\bar{K}_d$; $\tilde{K}_s = s\bar{K}_s$; $\tilde{N} = s\bar{N}$ (17)

For isotropic undrained compression tests with a constant loading rate V , the confinement pressure is written in the Laplace transform domain as:

$$\bar{\sigma}_c = \frac{1}{s^2} \left[V_0 + \sum_{i=1}^n (-1)^i (V_{i-1} + V_i) e^{-t_i s} \right] \quad (18)$$

The equations of poro-viscoelasticity written in the Laplace transform domain are formally similar to those of poro-elasticity. From equation (8), the expression of the drained bulk modulus in the Laplace transform domain is given as:

$$\tilde{K}_d = \frac{1}{1/K_0 + 1/(K_1 + \eta_1 s)} \quad (19)$$

By performing an unjacketed test at 20°C, Ghabezloo et al. [1] found that the solid phase of hardened cement paste behaves elastically and that its compression modulus K_s is constant and equal to 21.0 GPa, hence $\tilde{K}_s = K_s$. For undrained isotropic compression tests, the followed expressions can be written for the pore pressure and volumetric strain responses:

$$\bar{p}_f = \tilde{B} \bar{\sigma} \quad (21)$$

$$\varepsilon_{ve}^u = \frac{\bar{\sigma}}{\tilde{K}_u} \quad (22)$$

One can evaluate the coefficients \tilde{K}_u and \tilde{B} using the following expressions [13]:

$$\tilde{K}_u = \frac{\tilde{K}_d}{1 - \tilde{B}(1 - \tilde{K}_d / K_s)} \quad (23)$$

$$\tilde{B} = \frac{1 / \tilde{K}_d - 1 / K_s}{(1 / \tilde{K}_d - 1 / K_s) + \phi(1 / K_f - 1 / K_s)} \quad (24)$$

where \tilde{K}_d is expressed by equation (19). The coefficients \tilde{K}_u and \tilde{B} are functions of K_0 , K_1 , η_1 , K_f , K_s and ϕ . Replacing equations (18), (23) and (24) in equations (21) and (22) and inverting the Laplace transform, the pore pressure p_f and the volumetric strain ε_{ve}^u are calculated.

The solutions are written under the following form:

$$\begin{aligned} \omega(t) = & \frac{V_0}{a_3} \left[a_3 a_1 + (a_2 a_3 - a_1 a_4) \left(1 - e^{-\frac{a_3 t}{a_4}} \right) \right] \\ & + \frac{1}{a_3} \sum_{i=1}^n (-1)^i (V_{i-1} + V_i) \text{H}[t - t_i] \left[a_3 a_1 (t - t_i) + (a_2 a_3 - a_1 a_4) \left(1 - e^{-\frac{a_3 (t-t_i)}{a_4}} \right) \right] \end{aligned} \quad (25)$$

where ω can be the volumetric strain ε_{ve}^u or the pore pressure p_f . The parameters a_1 , a_2 , a_3 and a_4 for each case are given in Table 1.

Table 1 : Parameters of equation (25) for drained and undrained tests

$\omega(t)$	ε_{ve}^u	p_f
a_1	$\frac{K_0 + K_1}{\eta_1} a_2 - K_f K_0^2$	$K_f (K_0 K_s - K_0 K_1 + K_1 K_s)$
a_2	$K_f K_s \eta_1 \left(-1 + \phi + \frac{K_0}{K_s} - \phi \frac{K_s}{K_f} \right)$	$K_f \eta_1 (K_s - K_0)$
a_3	$\frac{K_1}{\eta_1} a_4 - K_0 K_f K_s^2$	$a_1 + \phi K_0 K_1 (K_s - K_f)$
a_4	$K_f K_0 K_s \eta_1 \left(1 + \phi - \frac{K_s}{K_0} - \phi \frac{K_s}{K_f} \right)$	$a_2 + \phi K_0 \eta_1 (K_s - K_f)$

4. Model calibration

The parameters K_0 , K_1 , η_1 , K_2 and η_2 of the viscoplastic model are calibrated on the drained isotropic compression tests for both test temperatures. Afterwards, these values are validated for others tests performed at the same temperature. The values of K_0 , K_1 , η_1 and K_s corresponding to 20°C are used to analyse the viscoelastic response under undrained isotropic loading for the test performed at ambient temperature.

4.1. Drained isotropic compression tests

Calibration of the model parameters is done as follows. The stress threshold σ_s is first estimated for different temperature conditions as the stress level above which the strain rate evaluated from the tests data changes significantly. The parameters of the viscoelastic part (K_0, K_1, η_1) are evaluated for the part of the stress-strain curves corresponding to $\sigma \leq \sigma_s$ and the two parameters of the viscoplastic part (K_2, η_2) are calibrated in a second step for $\sigma > \sigma_s$. The model parameters are evaluated using the least-square method by minimizing the error between the experimental results and the model predictions using a numerical solver. The computed parameters are listed in Table 2. The characteristic creep time and relaxation time for the viscoelastic element (i.e. under low stress) defined respectively as $\tau_1 = \eta_1 / K_1$ and $\tau_2 = \eta_1 / (K_0 + K_1)$ are also reported in Table 2. With these parameters the computed curves are presented in Figure 5 along with the experimental results. One can see a good compatibility between the experimental and computed results. We also note that at 20°C the viscosity η_1 of the viscoelastic element is found equal to 46×10^5 MPa.mn. This value is comparable with the one evaluated by Ghabezloo et al. [4], (from 26×10^5 to 39×10^5 MPa.mn) from back analysis of transient permeability tests.

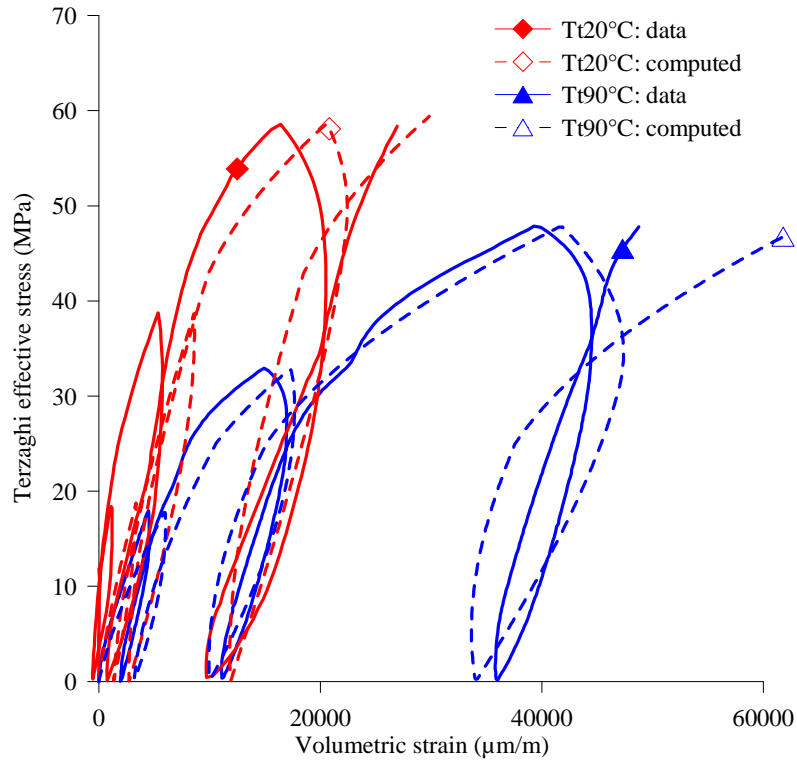


Figure 5 : Computed and experimental stress-strain curves under isotropic compression

Table 2 : Calibration of model parameters for a cement paste hydrated at 90°C (T_h90) and tested at 20°C and 90°C (T_t20, T_h90)

T_h (°C)	T_t (°C)	σ_s (MPa)	K_0 (MPa)	K_1 (MPa)	K_2 (MPa)	η_1 (MPa.mn)	η_2 (MPa.mn)	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)
90	20	43	8000	5500	7000	46.0×10^5	12.0×10^5	836	341
	90	25	5000	3000	4300	22.0×10^5	8.5×10^5	733	275

Using the calibrated model parameters, an isotropic compression test which is not used for model calibration is simulated. This test corresponds to a sample hydrated at 90°C and tested at 20°C, referred as test D4 in Figure 4 of [1]. The comparison of the simulated stress-strain curve and the experimental result in Figure 6 shows a good compatibility. Moreover this test contains a creep phase at 36 MPa. The model correctly reproduces the creep phase as shown in Figure 7. A good accordance of measured and computed irreversible strains at the end of unloading phases of three tests presented above is also shown in Figure 8.

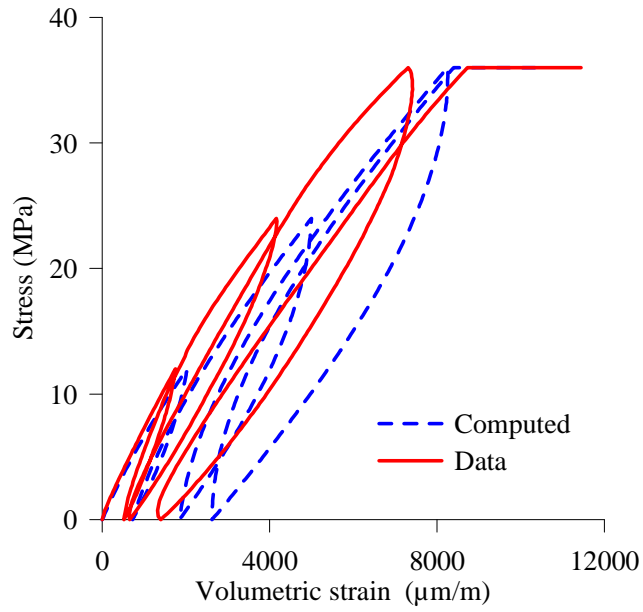


Figure 6 : Test D-4: Isotropic compression test at 20°C on a sample hydrated at 90°C

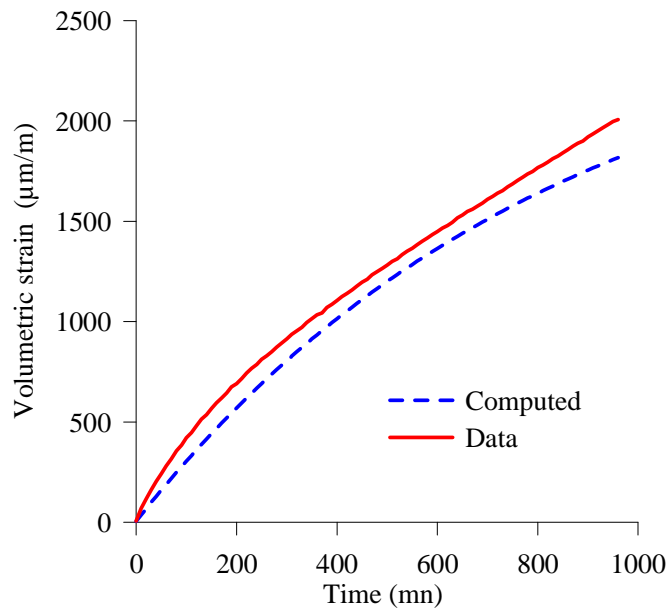


Figure 7 : Creep phase of Test D-4 (under 36 MPa)

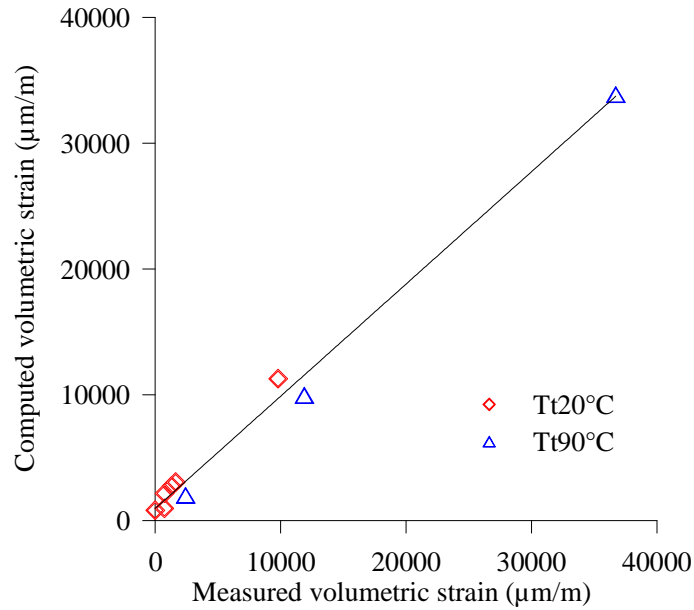


Figure 8 : Comparison of plastic strains in experimental results and model predictions

4.2. Undrained isotropic compression test

The parameters K_0 , K_1 and η_1 calibrated on drained tests for the test temperature of 20°C are used to validate the model by simulation of the undrained test presented above. The unjacketed modulus K_s is equal to 21.0GPa [1]. In the experimental study of Ghabezloo et al. [1], the total porosity was found equal to 0.35. However, more recent experimental results on a greater number of samples prepared in the same conditions give a value of 0.39 for a hardened class G cement paste hydrated at 90°C and this value is used here. At 20°C, the bulk modulus of water K_f is 2.2GPa. The parameters are summarized in Table 3 and the simulation results are presented in Figure 9 which shows a very good agreement between the model predictions and the measurements of volumetric strain and pore pressure as function of confinement pressure. Note that the part of the simulated pore pressure-confinement pressure curve in which the pore pressure exceeds the confinement pressure is disregarded in this analysis, because as mentioned in section 2, this situation cannot occur in a triaxial cell. One can see in Figure 9 that the non-linear response of the pore pressure during the unloading phase is indeed well described by the model.

Table 3 : Model parameters for simulation of the undrained isotropic compression test at 20°C

T_h (°C)	T_t (°C)	K_0 (MPa)	K_1 (MPa)	η_1 (MPa.mn)	K_f (MPa)	K_s (MPa)	ϕ
90	20	8000	5500	46×10^5	2200	21000	0.39

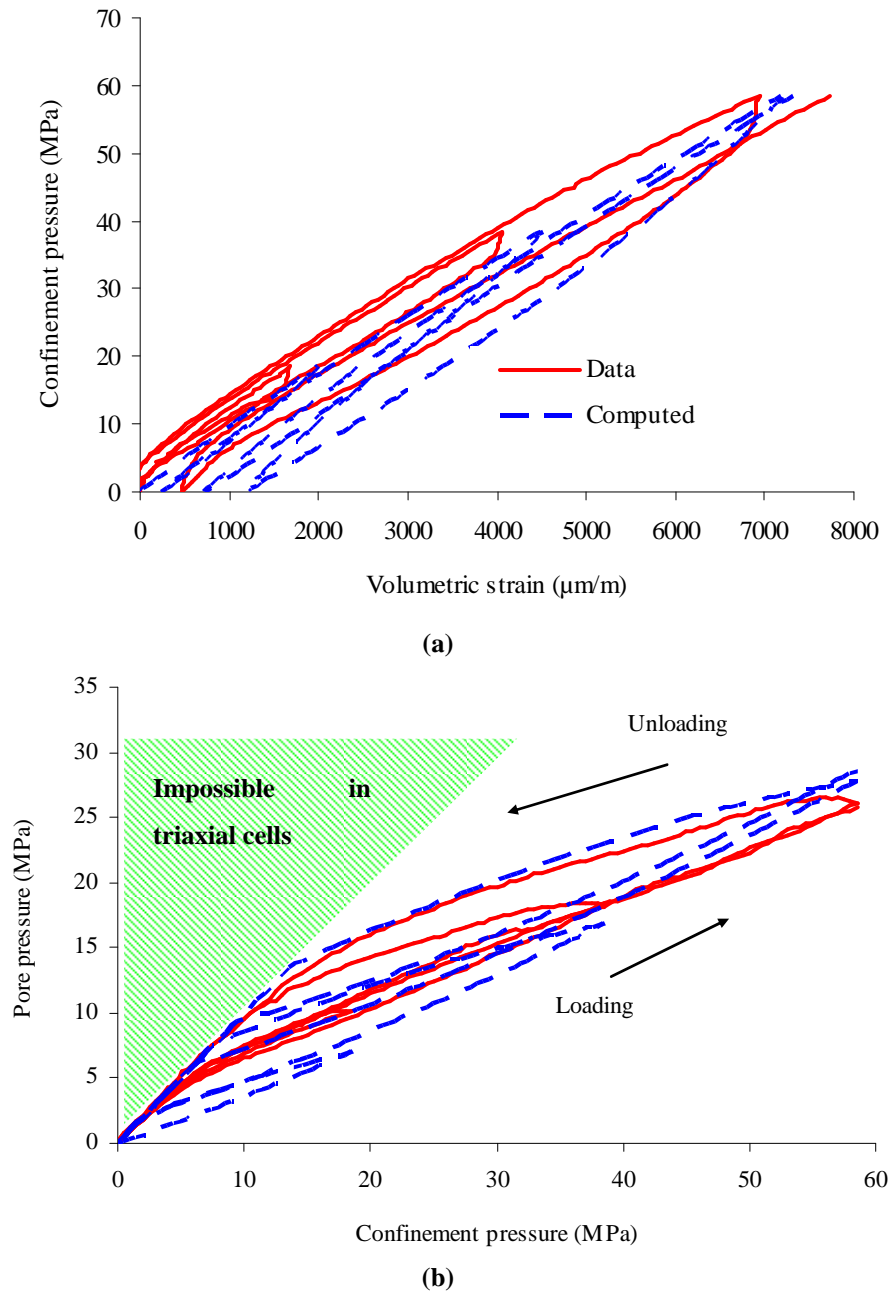


Figure 9 : Comparison of experimental results and model prediction for undrained isotropic compression test, (a) volumetric strain response, (b) pore pressure response

5. Discussion

As seen above, the proposed viscoplastic model allows to describe the time-dependent behaviour of hardened cement paste hydrated at 90°C under isotropic loading. It is interesting to try to relate this macroscopic model to the micromechanisms of creep of hardened cement paste. We explore also the effect of the test temperature on the parameters of the model.

5.1. Micromechanisms of creep

Cement paste exhibits a complex microstructure including different phases such as hydration products, non-hydrated clinker, capillary pores and water. The main hydration products are Calcium Silicate Hydrate (C-S-H), Portlandite (CH), Calcium Sulfoaluminate (Ettringite and Monosulfoaluminate). A set of experimental results of Velez et al. [14] and Nemecek [15] showed that unhydrated clinkers are not responsible for the time dependent behaviour of cement paste. The major hydration product, C-S-H is a porous phase with an amorphous and colloidal structure. Because of its large volume and its special microstructure, the properties of C-S-H have a dominant role for macroscopic properties, in particular the time-dependent behaviour of the cement paste. According to Jennings and Tennis [16], C-S-H exists in two types called high density (HD) C-S-H and low density (LD) C-S-H. Jennings et al. [17] and Jennings [18] postulated that the LD C-S-H and the HD C-S-H have the same fundamental unit, the so-called “globule”. The difference between these two types of C-S-H is the arrangement of globules resulting in different gel porosity which is about 24% for HD C-S-H against 37% for LD C-S-H. Jennings [9] proposed a conceptual model for the microstructure of C-S-H composed of a fundamental unit being the C-S-H globule formed by dry solid sheet of C-S-H, intra-globule porosity filled with interlayer water and a monolayer of adsorbed water on the surface of the globule. The smallest pore in this microstructure is the Intra-Globular Pore (IGP) with the size smaller than 1nm where water can escape and re-enter. The structure of C-S-H in Jennings' model contains Small Gel Pores (SGP) of a size between 1nm and 3nm in the space between adjacent globules and Large Gel Pores (LGP) with a size between 3nm and 12nm between groups of several globules. Jennings et al. [19] showed that the properties of LD C-S-H and HD C-S-H are not modified by hydration temperature and this is compatible with the hypothesis of Ulm et al. [5] who supposed that the properties of LD C-S-H and HD C-S-H are their intrinsic characteristics.

Creep of cement paste is commonly attributed to two types of mechanisms: hydrodynamic phenomena and mechanical processes. Hydrodynamic origin of creep is linked to the movement of water in the small pores of C-S-H to reach pressure equilibrium [20] [21] [22][23][24][25]. This hydrodynamic relaxation is responsible for creep only at early time [20] [21] [26] and is postulated to be reversible as, according to Jennings [9], the water can escape and re-enter even in the smallest pores (IGP). This argument is coherent with the fact that the total porosity, i.e. porosity measured by oven-drying at 105°C which includes a part of the interlayer water [25], is used in the poro-viscoelastic formulation simulating the undrained isotropic compression test at 20°C presented

above. This is consistent with the fact that the hydrodynamic phenomenon occurs not only within large pores but also within small pores of HD C-S-H.

From the viscoelastic parameters presented in Table 2, it is clear that a relaxation time τ_2 of the order of 300min is much higher than the characteristic diffusion time of water at the scale of the small pores of C-S-H [20]. Other mechanisms such as sliding of C-S-H sheets are thus necessarily involved [27][28]. One also observes that the stiffness and viscosity parameters are lower at 90°C than at 20°C. Thus the test temperature influences the primary creep. This result is in good agreement with the fact that creep is a thermally activated process [29]. At a higher test temperature, the sliding of C-S-H sheets is favourable due to a decrease of the viscosity of fluid with temperature. As a result, the time relaxation τ_2 decreases with test temperature. A reduction of 19% of τ_2 is found when the temperature increases from 20°C to 90°C.

In general, the viscoplastic behaviour of cement paste is attributed to mechanical processes such as: collapse of large gel pores (LGP) [9] and time dependent microcrack development [23][28]. They occur when the stress is high enough leading to the development of irreversible strains. Such mechanisms can be described by the presence of a stress threshold in the viscoplastic part of the presented model. As this stress threshold is blocked when the rate of viscoplastic strain becomes nil, a part of strain is irreversible. From Table 2, it is observed that the stress threshold decreases with test temperature. This could be related to a weakening of the bonding forces between the globules at higher temperature which could trigger LGP collapse. The stiffness K_2 and viscosity η_2 also are lower at higher test temperature demonstrating an increase of the secondary creep with the test temperature.

5.2. Effect of hydration temperature

In an oil well, the temperature during hydration is the crucial factor that affects the microstructure and behaviour of the cement paste. It is thus important to investigate the effect of the hydration temperature on the time-dependent behaviour of the material. To do so, a drained isotropic compression test at 60°C has been performed on a sample hydrated at 60°C. The loading path of the test includes three cycles with two different loading rates: 0.025 MPa/min for the first two cycles and 0.010 MPa/min for the third one. The model presented above is calibrated on the experimental data and the parameters are presented in Table 4. Figure 10 shows a very good accordance between the simulation results and the experimental data. The stress threshold is found equal to 35 MPa. This value is between the ones obtained for the tests performed on samples

hydrated at 90°C, 25 MPa and 43 MPa for test temperature of 20°C and 90°C respectively. It is observed that all the obtained stiffness and viscosity parameters are significantly larger, revealing the important role of the hydration temperature on time-dependent behaviour of cement paste. In particular, one can correlate the lower creep rate of cement paste hydrated at 60°C and the higher uniaxial strength (see Appendix). This trend is also in agreement with the measures of mercury porosity. A value of 0.23 has been found for a cement paste hydrated at 60°C against a value of 0.27 for the one hydrated at 90°C.

Concerning the effect of hydration temperature on microstructure and elastic properties of hardened cement paste, Escalante-Garcia [30] noted that during hydration, a higher temperature increases the pore size of cement paste and the density of C-S-H but does not modify the total porosity. This is compatible with results of Jennings et al. [19] who showed that the hydration temperature increases the macroporosity. Moreover, it increases the volumetric fraction of HD C-S-H, and decreases the one of LD C-S-H without modifying their intrinsic properties. Consequently, concerning the mechanical properties of hardened cement paste, there exists a competition between the densification of C-S-H and the increase of macroporosity. The lower long term mechanical properties of cement paste hydrated at higher temperature observed in [31] [32] have shown the dominant role of macroporosity. This is also consistent with lower Young's modulus and uniaxial strength of cement paste hydrated at 90°C as presented in Appendix.

Concerning time-dependent behaviour of C-S-H, Jennings [9] suggested that LD C-S-H exhibits more creep than HD C-S-H due to the difference of porosity level. This statement is in good accordance with experimental results of Vandamme and Ulm [33] who found that creep is more important in LD C-S-H because of strong rearrangement of this component under loading. However, lower stiffnesses and viscosities obtained in our model for hardened cement paste hydrated at higher temperature highlight also the important role of macroporosity for time-dependent behaviour of the material. It is also reasonable to assume that a more heterogeneous microstructure of cement paste hydrated at higher temperature leads to higher micro-stresses. Therefore at higher hydration temperature, the sliding of C-S-H, the collapse of LGP and the propagation of microcracks could be favoured which could explain the lower values of the stiffnesses and viscosities obtained.

Table 4 : Calibrated model parameters for a cement paste hydrated and tested at 60°C (T_h60-T_t60)

T_h (°C)	T_t (°C)	α_s (MPa)	K_0 (MPa)	K_1 (MPa)	K_2 (MPa)	η_1 (MPa.mn)	η_2 (MPa.mn)	τ_1 (mn)	τ_2 (mn)
60	60	35	8300	7200	13000	75.0×10^5	30.0×10^5	1041	483

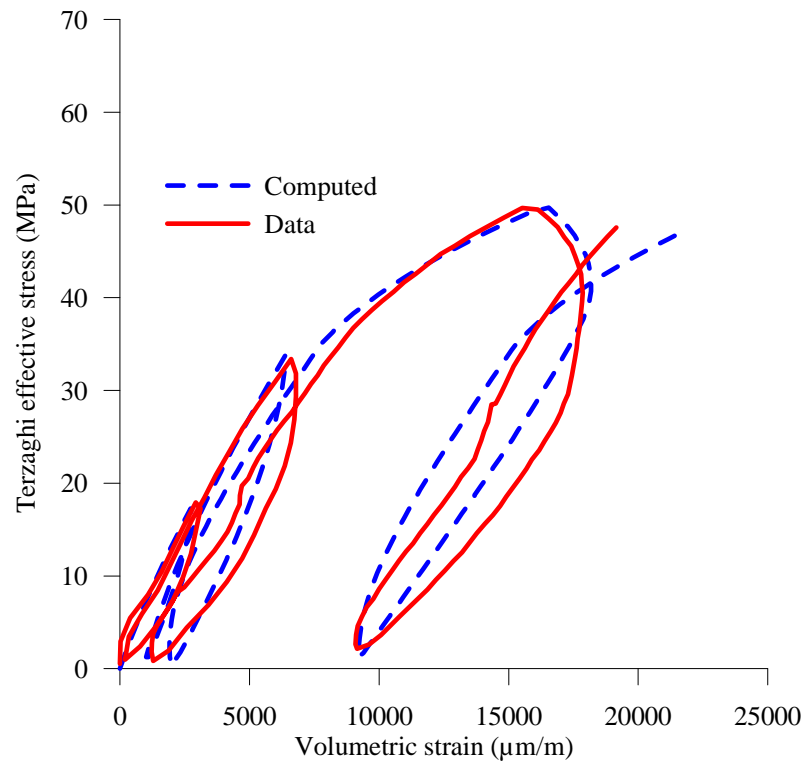


Figure 10 : Computed and experimental stress-strain curves under drained isotropic compression performed at 60°C on cement paste hydrated at 60°C

6. Conclusions

Revisiting the isotropic compression tests on a hardened class G cement paste hydrated at 90°C in [1][2], we analyse in this paper the time dependent response. A viscoplastic model is proposed and calibrated on the experimental data. The model describes the non-linear response of the volumetric strain for both drained and undrained compression tests as well as the delayed response of the pore pressure in undrained tests. The parameters of the model reflect the effect of the test temperature on the viscoplastic properties of the hardened cement paste. It is shown that the creep of the material is more pronounced at higher test temperature. The effect of the hydration temperature on the creep of cement paste has also been discussed on the basis of the calibration of the model parameters on a drained isotropic compression test performed at 60°C on a sample hydrated at 60°C. The obtained parameters allow to state that the creep is more pronounced at higher hydration temperature.

Appendix: Effect of the hydration temperature on the response of uniaxial compression tests

Uniaxial compression tests have been performed at room temperature on samples hydrated at 60°C and on samples hydrated at 90°C. A jacket is placed around the sample to avoid the evaporation of water during installation under the loading frame. The loading rate is relatively high (7.5 MPa/mn) so that the tests are performed in quasi-undrained condition. The results show that the strength and the Young's modulus of the cement hydrated at 60°C are both higher than those of the cement hydrated at 90°C. To account for the natural variability of the mechanical properties of cement samples, the uniaxial strength and the Young's modulus are plotted versus the P-wave velocity of the intact sample in Figure 11 and Figure 12 respectively. From these graphs, one can observe that the strength of hardened cement paste hydrated at 60°C is around 55 MPa while the values for a hydration temperature of 90°C are between 43 MPa and 50 MPa. The Young's moduli are around 14.0GPa and 11.5GPa for a hydration temperature of 60°C and 90°C respectively. The stronger mechanical properties of cement paste hydrated at 60°C can be attributed to its smaller mercury porosity.

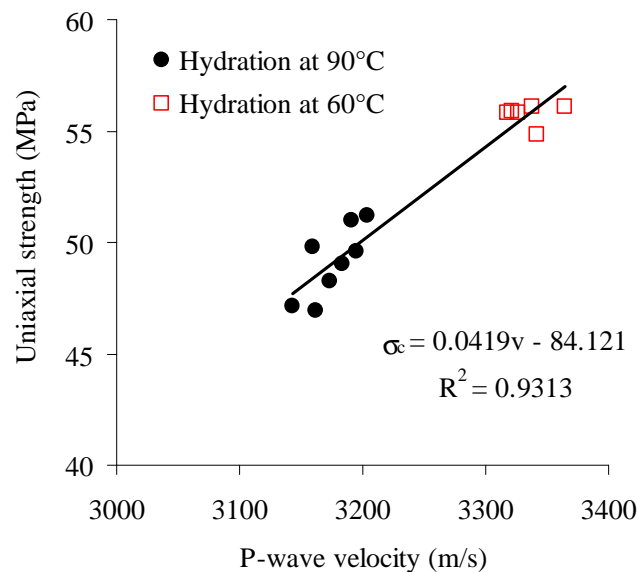


Figure 11: Uniaxial strength versus P-wave velocity for cement pastes hydrated at 60°C and 90°C

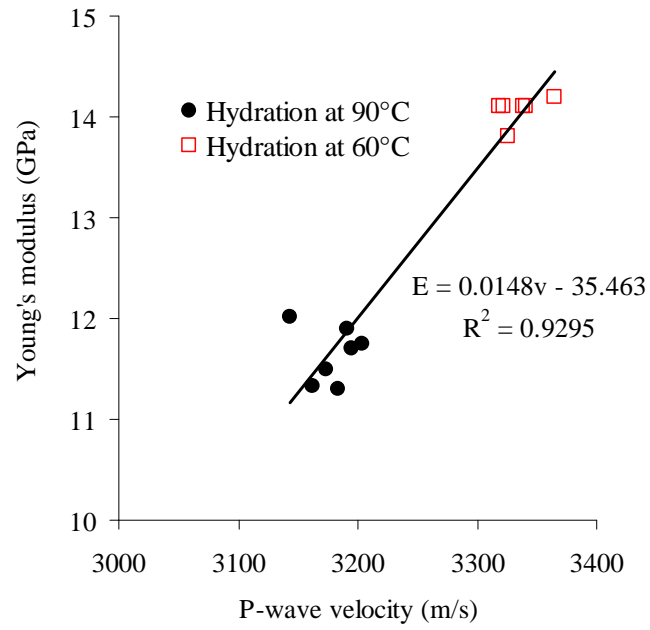


Figure 12 : Young's modulus versus P-wave velocity for cement pastes hydrated at 60°C and 90°C

Aknowledgements

The authors gratefully acknowledge TOTAL for supporting this research. They wish also to thank François Martineau (IFSTTAR) and Gregory Galdiolo (TOTAL) for their assistance in the testing programme.

References

- [1] S. Ghabezloo, J. Sulem, S. Guedon, F. Martineau, J. Saint-Marc, Poromechanical of hardened cement paste under isotropic loading. *Cement and Concrete Research* 38(12) (2008) 1424-1437.
- [2] S. Ghabezloo, Comportement thermo-poro-mécanique d'un ciment pétrolier, PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, 2008.
- [3] S. Ghabezloo, J. Sulem, J. Saint-Marc. The effect of undrained heating on a fluid-saturated hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 39(1) (2009) 54-64.
- [4] S. Ghabezloo, J. Sulem, J. Saint-Marc, Evaluation of a permeability-porosity relationship in a low-permeability creeping material using a single transient test, *International journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46(4) (2009) 761-768.
- [5] F.-J. Ulm, G. Constantinides, F.H. Heukamp, Is concrete a poromechanics material? -A multiscale investigation of poroelastic properties, *Materials and Structures* 37 (265) (2004) 43-58.
- [6] S. Ghabezloo, Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste, *Cement and Concrete research*, 40(8) (2009), 1197-1210.
- [7] S. Ghabezloo, Micromechanics analysis of thermal expansion and thermal pressurization of a hardened cement paste, *Cement and Concrete Research* 41(5) (2011) 520-532.
- [8] S. Ghabezloo. Effect of the variations of clinker composition on the poroelastic properties of hardened class G cement paste, *Cement and Concrete Research* (2011), 41(8) (2011) 920-922.
- [9] H. M. Jennings, Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 275-289.
- [10] C. Mazzotti, M. Savoia, Nonlinear creep damage model for concrete under uniaxial compression, *Journal of Engineering Mechanics* 129(9) 2003.
- [11] R.A. Schapery, Correspondence principles and a generalized J-integral for large deformation and fracture analysis of viscoelastic media, *Int. J. Fracture*, 25(1) (1984) 95-223.
- [12] D. Roylance, Engineering viscoelasticity, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology (2001).
- [13] Y. Abousleiman, Cheng A. H.-D., Jiang C., Roegiers J.-C., Poroviscoelastic analysis of borehole and cylinder problems, *Acta Mechanica* 119 (1996) 199-219.
- [14] K. Velez, S. Maximilien, D. Damidot, G. Fantozzi, F. Sorrentino, Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 555-561.
- [15] J. Nemecek, Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes, *Materials Characterization* 60 (2009) 1028-1034.

- [16] H. M. Jennings, P.D. Tennis, Model for the developing microstructure in Portland Cement Pastes, *J. Am. Ceram. Soc* 77(12) (1994) 3161-72
- [17] H. M. Jennings, A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 101–116.
- [18] H. M. Jennings, Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage, *Materials and Structures/ Concrete Science and Engineering* 37 (2004) 59-70.
- [19] Jennings H.M., Thomas J.J., Gevrenov J.S., Constantinides G., Ulm F.-J., A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 329-336.
- [20] R. Alizadeh, J. J. Beaudoin, L. Raki, Viscoelastic nature of calcium silicate hydrate, *Cement & Concrete Composites* 32 (2010) 369–376
- [21] G. W. Scherer, Dynamic pressurization method for measuring permeability and modulus: I. theory. *Materials and Structures* 39 (2006) 1041-1057.
- [22] J. J. Valenza, G. W. Scherer, Evidence of anomalous thermal expansion of water in cement paste, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 57-66.
- [23] O. Bernard, F.-J. Ulm, J.T. Germaine, Volume and deviator creep of calcium-leached cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1127-1136.
- [24] F. Benboudjema, Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires, PhD Thesis, Université de Marne-La-Vallée, U.F.R. de Sciences et Technologies, France, 2002.
- [25] R.F. Feldman, Helium flow and density measurement of the hydrated tricalcium silicate-water system, *Cement and Concrete Research* 2(1) (1972) 123-136.
- [26] G.W. Scherer, J.J. Valenza, G. Simmons, New methods to measure liquid permeability in porous materials, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 386–397.
- [27] B. T. Tamtsia, J.J. Beaudoin, Basis creep of hardened cement paste. An examination of the role of water, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1465-1475.
- [28] Z.P. Bažant, A.B. Haugegaard, S. Baweja, F.-J. Ulm, Microprestress-solidification theory for concrete creep. I: Aging and drying effects. *Journal of Engineering Mechanics*, 123(11) (1997).
- [29] P. Klug, F.H. Wittmann, Activation energy and activation volume of creep of hardened cement paste, *Materials science and Engineering* 15 (1974) 63-66.
- [30] J. I. Escalante-Garcia, Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements : Part I, neat cements, *Cement and Concrete Research*, 28(9) (1998)1245-1257.
- [31] A. Plassais, Nanoporosité, Texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments, PhD Thesis, Université Paris 6, Spécialité de Physique et Chimie des Matériaux, France, 2003.
- [32] M. Cervera, R. Faria, J. Oliver, T. Prato, Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena, *Computers and Structures* 80 (2002) 1511-1521.
- [33] M. Vandamme and F.-J. Ulm, Nanogranular origin of concrete creep, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106(26) (2009).

3.3. Fluage uniaxial

L'étude de l'effet de la température d'hydratation sur le comportement différé de la pâte de ciment sous chargement isotrope est complétée par une étude du fluage en compression uniaxiale à la température ambiante et en condition saturée sur des échantillons hydratés à 60°C et à 90°C. Cette partie est présentée sous la forme d'un autre article, intitulé «Effect of the hydration temperature on the creep of a hardened cement paste» soumis à la revue 'Cement and Concrete Research'. Les essais ont montré que pour une contrainte uniaxiale donnée, le fluage est plus important pour une température d'hydratation plus élevée. En particulier, le fluage tertiaire apparaît lorsque la contrainte appliquée est suffisamment élevée. Ceci prouve que le phénomène d'endommagement est très important. Le modèle poro-viscoplastique proposé dans la partie précédente pour la modélisation du comportement différé de la pâte de ciment sous contrainte isotrope ne peut pas décrire le fluage tertiaire. Pour pouvoir modéliser cette phase du comportement différé du matériau sous chargement uniaxial, le modèle visco-endommageable de Challamel et al. (2005) est étendu et utilisé. Il comporte six paramètres qui sont évalués à partir d'une calibration du modèle sur les données expérimentales. Les paramètres obtenus mettent bien en évidence qu'une température d'hydratation plus élevée conduit à des propriétés mécaniques plus faibles et à un développement plus rapide de l'endommagement.

Article soumis à 'Cement and Concrete Research'

Effect of the hydration temperature on the creep of a hardened cement paste

Manh-Huyen Vu^{1,2}, Jean Sulem¹, Jean-Benoît Laudet², André Garnier²

¹CERMES, UR Navier, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, IFSTTAR, CNRS, Université Paris-Est, Marne la Vallée, France

²TOTAL, Management of Residual Gases Project, Pau, France

Abstract

Uniaxial creep tests have been performed at ambient temperature on a saturated hardened class G cement paste hydrated at 60°C and 90°C. The results have shown that creep is enhanced at higher hydration temperature. The visco-damage model of Challamel et al. (2005) has been extended and used to analyze the experimental results. The model parameters have been calibrated on the results of the creep tests performed at different stress levels for both hydration temperatures. The model correctly reproduces the effect of the hydration temperature on time dependent properties of the material. The enhanced creep at higher hydration temperature is attributed to the development of more damage in cement paste and to significant weakening of the mechanical properties.

1. Introduction

For cementing an oil well, the cement slurry is pumped into the annular space between the steel casing and the rock around the well. This cement sheath plays a very important role during the life of the well from the drilling phase to the production phase and finally in the abandon phase when the reservoir may be used for storage and sequestration of greenhouse gas. It provides zonal isolation in the well, i.e. it excludes fluids such as water or gas in one zone from oil in another zone. It supports also the steel casing and protects it against corrosion. Various thermal and mechanical solicitations during the well life can damage the cement sheath and influence its performance for stability and sealing of the well. The knowledge of the behaviour of the cement sheath in oil-well conditions is thus important for analysis and prediction of its performance during the life of the well which is in the order of several decades. Along an oil-well, depending upon the depth, the cement paste is hydrated under different conditions of temperature and pressure. Therefore it is important to study of the effect of hydration temperature on the time-dependent behaviour of the cement paste. Various studies have been performed to evaluate the effect of

pressure and temperature on cement paste during setting [1][2][3][4][5][6][7][8]. These studies generally show the acceleration of the setting kinetics by increase of the hydration temperature and/or the hydration pressure. However, there is little information in the literature about the effect of the hydration temperature on creep properties of the hardened cement paste. Hanson [9] observed that the hydration temperature of unsaturated concrete from 22°C to 170°C increases the creep strain. Sakata [10] found an opposite result by studying the creep of concrete cured at temperatures ranging from 5°C to 35°C. The hydration temperature affects the microstructure because it influences the kinetics of the chemical reactions which occur during the hydration process. Taylors [1] showed that at high temperature, hydration of cement paste takes place more rapidly. This was also confirmed by the experimental results of Escalante-Garcia [9], Plassais [12], Gallucci et al. [13] and Constantinides [14]. Escalante-Garcia [9] noted that during hydration, a higher temperature increases the pore size of cement paste and the density of C-S-H but does not modify the total porosity. Kjellsen et al. [15] showed that, under a higher temperature, the arrangement of the constituents of the cement paste microstructure is less homogeneous resulting in a higher mercury intrusion porosity. Consequently the long term mechanical properties of cement paste are weaker [8][12][16].

In this paper, the effect of hydration temperature on the creep of saturated hardened cement paste is studied on the basis of uniaxial creep experiments. A class G cement was used to prepare the samples with a water to cement ratio equal to 0.44. Five creep tests have been performed at various stress levels on samples hydrated at 90°C (3 tests) and 60°C (2 tests). Considering the mechanisms of creep under loading, the visco-damage model proposed by Challamel et al. [17] in the thermodynamic framework of Lemaître and Chaboche [18] has been used and extended to improve the description of the visco-damage surface. The calibration of the model parameters on the experimental data allows to evaluate the effect of the hydration temperature and to assess its influence on the creep of the hardened cement paste.

2. Model of creep damage

In a previous study [8], creep under isotropic loading has been studied on samples hydrated at two different temperatures (60°C and 90°C) and tested at two different temperatures (60°C and 90°C). Based on various micro-mechanisms of creep of the hardened cement paste, a viscoplastic model has been proposed to simulate the time dependent response of the material in drained isotropic compression tests. However, under uniaxial stress some additional damage mechanisms may play a crucial role in the creep of the hardened cement paste.

Uniaxial creep is commonly described in three stages. The primary creep (transient creep) is characterized by a decrease of the strain rate. The secondary creep corresponds to a stage during which the strain rate is constant. The tertiary creep is characterized by an increase of the strain rate until failure. Several authors have coupled damage and creep for modelling time-dependent behaviour of cementitious material in relation with microcracks nucleation and propagation [19][20][21]. Mazars and Pijaudier-Cabot [22] proposed to express the damage variable as a function of the positive strain. In the following we follow the visco-damage model proposed by Challamel et al. [17] for the time-dependent behaviour of quasi-brittle materials. The advantages of this model are the simplicity of its formulation, the sound thermodynamic background and the consideration of important phenomenological aspects such as various creep phases. However in their approach, these authors have assumed that the damage parameter is strictly positive even at very low level of stress. This seems not appropriate to describe the time-dependent behaviour of cement paste under uniaxial loading as no creep strain is recorded when the applied stress is small (lower than 15% to 20% of the uniaxial strength).

In the following section, the formulation the visco-damage model of Challamel et al. [17] is recalled and a modification is proposed. As we consider isothermal creep, thermal terms are disregarded in the formulation.

2.1. Thermodynamic framework

By definition, the Helmholtz energy is a thermodynamic potential measuring the useful work obtainable from a closed thermodynamic system at a constant temperature and volume. It is equal to the maximum amount of work extractable from an isothermal thermodynamic process at constant volume. This energy quantity per unit mass is defined as:

$$\psi = e - Ts \quad (1)$$

where e is the internal energy per mass unit, T is temperature, s is entropy density. In general, Helmholtz energy is taken as the state potential of the material and is a function of all the state variables. According to [23][24], for the isothermal case and isotropic damage, one can write the expression of Helmholtz energy as a function of strain tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}$, and of an isotropic damage parameter D (which evolves from 0 at the virgin state to 1 at failure) as follows:

$$\psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, D) = \psi_0(\underline{\underline{\varepsilon}}, D) + \psi_1(D) \quad (2)$$

where

$$\psi_0(\underline{\underline{\varepsilon}}, D) = \frac{1}{2\rho} \underline{\underline{\tilde{\sigma}}} : \underline{\underline{\Gamma_0}} \underline{\underline{\tilde{\sigma}}} \quad (3)$$

and $\psi_1(D)$ is a positive definite function quantifying the energy related to damage. In equation (3), ρ is density of the material, $\underline{\underline{\Gamma_0}}$ is the linear elastic operator for undamaged material and $\underline{\underline{\tilde{\sigma}}}$ is the effective stress tensor which is defined from the strain equivalence principle as [23]:

$$\underline{\underline{\tilde{\sigma}}} = (1-D)^{-1} \underline{\underline{\sigma}} \quad (4)$$

From (3) and (4), we get:

$$\psi_0(\underline{\underline{\varepsilon}}, D) = \frac{1}{2\rho} (1-D) \underline{\underline{\tilde{\sigma}}} : \frac{\underline{\underline{\Gamma_0}}}{(1-D)^2} \underline{\underline{\sigma}} \quad (5)$$

Cordebois and Sidoroff [25] showed that the strain tensor is expressed as:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{\underline{\underline{\Gamma_0}}}{(1-D)^2} \underline{\underline{\sigma}} \quad (6)$$

From equations (5) and (6), the free energy $\psi_0(\underline{\underline{\varepsilon}}, D)$ can be evaluated as:

$$\rho\psi_0(\underline{\underline{\varepsilon}}, D) = (1-D) \left[\frac{1}{2} \lambda_0 (\text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}})^2 + \mu_0 \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}) \right] \quad (7)$$

where λ_0 and μ_0 are Lamé coefficients of the intact material. The associated ‘thermodynamical’ forces are derived from the potential as:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = (1-D) (\lambda_0 \text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}} \mathbf{1} + 2\mu_0 \underline{\underline{\varepsilon}}) \quad (8)$$

$$Y = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial D} = Y_0 - Y_1 \quad (9)$$

$$Y_0 = \frac{1}{2} \lambda_0 (\text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}})^2 + \mu_0 \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}) \quad ; \quad Y_1 = \rho \frac{d}{dD} (\psi_1(D))$$

Y is associated to the damage energy release rate.

2.2. Visco-damage loading surface and evolution of the damage parameter

A visco-damage loading surface g is postulated as follow:

$$g(Y_0^+, Y_1) = A\sqrt{Y_0^+} - (\sqrt{Y_1} + \sqrt{Y_D}) \quad (10)$$

where Y_0^+ is a function of the tensor of the positive strain:

$$Y_0^+ = \mu_0 \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}^+ \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^+) \quad (11)$$

As compared to the model of Challamel et al. [17] we introduce in equation (10) the parameter A which is smaller than 1 and controls the shape of visco-damage surface. As it will be shown later in section 2.2, the parameter A controls the form of stabilization curves. Y_D corresponds to the initial elastic domain. This “force” is the stress threshold beyond which the damage starts to evolve. Following [26], the visco-damage surface is assumed to depend upon the positive strain. The evolution of damage parameter D is derived from the visco-damage loading surface as:

$$\dot{D} = \frac{1}{\eta} \left\langle \frac{g(Y_0^+, Y_1)}{\sqrt{\Omega}} \right\rangle \quad (12)$$

where Ω is a positive parameter which has the dimension as Y (stress quantity) and η is the relaxation time corresponding to the damage growth. The symbol $\langle x \rangle$ denotes x if $x \geq 0$ and 0 otherwise. This form of damage rate is similar to damage rate used by Voyiadjis et al. [27].

It can be shown that the proposed model satisfies the second principle of thermodynamics:

- If $g(Y_0^+, Y_1) \geq 0$, one can show that $Y_0^+ - Y_1 \geq 0$ because $A \leq 1$. The intrinsic dissipation density is found positive:

$$\phi = (Y_0 - Y_1) \dot{D} \geq (Y_0^+ - Y_1) \dot{D} \geq 0 \quad (13)$$

- If $g(Y_0^+, Y_1) < 0$, from equation (12) one obtains $\dot{D} = 0$. Finally, the intrinsic dissipation density is nonnegative:

$$\phi = (Y_0 - Y_1) \dot{D} = 0 \quad (14)$$

Inequality (13) and equality (14) thus show that the model obeys the second principle of thermodynamics.

2.3. Formulation of the creep law

Under a constant uniaxial stress σ , and assuming a constant Poisson's ratio ν , using the expression (11), the axial strain ε is obtained as:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1+\nu}{\nu^2} \frac{Y_0^+}{E_0}} \quad (15)$$

The following quantities are defined:

$$\chi = \sqrt{\frac{1+\nu}{\nu^2} \frac{Y_1}{E_0}}; \quad \varepsilon_D = \sqrt{\frac{1+\nu}{\nu^2} \frac{Y_D}{E_0}}; \quad \xi = \sqrt{\frac{1+\nu}{\nu^2} \frac{\Omega}{E_0}} \quad (16)$$

For simplicity purpose, the four following dimensionless parameters are considered:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\xi}, \quad \chi^* = \frac{\chi}{\xi}, \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{E_0 \xi}, \quad \varepsilon_D^* = \frac{\varepsilon_D}{\xi}, \quad \tau = \frac{t}{\eta} \quad (17)$$

From equations (8) (10) (12) (15) (16) (17), the visco-damage model is reduced to a system of two equations:

$$\begin{cases} \sigma^* = (1-D)\varepsilon^* \\ \frac{dD}{d\tau} = \langle A\varepsilon^* - \kappa^*(D) \rangle \end{cases} \quad (18)$$

where $\kappa^* = \chi^* + \varepsilon_D^*$.

As mentioned above, one can postulate that the mechanisms of creep and damage are divided into three stages:

- $\sigma^* < \sigma_1^*$: the material behaves elastically (σ_1^* is the limit of elastic domain);
- $\sigma_1^* \leq \sigma^* < \sigma_2^*$: creep and damage occur simultaneously and the strain and damage tend to stabilize (primary creep);
- $\sigma_2^* \leq \sigma^*$: creep and damage occur simultaneously and failure can be reached (tertiary creep).

The stabilization condition is expressed as:

$$\begin{cases} \sigma^* = (1-D)\varepsilon^* \\ \frac{dD}{d\tau} = 0 \end{cases} \quad (19)$$

From (18) and (19), one can obtain a relationship between the stress and the damage parameter, describing the equation of the ‘stabilization curve’ as:

$$\sigma^* = \frac{1}{A}(1-D)\kappa^*(D) \quad (20)$$

A simple polynomial expression of (20) can be chosen in order to describe the different evolutions of creep and damage:

$$\sigma^* = BD^2 + MD + \sigma_1^* \quad (21)$$

where B and M are two material parameters. Two conditions are imposed to these parameters. The first one states that $d\sigma^*/dD$ should decrease with D and the second one states that σ_2^* is the limit between the primary creep (stable domain) and tertiary creep (failure domain).

$$B < 0 \quad \text{and} \quad \left. \frac{d\sigma^*}{dD} \right|_{\sigma^*=\sigma_2^*} = 0 \quad (22)$$

Using equation (21) and conditions (22), conditions on parameters B and M are obtained as:

$$B < 0 \quad \text{and} \quad \frac{M^2}{4B} = \sigma_1^* - \sigma_2^* \quad (23)$$

From equations (19), (20) and (21), the expression of $\kappa(D)$ is derived as:

$$\kappa(D) = A \frac{\varepsilon^*}{\sigma^*} \left[B \left(\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \right)^2 - (2B + M) \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} + B + M + \sigma_1^* \right] \quad (24)$$

For a uniaxial creep test, σ^* is constant and from (18), we have

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^{*2}} \frac{d\varepsilon^*}{d\tau} \quad (25)$$

Replacing (18) and (24) into equation (25), the evolution of strain is obtained as:

$$\frac{d\varepsilon^*}{d\tau} = \frac{1}{\sigma^*} \left\langle \left[\left(1 - \frac{B + M + \sigma_1^*}{\sigma^*} \right) (k\varepsilon^*)^3 + k(2B + M)(k\varepsilon^*)^2 - k^2 B \sigma^* (k\varepsilon^*) \right] \right\rangle \quad (26)$$

where $k = \sqrt[3]{A}$.

The five parameters B , M , σ_1^* , σ_2^* , k , appearing in equation (26) can be reduced to four by using equation (23); To simplify equation (26), we set:

$$\begin{cases} b = B + M + \sigma_1^* \\ a = -k(2B + M) \\ c = -k^2 B \end{cases} \quad (27)$$

From equations (23) and (27), we get :

$$\begin{cases} B = -\frac{c}{k^2} \\ M = \frac{1}{k} \left(\frac{2c}{k} - a \right) \\ \sigma_1^* = b + \frac{1}{k} \left(a - \frac{c}{k} \right) \\ \sigma_2^* = b + \frac{a^2}{4c} \end{cases} \quad (28)$$

For given stress thresholds σ_1^* and σ_2^* , the stabilization curve σ^* versus D is controlled by B and M whereas the stabilization curve σ^* versus ε^* , i.e. $d\varepsilon^*/d\tau = 0$ is controlled by k . In order to simplify the model and without losing its generality, one can choose to impose that both stabilization curves are controlled by the same parameter. A sufficient condition is to impose that

$a=c$. By doing this, B and M can be calculated from k . The parameter k controls the form of both stabilization curves. Equation (26) is thus rewritten as:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{k}{\sigma^*} \left\langle \left(1 - \frac{b}{\sigma^*}\right) \theta^3 - a\theta^2 + a\sigma^* \theta \right\rangle \quad (29)$$

where $\theta = k\varepsilon^*$.

2.4. Conditions for stabilization and failure

For given parameters a , b , k the strain rate as expressed by equation (29) only depends on the stress. In order to figure out how this model can describe stabilization of the creep strain or acceleration of the creep strain up to failure, the strain evolution for some assumed values of the parameters ($E_0 = 10GPa$; $\sigma_1 = 30MPa$; $\sigma_2 = 15MPa$; $k = 0.95$; $\xi = 4 \times 10^{-3}$) is plotted in Figure 1 where $h(\varepsilon^*)$ is expressed by the equation (30). The parameters a and b are found equal to 1.23 and 0.44 respectively. One can observe that for $\sigma^* = 0.60$ the strain rate is nil for $\varepsilon^* = 0.75$ (stabilization of the creep) whereas for $\sigma^* = 0.80$ the strain rate tends to infinity at large strain (failure).

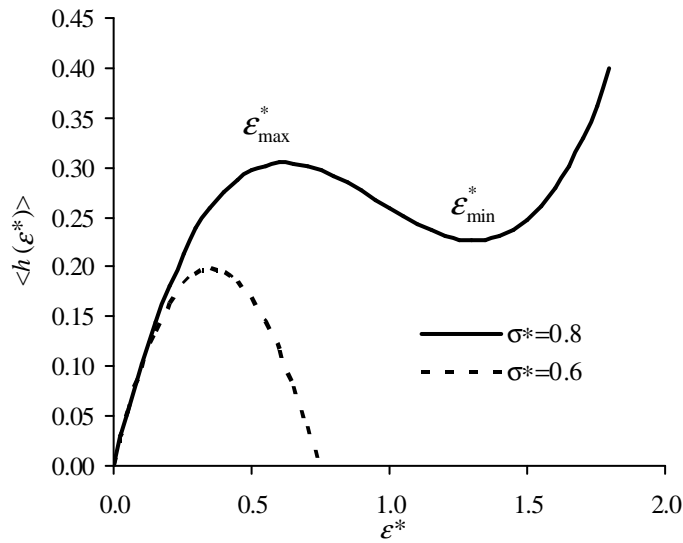


Figure 1: Strain rate as function of strain

From equation (29), the various cases can be simply discriminated by looking at extrema of the following function:

$$h(\varepsilon^*) = \frac{1}{\sigma^*} \left[\left(1 - \frac{b}{\sigma^*}\right) (k\varepsilon^*)^3 - a(k\varepsilon^*)^2 + a\sigma^* k\varepsilon^* \right] \quad (30)$$

If the minimum of this function is negative or nil, the creep can stabilize (primary creep); if not the strain rate will first decrease and then increase up to failure (tertiary creep).

As the instantaneous strain of the tests could not be measured, we assume that it is purely elastic and is given by $\varepsilon_0^* = \sigma / (E_0 \xi) = \sigma^*$. For primary creep, the strain rate initially decreases. The initial strain ε_0^* must hence be greater than the maximum ε_{\max}^* of the function $h(\varepsilon^*)$. This condition is written as:

$$\sigma^* \leq b + \frac{2a}{3k} - \frac{a}{3k^2} \quad (31)$$

Stabilization of creep strain is obtained when the equation $h(\varepsilon^*) = 0$ has two positive solutions which gives:

$$b + \frac{a}{k} \left(1 - \frac{1}{k}\right) < \sigma^* \leq b + \frac{a}{4} \quad (32)$$

On the other hand, failure under creep is reached when the right hand side of inequation (32) is violated:

$$b + \frac{a}{4} < \sigma^* \quad (33)$$

When the stress is high enough, the strain rate increases continuously until failure. This situation is described by the model when the function $h(\varepsilon^*)$ has no extrema and is thus monotonous. This is the case when the following condition is satisfied:

$$\sigma^* \geq b + \frac{a}{3} \quad (34)$$

From (21) and (28) and under the assumption $a = c$, one obtains the relationship between the uniaxial stress σ^* and the damage parameter D for stabilization of the creep strain:

$$\sigma^* = -\frac{a}{k^2} D^2 + \frac{a}{k} \left(\frac{2}{k} - 1\right) D + \left(b + \frac{a}{k} - \frac{a}{k^2}\right) \quad (35)$$

In an equivalent form, the stabilization condition can be derived from the requirement $\frac{d\varepsilon^*}{d\tau} = 0$ which gives (equation (29)):

$$\sigma^* = \frac{k\varepsilon^*}{2a} \left(-k\varepsilon^* + a + \sqrt{k^2\varepsilon^{*2} - 2ak\varepsilon^* + a^2 + 4ab}\right) \quad (36)$$

For example with the values of the dimensionless parameters $a=1.23$, $b=0.44$, $k=0.95$, the relationship between the applied stress and the damage coefficient for stabilization of the creep strain (Figure 2a):

$$\sigma^* = -1.361D^2 + 1.429D + 0.375 \quad (37)$$

As the material is in the elastic domain during the loading before creep test, the damage coefficient at the beginning of the creep test is zero. For $\sigma^* < 0.375$, the damage coefficient remains always equal to zero (elastic domain); for $0.375 < \sigma^* \leq 0.75$, the damage coefficient evolves and saturates at a given value D_1 lower than 1; for $\sigma^* > 0.75$, the damage coefficient grows to 1 and failure is reached. The corresponding relationship between the applied stress and the strain at stabilization of creep is shown in Figure 2b. It is important to note that the part of stabilization curve for $\sigma^* < 0.375$ in the Figure 2b has no signification.

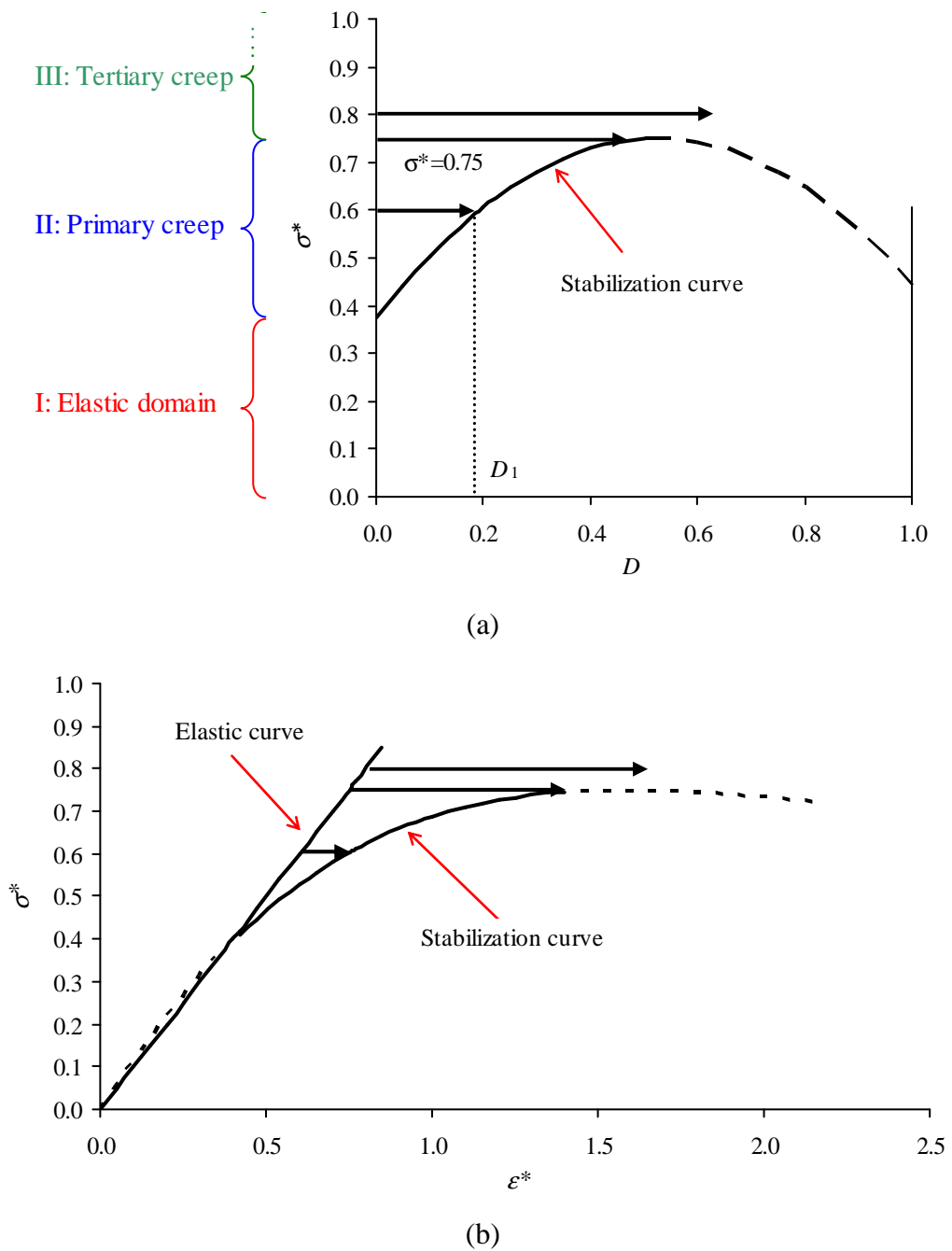


Figure 2: Stress regimes for creep evolution

2.4.1 Stress-strain curve at infinitely low loading rate

The stress-strain relationship for a visco-damage material as written in equation (18) can be applied for the limit case of an infinitely low loading rate. For that, one can assume that

$$\varepsilon^* = \alpha t \quad (38)$$

with α tending to 0. From the equation (18), one can write

$$-\frac{1}{\varepsilon^*} \frac{d\sigma^*}{dt} + \frac{\sigma^*}{\varepsilon^{*2}} \frac{d\varepsilon^*}{dt} = \langle A\varepsilon^* - \kappa^*(D) \rangle \quad (39)$$

Replacing equation (38) into (39), we get:

$$\alpha \left(\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} - \frac{d\sigma^*}{dt} \right) = \varepsilon^* \langle A\varepsilon^* - \kappa^*(D) \rangle \quad (40)$$

With the parameters defined in section 2.3, equation (40) can be rewritten as:

$$\alpha \left(\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} - \frac{d\sigma^*}{dt} \right) = \left\langle \left[\left(1 - \frac{b}{\sigma^*} \right) (k\varepsilon^*)^3 - a(k\varepsilon^*)^2 + a\sigma^* (k\varepsilon^*) \right] \right\rangle \quad (41)$$

For infinitely small α , the equation of the stabilization curve is retrieved:

$$0 = \left\langle \left[\left(1 - \frac{b}{\sigma^*} \right) (k\varepsilon^*)^3 - a(k\varepsilon^*)^2 + a\sigma^* (k\varepsilon^*) \right] \right\rangle \quad (42)$$

The stress level σ_2^* corresponding to the peak of the stabilization curve is thus the material strength at infinitely low loading rate, the so-called ‘‘intrinsic strength’’ [28]. The intrinsic strength is found around 80% of the strength at very large loading rate for concrete [28] and around 50% for cement paste [29]. The strain ε_p^* at peak of the stabilization curve is the solution of the following equation:

$$\left. \frac{d\sigma^*}{d\varepsilon^*} \right|_{\varepsilon^* = \varepsilon_p^*} = 0 \quad (43)$$

which gives

$$\varepsilon_p^* = \frac{a + 4b}{2k} \quad (44)$$

$\varepsilon_p^* = \varepsilon_c / \xi$ corresponds to the dimensionless strain at peak strength for infinitely low loading rate and thus the parameter ξ can be experimentally evaluated from the stress-strain response at very low loading rates:

$$\xi = \frac{2k}{a + 4b} \varepsilon_c \quad (45)$$

2.5. Explicit expression of the creep law

Equation (29) can be solved explicitly to derive the time dependent uniaxial creep strain. Stabilization of the creep strain is obtained when the quadratic equation $(1-b/\sigma^*)(k\varepsilon^*)^2 - a(k\varepsilon^*) + a\sigma^* = 0$ has two positive solutions $(\varepsilon_1^*, \varepsilon_2^*)$ where the lowest root ε_1^* is the maximum strain at creep stabilization. Equation (29) can be re-written as:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{k(1-b/\sigma^*)}{\sigma^*} \theta(\theta - \theta_1)(\theta - \theta_2) \quad (46)$$

where $\theta_1 = k\varepsilon_1^*$ and $\theta_2 = k\varepsilon_2^*$. The solution of the above differential equation is obtained as :

$$\frac{k(1-b/\sigma^*)}{\sigma^*} \tau + C_0 = \frac{\ln \theta}{\theta_1 \theta_2} + \frac{\ln(\theta_1 - \theta)}{\theta_1(\theta_1 - \theta_2)} + \frac{\ln(\theta_2 - \theta)}{\theta_2(\theta_2 - \theta_1)} \quad (47)$$

$$\text{where } C_0 = \frac{\ln \theta_0}{\theta_1 \theta_2} + \frac{\ln(\theta_1 - \theta_0)}{\theta_1(\theta_1 - \theta_2)} + \frac{\ln(\theta_2 - \theta_0)}{\theta_2(\theta_2 - \theta_1)}$$

Failure is reached when the quadratic equation $(1-b/\sigma^*)(k\varepsilon^*)^2 - a(k\varepsilon^*) + a\sigma^* = 0$ has no real solution. In that case, equation (29) is rewritten as:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{k(1-b/\sigma^*)}{\sigma^*} \theta \left[\theta^2 - \frac{a}{(1-b/\sigma^*)} \theta + \frac{a\sigma^*}{(1-b/\sigma^*)} \right] \quad (48)$$

The solution of differential equation (48) is obtained as:

$$\frac{k(\zeta^2 + \gamma^2)(1-b/\sigma^*)}{\sigma^*} \tau + C_0 = \ln \frac{\theta}{\sqrt{(\theta - \zeta)^2 + \gamma^2}} + \frac{\zeta}{\gamma} \operatorname{atan} \left(\frac{\theta - \zeta}{\gamma} \right) \quad (49)$$

where

$$\zeta = \frac{a}{2(1-b/\sigma^*)}; \quad \gamma = \sqrt{\frac{a\sigma^*}{(1-b/\sigma^*)} - \zeta^2}; \quad C_0 = \ln \frac{\theta_0}{\sqrt{(\theta_0 - \zeta)^2 + \gamma^2}} + \frac{\zeta}{\gamma} \operatorname{atan} \left(\frac{\theta_0 - \zeta}{\gamma} \right) \quad (50)$$

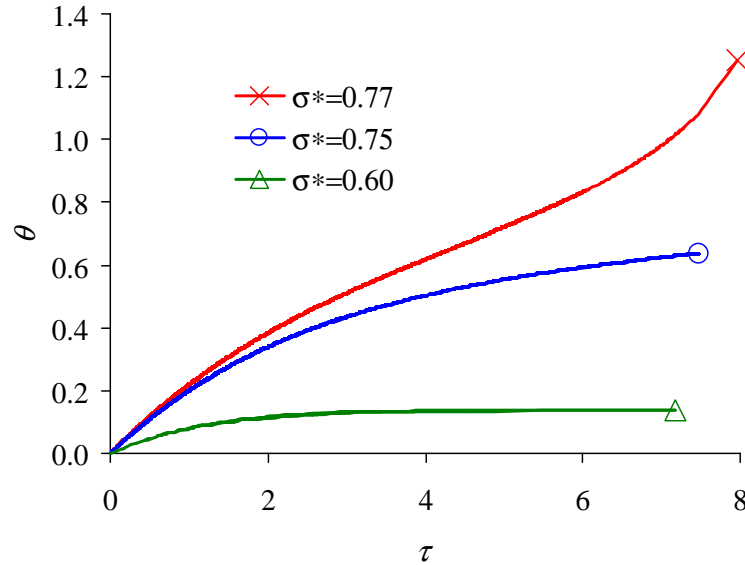


Figure 3 : Creep response in the primary and tertiary regimes

The values of the parameters $a = 1.23$; $b = 0.44$; $k = 0.95$ presented in the section 2.4 are used to illustrate the solution of the creep law. Figure 3 shows curves θ versus τ for three different values of the dimensionless stress σ^* . These graphs confirm that for a stress smaller than $\sigma_2^* = 0.75$, the strain tends to stabilize and that beyond this threshold the tertiary creep occurs.

3. Experimental program

The effect of hydration temperature on the creep of saturated hardened cement paste is studied on the basis of uniaxial creep experiments performed at various stress levels on samples hydrated at 90°C and 60°C.

3.1. Sample preparation and material properties

A class G cement has been used to prepare the cement paste with a water to cement ratio $w/c = 0.44$. The fresh paste was conserved in lime saturated water either at 60°C or at 90°C during 7 days. The cement bloc was then slowly cooled to ambient temperature. The bloc was then cored and cut to obtain cylindrical specimens with 36mm diameter and 72mm length. The specimens were conserved in an equilibrated fluid of $\text{pH} = 13$ during 3 months at ambient temperature before tests. The composition of the equilibrated fluid is presented in [30].

The effect of hydration temperature on the microstructure of the cement paste is studied by measuring the total porosity and the mercury porosity of the various samples. Uniaxial compression tests were also performed to evaluate the effect of hydration temperature on the mechanical properties of the hardened cement paste [8]. The results of these tests are presented in the Table 1.

The total porosity is measured by oven-drying the samples at 105°C and is found equal to 0.40 (resp. 0.39) for hydration at 60°C (resp. 90°C). Concerning the mercury porosity, for an applied pressure of 200MPa, the minimum pore access diameter is about 6nm and the porosity is found equal to 0.23 (resp. 0.27) for the cement paste hydrated at 60°C (resp. at 90°C). The increase of mercury porosity with the hydration temperature is compatible with the experimental results of Kjellsen et al. [15] who found that from 5°C to 50°C cement paste hydrated at higher temperatures has higher mercury porosity. The value of 0.27 measured in our work for hydration temperature of 90°C is in good agreement with the previous result of Ghabezloo et al. [31] who obtained a value of 0.26. The mercury porosity is thus higher for the sample hydrated at 90°C than the one hydrated at 60°C. The fractions of pores with diameter smaller than 6nm are equal to 0.17 and 0.12 for hydration at 60°C and 90°C respectively. This confirms that the hydration temperature increases the fraction of larger pores and decreases the fraction of smaller pores, which is in good agreement with the results of [16][32]. Uniaxial compression tests have been performed with a loading rate of 7.5kN/mn on samples that have been slightly desaturated due to the time needed for the installation of the sample in the cell. Table 1 shows stronger mechanical properties for cement paste hydrated at 60°C which can be attributed to its lower mercury porosity.

Table 1 : Properties of cement pastes

Hydration temperature (°C)	Total porosity	Mercury porosity	Young's modulus (GPa)	Strength (MPa)
60	0.40	0.23	14.0	55
90	0.39	0.27	11.5	43-50

3.2. Uniaxial compression creep tests

Five uniaxial compression creep tests have been performed. A picture of the loading frame is presented on Figure 4. Loads are applied with masses and a cantilever beam gives a multiplicative factor of 10 for the load applied on the sample.

The sample is first set up in a mica bottle filled with tap water in order to keep its saturation during the tests. A transducer of LVDT type is placed above the upper platen in order to measure the axial strain of the sample. The room temperature is controlled and kept at 20°C.

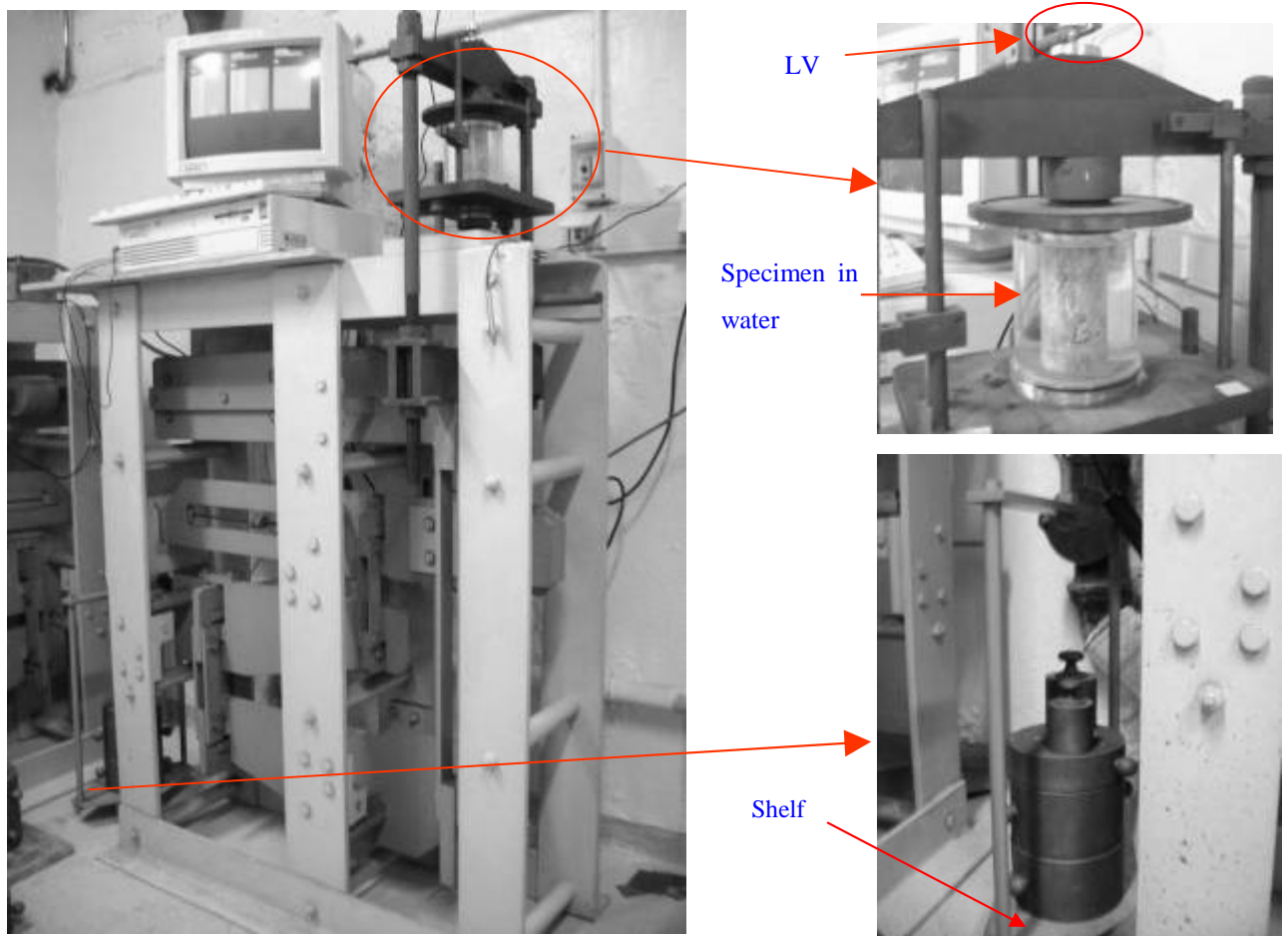


Figure 4: Loading frame system

Table 2 : Characteristics of the performed creep tests

Test	Hydration temperature (°C)	Uniaxial stress (MPa)	Duration of the test (h)	Time for reaching failure (h)
Th60, C20	60	20	325	-
Th60, C26		26	625	-
Th60, C28		28	1000	1000
Th90, C20	90	20	325	-
Th90, C25		25	700	-
Th90, C28		28	450	450

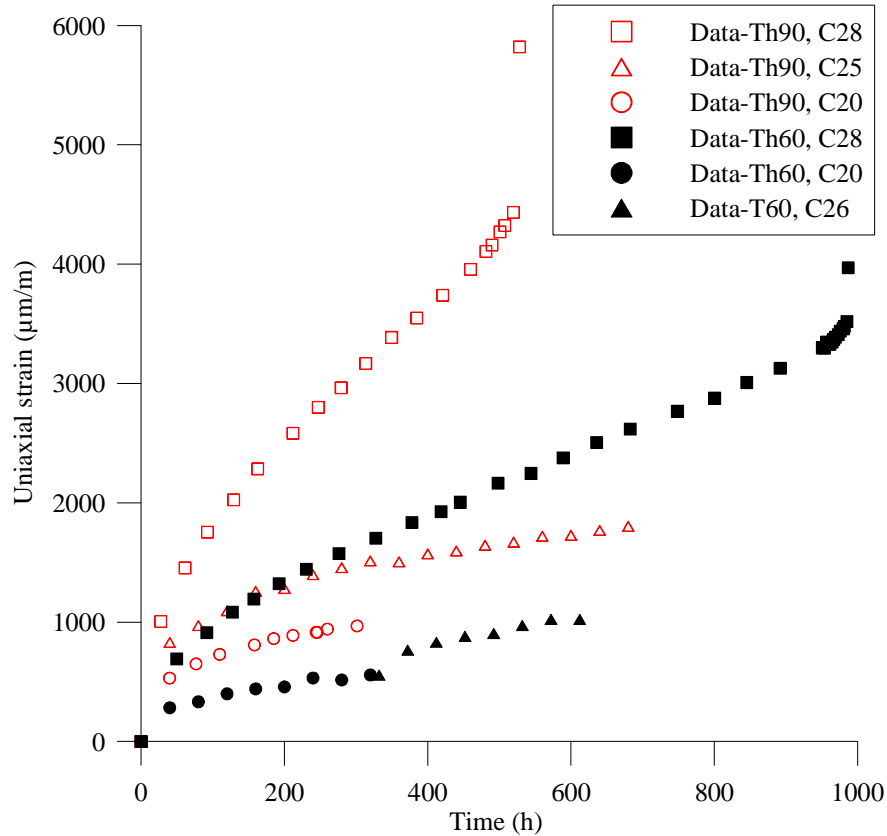


Figure 5: Uniaxial creep tests on cement paste samples

The Table 2 presents the nomenclature of the tests. Three tests have been performed on samples hydrated at 90°C under a uniaxial stress of 20MPa, 25MPa and 28MPa respectively. Two tests have been performed on the samples hydrated at 60°C. For the first sample, a stress of 20MPa is applied at the beginning and a stress of 26MPa is then applied after 325h. The second sample is loaded under 28MPa. Figure 5 shows that the creep strain is greater for the samples cured at 90°C. Primary creep is observed for the samples loaded at 20MPa. The strain remains quasi constant at 550μm/m after 220h for the sample hydrated at 60°C (Th60C20) and at 800μm/m after 325h for the one hydrated at 90°C (Th90C20). Secondary creep is observed for samples loaded under 25MPa and 26 MPa (Th90C25, Th60C26). Tertiary creep is observed for samples loaded under 28MPa. Failure is occurring after 450h for the sample cured at 90°C (Th90C28) and after 1000h for the one cured at 60°C (Th60C28). The maximum strain at failure is around 4400μm/m and 3200μm/m for Th90C28 and Th60C28 respectively. This response can be attributed to a more advanced damage state for the sample cured at 90°C and is compatible with the observation of weaker mechanical properties for this hydration temperature as presented in Table 1 and in [8].

4. Model calibration and discussion

The model presented in the section 2 contains six parameters (a , k , b , ε_c , η , E_0) which can be calibrated on the above creep tests data. The model parameters are evaluated by minimizing the error between the experimental results and the model predictions using a numerical least square solver. The computed parameters are presented in the Table 3. A comparison between the experimental results and the computed curves is presented in the Figure 6. From the values of a , b and k , the two dimensionless stress thresholds σ_1^* and σ_2^* can be calculated by using equation (28) and their dimensional values are found respectively equal to 8.2MPa and 27.8MPa for the hydration temperature of 60°C, and 8.0MPa and 27.4MPa for 90°C. This result reveals that the stress thresholds of the elastic domain and of the tertiary creep domain do not seem to be affected by the hydration temperature. We observe that the stress threshold for tertiary creep σ_2 is about 50% of the uniaxial strength obtained with a loading rate of 7.5kN/mn as presented in Table 1 for both hydration temperatures. This ratio of 50% was also found by Harsh et al. [29] for hardened cement paste whereas Rüsç [28] found a ratio of 80% for concrete. This higher ratio can be attributed to the presence of aggregates in concrete that prevent the time-dependent development of microcracks.

Table 3: Parameters of model

Parameter	Unit	Hydration temperature	
		60°C	90°C
a		0.805	0.788
k		0.88	0.88
b		0.262	0.254
ε_c		4.83×10^{-3}	5.95×10^{-3}
η	h	50	30
E_0	MPa	13000	10500

The initial Young modulus E_0 is found equal to 13GPa and 10.5GPa respectively for the cement hydrated at 60°C and 90°C, while the Young modulus obtained by Vu et al. [8] from uniaxial tests are around 14GPa and 11.5GPa. This difference can be attributed to the partial desaturation which occurs in the samples during the installation in the uniaxial cell as mentioned above. For the creep tests, the samples were kept in water during the tests so that they remain fully saturated. The mechanical properties for saturated cement paste are thus slightly lower. The strain at peak for

infinitely slow strain rate ε_c , i.e the strain at peak of the stabilization curve is equal to 4.83×10^{-3} for the hydration temperature of 60°C and 5.946×10^{-3} for the hydration temperature of 90°C . The result is compatible with the lower Young's modulus found for the case of 90°C . The obtained value of the relaxation time corresponding to the damage growth η is 50h and 30h for 60°C and 90°C respectively. From the solutions of the model presented in equation (47) and (49), one can observe that the creep strain is inversely proportional to η . In other words, under the same applied uniaxial stress the creep strain evolves more rapidly for the case of 90°C .

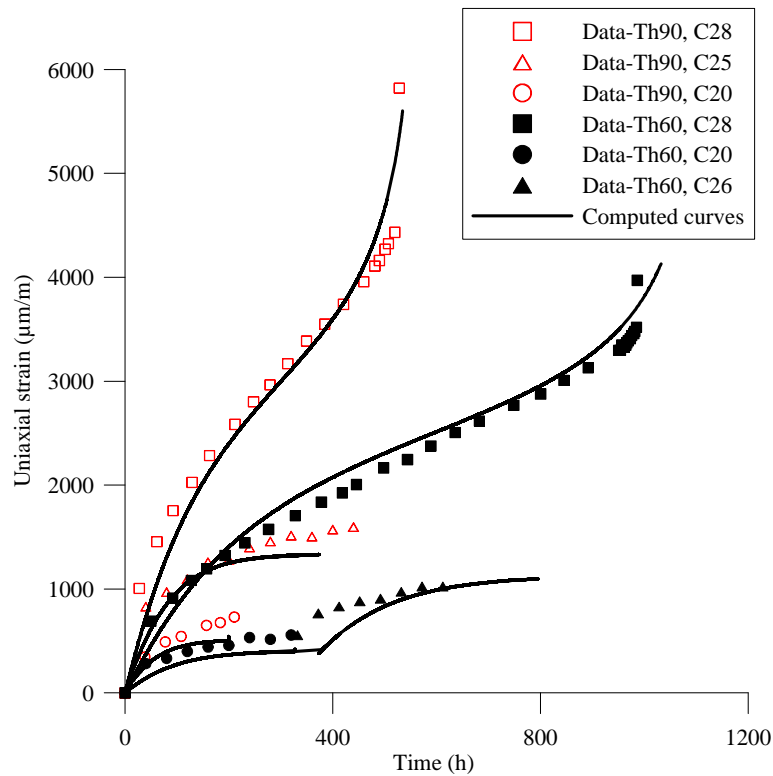


Figure 6: Comparison of experimental curves and computed curves

Using the model parameters presented in Table 3, the scheme of the various phases of the tests is represented in Figure 7, Figure 8 and Figure 9. Figure 8 and Figure 9 show the stabilization curves and the evolution paths of damage and strain as function of applied stress. For the applied stress of 20MPa, the damage parameter at vanishing strain rate (creep stabilization) is found equal to 0.21 and 0.22 for 60°C and for 90°C respectively. After the stabilization of strain and damage under 20MPa, the sample hydrated at 60°C is reloaded up to 26MPa and the value of damage parameter at new stabilization state is 0.42. One can see that in the present model, the damage coefficient at stabilization state is not modified by the loading history. This parameter depends only on the maximum loading supported by sample. Figure 8 shows that the computed strain at stabilization state for the case of 90°C is higher than the one of 60°C under the same stress which is in

accordance with the experimental data. This is due to the lower initial Young's modulus. For the case of the sample hydrated at 60°C, the strain stabilizes at a value of 2030 $\mu\text{m}/\text{m}$ under 20MPa. Figure 9 presents the computed creep strain rate versus the accumulated strain. It can be seen that the strain rate is higher at a hydration temperature of 90°C for all cases of loadings.

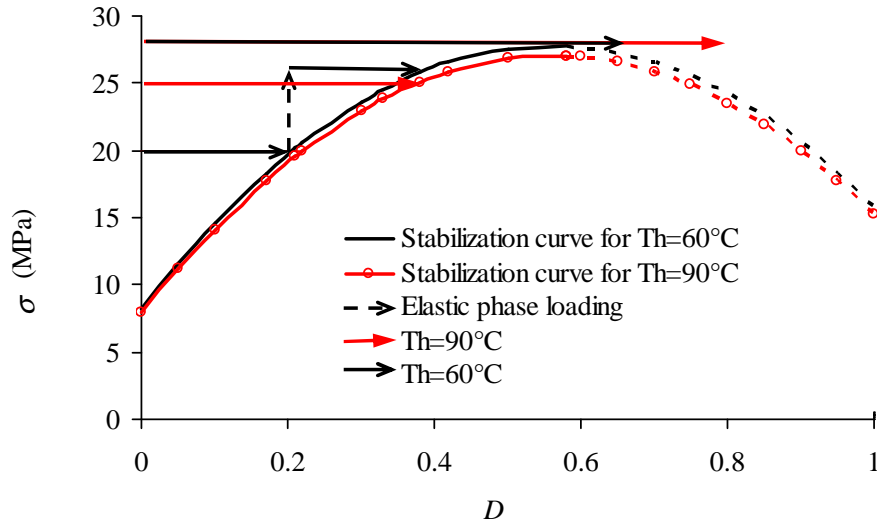


Figure 7: Evolution of damage parameter as function of applied stress

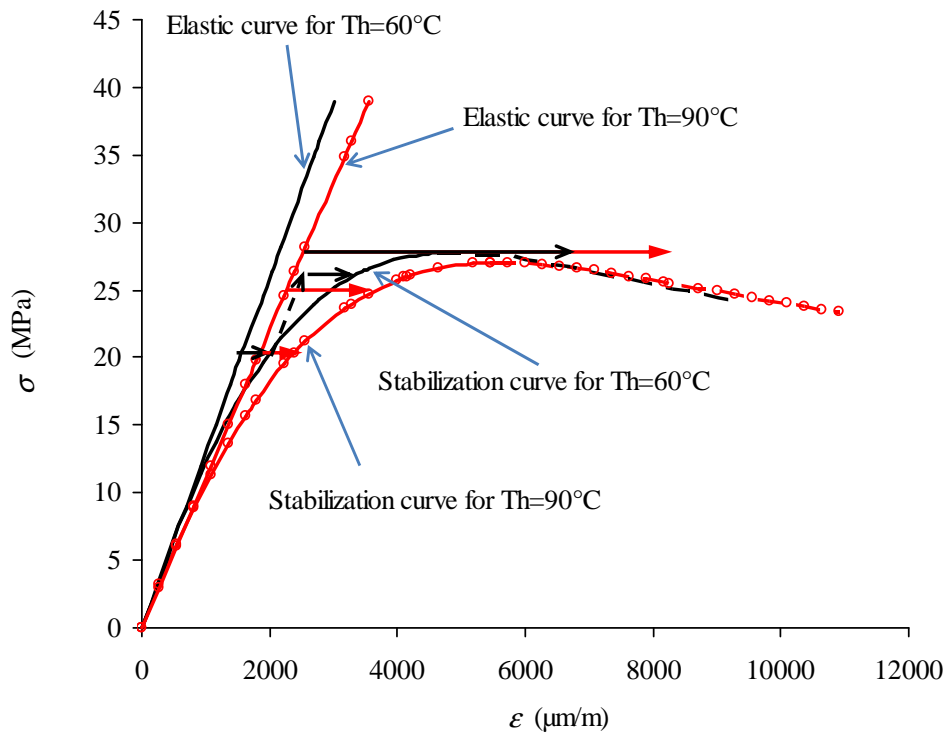


Figure 8: Evolution of creep strain as function of applied stress

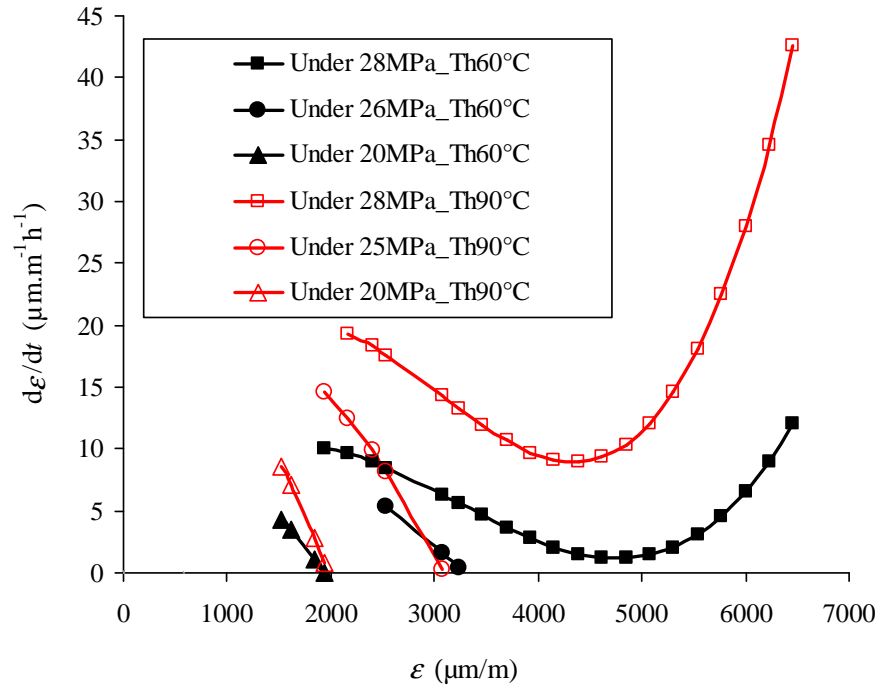


Figure 9: Evolution of the creep rate as function of strain for various applied uniaxial stress

5. Conclusion

In this paper, we have analyzed the effect of the hydration temperature on uniaxial creep of saturated hardened cement paste. Uniaxial creep tests performed on samples cured at 60°C and at 90°C have shown that for a given applied stress, creep strain is higher for a hydration temperature of 90°C than for 60°C. The visco-damage model of Challamel et al. [17] has been used and extended to better represent the shape of the visco-damage surface of hardened cement paste. The six parameters of the model are the stress threshold of the elastic domain, the intrinsic strength, the Young's modulus, the relaxation time for damage growth, the strain at peak strength for the case of infinitely low loading rate a parameter describing the evolution of the strain rate as function of the accumulated strain. This model is calibrated on the creep tests for both hydration temperatures. The obtained parameters allow to reproduce the effect of the hydration temperature on the uniaxial creep response. The higher creep for a hydration temperature of 90°C is essentially linked to the combination of weaker mechanical properties, in particular a lower Young's modulus and a lower relaxation time for damage growth and a higher strain at peak strength for the case of an infinitely low loading rate.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge TOTAL for supporting this research. They wish also to thank François Martineau (IFSTTAR) for his assistance in the testing program and Dr. Siavash Ghabezloo for fruitful discussions.

References

- [1] H. F. W Taylor, Cement chemistry, Thomas Telford, London (1997).
- [2] B. Bresson and F. Meducin, H. Zanni, Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature and high pressure, *Journal of materials science* 37 (2002), 5355-5365.
- [3] S. Mindess, J.F. Young, D. Darwin, *Concrete*, Second edition (2003).
- [4] J.J. Thomas, A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of Tricalcium Silicate hydration, *J. Am. Ceram. Soc* 90 (10) (2007) 3282- 3288.
- [5] F. Meducin, H.Zanni, C. Noik, G. Hamel, B. Bresson, Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200°C), *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 320-324.
- [6] J. Zhang, E.A. Weissinger, S. Peethamparan, G.W. Scherer, Early hydration and setting of oil well cement, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1023-1033.
- [7] G. W. Scherer, G.P. Funkhouser, S. Peethamparan, Effect of pressure on early hydration of H and white cement, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 845-850.
- [8] M-H. Vu, J. Sulem, S. Ghabezloo, J-B. Laudet, A. Garnier, S. Guédon, Time-dependent behaviour of hardened cement paste under isotropic loading, Submitted to *Cement and Concrete Research* (2011).
- [9] J.A. Hanson, Prestress loss as affected by type of curing, *Journal of Prestressed Concrete Institute* 9(2) (1964) 69-93.
- [10] K. Sakata, Prediction of creep and shrinkage of concrete, *Japan Society of Civil Engineer* (1996).
- [11] J. I. Escalante-Garcia, Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements : Part I, neat cements, *Cement and Concrete Research*, 28(9) (1998) 1245-1257.
- [12] A. Plassais, Nanoporosité, Texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments, PhD Thesis, Université Paris 6, Spécialité de Physique et Chimie des Matériaux, France (2003).
- [13] E. Gallucci, X. Zhang, K. Scrivener, Influence de la température sur le développement microstructural des bétons, Septième édition des Journées Scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Toulouse, France (2006).
- [14] G. Constantinides, Invariant mechanical properties of Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H) in Cement-Based materials: instrumented nanoindentation and microporomechanical modelling, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Dept of Civil and Environmental Engineering (2006).
- [15] K. O. Kjellsen, R.J. Detwiler, O.E. GjØrv, Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures, *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 927-933.

- [16] M. Cervera, R. Faria, J. Oliver, T. Prato, Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena, *Computers and Structures* 80 (2002) 1511-1521.
- [17] N. Challamel, C. Lanos, C. Casandjian, Creep damage modelling for quasi-brittle materials, *European Journal of Mechanics A/solids* 24 (2005) 593-613
- [18] J. Lemaître, J.L. Chaboche, *Mécanique des matériaux solides*. Dunod (1988)
- [19] Z. P. Bažant, A.B. Hauggaard, S. Baweja, F.-J. Ulm, Microprestress-solidification theory for concrete creep. I: Aging and drying effects. *Journal of Engineering Mechanics*, 123(11) (1997)
- [20] C. Mazzotti, M. Savoia, Nonlinear creep damage model for concrete under uniaxial compression, *Journal of Engineering Mechanics* 129(9) (2003).
- [21] Z. P. Bažant, G. Cusatis, L. Cedolin, Temperature effect on concrete creep modeled by microprestress-solidification theory, *Journal of Engineering Mechanics*, 130(6) (2004).
- [22] J. Mazars, G. Pijaudier-Cabot, From damage to fracture mechanics and conversely: a combined approach, *Int. J. Solids Structure*, 33 (1996) 3327-3342.
- [23] J.P. Cordebois and F. Sidoroff, Endommagement anisotrope en élasticité et plasticité, *Journal de Mécanique théorique et appliquée*, Numéro spécial (1982) 45-60
- [24] J. Lubliner, *Plasticity Theory* (2006)
- [25] J.P. Cordebois and F. Sidoroff, Damage induced elastic anisotropy, *Euromech 115*, Villard de Lans, (1979).
- [26] J. Mazars, A description of micro and macroscale damage of concrete structures, *Engrg. Fract. Mech*, 25(5-6) (1986) 729-737.
- [27] G.Z. Voyiadjis, R.K.A Al-Rub; A.N. Palazotto, Thermodynamic framework for coupling of non-local viscoplasticity and non-local anisotropic viscodamage for dynamic localization problems using gradient theory, *International Journal of Plasticity* 20 (2004) 981-1038.
- [28] H. Rüsçh, Researches toward a general flexural theory for structural concrete, *ACI Journal* 32(1) (1960) 1-28
- [29] S. Harsh, Z. Shen, D. Darwin, Strain-rate sensitive behavior of cement paste and mortar in compression, *ACI Materials Journal* 87(5) (1990) 508-516.
- [30] S. Ghabezloo, J. Sulem, J. Saint-Marc, The effect of undrained heating on a fluid-saturated hardened cement paste, *Cement and Concrete Research* 39(1) (2009) 54-64.
- [31] S. Ghabezloo, J. Sulem, S. Guedon, F. Martineau, J. Saint-Marc, Poromechanical behaviour of hardened cement paste under isotropic loading. *Cement and Concrete Research* 38(12) (2008) 1424-1437.
- [32] A. Bentur, Effect of hydration temperature on the pore structure of Tricalcium Silicate Pastes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(2) (1980).

3.4. Comportement élastoplastique

Dans le Chapitre 2, des essais oedométriques à la température ambiante ont montré le comportement élastoplastique de la pâte de ciment au jeune âge. L'existence d'une contrainte limite d'élasticité, des phases élastique et plastique a été confirmée. Dans ce chapitre, le comportement élastoplastique de la pâte de ciment durcie est étudié en réalisant des essais de compression triaxiale à des températures de 60°C et de 90°C sur les échantillons hydratés à 60°C, à l'âge d'au moins trois mois. Ces essais ont pour but de compléter un ensemble d'essais triaxiaux réalisés à 90°C par Ghabezloo (2008) sur une pâte de ciment hydratée à 90°C.

L'objectif final est d'étudier l'effet de la température d'essai et de la température d'hydratation sur le comportement élastoplastique du matériau et sur le critère de rupture. Les observations microscopiques des échantillons après rupture sont aussi présentées afin d'étudier les mécanismes d'endommagement conduisant à la rupture du matériau. Un modèle élastoplastique avec écrouissage de la surface de charge est enfin développé pour modéliser les résultats expérimentaux.

3.4.1. Procédure d'essais

Les essais déviatoriques ont été réalisés à l'aide de la cellule triaxiale GEODESIGN présentée dans la section 3.1.2. Des échantillons d'un diamètre d'environ 38mm de la pâte de ciment hydratée à 60°C à l'âge d'au moins trois mois ont été utilisés. Avant l'essai, l'échantillon est conservé de façon permanente dans un fluide neutre et on considère qu'il est complètement saturé. Pour la mise en place de l'échantillon, une membrane en viton d'une épaisseur d'un millimètre est utilisée. La mise en place de l'échantillon peut causer une dé-saturation partielle. Après l'installation dans la cellule triaxiale, l'échantillon est re-saturé sous un confinement de 1,5MPa et une contre pression de 1,0MPa pendant une semaine. Ensuite, la température est augmentée progressivement jusqu'à la température souhaitée (60°C ou 90°C) à une vitesse de 0,08°C/mn. Le choix de cette faible vitesse de chauffage a pour but d'assurer que la surpression engendrée reste suffisamment faible au sein de l'échantillon (chauffage en condition drainée) (Ghabezloo, 2008). Puis, le confinement est augmenté jusqu'à la valeur souhaitée à une vitesse de 0,025MPa/mn en condition drainée.

Sous un confinement constant, les cycles charge-décharge de contrainte déviatorique à 10, 25, 43, 50MPa ont été réalisés avec une vitesse de 0,025MPa/mn dans le but d'évaluer les modules élastiques du matériau. Les caractéristiques des essais triaxiaux sont résumées dans le Tableau 24. Entre les cycles de contrainte déviatorique, les phases de fluage sous contrainte isotrope (contrainte déviatorique nulle) ont été réalisées dans le but de savoir si les déformations réversibles sont

comparables aux déformations irréversibles (pour un matériau purement viscoélastique, les déformations reviennent à l'état initial après une durée suffisamment longue lorsque les contraintes appliquées reviennent à l'état initial. Par contre, pour un matériau visco-élasto-plastique les déformations ne sont pas totalement réversibles). Enfin, l'échantillon a été chargé jusqu'à la rupture à vitesse de déplacement axial contrôlée. La vitesse de déplacement a été contrôlée manuellement pour avoir une vitesse de chargement en contrainte équivalente d'environ 0,025MPa/mn (Figure 78 et Figure 79). Cette procédure nous a permis de contrôler la phase de rupture. Six essais réalisés à 60°C et quatre autres réalisés à 90°C avec des différents confinements (4, 10, 25 et 50MPa) sont présentés dans le Tableau 24. Pour les essais à 60°C, à cause de la limite de la course des capteurs de déplacement radiaux, il a été impossible de charger les échantillons DV4 et DV5 jusqu'à la rupture. L'essai DV9, sous la même pression de confinement que l'essai DV5 (25MPa), a été réalisé pour compléter la base de données.

Tableau 24: Caractéristiques des essais triaxiaux sur la pâte de ciment hydratée à 60°C

Température d'essai (°C)	Essai	Echantillon (hydraté à 60°C)		Pression interstitielle (MPa)	Confinement (MPa)	Cycle de contrainte déviatorique (MPa)	Contrainte de rupture (MPa)
		Longueur (mm)	Diamètre (mm)				
				1			
60	DV11	76,21	37,81	1	4		53
	DV6	71,36	38,00	1	10	10	69
						25	
						50	
	DV5	71,36	38,07	1	25	10	
						25	
	DV9	76,6	37,76	1	25	10	75
						25	
50							
DV4	73,92	38,01	1	50	10		
					25		
					43		
DV14	76,17	37,90	1	50		95	
90	DV8	76,54	37,90	1	4		44
	DV12	76,19	37,91	1	10		57
	DV7	76,54	37,90	1	25	10	81
						25	
						50	
DV15	76,11	37,87	1	50		94	

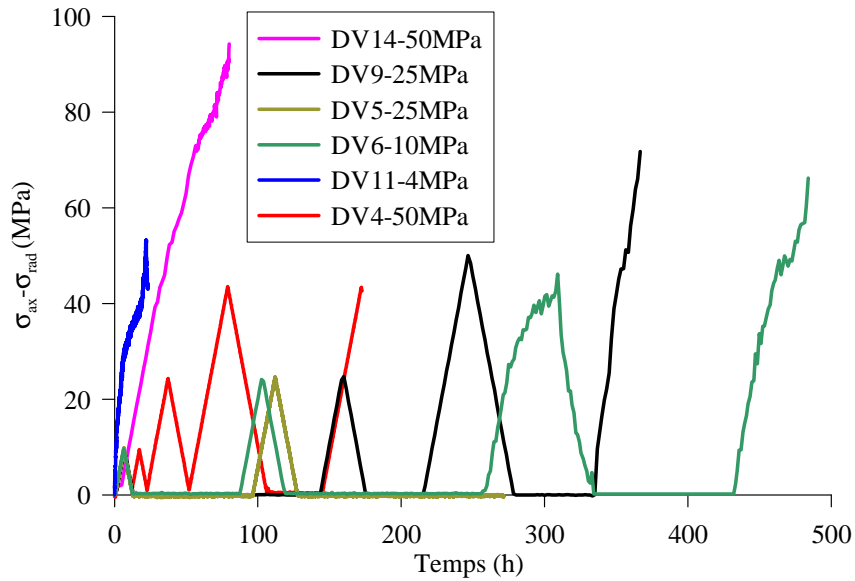


Figure 78: Chemin de charge pour les essais à 60°C

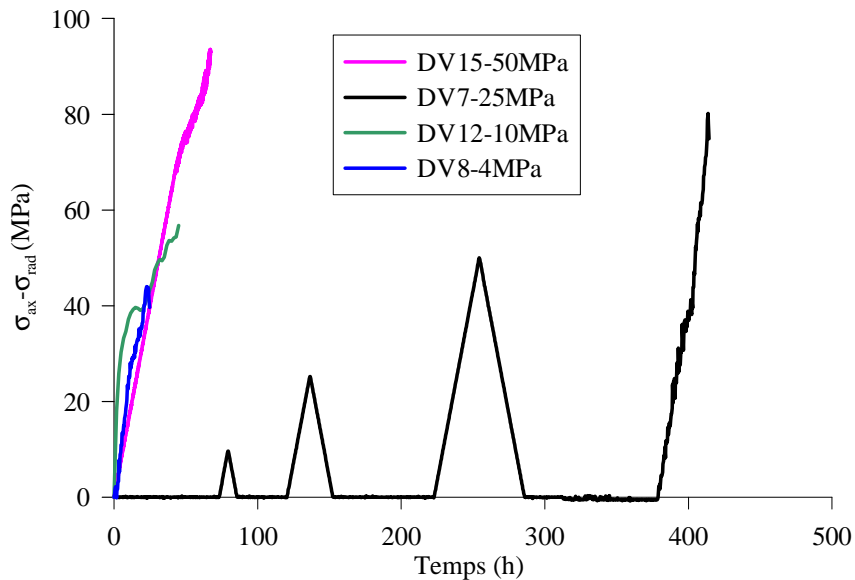


Figure 79: Chemin de charge pour les essais à 90°C

3.4.2. Analyse des résultats expérimentaux

Dans cette partie, les courbes contrainte effective-déformation volumique de la phase de chargement isotrope sont brièvement analysées. Ensuite, les résultats des essais déviatoriques (phase de cisaillement) sont présentés et discutés.

3.4.2.1. Phase de compression isotrope

La Figure 80 présente les courbes contrainte effective de Terzaghi – déformation volumique pour la phase de compression isotrope à 60°C et à 90°C. On observe que le module de compression tangent diminue avec la température d'essai. C'est la raison pour laquelle, la déformation

volumique est plus importante pour 90°C à un même niveau de contrainte. Cette observation est en accord avec les résultats présentés dans la section 3.2 sur l'effet de la température d'essai sur les modules et sur les déformations pour les échantillons hydratés à 90°C. De plus, il semble qu'au-delà d'un seuil de contrainte d'environ 20MPa à 35MPa, le module de compression tangent diminue sensiblement. Ce seuil de contrainte correspond à la limite d'élasticité discutée dans les essais isotropes (section 3.2). Dans la section 3.2, une limite d'élasticité de 35MPa a été trouvée pour une température d'essai de 60°C pour le même type d'échantillon (hydraté à 60°C). Pour les essais isotropes réalisés dans cette partie, aucun cycle de charge-décharge n'a été réalisé, par conséquent la limite du domaine élastique ne peut pas être déterminée précisément.

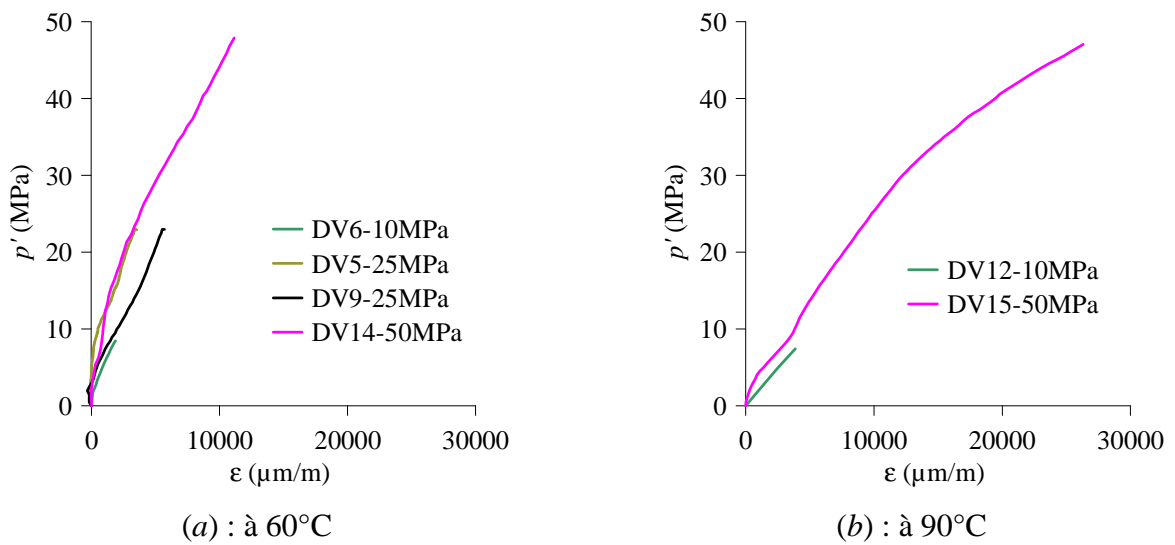


Figure 80: Essais de compression drainée isotropes à 60°C

3.4.2.2. Phase de cisaillement

A partir des mesures du confinement σ_{rad} , de la contrainte axiale σ_{ax} et des déformations axiales et radiales, le deuxième invariant du déviateur de contrainte τ , la contrainte moyenne effective p' , la déformation volumique ε , la déformation déviatorique γ , la déformation volumique élastique ε^e et la déformation déviatorique élastique γ^e sont calculés selon les expressions suivantes :

$$\tau = \frac{|\sigma_{ax} - \sigma_{rad}|}{\sqrt{3}} \quad (3-1)$$

$$p' = \frac{\sigma_{ax} + 2\sigma_{rad}}{3} - p_f \quad (3-2)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ax} + 2\varepsilon_{rad} \quad (3-3)$$

$$\gamma = \frac{2|\varepsilon_{ax} - \varepsilon_{rad}|}{\sqrt{3}} \quad (3-4)$$

$$\gamma^e = \frac{\tau}{G} \quad (3-5)$$

$$\varepsilon^e = \frac{p'}{K} \quad (3-6)$$

où p_f est la pression interstitielle qui est égale à 1MPa ; G et K sont respectivement le module de cisaillement et le module de compression du matériau.

La Figure 81 et la Figure 82 présentent les courbes contrainte déviatorique - déformation axiale et deuxième invariant du déviateur de contraintes – déformation déviatorique pour les essais réalisés à 60°C et à 90°C respectivement. Sous faibles pressions de confinements, la pâte de ciment durcie montre un comportement fragile, tandis que pour des pressions de confinements plus élevées, un comportement plus ductile est observé. En comparant les essais DV11 et DV8 sous 4MPa de confinement et les essais DV6 et DV12 sous un confinement de 10MPa, on observe un comportement plus ductile à 90°C qu'à 60°C. L'essai DV6 réalisé sous 10MPa de confinement à 60°C montre une rupture fragile suivie par une chute de contrainte, tandis que l'essai DV12 réalisé sous la même pression de confinement à 90°C montre une rupture ductile.

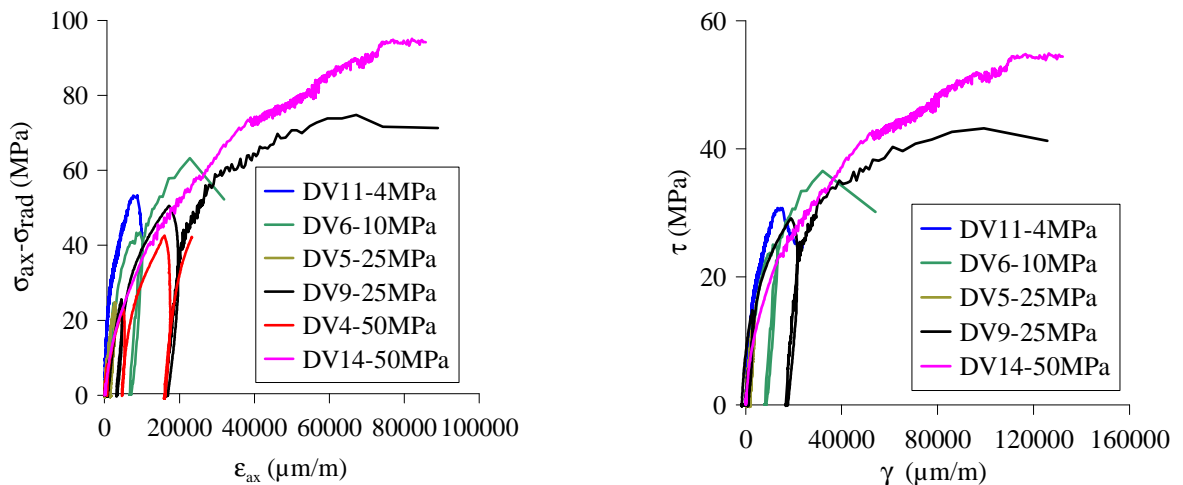


Figure 81: Essais triaxiaux à 60°C

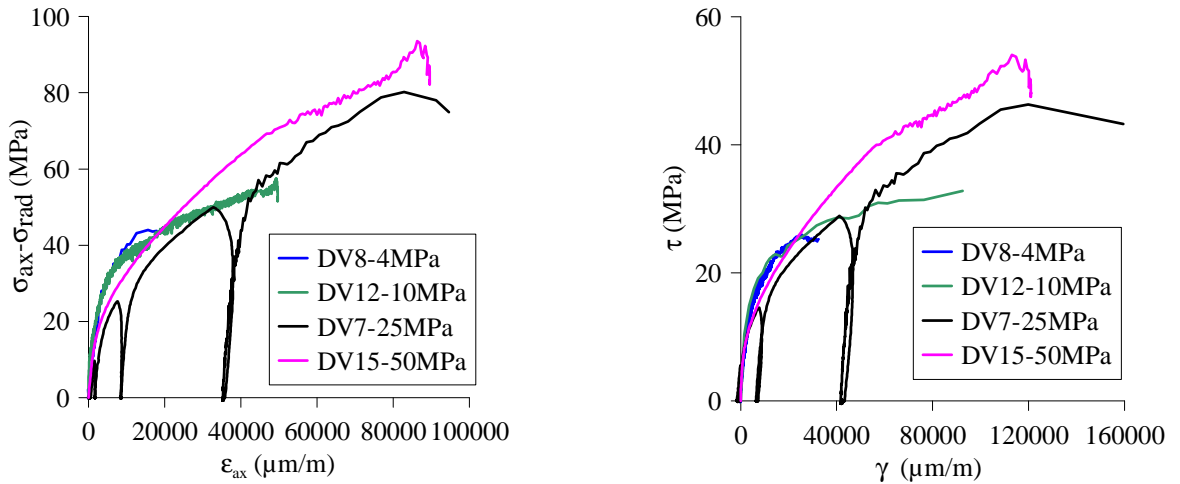


Figure 82: Essais triaxiaux à 90°C

A partir des cycles de contraintes, les modules élastiques de la pâte de ciment sont évalués. La Figure 83 et la Figure 84 montrent que le module d'Young, le module de compression et le module de cisaillement diminuent avec la déformation déviatorique plastique. L'endommagement du matériau est attribué à la formation et la propagation des microfissures dans la pâte de ciment.

La valeur moyenne du module de compression drainé et du module de cisaillement sont 8,1GPa et 5,7GPa respectivement pour les essais à 60°C et 6,0GPa et 5,0GPa pour ceux à 90°C.

La déformation volumique plastique ε^p et la déformation déviatorique plastique γ^p sont calculées par les expressions suivantes :

$$\varepsilon^p = \varepsilon - \varepsilon^e \quad (3-7)$$

$$\gamma^p = \gamma - \gamma^e \quad (3-8)$$

où les déformations élastiques γ^e et ε^e sont calculées par les relations élastiques (3-5) et (3-6) en prenant la valeur moyenne du module de compression drainé et le module de cisaillement.

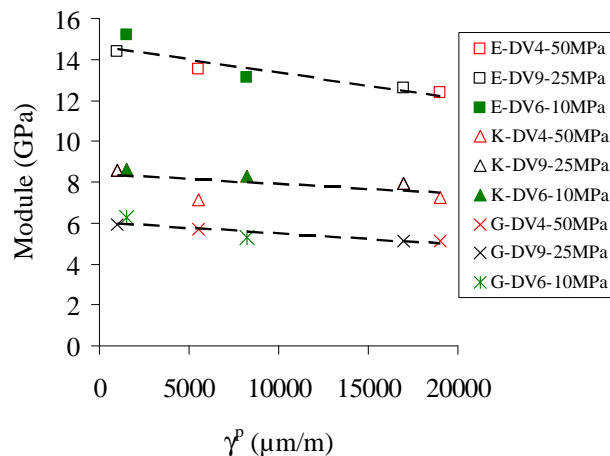


Figure 83: Dégradation des modules élastiques de la pâte de ciment durcie avec la déformation déviatorique plastique à 60°C

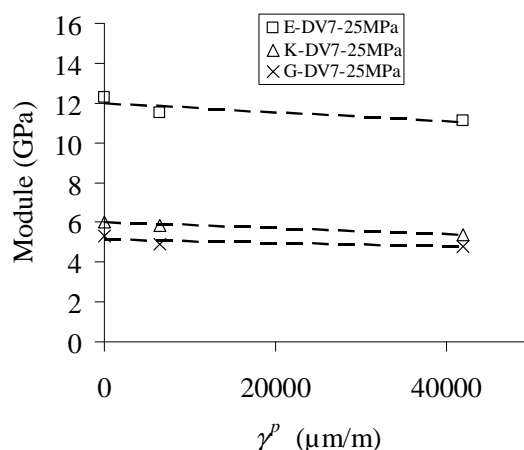


Figure 84: Dégradation des modules élastiques de la pâte de ciment durcie avec la déformation déviatorique plastique à 90°C

En comparant la Figure 81 et la Figure 82, les courbes montrent une augmentation des déformations plastiques à la rupture avec la température d'essai. Ceci montre que la température d'essai favorise le processus d'effondrement des pores de gel et le développement des microfissures.

Dans la section 3.2, sous chargement isotrope drainé, on a trouvé qu'au-delà d'une contrainte seuil, le module tangent de compression diminue rapidement. Ceci peut être attribué à l'effondrement des grands pores de gel et à la propagation des microfissures dans le matériau. La contrainte de seuil, correspondant à la limite d'élasticité diminue avec la température d'essai. Pour la pâte de ciment hydratée à 60°C et testée à 60°C, la contrainte limite d'élasticité sous chargement isotrope a été trouvée égale à 35MPa. On peut aussi voir que pour les essais DV14-50MPa et DV15-50MPa, la déformation volumique plastique évolue dès l'augmentation de la contrainte moyenne effective au début de l'essai (Figure 85, Figure 86). Ceci révèle que la pression de confinement de l'essai est supérieure à la contrainte limite d'élasticité. En revanche, pour les autres essais sous un confinement inférieur ou égal à 25MPa, la déformation volumique plastique reste nulle au début du chargement déviatorique. Autrement dit, pendant la phase de chargement isotrope drainé, ces échantillons sont encore dans le domaine élastique. Ceci est compatible avec la valeur de 35MPa observée dans la section 3.2 pour la contrainte limite d'élasticité pour la pâte de ciment hydratée à 60°C et testée à 60°C.

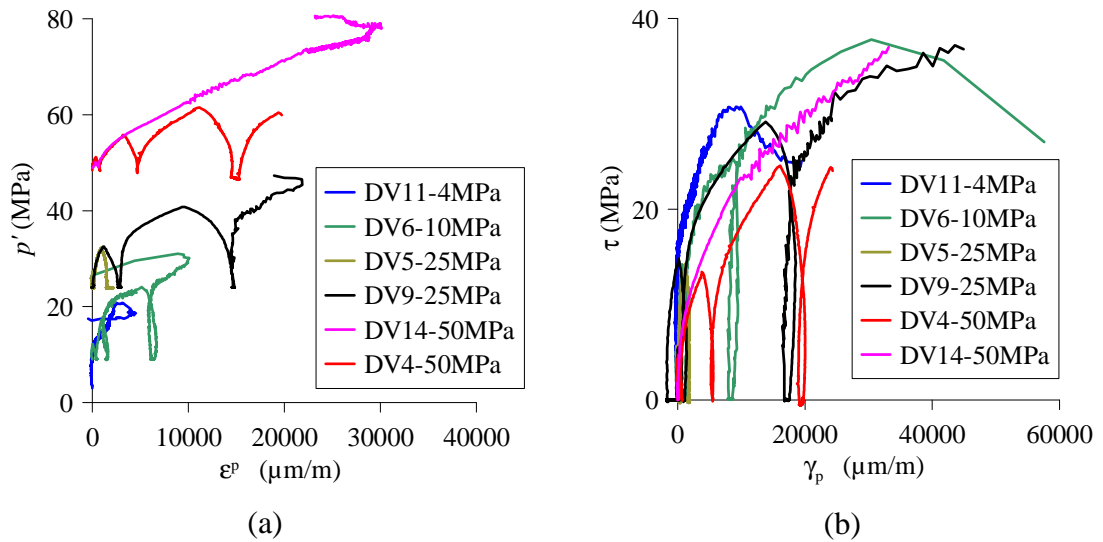


Figure 85: Essais triaxiaux à 60°C

*Note : la figure (b) ne présente qu'une partie des courbes afin de bien observer les cycles décharge/recharge

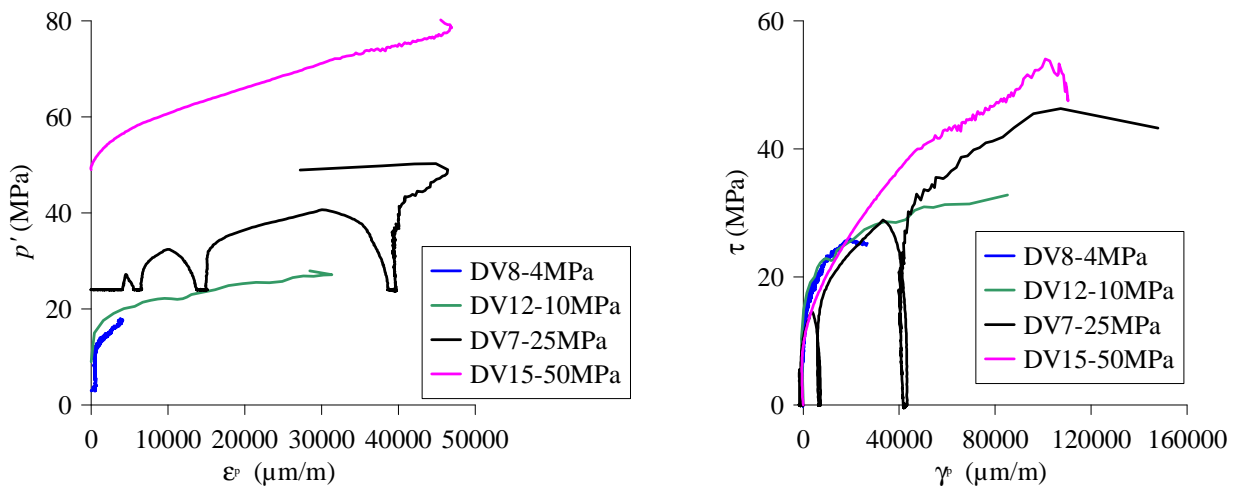


Figure 86: Essais triaxiaux à 90°C

La Figure 87 présente les courbes de déformation volumique-déformation axiale pour les échantillons chargés jusqu'à la rupture à 60°C et à 90°C. Sous chargement déviatorique, on observe tout d'abord une phase de contractance (diminution de la porosité) suivie d'une phase de dilatance. Dans la phase de contractance la déformation augmente avec la pression de confinement et la température d'essai. La dilatance du matériau est attribuée à la formation et à la propagation stable de la microfissuration. Elle précède l'apparition d'une bande de cisaillement et la rupture du matériau. Afin de repérer le point de localisation des déformations, on étudie l'évolution de chaque capteur de déplacement (Sulem et Ouffroukh, 2006). Les courbes $\varepsilon_{ax2} - \varepsilon_{ax1}$ (déformation axiale mesurée par les capteurs de déplacement 1 et 2 respectivement. On peut voir la position de ces deux capteurs sur la Figure 76) sont présentées sur la Figure 88 pour 60°C et sur la Figure 89 pour 90°C

(les courbes pointillées). Le point de perte de linéarité du graphe $\varepsilon_{ax2} - \varepsilon_{ax1}$ est associé à la formation d'une bande de cisaillement. Les points de seuil de localisation sont présentés par les croix sur la Figure 88 et la Figure 89. On peut observer qu'en général le seuil de localisation apparaît après le point de transition du domaine contractant au domaine dilatant sauf pour le cas de DV11-4MPa. Cette anomalie dans cet essai sous faible confinement peut être attribuée au frottement entre l'échantillon et les embases qui conduit à une sous-estimation des déformations radiales et par conséquent à un seuil de transition contractant-dilatant plus tardif. Pour les autres cas, on peut voir que le seuil de localisation se situe au voisinage du pic. La valeur de la contrainte au pic est assimilée à la contrainte de rupture des échantillons, ce qui est présentée dans le Tableau 24 et sur la Figure 90. Sur cette Figure, la contrainte correspondant à l'état critique est aussi présentée pour l'ensemble des essais. Il semble qu'à 60°C la pâte de ciment durcie est légèrement plus résistante qu'à 90°C. Cependant, la différence n'est pas très claire. On observe aussi que la température d'essai ne semble pas affecter significativement la surface d'état critique. Nos résultats sur la pâte de ciment hydratée à 60°C sont comparés avec deux essais triaxiaux réalisés à 90°C sur une pâte du même ciment hydratée à 90°C de Ghabezloo (2008). La Figure 90 met en évidence que la température d'hydratation diminue de façon significative la résistance de la pâte de ciment. Ceci est en accord avec l'observation que les propriétés élastiques sont plus faibles pour une température d'hydratation plus élevée comme on l'a montrée dans la section 3.2.

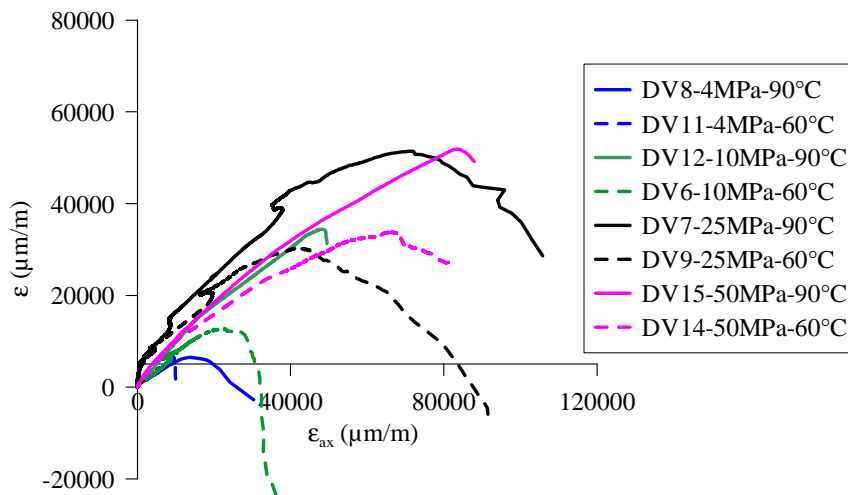


Figure 87 : Déformation volumique – déformation axiale

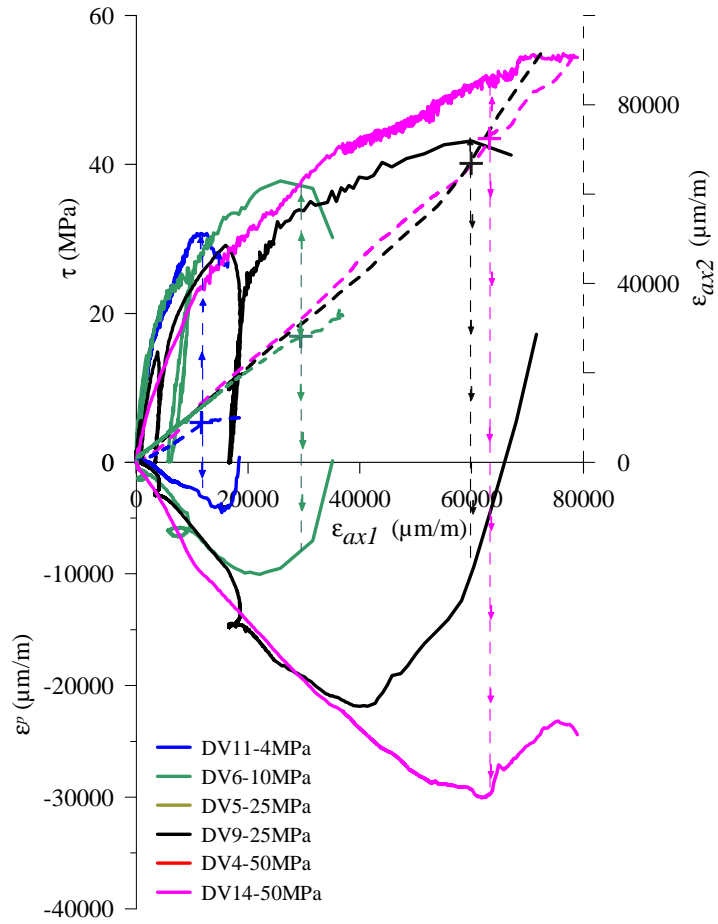


Figure 88: Seuil de localisation des déformations pour la température d'essai de 60°C

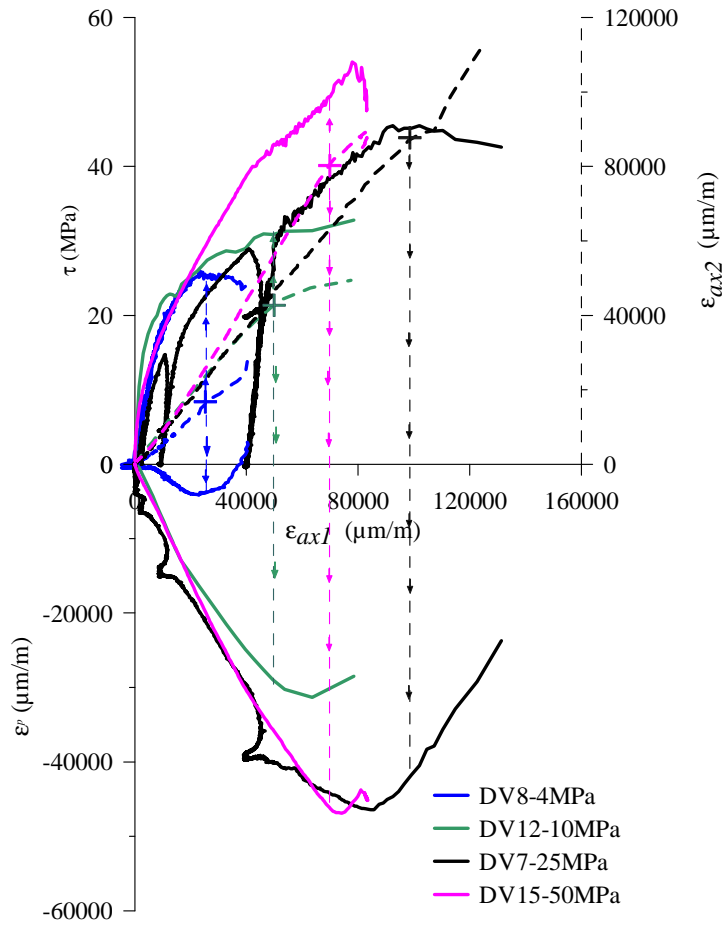


Figure 89: Seuil de localisation des déformations pour la température d'essai de 90°C

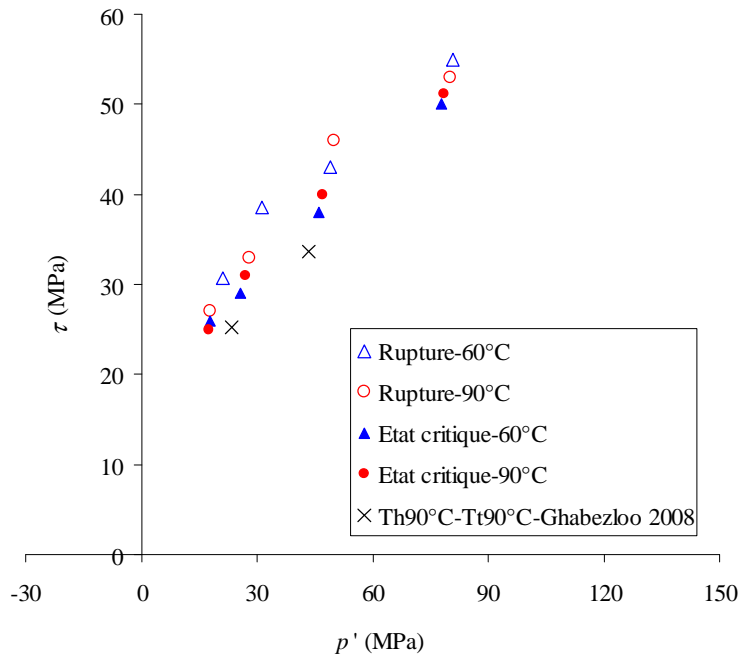
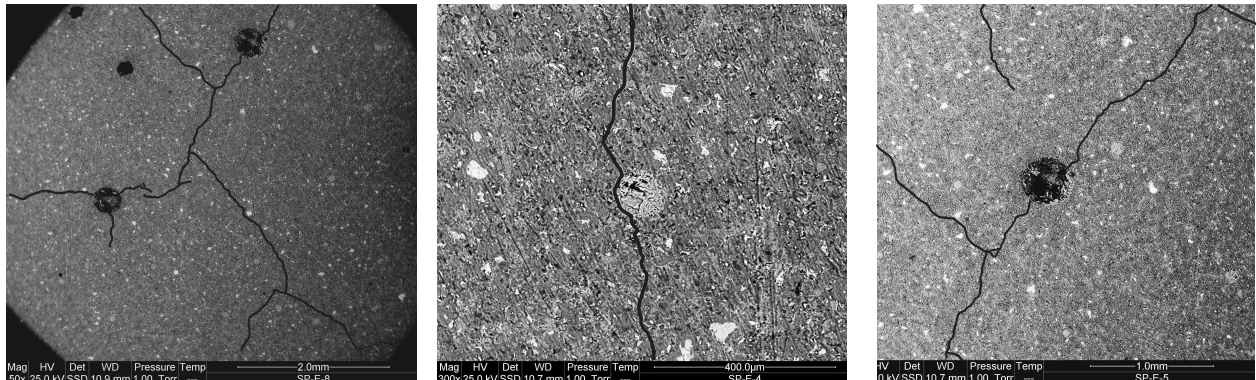


Figure 90 : Surface de rupture et courbe d'état critique

3.4.3. Observations des échantillons après essai

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et des photos macroscopiques ont été réalisées pour étudier les mécanismes de l'endommagement et de rupture du matériau sous chargement déviatorique. Sur la Figure 91, on présente des images prises au MEB sur l'échantillon DV4-50MPa (confinement de 50MPa) après le chargement déviatorique jusqu'à une contrainte de 43MPa à une température de 60°C. Dans des sections transversales (perpendiculaire au chargement axial) (Figure 91a), on observe des fissures en forme d'Y qui traversent les bulles d'air ou le contour des phases solides comme les cristaux de portlandite (Figure 91b) ou les grains de ciment non hydratés (Figure 91c). Ceci est attribué au contraste de rigidité entre les grains solides et la matrice de C-S-H. On trouve aussi que presque toutes les fissures traversent le bord de l'échantillon. Quelques fissures s'arrêtent au centre des grains de ciment. Ces phénomènes nous permettent de supposer que les fissures commencent au bord de l'échantillon ou au bord des bulles d'air ; elles se propagent ensuite aux autres zones et finalement, elles s'arrêtent sur une zone plus résistante. Les dimensions des fissures sont très variées avec une ouverture maximale d'environ 5 μ m et une longueur maximale 4mm.



(a) : section transversale avec des fissures de forme d'Y traversant les bulles d'air (50x de grossissement)

(b) : Fissure à travers le contour d'un groupe des cristaux de portlandite (300x de grossissement)

(c) : Fissure à travers le contour des grains de ciment (100x de grossissement)

Figure 91: Microfissures après chargement déviatorique DV4-50MPa-60°C (sans rupture)

La Figure 92 présente les images de l'échantillon DV6-10MPa après la rupture. Sur la Figure 92a, on peut observer la bande de cisaillement de l'échantillon visible à travers la membrane. L'angle de la bande de cisaillement est d'environ 68°C. On peut voir sur l'échantillon DV6 (Figure 92c) une coupe plane de l'échantillon DV6-10MPa après rupture et après imprégnation à la résine époxy incorporant un colorant rouge. On peut observer un grand nombre des microfissures dans l'échantillon avec des directions sub-parallèles au plan de rupture principal de l'échantillon. Ces

microfissures sont observées aussi pour tous les autres échantillons après la rupture. Sur l'image droite de la Figure 92c, des fissures convexes uniformes sont formées à la base de l'échantillon, ce qui montre l'effet de frottement entre l'échantillon et l'embase. Sur la Figure 92d, on peut voir la surface de la bande de cisaillement avec des stries de glissement et des grains d'une taille de l'ordre de 50 μ m provenant de la dégradation du matériau dans la bande de cisaillement.

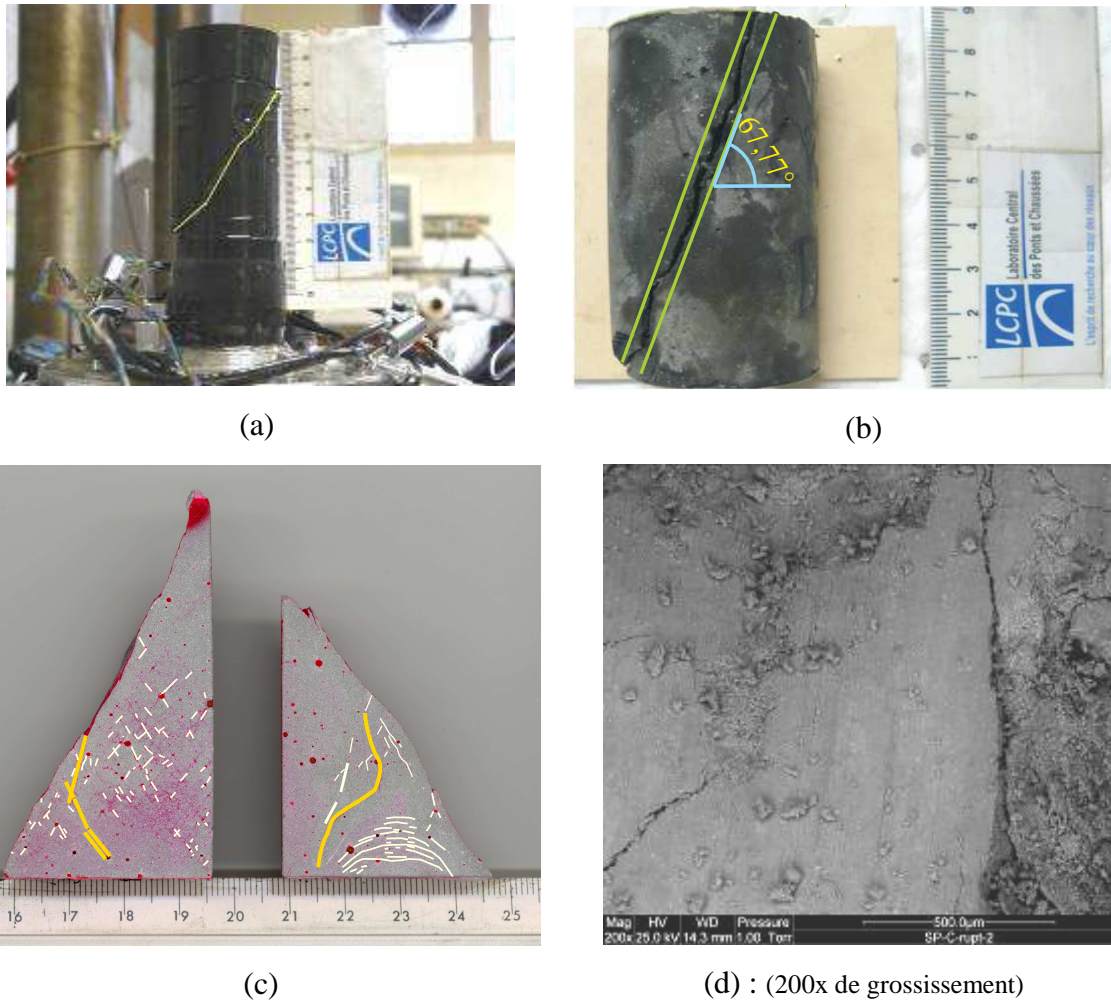
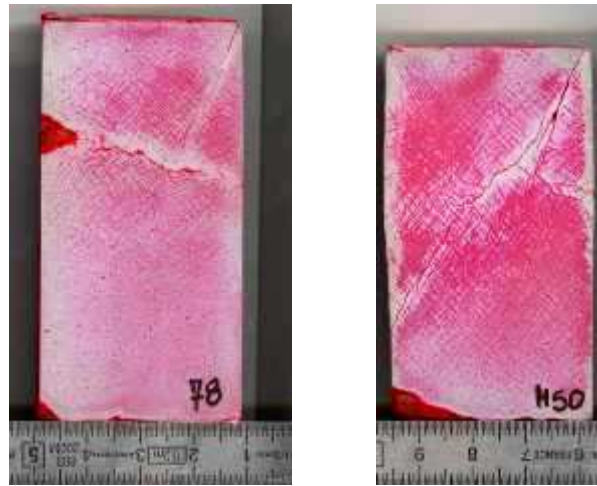


Figure 92 : DV6-10MPa-60°C après la rupture

La Figure 93 présente l'échantillon DV11-4MPa-60°C et DV9-25MPa-60°C. Pour l'échantillon DV11, la bande de cisaillement n'est pas formée totalement. Cependant, il faut noter l'essai a rapidement été arrêté après la chute de contrainte. La Figure 94, la Figure 95 et la Figure 96 présentent les essais à 90°C sous un confinement de 4MPa, 10MPa et 25MPa respectivement. Sur la Figure 94b, un cône à une extrémité de l'échantillon DV8-4MPa montre l'effet du frottement entre l'échantillon et l'embase. On peut remarquer que pour un confinement de 25MPa, il existe non seulement une bande de cisaillement mais aussi des fissures horizontales (normales à la contrainte axiale) (Figure 92b et Figure 96c). Ces fissures horizontales peuvent être assimilées à des

bandes de compaction causées par un effondrement des pores de la pâte de ciment sous chargement déviatorique à plus fort confinement.



(a) DV11-4MPa-60°C

(b) DV9-25MPa-60°C

Figure 93 : DV11 et DV9 après la rupture



(a)

(b)

Figure 94 : DV8-4MPa-90°C après la rupture



Figure 95 : DV12-10MPa-90°C après la rupture

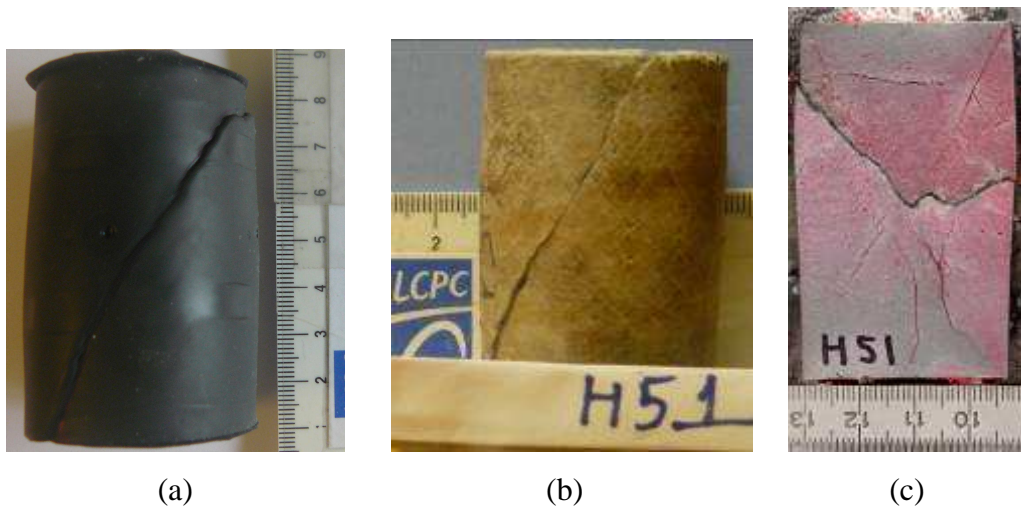


Figure 96 : DV7-25MPa-90°C après la rupture

3.4.4. Modélisation

3.4.4.1. Théorie d'écoulement plastique

Dans la théorie classique de l'élastoplasticité, on définit une surface de charge et une loi d'écoulement plastique (Vardoulakis et Sulem, 1995). La surface de charge définit le domaine d'élasticité. Elle est généralement exprimée comme une fonction de l'état de contrainte et d'un (ou de plusieurs) paramètres d'écrouissage :

$$F = F(\sigma_{ij}, \mu) \quad (3-9)$$

F est appelée fonction de charge, μ est un paramètre d'écrouissage qui contrôle la taille de la surface de charge. Il s'exprime en fonction des déformations plastiques accumulées.

- $F < 0$ correspond au domaine élastique
- $F = 0$ correspond au domaine plastique

La loi d'écoulement permet de déterminer l'évolution des déformations plastiques. Cette loi est écrite sous la forme:

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\psi} \frac{\partial Q}{\partial \sigma_{ij}} \quad (3-10)$$

où $\dot{\psi}$ est le multiplicateur plastique Q est le potentiel plastique.

L'équation (3-10) exprime le potentiel plastique Q dans l'espace des contraintes. On peut calculer la déformation volumique plastique et la déformation déviatorique plastique:

$$\dot{\epsilon}^p = \dot{\psi} \frac{\partial Q}{\partial p'} \quad (3-11)$$

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\psi} \frac{\partial Q}{\partial \tau} \quad (3-12)$$

où p' est la contrainte moyenne effective; τ est le deuxième invariant du tenseur des contraintes ; $\dot{\psi}$ est le multiplicateur plastique. La condition de compatibilité de Prager pour la théorie de l'écoulement plastique est exprimée par :

$$F(\sigma_{ij}, \mu) = 0 \quad \text{et} \quad \dot{F} = \frac{\partial F}{\partial \sigma_{ij}} \dot{\sigma}_{ij} + \frac{\partial F}{\partial \mu} \dot{\mu} = 0 \quad (3-13)$$

Lorsque la fonction de charge et le potentiel plastique sont identiques ($F = Q$), la loi d'écoulement est dite associée. Dans ce cas, le vecteur de vitesse de déformation plastique est normal à la surface de charge.

L'état critique est défini comme l'état pour lequel $\dot{\epsilon}^p = 0$. Le paramètre de dilatance β relie les vitesses de déformation volumique et déviatorique:

$$\dot{\epsilon}^p = \beta \dot{\gamma}^p \quad (3-14)$$

En combinant les équations (3-11), (3-12), et (3-14), on obtient la fonction décrivant la courbe d'état critique dans le cas associé:

$$\frac{\partial \tau}{\partial p'} = 0 \quad (3-15)$$

La Figure 97 présente un exemple d'une courbe d'état critique pour une loi d'écoulement associée avec un domaine dilatant à gauche de la courbe d'état critique et un domaine contractant à droite.

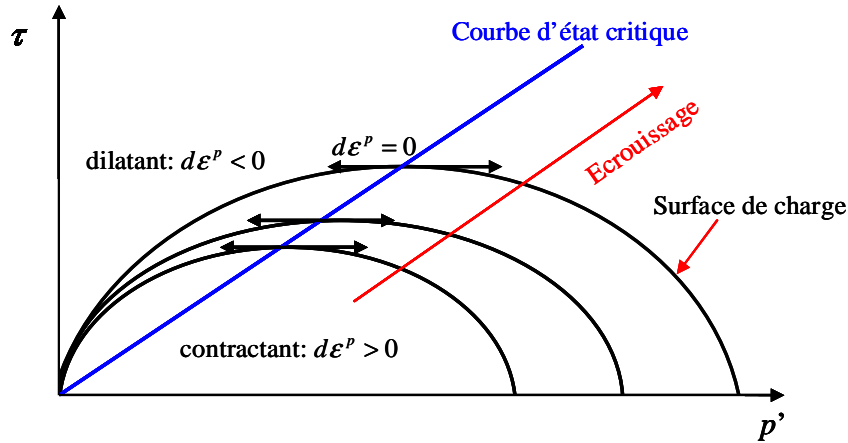


Figure 97 : Schéma de la courbe d'état critique pour une loi d'écoulement associée

3.4.4.2. Evolution de la surface de charge

Dans cette thèse, on présentera un modèle de l'évolution de la surface de charge sous chargement déviatorique drainé dans le cadre de la théorie d'élastoplasticité avec une loi d'écoulement associée. On adoptera la convention de signe de la mécanique des sols (compression positive). La surface de charge est choisie comme suit:

$$\tau = f(p' + q) \left(1 - \frac{p'}{a}\right)^n \quad (3-16)$$

où f est le coefficient de frottement mobilisé ; q est un paramètre relié à la résistance en traction; a est un paramètre ayant la dimension d'une contrainte (back stress) dépendant de la déformation volumique plastique et correspondant à la limite d'élasticité actuelle en compression isotrope; n est un paramètre dépendant de la déformation volumique plastique et de la déformation déviatorique plastique. La forme fermée de cette surface de charge permet de prendre en compte à la fois les phénomènes de fissuration sous cisaillement et le phénomène d'effondrement poreux sous forte contrainte moyenne. L'équation de la surface de rupture est choisie de la même forme que la surface de charge et a pour expression:

$$\tau = f(p' + q) \left(1 - \frac{p'}{a_0}\right)^n \quad (3-17)$$

où a_0 est un paramètre correspondant à la limite de rupture en compression isotrope. La courbe d'état critique est obtenue en utilisant les équations (3-15) et (3-16):

$$\tau = f(p' + q) \left(1 - \frac{p'}{nq + (n+1)p'}\right)^n \quad (3-18)$$

La Figure 98 présente le schéma de l'évolution de la surface de charge dans un essai déviatorique. Le comportement de l'échantillon est divisé en trois phases. Dans la première phase, l'échantillon se comporte comme un matériau élastique. Dès que le chemin de charge atteint la surface limite d'élasticité, les déformations plastiques se développent en entraînant l'évolution de la surface de charge. Cet écrouissage dans le domaine contractant (phase II) est attribué à l'évolution du paramètre a en fonction de la déformation volumique plastique accumulée (compaction). Dans cette phase, n est supposé constant et égal à n_c . Lorsque le chemin de charge atteint et dépasse le niveau de la courbe d'état critique, le comportement devient dilatant (phase III). Dans la phase III, l'écrouissage est décrit par une diminution du paramètre n en fonction des déformations plastiques tandis que le paramètre a est maintenu constant et égal à sa valeur maximale atteinte dans le domaine contractant a_1 . Dans cette phase, le paramètre n est calculé par l'expression:

$$n = \frac{\ln \left[\tau / (f(p' + q)) \right]}{\ln(1 - p' / a_1)} \quad (3-19)$$

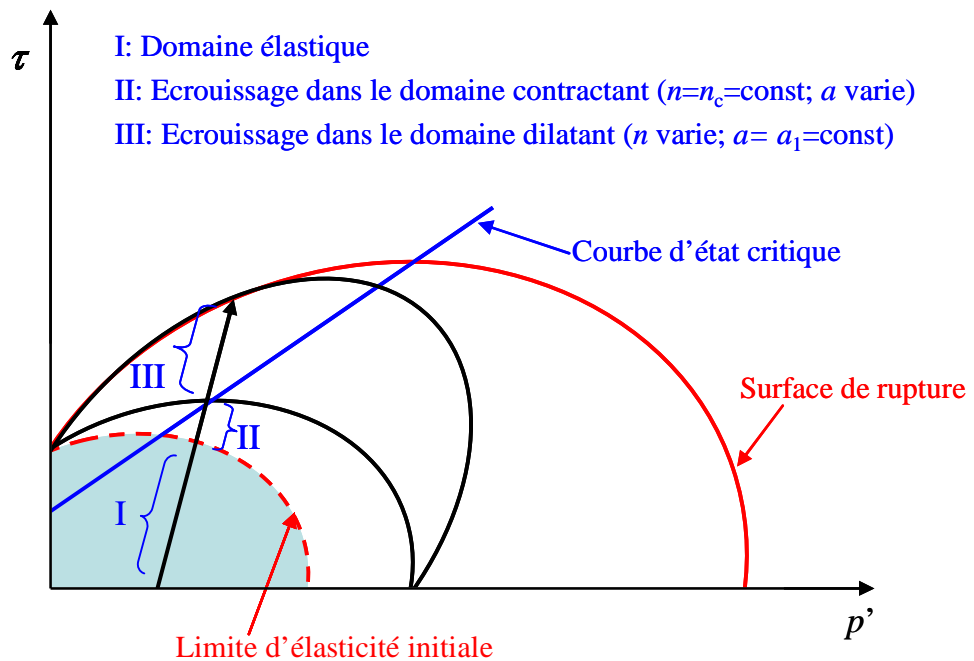


Figure 98: Ecrouissage pour des essais triaxiaux

Enfin, la rupture est atteinte lorsque le chemin de charge rencontre la surface de rupture exprimée. Dans ce cas, la surface de rupture est exprimée par l'expression (3-17) en remplaçant $n = n_c$. De plus, le point de rupture se trouve aussi sur la surface de charge correspondant au paramètre $n = n_r$ à la rupture:

$$\tau = f(p' + q) \left(1 - \frac{p'}{a_1}\right)^{n_r} \quad (3-20)$$

En utilisant les expressions de τ dans (3-20) et (3-17), on trouve l'expression de n_r :

$$n_r = \frac{\ln\left(\frac{a_0 - p'_r}{a_0}\right)}{\ln\left(\frac{a_1 - p'_r}{a_1}\right)} n_c \quad (3-21)$$

où p'_r est la contrainte moyenne effective à la rupture correspondant au chemin de charge appliqué. Etant donné que $a_0 > a_1$, n_r est plus petit que n_c et diminue avec p'_r dans le domaine dilatant. Dans l'équation (3-21), n_r est exprimé en fonction de a_1 et p'_r . p'_r est déterminé en cherchant le point d'intersection du chemin de charge et de la courbe de rupture. Autrement dit, n_r dépend du chemin de chargement dans le domaine contractant et dans le domaine dilatant. a_1 est déterminé par le point d'intersection entre le chemin de chargement dans le domaine contractant et la courbe d'état critique.

Pour un essai de compression triaxiale, le chemin de chargement est exprimé par :

$$\tau = \sqrt{3}(p' - \sigma_{ax}) \quad (3-22)$$

Le point d'intersection $I_c(p'_{lc}, \tau_{lc})$ entre le chemin de chargement et la courbe d'état critique est déterminé en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \tau = f(p' + q) \left(1 - \frac{p'}{n_c q + (n_c + 1) p'}\right)^{n_c} \\ \tau = \sqrt{3}(p' - \sigma_{ax}) \end{cases} \quad (3-23)$$

Le paramètre a_1 correspondant à ce cas est calculé selon l'expression suivante :

$$a_1 = n_c q + (n_c + 1) p'_{lc} \quad (3-24)$$

Le point d'intersection $I_r(p'_{lr}, \tau_{lr})$ entre le chemin de chargement et la surface de rupture est déterminé en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \tau = f(p' + q) \left(1 - \frac{p'}{a_0}\right)^{n_c} \\ \tau = \sqrt{3}(p' - \sigma_{ax}) \end{cases} \quad (3-25)$$

Comme mentionné ci-dessus, la surface de rupture et la courbe d'état critique obtenues par des essais permettent d'évaluer les paramètres f , q , a_0 et n_c . Il faut aussi établir la surface de charge et son évolution dans le domaine contractant et dans le domaine dilatant. Autrement dit, les paramètres n et a_1 doivent être évalués en calibrant le modèle sur les données expérimentales afin d'établir la relation entre ces paramètres et les déformations plastiques accumulées.

3.4.4.3. Evaluation des paramètres du modèle sur les données expérimentales

Le modèle présenté ci-dessus est calibré sur les données expérimentales des essais triaxiaux à 60°C et 90°C. En premier lieu, les quatre paramètres f , q , a_0 et n_c sont évalués à partir des courbes expérimentales à la rupture et à l'état critique. Les résultats expérimentaux ont montré que ces courbes sont presque identiques pour les deux températures. Les mêmes paramètres sont obtenus pour les deux cas. Une comparaison entre les mesures et les courbes calculées est présentée sur la Figure 99. On trouve un bon accord entre la simulation et les données. Les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau 25.

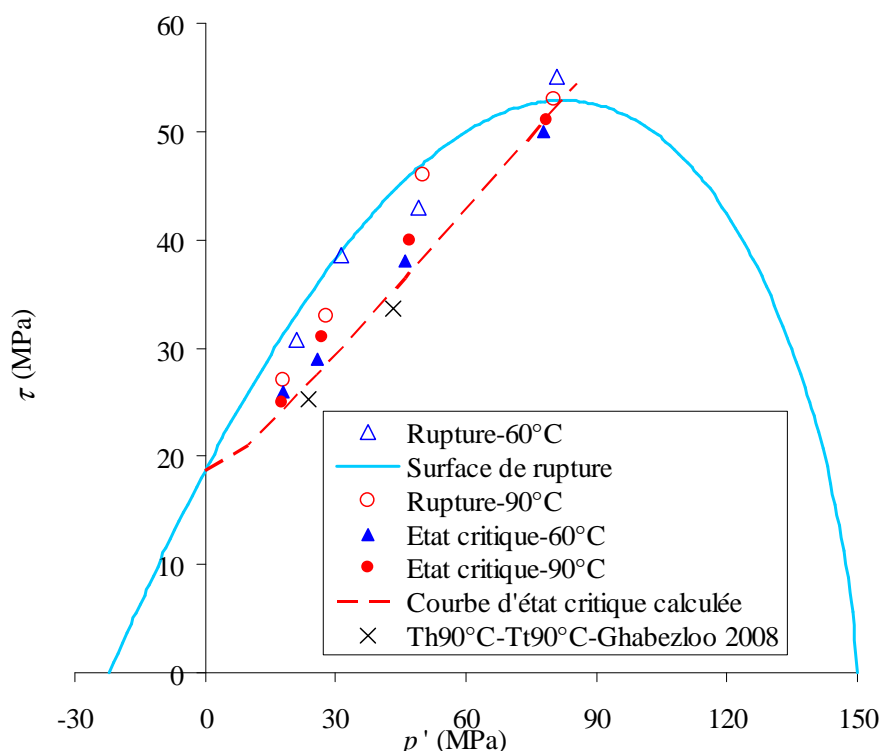


Figure 99 : Comparaison des mesures et des courbes du modèle

Tableau 25: Paramètres du modèle

f	q (MPa)	a_0 (MPa)	n
0,85	22	150	0,65

Ecrouissage dans le domaine contractant

En utilisant l'équation (3-16), on peut trouver l'expression du paramètre a dans le domaine contractant:

$$a = \frac{p'}{1 - \left[\frac{\tau}{f(p'+q)} \right]^{1/n_c}} \quad (3-26)$$

La déformation volumique plastique accumulée est calculée par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{ac}^p = \varepsilon - \varepsilon^e + \varepsilon_{iso}^p \quad (3-27)$$

ε_{iso}^p est la déformation volumique plastique pendant la phase de chargement isotrope drainé. Ce paramètre est calculé en connaissant la déformation volumique totale mesurée pendant la phase de chargement isotrope et le module de compression drainée dans cette phase. Le module de compression pendant la phase de chargement isotrope est supposé égal à la valeur moyenne obtenue par les essais déviatoriques présentés ci-dessus. La déformation volumique plastique pendant cette phase est quasi-nulle pour les confinements de 4MPa, 10MPa et 25MPa (Figure 80). Donc ε_{iso}^p est calculée pour un confinement de 50MPa (DV14-50MPa et DV15-50MPa) pour les deux températures. Les valeurs trouvées sont de 4012 $\mu\text{m}/\text{m}$ et de 17833 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour 60°C et 90°C respectivement.

La Figure 100 présente les courbes $a - \varepsilon_{ac}^p$. Il est intéressant de remarquer que les courbes sont assez similaires jusqu'à l'état critique. Ceci justifie que dans le domaine contractant le paramètre a peut être exprimé en fonction de la déformation volumique plastique accumulée sous la forme:

$$a = \begin{cases} 0,0029\varepsilon_{ac}^p + 33,9 & T=60^\circ\text{C} \\ 0,0017\varepsilon_{ac}^p + 27,0 & T=90^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3-28)$$

Les valeurs minimales de a sont de 33,9MPa et 27,0MPa correspond à la limite d'élasticité sous chargement isotrope pour 60°C et 90°C respectivement. Cette limite d'élasticité pour la pâte de ciment diminue avec la température d'essai. La valeur de 33,9MPa est compatible avec la valeur 35MPa trouvée par un essai isotrope drainé à 60°C sur la pâte de ciment hydratée à 60°C (section 3.2). De plus, la valeur de 27,0MPa obtenue pour la pâte de ciment hydratée à 60°C et testée à 90°C est comparable avec une valeur de 25MPa obtenue pour la pâte de ciment hydratée à 90°C et testée à 90°C (voir la section 3.2). Ceci montre que la température d'hydratation n'affecte pas significativement la limite d'élasticité à une température d'essai de 90°C.

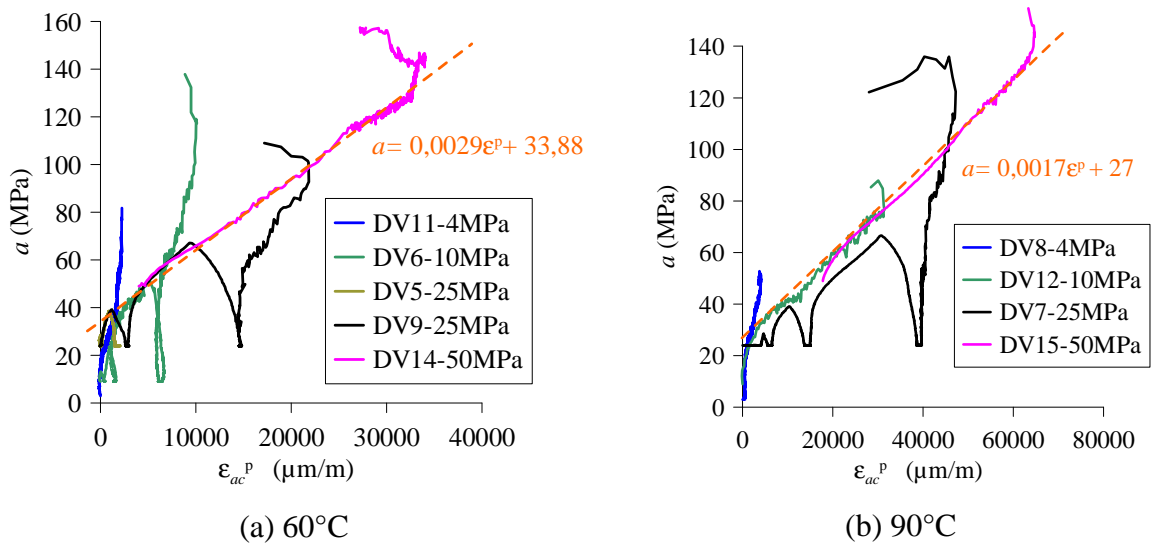


Figure 100 : Contrainte limite d'élasticité – déformation volumique plastique accumulée

En connaissant les valeurs minimales de a , les surfaces de plasticité initiales sont déterminées. En remplaçant les paramètres f , q , a_0 et n_c dans les systèmes d'équations (3-23) et (3-25), les points $I_c(p'_{lc}, \tau_{lc})$ et $I_r(p'_{lr}, \tau_{lr})$ sont identifiés. Les valeurs de a_1 et n_r sont présentées dans le Tableau 26 pour tous les cas. La courbe d'état critique et la surface de rupture sont alors déterminées et présentées sur la Figure 101.

Tableau 26 : Les valeurs calculées de a_1 , n_r

Confinement (MPa)	a_1 (MPa)	n_r
4	41,73	0,14
10	54,76	0,18
25	87,95	0,31
50	143,89	0,61

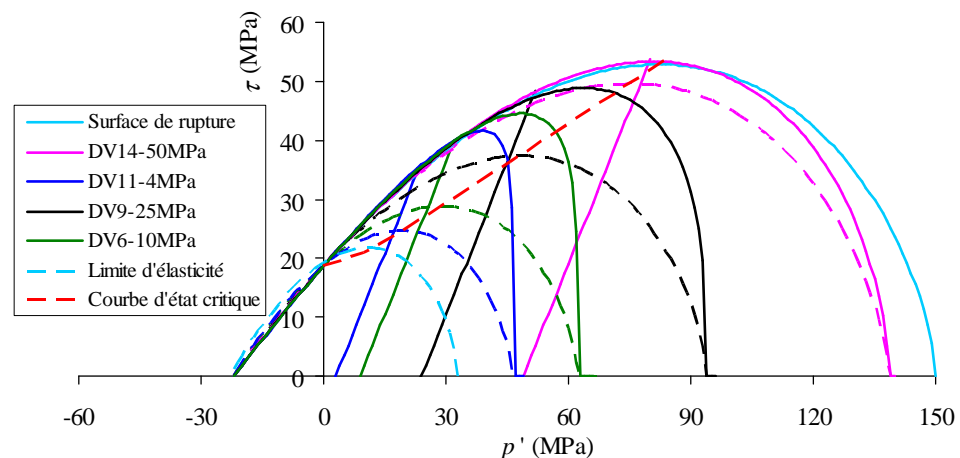


Figure 101 : Schéma des surfaces limites d'élasticité, des surfaces de charge correspondant à l'état critique et à la rupture pour différents chemins de chargement

Ecrouissage dans le domaine dilatant

Dans le domaine dilatant, en utilisant l'équation (3-19), le paramètre n est calculé pour chaque chemin de chargement. On définit un paramètre ω :

$$\omega = a_1 \frac{\varepsilon_1^p}{\gamma^p} \quad (3-29)$$

où ε_1^p est la déformation volumique plastique pendant la phase de chargement déviatorique correspondant à l'état critique. Comme mentionné ci-dessus et montré sur la Figure 88 et la Figure 89, pour les essais sous un confinement de 4MPa (DV11 et DV8), la transition contractance/dilatance se situe au voisinage ou après le pic de contrainte déviatorique (à cause probablement d'un artefact lié au frottement entre l'échantillon et les embases). Donc, la phase de dilatance n'est pas observée avant la rupture pour ces échantillons. Par conséquent, on ne considère que les essais sous les confinements plus élevés pour l'étude de l'évolution du paramètre n en fonction des déformations plastiques. La Figure 102 montre que n évolue quasi linéairement avec ω . Autrement dit, le paramètre n dépend non seulement de la déformation volumique plastique maximale (à l'état critique) mais aussi de la déformation déviatorique plastique. Dans le domaine dilatant, la valeur initiale de n est de 0,65 correspondant à la valeur de ce paramètre dans le domaine contractant. Ensuite, n diminue jusqu'à la rupture au fur et à mesure de l'augmentation de la déformation déviatorique plastique γ^p .

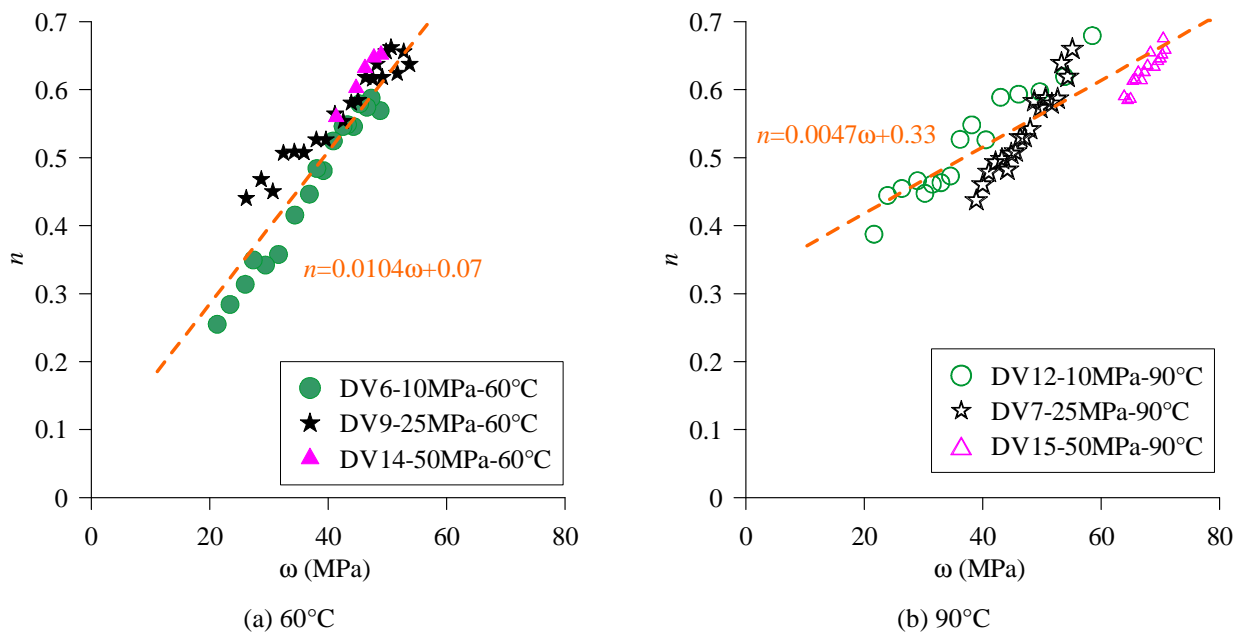


Figure 102 : Evolution de n en fonction de $\bar{\omega}$

Le paramètre n peut être écrit pour deux domaines contractant et dilatant comme suit :

$$n = \begin{cases} 0,65 H[\beta] + \left(10,4 \times 10^{-3} a_1 \frac{\varepsilon_1^p}{\gamma^p} + 0,07 \right) H[-\beta] & \text{pour } 60^\circ\text{C} \\ 0,65 H[\beta] + \left(4,7 \times 10^{-3} a_1 \frac{\varepsilon_1^p}{\gamma^p} + 0,33 \right) H[-\beta] & \text{pour } 90^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3-30)$$

où H est la fonction de Heaviside et β est l'angle de dilatance

3.4.5. Conclusions

Dans ce chapitre des essais déviatoriques en condition drainée ont été réalisés à 60°C (6 essais) et à 90°C (4 essais) sur une pâte de ciment hydratée à 60°C . Les résultats expérimentaux sont résumés comme suit:

- 1- Le domaine élastique diminue avec la température d'hydratation et la température d'essai.
- 2- Une dégradation des propriétés élastiques a été observée au cours des essais déviatoriques. Les modules élastiques diminuent avec la déformation déviatorique plastique accumulée.
- 3- A partir des essais triaxiaux, la surface de rupture et la courbe d'état critique ont été déterminées. La température d'essai (60°C et 90°C) ne modifie pas significativement ces deux courbes. Cependant, en comparaison avec les résultats de Ghabezloo (2008), on a trouvé une diminution de la résistance de la pâte de ciment avec la température d'hydratation.
- 4- La température d'essai augmente fortement les déformations plastiques. Autrement dit, la température d'essai favorise les mécanismes de l'effondrement des grands pores de gel, le glissement des constituants et la propagation des microfissures. C'est la raison pour laquelle les déformations de l'état critique sont plus faibles à 60°C .
- 5- Le seuil de localisation de déformations sous forme de bande de cisaillement a été également étudié en observant les déformations données par deux capteurs de déplacement axiaux. Ce seuil se situe au voisinage du pic de contrainte axiale.
- 6- Des observations des échantillons après rupture ont été effectuées afin d'étudier les mécanismes d'endommagement et de rupture de la pâte de ciment. Les microfissures sont en général initiées au bord de l'échantillon ou au bord des bulles d'air existantes. Elles se propagent vers les surfaces de contact entre la matrice et les grains solides comme les portlandites ou les grains anhydres et ensuite à travers ces grains. Un grand

nombre de microfissures de même orientation ont été observées sur les échantillons après la rupture. L'observation des bandes de cisaillement montre des mécanismes d'écrasement des liaisons des constituants et la formation de grains.

- 7- Un modèle d'érouissage de la surface de charge dans un cadre de la théorie d'élastoplasticité associée a été développé en négligeant la dégradation des modules élastiques et en supposant que les propriétés élastiques restent inchangées pendant les essais (élasticité linéaire). Le modèle est caractérisé par une surface de charge fermée permettant de décrire les phénomènes de contractance et de dilatance du matériau ainsi que les différents modes de plastification par effondrement poreux et par cisaillement. Les quatre paramètres du modèle ont été estimés en calibrant ce modèle sur les résultats expérimentaux de la surface de rupture, la courbe d'état critique. La surface limite d'élasticité a aussi été définie pour les deux températures d'essais. L'évolution des paramètres a et n en fonction des déformations plastiques a été évaluée. Les courbes et les paramètres du modèle sont résumés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Résumé des paramètres du modèle

	Température d'essai de 60°C	Température d'essai de 90°C
Surface de rupture	$\tau = 0,85(p' + 22) \left(1 - \frac{p'}{150}\right)^{0,65}$	
Courbe d'état critique	$\tau = 0,85(p' + 22) \left(1 - \frac{p'}{14,3 + 1,65p'}\right)^{0,65}$	
Surface limite d'élasticité	$\tau = 0,85(p' + 22) \left(1 - \frac{p'}{33,9}\right)^{0,65}$	$\tau = 0,85(p' + 22) \left(1 - \frac{p'}{27,0}\right)^{0,65}$
Evolution de a	$a = (0,0029\varepsilon_{ac}^p + 33,9)H[\beta] + (0,0029\varepsilon_{ac1}^p + 33,9)H[-\beta]$	$a = (0,0017\varepsilon_{ac}^p + 27,0)H[\beta] + (0,0017\varepsilon_{ac1}^p + 27,0)H[-\beta]$
Evolution de n	$n = 0,65H[\beta] + \left(10,4 \times 10^{-3} a_1 \frac{\varepsilon_1^p}{\gamma^p} + 0,07\right)H[-\beta]$	$n = 0,65H[\beta] + \left(4,7 \times 10^{-3} a_1 \frac{\varepsilon_1^p}{\gamma^p} + 0,33\right)H[-\beta]$

où H est la fonction de Heaviside et β est l'angle de dilatance

ε_{ac1}^p est la déformation volumique plastique accumulée à l'état critique

3.5. Effet des cycles thermiques et mécaniques

Au cours de l'exploitation d'un réservoir, la gaine de ciment peut subir des cycles mécaniques et thermiques liés aux opérations d'extraction de l'hydrocarbure. Les variations de température peuvent modifier les propriétés mécaniques de la pâte de ciment à cause de l'hétérogénéité de la température dans le ciment, de la différence d'expansion thermique des différents constituants de la pâte de ciment, de la surpression du fluide interstitiel causée par des taux de variation de température élevés ou encore à cause de modifications de la composition chimique de la pâte de ciment avec la température. Pour de grands nombres de cycles mécaniques et/ou thermiques ces différents phénomènes peuvent causer un endommagement du ciment. Une étude expérimentale sur l'effet des cycles thermiques et des cycles mécaniques sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment est nécessaire.

Concernant les sollicitations thermiques, Ai et al. (2001) ont réalisé des cycles thermiques à une vitesse de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ de la température ambiante jusqu'à 60°C sur des pâtes de ciment de Portland hydratées à la température ambiante pendant 24h, conservées soit à la température ambiante pendant 15 mois soit à 80°C pendant 3 semaines. Les cycles thermiques ont été réalisés en chauffant un bain d'eau dans lequel est placée directement sans membrane une plaque de ciment de dimensions $2,5\text{mm}\times 19,2\text{mm}\times 102,6\text{mm}$. Après 3 cycles, une diminution du module a été observée pour la pâte de ciment hydratée et conservée à la température ambiante. Selon ces auteurs, cette dégradation provient des microfissures causées par la surpression de fluide engendrée par la différence entre les coefficients d'expansion thermique des phases solide et fluide. Cette surpression augmente avec le taux de chauffage et diminue avec la perméabilité du matériau. Lorsque le taux de chauffage est élevé, l'équilibre hydromécanique n'a pas le temps de s'établir et ceci provoque une surpression dans la pâte de ciment. Pour la pâte de ciment cure à 80°C , la surpression causée par cycles thermiques à un taux de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ n'a pas été observée. D'après les auteurs, ceci est dû à une microstructure assez hétérogène de cette pâte de ciment résultant d'une perméabilité élevée de ce type de ciment. Ce type d'étude montre l'intérêt d'étudier l'effet de cycles de chauffage-refroidissement sur le comportement de la pâte de ciment.

Pour les cycles mécaniques, à notre connaissance, il existe peu de données concernant l'effet des cycles mécaniques sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment. Donc, l'objectif de cette partie est de réaliser une étude expérimentale sur l'effet des cycles thermiques et des cycles mécaniques sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment. Des cycles de sollicitations thermiques ou mécaniques ont été effectués sur les échantillons hydratés à 90°C et sous la pression atmosphérique.

Le module dynamique, le module d'Young statique et la résistance en compression simple ont été mesurés afin de mettre en évidence l'influence de ces cycles sur les propriétés élastiques du matériau.

3.5.1. Effet de cycles thermiques

Dans cette étude, on s'intéresse plutôt aux effets physico-mécaniques induits par des cycles thermiques sur les propriétés de la pâte de ciment durcie. Afin de pouvoir négliger les effets chimiques, une gamme de température de 20°C à 90°C a été choisie. Des échantillons cylindriques de diamètre de 36mm et de longueur de 72mm et hydratés à 90°C sous pression atmosphérique ont été testés à l'âge de 3 mois. Différents taux de chauffage et de refroidissement ont été testés. Des mesures du module d'élasticité dynamique et du module d'Young statique ont été effectuées sur les échantillons qui ont subis des cycles thermiques dans le but d'étudier l'effet de ces cycles sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment.

3.5.1.1. Procédures d'essais

Tout d'abord, le module d'élasticité dynamique a été mesuré sur les échantillons intacts. Les échantillons ont été mis ensuite dans un bain d'eau. La température de l'eau du bain est contrôlée par un système de chauffage et de refroidissement autour du bain. Le chemin thermique appliqué aux échantillons est présenté sur la Figure 103. Le chemin de charge thermique est divisé en quatre étapes: (1) augmentation de la température de 20°C à 90°C à une vitesse constante v_T , (2) : maintien de la température de 90°C pendant 3 heures, (3) diminution de la température de 90°C à 20°C à une vitesse constante v_T , (4): maintien de la température de 20°C pendant 3 heures. Après un ou deux cycles, des essais soniques sont effectués pour mesurer le module d'élasticité dynamique. Puis, les échantillons sont remis dans le bain d'eau pour réaliser d'autres cycles thermiques. Le module d'élasticité dynamique est mesuré de nouveau. Enfin, un essai de compression uniaxiale est réalisé sur l'échantillon qui a subi plusieurs cycles thermiques.

Dans le Tableau 28, sept échantillons sont présentés. Les échantillons sont divisés en deux groupes en se basant sur le module dynamique initial des échantillons, mesuré avant la réalisation des cycles thermiques. Le groupe 1 comprend les échantillons 1, 3, 4 et 11 qui ont un module d'Young dynamique moyen de 15,3GPa. Le groupe 2 comprend les échantillons 2, 5 et 30 qui ont un module moyen de 14,5GPa. Des cycles thermiques avec différents taux de chauffage sont réalisés sur ces échantillons. Le choix de ces différents taux a pour but de voir si pour des taux plus élevés, d'éventuelles surpressions fluides peuvent endommager l'échantillon.

Par exemple pour l'échantillon 1, tout d'abord 13 cycles avec un taux de $0,13^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sont réalisés, ensuite 6 cycles avec un taux de $0,45^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, puis 2 cycles avec un taux de $0,85^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, puis 6 cycles avec un taux de $1,25^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et enfin 2 cycles avec un taux de $1,73^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sont effectués.

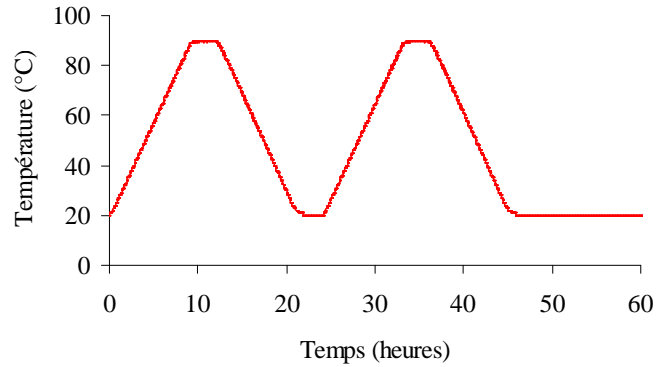


Figure 103: Chemin de charge thermique

Tableau 28: Nombre de cycles thermiques et rampe de température

Echantillon		$E_{d(\text{initial})}$ (GPa)	Rampe de température ($^{\circ}\text{C}/\text{minute}$)				
Groupe	N°		0,13	0,45	0,85	1,25	1,73
Groupe 1		15,1	14	6	-	-	-
	3	15,2	14	-	-	-	-
	4	15,4	14	-	-	2	2
	11	15,2	0	-	-	-	-
Groupe 2	2	14,2	14	6	-	2	2
	5	14,7	14	-	2	2	2
	30	14,5	-	-	-	-	2

3.5.1.2. Résultats expérimentaux

La Figure 104 présente des mesures du module d'élasticité dynamique des échantillons 1, 2, 3, 4 et 5 en fonction du nombre de cycles avec différents taux de chauffage. En notant que la précision des mesures du module d'élasticité dynamique est de $0,3\text{GPa}$, on trouve qu'après 14 cycles à une vitesse de $0,13^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, le module d'Young dynamique des échantillons reste sensiblement inchangé. C'est la raison pour laquelle, des cycles avec des taux de chauffage plus élevés ont été ensuite réalisés. Les mesures montrent qu'il n'y a pas de variation du module dynamique après une trentaine de cycles thermiques même avec un taux de chauffage de $1,73^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ qui est 3 fois plus important que le taux de chauffage utilisé dans les travaux de Ai et al. (2001).

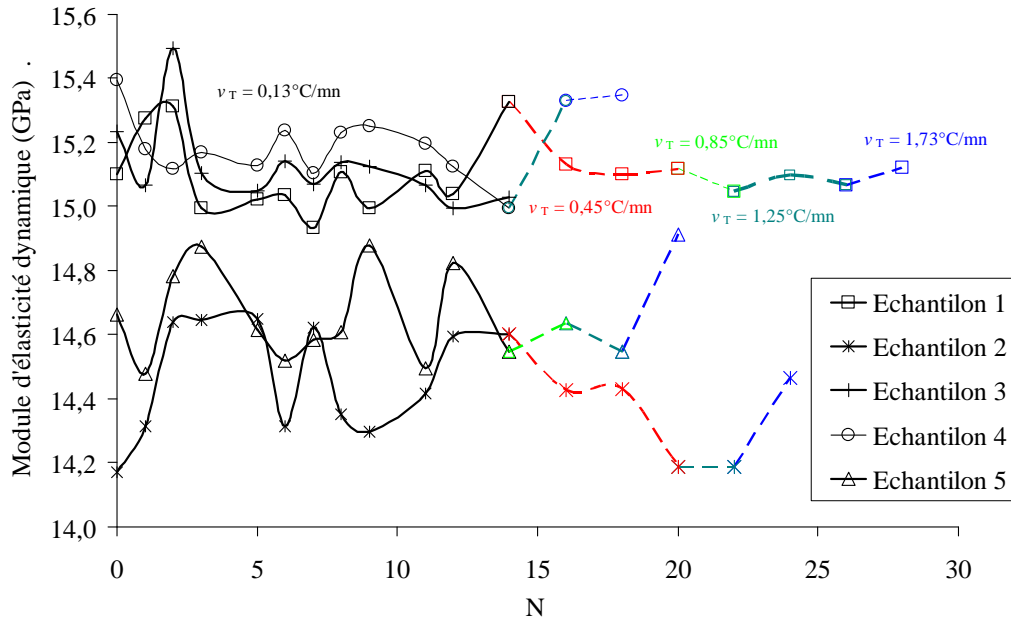


Figure 104: Module d'élasticité dynamique en fonction du nombre de cycles thermiques

Tableau 29: Résultats des essais uniaxiaux sur des échantillons ayant subi des cycles thermiques

Groupe	Echantillon N°	$E_{d(initial)}$ (MPa)	E (MPa)	G (MPa)	K (MPa)	ν	σ_c (MPa)
Groupe 1	3	15,2	11,50	4,90	5,53	0,16	49,0
	4	15,4	11,70	5,20	5,23	0,13	49,6
	11	15,2	11,90	5,20	5,73	0,16	51,0
Groupe 2	2	14,2	11,20	5,00	5,13	0,13	43,7
	5	14,7	11,50	5,00	5,43	0,15	46,1
	30	14,5	11,50	5,00	5,53	0,16	48,2

Des essais de compression uniaxiale à une vitesse de chargement de 7,5MPa/mn ont été effectués en complément, à l'aide d'une cellule triaxiale de TOTAL d'une capacité de 60MPa sur des échantillons ayant subi des cycles thermiques à différents taux de chauffage et de refroidissement. Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau 29. La Figure 105 présente l'évolution du module d'Young (statique) en fonction du nombre de cycles. Pour les deux groupes d'échantillons, on observe que la tendance de l'évolution du module d'Young n'est pas significative. Pour le groupe 1, l'écart maximal du module d'Young mesuré pour les différents échantillons est de 3,36% et de 2,5% pour le groupe 2. Par ailleurs, la Figure 106a montre que le module d'Young statique augmente légèrement avec le module dynamique initial. La Figure 106b montre que la résistance après les cycles thermiques est assez sensible au module dynamique initial. Ainsi, la variabilité du module d'Young et la résistance après les cycles thermiques peuvent être

attribuées à l'hétérogénéité des échantillons de la pâte de ciment durcie et non aux sollicitations thermiques subies. On peut en déduire que ces propriétés élastiques ne sont pas affectées par les cycles thermiques au moins pour un nombre de cycles inférieur à 30 qui correspond au nombre maximal de cycles de nos essais et pour des sollicitations thermiques ne dépassant pas la température d'hydratation des échantillons. Ceci montre que la surpression dans l'échantillon n'est pas assez élevée pour dégrader les échantillons.

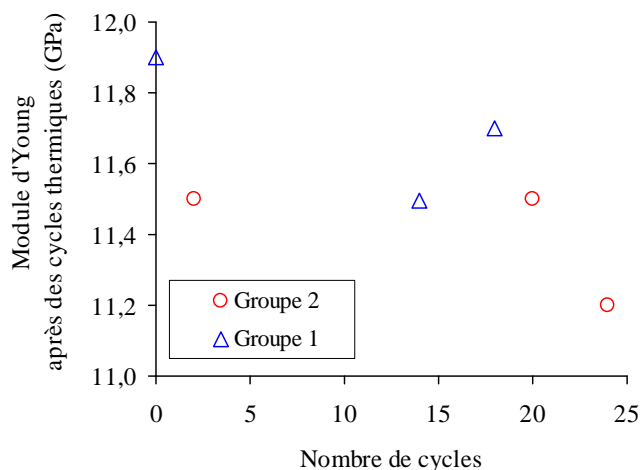


Figure 105 : Module d'Young en fonction du nombre de cycles thermiques

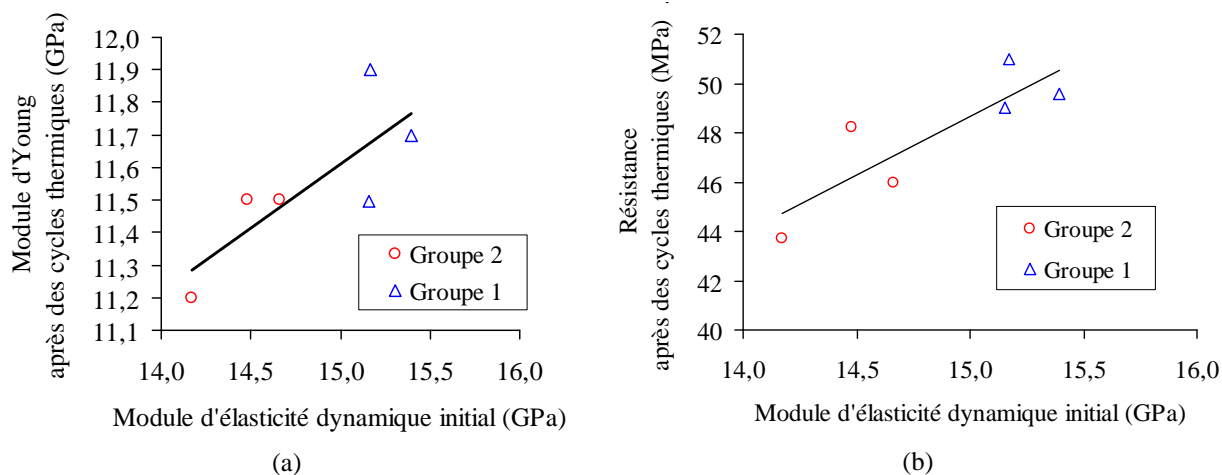


Figure 106: Module d'Young et la résistance après les cycles thermiques - module dynamique initial

3.5.2. Effet de cycles mécaniques

Dans cette partie, nous étudions l'effet de cycles de chargement mécanique sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment. Pour ce faire, des échantillons hydratés à 90°C sous la pression atmosphérique ont été utilisés pour effectuer des essais sous chargement cyclique à température ambiante à l'aide de la presse présentée dans la section 2.3.1 .

3.5.2.1. Procédures d'essais

Comme pour les essais précédents, le module d'élasticité dynamique des échantillons a été mesuré pour tous les échantillons avant les essais. Ensuite des cycles de contrainte axiale à une vitesse de 7,5kN/mn (compression simple) ont été réalisés autour d'une valeur moyenne avec une amplitude de 10MPa. La valeur moyenne de la résistance en compression simple obtenue par l'étude précédente pour la pâte de ciment hydratée à 90°C est de 48MPa. Ainsi, deux niveaux de contrainte moyenne ont été choisis à 22,5MPa et 30MPa correspondant à environ 45% et 60% de la résistance en compression simple. Le module d'Young a été évalué au cours de ces cycles. Après plusieurs dizaines de cycles, l'échantillon est chargé jusqu'à la rupture avec le même taux de chargement pour déterminer sa résistance (Figure 107). Quatre essais ont été réalisés pour la contrainte moyenne de 22,5MPa avec différents nombres de cycles mécaniques effectués avant la rupture, de 20 cycles à 80 cycles (Tableau 30). Cinq autres essais ont été réalisés pour la contrainte moyenne de 30MPa (Tableau 31).

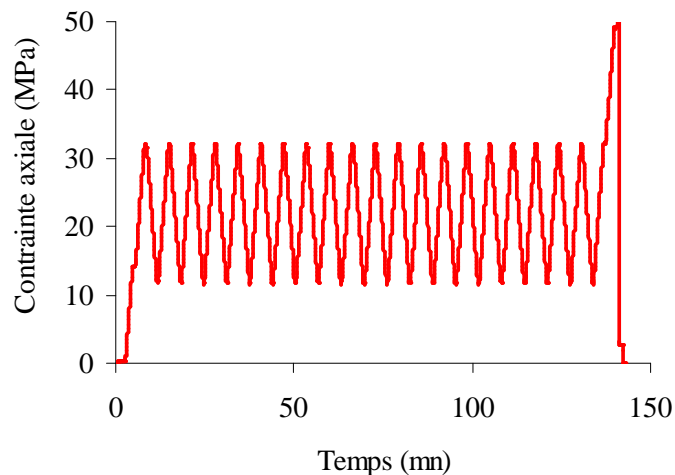


Figure 107: Chemin de chargement

3.5.2.2. Résultats expérimentaux

Cycles à une contrainte axiale moyenne de 22,5MPa et avec une amplitude de 10MPa.

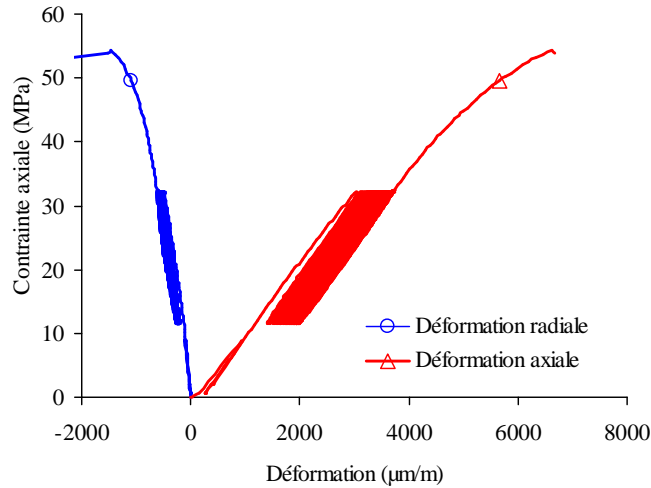


Figure 108: Courbes contrainte - déformations

La Figure 108 présente un exemple de la courbe contrainte axiale-déformation (80 cycles). On peut observer que les cycles de contrainte axiale-déformation axiale se déplacent vers droite, ce qui montre ainsi la présence de déformations accumulées pendant l'essai. Celles-ci peuvent être dues au fluage de l'échantillon. Le Tableau 30 présente les détails des résultats du premier cycle des essais uniaxiaux sur les cinq échantillons 13, 14, 15 et 17 et la résistance obtenue après tous les cycles de contrainte. On peut voir que le module d'élasticité dynamique et le module d'Young statique initiaux sont différents entre les échantillons à cause de l'hétérogénéité des échantillons. La résistance est corrélée linéairement avec le module d'élasticité dynamique et le module d'Young statique (Figure 109) et cette corrélation n'est pas affectée par le nombre de cycle. On peut en déduire que des cycles de contrainte de 12,5MPa à 32,5MPa n'ont pas d'effet sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment (au moins jusqu'à 80 cycles).

Tableau 30: Propriétés initiales des échantillons et la résistance après les cycles

Echantillon	N° de cycle	Propriétés mécaniques initiales					Résistance après cycles
		E_d (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν	σ_c (MPa)
13	20	15,3	11,3	5,14	5,44	0,14	50
14	40	15,3	11,7	5,11	5,55	0,15	52,0
15	60	14,6	11,0	4,77	5,23	0,15	45,9
17	80	15,8	12,1	5,20	5,95	0,16	54,3

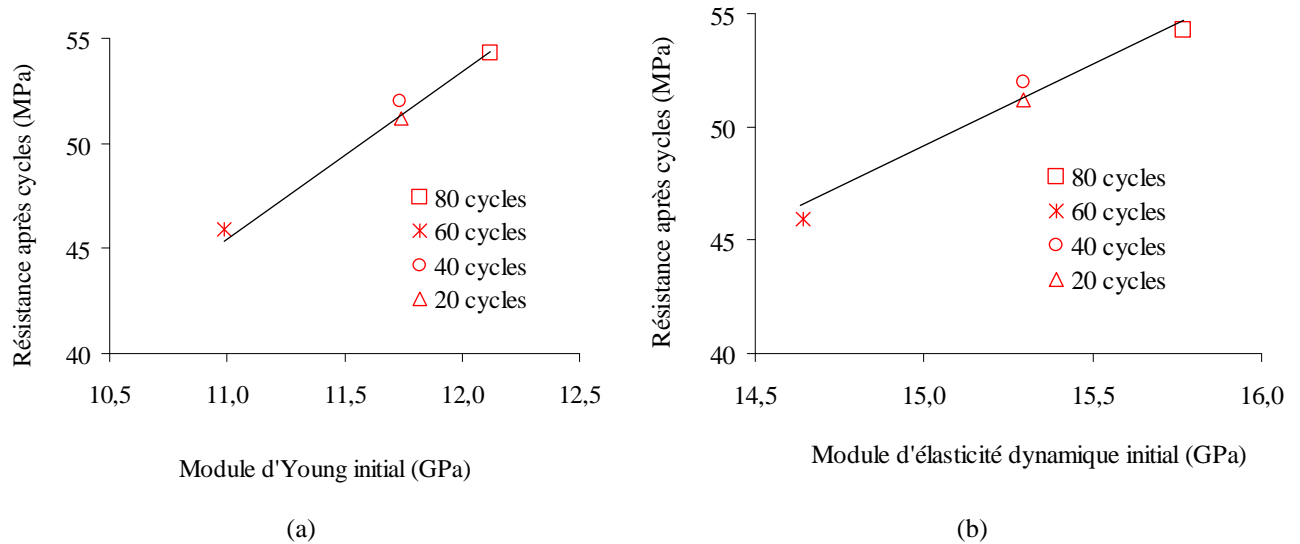


Figure 109: Résistance après cycles mécanique en fonction du module d'Young de l'échantillon intact

Les cycles sont utilisés afin d'estimer le module d'Young statique. Les résultats sont présentés sur la Figure 110a. On peut observer une diminution du module d'Young avec le nombre de cycles. Après les cycles, la diminution du module d'Young est inférieure à 3,63% (atteint pour le cas de 60 cycles). Cette faible diminution peut être due au caractère visqueux de la pâte de ciment durcie qui se manifeste aussi par une augmentation de la déformation axiale à la fin de la phase de décharge des cycles de contrainte avec le nombre de cycles (Figure 110b).

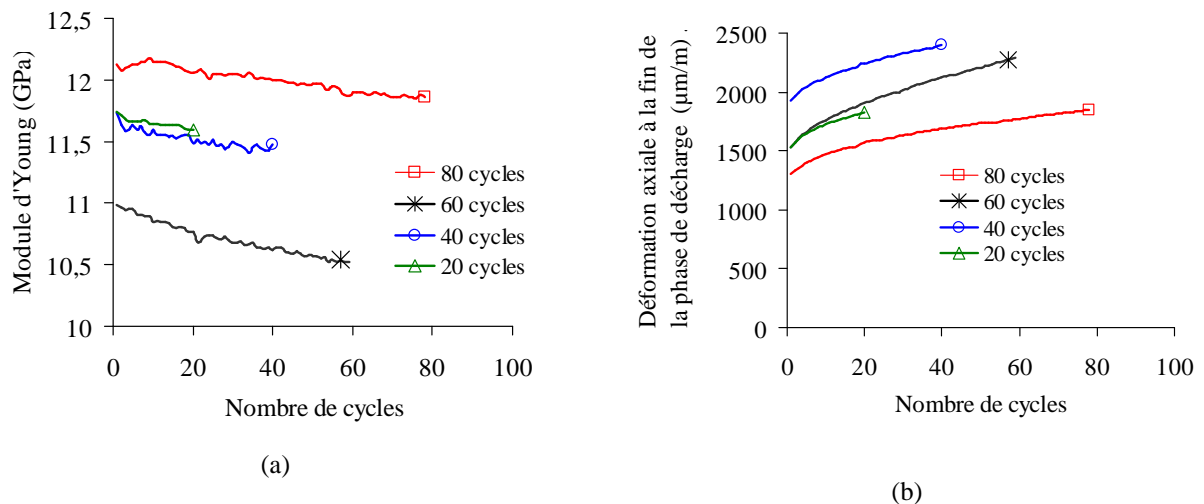


Figure 110: Evolution du module d'Young et de la déformation à la fin de la phase de décharge en fonction de nombre de cycles

Cycles à une contrainte axiale moyenne de 30MPa et avec une amplitude de 10MPa

Les cycles de contrainte axiale autour de 30MPa avec une amplitude de 10MPa sont réalisés de la même façon. Les mesures du module d'élasticité dynamique initial et du module élastique estimé par le premier cycle de contrainte de 20MPa à 40MPa montrent que les échantillons intacts sont

assez homogènes. La Figure 112 présente la diminution de la résistance et du module d'Young avec le nombre de cycles. Le taux de diminution du module d'Young avec le nombre de cycles est beaucoup plus important que pour le cas des cycles autour de 22,5MPa. En particulier, on peut observer qu'après environ 10 cycles, le module diminue brutalement en menant l'échantillon à la rupture. Les échantillons sont vraiment dégradés par des cycles de contraintes de 20MPa à 40MPa.

Tableau 31: Propriétés initiales des échantillons et la résistance après les cycles

Echantillon	N° de cycle	Module dynamique initiale	Propriétés mécaniques du premier cycle de contrainte de 20MPa à 40MPa				Résistance après cycles
		E_d (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν	σ_c (MPa)
83	0	14,25					47,1
86	1	14,38	11,11	4,84	5,26	0,15	44,4
85	5	14,61	11,07	4,82	5,23	0,15	45,0
81	10	14,60	11,09	4,81	5,31	0,15	39,6
84	13	14,54	11,16	4,87	5,24	0,15	39,7

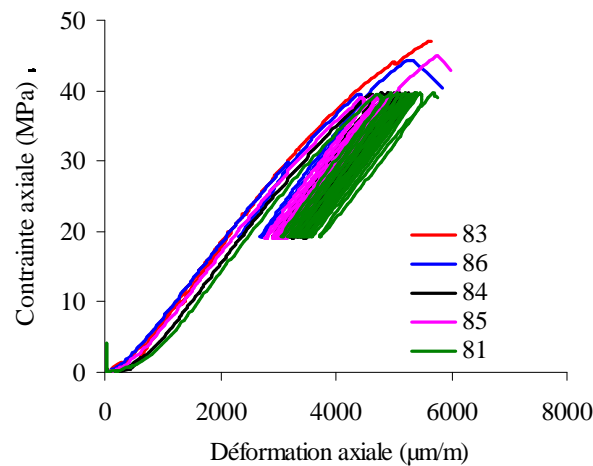


Figure 111: Courbe contrainte axiale - déformation axiale

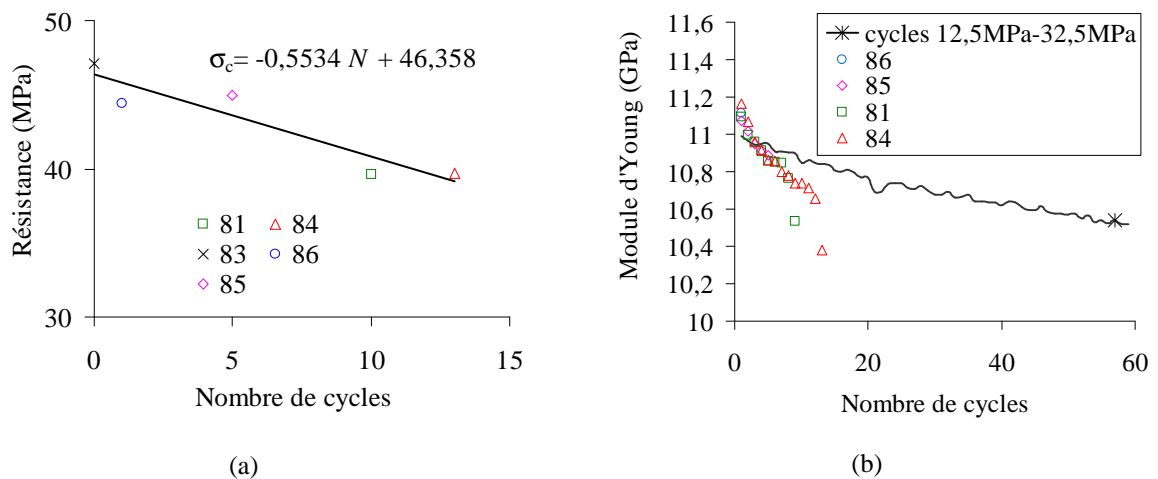


Figure 112: Diminution de la résistance et du module d'Young en fonction de nombre de cycles

3.5.3. Conclusions

- 1- L'étude préliminaire sur l'effet d'une fatigue thermique montre qu'il n'y a pas d'effet des cycles thermiques sur les propriétés de la pâte de ciment. Rappelons que le nombre de cycles est ici limité à une trentaine et que la température maximale appliquée ne dépasse pas la température d'hydratation des échantillons.
- 2- En ce qui concerne l'effet des cycles mécaniques, le fluage et la dégradation font diminuer le module d'Young avec le nombre de cycles. Il semble que les propriétés élastiques de la pâte de ciment ne soient pas modifiées par le nombre de cycles autour de d'une contrainte de 45% de la résistance en compression simple après 80 cycles. En revanche, on a observé une dégradation du matériau avec le nombre de cycles lorsque ces cycles sont réalisés autour d'une contrainte de 60% de la résistance. Il faut noter que pour ce cas, les échantillons ont été menés à la rupture après environ 10 cycles. Les résultats ont mis en évidence un rôle important de la contrainte moyenne sur le nombre de cycle nécessaire pour mener la pâte de ciment durcie à la rupture.

CHAPITRE 4

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

4.1. Conclusions

Le ciment injecté dans l'espace annulaire entre le cuvelage et la formation géologique autour d'un puits de forage joue un rôle crucial pour tenir le cuvelage et le protéger de la corrosion et également pour assurer l'étanchéité du puits. Les propriétés de la pâte de ciment au jeune âge et de la pâte de ciment durcie sont affectées par la température et les contraintes en profondeur. Ce travail de thèse a été consacré à une étude expérimentale et une modélisation de l'effet de la température et des contraintes sur le comportement de la pâte de ciment au jeune âge et sur le comportement de la pâte de ciment durcie. L'objectif a été de développer des modèles de comportement appropriés et d'acquies suffisamment de données expérimentales pouvant être introduits dans les outils de simulation de la gaine de ciment tout le long du puits durant sa vie. Les principaux résultats de la thèse sont résumés dans la suite.

En ce qui concerne le comportement de la pâte de ciment au jeune âge, une série d'essais a été réalisée afin d'étudier deux aspects : (1) l'effet de la pression et de la température sur la cinétique d'hydratation et sur l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte de ciment, (2) le comportement de la pâte de ciment sous chargement oedométrique en condition de prise sans apport d'eau.

Pour le premier aspect, les résultats expérimentaux ont montré que la température et la pression d'hydratation affectent la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment. On a montré aussi que l'effet de la température est largement plus important que celui de la pression. En effet, le seuil de la phase de diffusion diminue avec la température d'hydratation et la densité du C-S-H augmente avec la température d'hydratation. La porosité totale ne semble pas être affectée par la température d'hydratation mais la porosité à mercure augmente avec celle-ci.

Nous avons développé un modèle de cinétique d'hydratation permettant de simuler l'évolution du degré d'hydratation à différentes conditions de températures et de pressions d'hydratation. Il faut noter que le degré d'hydratation est évalué directement à partir des mesures de la vitesse des ondes ultrasoniques des essais UCA. Un modèle micromécanique a été utilisé afin de simuler l'évolution des propriétés élastiques de la pâte de ciment pendant la prise.

Quant au deuxième aspect, des essais sous chargement oedométrique à la température ambiante en condition sans apport d'eau ont été réalisés pour étudier l'évolution des propriétés poro-élastiques en fonction du temps, le phénomène de cavitation du fluide interstitiel et le comportement élastoplastique de la pâte de ciment en cours de prise. Tout d'abord, on a observé que le seuil de percolation des propriétés élastiques de la pâte de ciment apparaît environ 12,5h

après le mixage. A notre connaissance, ce sont les premiers résultats sur la percolation des propriétés élastiques statiques. Ce seuil est important au cours du forage car il indique à quel moment la gaine de ciment peut commencer à soutenir le cuvelage. De plus, en suivant l'évolution du retrait endogène sous chargement oedométrique avec des cycles de contrainte uniaxiale, il apparaît qu'il existe un seuil où la pâte de ciment subit une transition d'un comportement non-drainé à un comportement drainé (vers 26,5h). Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont montré qu'il existe effectivement une limite qui sépare le comportement de la pâte de ciment en deux phases : élastique et plastique. Ceci peut créer des déformations irréversibles importantes et risque de créer des micro-annulaires entre trois éléments : la gaine de ciment, le cuvelage et la formation géologique.

Pour ce qui est du comportement de la pâte de ciment durcie, le comportement différé, le comportement élastoplastique et l'effet des cycles thermiques et mécaniques ont été étudiés à l'aide des essais de compression isotrope drainés, de fluage en compression simple, des essais triaxiaux, des essais de chauffage et des essais uniaxiaux. L'effet de la température d'hydratation a été considéré en effectuant ces études sur des échantillons hydratés à 60°C et à 90°C.

En ce qui concerne le comportement différé de la pâte de ciment durcie sous chargement isotrope drainé, on a observé que les déformations augmentent avec la température d'hydratation et avec la température d'essai. Des effets visqueux ont été observés. De plus, il existe un seuil de contrainte au-delà duquel les déformations volumiques évoluent plus rapidement. Ce seuil peut être attribué à l'effondrement des larges pores de gel et/ou le développement des microfissures. Un modèle de comportement poro-viscoplastique a été proposé et calibré sur les résultats des essais de compression isotrope drainés. Les paramètres évalués montrent que les propriétés visqueuses décroissent avec une augmentation de la température d'hydratation et de la température d'essai. De plus, le seuil de contrainte ci-dessus diminue très sensiblement avec la température d'essai. Le modèle est validé par simulation poro-viscoélastique d'un essai de compression isotrope non-drainé. Le modèle reproduit très bien le comportement visqueux du matériau: la réponse non-linéaire et l'hystérésis de la déformation volumique et de la pression interstitielle.

Concernant le comportement différé de la pâte de ciment durcie en compression simple, l'influence de la température d'hydratation sur le fluage de la pâte de ciment a été étudiée en réalisant des essais de fluage sous bâtis en condition saturée et à la température ambiante sur des échantillons hydratés à 60°C et à 90°C. Les contraintes uniaxiales utilisées sont comprises entre 20MPa et 28MPa. Les résultats montrent que la température d'hydratation augmente le fluage de la pâte de ciment. Un modèle visco-endommageable a été utilisé pour simuler le fluage du matériau.

En calibrant le modèle sur les résultats expérimentaux, les six paramètres du modèle ont été évalués pour les deux cas de températures d'hydratation : seuil d'élasticité, résistance intrinsèque, module d'Young, temps de relaxation pour l'endommagement et déformation au pic pour le cas d'une vitesse de chargement infiniment faible. Le modèle a montré que le fluage pour une température d'hydratation plus élevée est attribué à une combinaison des propriétés mécaniques plus faibles, en particulier un module d'Young plus faible, un temps de relaxation d'endommagement plus petit et une déformation au pic plus importante pour le cas d'une vitesse de chargement infiniment faible.

Pour ce qui est de l'effet de la température d'essai sur le comportement de la pâte de ciment durcie sous chargement déviatorique drainé, dix essais ont été réalisés à 60°C (6 essais) et à 90°C (4 essais) sur une pâte de ciment hydratée à 60°C. Les résultats expérimentaux ont montré que la température d'essai diminue le domaine élastique et augmente les déformations de la pâte de ciment. Cependant, la courbe d'état critique et la surface de rupture ne sont pas sensiblement affectées par la température d'essai. En comparant nos essais avec les contraintes de rupture de la pâte de ciment hydratée à 90°C et testée à 90°C de Ghabezloo (2008), on a trouvé que la résistance du matériau diminue avec la température d'essai. Ces résultats montrent à nouveau que la température d'hydratation joue un rôle très important pour la gaine de ciment. Un modèle d'écrouissage de la surface de charge fermée dans le cadre de la théorie d'élastoplasticité associée a été développé en négligeant la dégradation des modules élastiques et en supposant que les propriétés élastiques restent inchangées pendant les essais (élasticité linéaire). Avec quatre paramètres, ce modèle permet de décrire l'écrouissage du matériau dans les domaines contractant et dilatant.

L'effet des cycles thermiques et des cycles mécaniques a aussi été abordé par une étude préliminaire. Les cycles thermiques de 20°C à 90°C à des vitesses comprises entre 0,13°C/mn et 1,73°C/mn n'ont pas d'effet sur les propriétés élastiques de la pâte de ciment hydratée à 90°C. Cependant, il faut noter que le nombre de cycles thermiques réalisés dans ce travail n'est pas élevé (<30 cycles) et que la température maximale ne déplace pas la température d'hydratation. Quant à l'effet des cycles de la contrainte axiale, on a trouvé que les propriétés élastiques du matériau diminuent avec le nombre de cycles lorsque la contrainte appliquée dépasse 60% de la résistance en compression simple. Il apparaît que la pâte de ciment n'est pas dégradée par le nombre de cycles autour d'une contrainte de 45% de la résistance avec une amplitude de 10MPa après 80 cycles mais elle est endommagée rapidement avec des cycles autour d'une contrainte de 60% de la résistance pour une même amplitude.

4.2. Perspectives

L'objectif à moyen terme est de modéliser le comportement de la pâte de ciment le long du puits au cours de sa vie et d'implémenter ce modèle dans un logiciel de calcul mécanique. Des données expérimentales et des modèles développés pour les différents aspects doivent être combinés en tenant compte des couplages multiphysiques (thermiques, chimiques, mécaniques, hydrauliques) afin d'évaluer les champs de contrainte et de déformation de la gaine de ciment lorsqu'on connaît les données d'entrée telles que : les profils de température, de pression et de contraintes géologiques en profondeur, la composition chimique du ciment, le rapport w/c, les caractéristiques de la formation géologique, les sollicitations thermiques et mécaniques lors du fonctionnement du puits etc. Ce travail a abordé plusieurs problèmes et il reste encore de nombreuses études nécessaires pour atteindre l'objectif final.

Dans ce travail, un essai calorimétrique a été réalisé à 25°C. Cependant, il est nécessaire d'effectuer d'autres essais à des températures plus élevées et sous des hautes pressions en comparant avec les essais UCA afin de prévoir plus précisément la relation entre le degré d'hydratation et la vitesse des ondes ultrasoniques. Une étude de l'influence de la température et de la pression d'hydratation sur la cinétique d'hydratation peut être réalisée sur d'autres formulations de ciment. De la même façon, il est intéressant de réaliser une autre étude sur l'évolution des propriétés élastiques statiques de la pâte de ciment hydratée en condition de températures et de pressions plus importantes afin de compléter la base de données. L'étude du comportement de la pâte de ciment sous chargement oedométrique doit être complétée sur différents aspects : l'effet de la contrainte uniaxiale, l'effet de la température d'hydratation et de l'âge du ciment sur le phénomène d'auto-dessiccation, sur l'évolution des propriétés élastiques et de la contrainte limite d'élasticité. Les coefficients de gonflement et de compression peuvent être évalués à partir de cycles de contraintes oedométriques. Le but final est d'établir un modèle thermo-poro-chemo-élastoplastique complet en prenant en compte l'effet des facteurs cités ci-dessus.

La cellule triaxiale du système STCA permet de réaliser des essais triaxiaux sur les échantillons hydratés sous différentes conditions de température et de pression d'hydratation à différents âges. En particulier, les conditions d'hydratation sont maintenues de façon continue (sans interruption thermique et mécanique) jusqu'à ce que des essais mécaniques soient effectués. A partir de ces essais, un modèle thermo-chemo-élastoplastique peut être établi pour prendre en compte l'effet de la température, de la pression d'hydratation et du degré d'hydratation sur le comportement élastoplastique du matériau.

Pour le comportement différé de la pâte de ciment, d'autres études peuvent être réalisées pour compléter l'étude présente. Premièrement, il est intéressant de réaliser des essais de fluage en compression simple à des températures plus élevées afin de donner un modèle thermo-visco-endommageable. Deuxièmement, il est nécessaire de combiner les deux modèles développés (fluage isotrope et fluage uniaxial) pour proposer un modèle de fluage sous contrainte déviatorique. Ensuite, des essais de fluage sous contrainte déviatorique sont nécessaires pour valider cette approche.

L'étude de l'effet des cycles thermiques et mécaniques nécessite des analyses plus approfondies. Pour des cycles thermiques, on peut augmenter le nombre de cycles, la gamme de température et/ou le taux de chauffage. Concernant les cycles mécaniques, il faudrait étudier la dégradation des propriétés sous contrainte modérée avec un grand nombre de cycles. Le rôle des paramètres tels que l'amplitude et le taux de chargement doit être examiné.

Enfin, l'étude du comportement des ciments pétroliers doit s'étendre au comportement de l'interface ciment-formation géologique et ciment-cuvelage sous sollicitations mécaniques, thermiques et chimiques. C'est un point crucial, en particulier en phase post-production où le réservoir pétrolier peut être utilisé pour le stockage de gaz à effet de serre.

REFERENCES

- [1]. Abousleiman Y., Cheng A. H.-D., Jiang C., Roegiers J.-C., (1996) Poroviscoelastic analysis of borehole and cylinder problems, *Acta Mechanica* 119, 199-219.
- [2]. Acker P., (2001) Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms, in: Ulm F.-J., Bažant Z.P., Wittmann F.H. (Eds.), *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-Brittle Materials*, Cambridge, MA, August 2001, Elsevier, Oxford UK, 15–25.
- [3]. Acker P., (2004) Swelling, shrinkage and creep: a mechanical approach to cement hydration, *Materials and Structures/ Concrete Science and Engineering*, Vol. 37, 237-243.
- [4]. Ai H., Young J.F., Scherer G.W., (2001) Thermal expansion kinetics: method to measure permeability of cementitious materials: II, Application to hardened cement paste, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2) 385-391.
- [5]. Alizadeh R., Beaudoin J. J., Raki L., (2010) Viscoelastic nature of calcium silicate hydrate, *Cement & Concrete Composites* 32, 369–376.
- [6]. Amiot P., (2006) *Thermodynamique*, Université Laval, Québec, Canada.
- [7]. Avrami M., (1939) Kinetics of phase change I, *J. Chem. Phys.*, 1103-1112.
- [8]. Avrami M., (1940) Kinetics of phase change II, *J. Chem. Phys.*, 8, 212-224.
- [9]. Ballester P., Hidalgo A., Mármol I., Morales J., Sánchez L., (2009) Effect of brief heat-curing on microstructure and mechanical properties in fresh cement based mortars, *Cement and Concrete Research*, 39, 573-579.
- [10]. Baroghel-Bouny V., Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Rafai N., (2006) Autogenous deformations of cement pastes Part II. W/C effects, micro–macro correlations, and threshold values, *Cement and Concrete Research*, 36, 123-136.
- [11]. Bažant Z. P., Hauggaard A.B., Baweja S., Ulm F.-J., (1997) Microprestress-solidification theory for concrete creep. I: Aging and drying effects. *Journal of Engineering Mechanics*, 123 (11) 1188-1194.
- [12]. Bažant Z. P., Cusatis G., Cedolin L., (2004) Temperature effect on concrete creep modeled by microprestress-solidification theory, *Journal of Engineering Mechanics*, 130 (6) 691-699.
- [13]. Bažant Z.P., (1972) Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete, *Cement and Concrete Research*, 2 (1) 1-16.
- [14]. Benboudjema F., (2002) *Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires*, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, U.F.R. de Sciences
- [15]. Benedetto G., (2003) Speed of sound of pure water at temperatures between 274°K and 394°K and pressure up to 90MPa, *Fifteen Symposium on Thermophysical properties*, Boulder, Colorado, U.S.A.
- [16]. Bentur A., (1980) Effect of hydration temperature on the pore structure of Tricalcium Silicate Pastes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 74 (2) 549-560.
- [17]. Bentz D.P., (2006) Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations, *Cement and Concrete Research* 36 (2) 238–244.

-
- [18]. Berliner R., Popovici M., Herwig K.W., Berliner M., Jennings H.M., Thomas J.J., (1998) Quasielastic neutron scattering study of the effect of water to cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate, 28 (2) 231-243.
- [19]. Bernard O., Ulm F.-J., Germaine J.T., (2003) Volume and deviator creep of calcium-leached cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 33, 1127-1136.
- [20]. Bernard O., Ulm F.-J., Lemarchand E., (2003) A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement based materials. *Cement and Concrete Research* 33 (9) 1293-1309.
- [21]. Bjøntegaard Ø., (1999) Thermal dilation and autogenous deformation as driving forces to self-induced stresses in high performance concrete, Thèse de Doctorat, NTNU Division of Structural Engineering: Trodheim (Norvège).
- [22]. Bois A.-P., Garnier A., Galdiolo G., Laudet J-B., (2010) Use of a mechanistic model to forecast cement-sheath intergrity for CO2 storage, SPE 139668.
- [23]. Boumiz A., Vernet C., Cohen Tenoudjit F., (1996) Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages, *Advanced Cement Based Materials*, 3, 94-106.
- [24]. Bourissai M., (2010) Comportement thermo-chimio- hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT. Approche expérimentale et analyse par changement d'échelle, thèse de l'Université Paris Est.
- [25]. Bresson A., (2006) Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge, Université Laval, Québec.
- [26]. Bresson B., Meducin F., Zanni H., (2002) Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature and high pressure, *Journal of materials science* 37, 5355-5365.
- [27]. Breugel V.K., (1991) Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement based materials, Thesis of Faculty of civil engineering of the Delft University of Technology.
- [28]. Briffaut M., Benboudjema F., Torrenti J.M., Nahas G., (2011) Numerical analysis of the thermal active restrained shrinkage ring test to study the early age behavior of massive concrete structures, *Engineering Structures* 33, 1390–1401.
- [29]. Burlion N. (2004), Quelques résultats sur le couplage séchage - comportement mécanique des matériaux cimentaires, HDR, Laboratoire de mécanique de Lille, France.
- [30]. Burlion N. , Bourgeois F., Shao J.-F., (2005) Effects of desiccation on mechanical behaviour of concrete, *Cement & Concrete Composites* 27, 367–379.
- [31]. Byfors J., (1980) Plain concrete at early ages. Swedish cement and concrete research institute.
- [32]. Cahn J.W., (1956) The kinetics of grain boundary nucleated reactions, *Acta Metall* 4, 449-459.
- [33]. Cervera M., Faria R., Oliver J., Prato T., (2002) Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena, *Computers and Structures* 80, 1511-1521.
- [34]. Challamel N., Lanos C., Casandjian C., (2005) Creep damage modelling for quasi-brittle materials, *European Journal of Mechanics A/solids* 24, 593-613.
- [35]. Chen W., Shui Z., Li Y., (2010) Early age hydration of cement paste monitored with ultrasonic velocity and numerical simulation, *Journal of Wuhan University of Technology and Springer-Verlag Berlin Heidelberg* 25 (4) 704-707.

- [36]. Christian J.W., (1975) *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part 1, 2nd edition Pergamon Press, Oxford.
- [37]. Ciardullo J.P., Sweeney D.J., Scherer G.W., (2005) Thermal expansion kinetics: Method to measure permeability of cementitious materials, IV. Effect of thermal gradients and viscoelasticity, *J.am. Ceram. Soc.* 88 (5), 1213-1221.
- [38]. Constantinides G., (2006) *Invariant mechanical properties of Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H) in Cement-Based materials: instrumented nanoindentation and microporomechanical modelling*, PhD thesis, Massachusetts institute of Technology.
- [39]. Constantinides G., Ulm F.-J., (2004) The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling, *Cement and Concrete Research*, 34 (1) 67-80.
- [40]. Cordebois J.P., Sidoroff F., (1979) Damage induced elastic anisotropy, *Euromech 115*, Villard de Lans.
- [41]. Cordebois J.P., Sidoroff F., (1982) Endommagement anisotrope en élasticité et plasticité, *Journal de Mécanique théorique et appliquée*, Numéro spécial 45-60.
- [42]. Copeland L.E., Kantro D.L., Verbeck G., (1962) Chemistry of hydration of portland cement. *Proceedings of the 4th international symposium on the Chemistry of cement*, Washington D.C, 429-465.
- [43]. Coussy O., (2004) *Poromechanics*, John Wiley and Sons.
- [44]. Dormieux L., Kondo D., Ulm F.-J., (2006) *Microporo mechanics*, John Wiley and Sons.
- [45]. Escalante-Garcia J.I., (1998) Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements, *Cement and Concrete Research*, 28(9) 1245-1257.
- [46]. Escalante-Garcia J.I., (2003) Nonvaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures, *Cement and Concrete Research*, 33, 1883-1888.
- [47]. Eshelby J.D., (1957) The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion,, *Proceedings of the Royal Society of London* 241, 376–392.
- [48]. Feldman R.F., Sereda P.J., (1968) A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption length change and mechanical properties, *Colloque RILEM Munich*.
- [49]. Feldman R.F., (1972) Factors affecting young's modulus - porosity relation of hydrated portland cement compacts, *Cement and Concrete Research* 2 (4) 375-386.
- [50]. Fuji K., Kondo W., (1974) Kinetics of the hydration of tricalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society* 57, 11, 492–497.
- [51]. 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, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- [52]. Ghabezloo S., (2008) *Comportement thermo-poro-mécanique d'un ciment pétrolier*, Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, France
- [53]. Ghabezloo S., (2010) Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste, *Cement and Concrete research*, 40 (8), 1197-1210.

- [54]. Ghabezloo S., (2011) Micromechanics analysis of thermal expansion and thermal pressurization of a hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, 41 (5) 520-532.
- [55]. Ghabezloo S., Sulem J., Guedon S., Martineau F., Saint-Marc J., (2008) Poromechanical behaviour of hardened cement paste under isotropic loading. *Cement and Concrete Research* 38 (12) 1424-1437.
- [56]. Ghabezloo S., Sulem J., Saint-Marc J., (2009) Evaluation of a permeability-porosity relationship in a low-permeability creeping material using a single transient test, *International journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46 (4) 761-768.
- [57]. Ghabezloo S., Sulem J., (2009) Stress dependent thermal pressurization of a fluid-saturated rock. *Rock Mechanics and Rock Engineering* 42 (1) 1-24.
- [58]. Ghabezloo S., Sulem J., Saint-Marc J., (2009) The effect of undrained heating on a fluid-saturated hardened cement paste, *Cement and Concrete Research* 39 (1) 54-64.
- [59]. Ghabezloo S., (2010) Effect of porosity on the thermal expansion coefficient: A discussion of the paper 'Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste' by Z.H. Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan, *Constr. Build., Construction and Building Materials*, 24 (9), 1796-1798.
- [60]. Goodwin K.J, Crook R.J., (1992) Cement sheath failure, *SPEDE* 291-296.
- [61]. Guide de technique du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (2003), Résistance du béton dans l'ouvrage. La maturométrie.
- [62]. Haecker C.-J., Garboczi E.J., Bullard J.W., Bohn R.B., Sun Z., Shah S.P., Voigt T., (2005) Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste, *Cement and Concrete Research*, 35, 1948-1960.
- [63]. Hanson J.A., (1964) Prestress loss as affected by type of curing, *Journal of Prestressed Concrete Institute* 9 (2) 69-93.
- [64]. Harsh S., Shen Z., Darwin D., (1990) Strain-rate sensitive behavior of cement paste and mortar in compression, *ACI Materials Journal* 87 (5) 508-516.
- [65]. Hill R., (1967) The elastic moduli of heterogeneous materials. *J. Appl. Mech.*, 29-143.
- [66]. Hua C., Acker P., Erlacher A., (1995) Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste: I. Modelling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research*, 25 (7) 1457-1468.
- [67]. Jackson P.B., Murphey C.E., (1993) Effect of casing pressure on gas flow through a sheath of set cement, *SPE* 25698.
- [68]. Jennings H. M., (2000) A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research* 30, 101-116.
- [69]. Jennings H. M., (2004) Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage, *Materials and Structures/ Concrete Science and Engineering* 37, 59-70.
- [70]. Jennings H. M., (2008) Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cement and Concrete Research* 38, 275-289.
- [71]. Jennings H. M., Tennis P.D., (1994) Model for the developing microstructure in Portland Cement Pastes, *J. Am. Ceram. Soc* 77 (12) 3161-3172.
- [72]. Jennings H.M., Thomas J.J., Gevrenov J.S., Constantinides G., Ulm F.-J., (2007) A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste, *Cement and Concrete Research*, 37, 329-336.

- [73]. Jiang Z., Wang P., Sun Z., (2005) Autogenous Relative Humidity Change and Autogenous Shrinkage of High-Performance Cement Pastes, *Cement and Concrete Research* 35 (8) 1539-1545.
- [74]. Jupe A.C., Wilkinson A.P., Luke K., Funkhouser G.P., (2007) Classe H cement hydration at 180°C and high pressure in the presence of added silica, *Cement and Concrete Research*, 38, 660-666.
- [75]. Jupe A.C., Wilkinson A.P., (2011) Oil-well cement and C3S hydration under high pressure as seen by in situ X-Ray diffraction, temperatures $\leq 80^\circ\text{C}$ with no additives, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 1591-1597.
- [76]. Justnes H., Van Gemert A., Verboven F., Sellevold E.J., (1996) Total and external chemical shrinkage of low w/c ratio cement pastes. *Advances in Cement Research*, 8 (31) 121-126.
- [77]. Khan S. R. H. M., 2007 Development of regression models for predicting properties of high strength concrete using nondestructive tests, Thesis of university of Putra Malaysia
- [78]. Kjellsen K. O., Detwiler R.J., Gjrv O.E., (1990) Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures, *Cement and Concrete Research* 20, 927-933.
- [79]. Kjellsen K.O., (1996) Heat curing and post-heat curing regimes of high-performance concrete: influence on microstructure and C-S-H composition, *Cement and Concrete Research* 26 (2) 295-307.
- [80]. Klug P., Wittmann F.H., (1974) Activation energy and activation volume of creep of hardened cement paste, *Materials science and Engineering* 15, 63-66.
- [81]. Kondo R., Kodama M., (1967) On the hydration kinetics of cement, *Semento Gijutsu, Nenpo* 21, 77-828 (in Japanese).
- [82]. Labibzadeh M., Zahabizadeh B., Khajehdezfuly A., (2010) Early-age compressive strength assessment of oil well class G cement due to borehole pressure and temperature changes, *Journal of American Science*, 6 (7) 1-7.
- [83]. Lee J., Xi Y., Willam K., Jung Y., (2009) A multiscale model for modulus of elasticity of concrete at high temperatures, *Cement and Concrete Research*, 39, 754-762.
- [84]. Lemaître J., Chaboche J.L., (1988) *Mécanique des matériaux solides*, Edition Dunod Paris.
- [85]. Lerch W., Ford C.L., (1948) Long-Term Study of Cement Performance in Concrete: Chapter 3. Chemical and Physical Tests of the Cements, *ACI Journal*, 19 (8) 745-795.
- [86]. Lin F., Meyer C., (2009) Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of hydration temperature and applied pressure, *Cement and Concrete Research*, 39 (4) 255-265.
- [87]. Lin F., (2006) Modeling of hydration kinetics and shrinkage of Portland cement paste, PhD thesis of Columbia University.
- [88]. Lubliner J., (2006) *Plasticity Theory*, University of California at Berkeley.
- [89]. Ludwig N.C., Pence S.A., (1956) Conduction Calorimeter for measuring heat of hydration of Portland cement at elevated temperature and pressure, *ACI journal, Proc.* Vol.53.
- [90]. Lura P., Couch J., Jensen O.M., Weiss K., (2009) Early-age acoustic emission measurement in hydrating cement paste: Evidence for cavitation during solidification due to self-desiccation.

- [91]. Lura P., Jensen O.M., van Breugel K., (2003), Autogenous Shrinkage in High-Performance Cement Paste: An Evaluation of Basic Mechanisms, *Cement and Concrete Research*, 33 (2) 223-232.
- [92]. Mahta K.P., (1992) *Concrete structure properties and materials*, Prentice Hall.
- [93]. Manzano H., Dolado J.S., Ayuela A., (2009) Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes, *Acta Materialia* 57, 1666–1674.
- [94]. Mazars J., (1986) A description of micro and macroscale damage of concrete structures, *Engrg. Fract. Mech*, 25 (5–6) 729–737.
- [95]. Mazars J., Pijaudier-Cabot G., (1996) From damage to fracture mechanics and conversely: a combined approach, *Int. J. Solids Structure*, 33, 3327-3342.
- [96]. Mazzotti C., Savoia M., (2003) Nonlinear creep damage model for concrete under uniaxial compression, *Journal of Engineering Mechanics* 129 (9).
- [97]. Meducin F., Zanni H., Noik C., Hamel G., Bresson B., (2008) Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200°C), *Cement and Concrete Research*, 38, 320-324.
- [98]. Mehta P. K., Monteiro P. J. M., (2001) *Concrete*, University of California at Berkeley, second edition.
- [99]. Meinhard K., Lackner R., (2008) Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements, 38, 794-802.
- [100]. Mindess S., Young J.F., Darwin D., (2003) *Concrete*, Prentice Hall, Second edition.
- [101]. Monteiro P.J.M., Chang C.T., (1995) The elastic moduli of calcium hydroxide, *Cement and Concrete Research* 25 (8) 1605–1609.
- [102]. Mueller D.T., Lacy L.L., Boncan V.G., (1996) Characterization of the initial, transitional, and set properties of oil well cement, SPE 36475.
- [103]. Nawa T., Horita T., (2004) Autogenous shrinkage of high performance concrete, *Proceedings of the International Workshop on Microstructure and Durability to Predict Service Life of Concrete Structures Sapporo, Japan*.
- [104]. Nemecek J., (2009) Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes, *Materials Characterization* 60, 1028-1034.
- [105]. Parcevaux P.A., Sault P.H., (1995) Cement Shrinkage and Zonal Isolation Elasticity: A New Approach for a Good, SPE 13176.
- [106]. Pichler C., Lackner R., Mang H.A., (2007) A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-age cement-based materials, 74, 34-58.
- [107]. Pichler B., Hellmich C., Eberhardsteiner J., (2009) Spherical and acicular representation of hydrates in a micromechanical model for cement paste: prediction of early-age elasticity and strength, *Acta Mech* 203, 137–162.
- [108]. Plassais A., (2003) Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, France.
- [109]. Pont Castaneda P., Willis R., (1995) The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media, Elsevier Science Ltd.
- [110]. Powers T.C., (1958) Structure and Physical properties of Hardened Portland Cement Paste, *Journal of the American Ceramic Society*, 41, 1-6.

- [111]. Powers T.C., (1935) Absorption of Water by Portland Cement Paste during the hardening Process, *Industrial and Engineering Chemistry*, 27 (7) 790-794.
- [112]. Rahman A.A., Double D.D. (1982), Dilation of Portland cement grains during early hydration and the effect of applied hydrostatic pressure on hydration, *Cement and Concrete Research*, 12, 33-38.
- [113]. Rae P., Lullo G.D., (2004) Lightweight cement formulations for deep water cementing: fact and fiction, *SPE* 91002.
- [114]. Reddy B.R., Xu Y., Ravi K., Gray D., Pattillo P.D., (2007) Cement Shrinkage measurement in oilwell cementing - A comparative study of laboratory methods and procedures, *SPE* 103610.
- [115]. Richardson I.G., (2004) Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, h-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and Concrete Research* 34, 1733–1777.
- [116]. Rixom R., Mailvaganam N., (1999) *Chemical admixtures for concrete*, Third Edition, E&FN Spon.
- [117]. Roylance D., (2001) *Engineering viscoelasticity*, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- [118]. Rüsç H., (1960) Researches toward a general flexural theory for structural concrete, *ACI Journal* 32 (1) 1-28.
- [119]. Sakata K., (1996) Prediction of creep and shrinkage of concrete, *Japan Society of Civil Engineer*.
- [120]. Sanahuja J., Dormieux L., Chanvillard G., (2007) Modelling elasticity of a hydrating cement paste, *Cement and Concrete Research*, 37, 1427-1439.
- [121]. Saul A.G.A, (1951) Principles underlying the steam curing of concrete at atmosphere pressure. *Magazine of Concrete Research*, 2 (6) 127-140.
- [122]. Schapery R.A., (1984) Correspondence principles and a generalized J-intergral for large deformation and fracture analysis of viscoelastic media, *Int. J. Fracture*, 25 (1) 95-223.
- [123]. Scherer G.W., Funkhouser G.P., Peethamparan S., (2010) Effect of pressure on early hydration of H and white cement, *Cement and Concrete Research* 40, 845-850.
- [124]. Scherer G.W., (2006) Dynamic pressurization method for measuring permeability and modulus: I. theory. *Materials and Structures* 39, 1041-1057.
- [125]. Sellevold E., BjØntegaard Ø., Justnes H., Dahl P.A., (1994) High performance concrete; early volume change and cracking tendency, *Thermal cracking in concrete at early ages*, *Proceedings of the International RILEM Symposium*, E & FN SPON, edited by R. Springer.
- [126]. Skoczylas F., Burlion N., Yurtdas I., (2007) About drying effects and poro-mechanical behaviour of mortars, *Cement and Concrete Composites*, 29, 383-390.
- [127]. Smith A., Chotard T., Gimet-Breart N., Fargeot D., (2002) Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (12) 1947-1958.

- [128]. Song D., Yao W., Liang K., He L., (2011) Nanoindentation Characterization of Calcium-Silicate-Hydrate with Different Curing Conditions, *Advanced Materials Research* 177, 613-616.
- [129]. Sulem J., Ouffroukh H., (2006) Hydromechanical Behaviour of Fontainebleau Sandstone, *rock Mechanics and Rock Engineering* 39 (3) 185-213.
- [130]. Stefan L., Benboudjema F., Torrenti J.M., Bissonnette B., (2010) Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages, *Computational Materials Science* 47, 775-784.
- [131]. Tamtsia B.T., Beaudoin J.J., (2000) Basis creep of hardened cement paste. Are-examination of the role of water, *Cement and Concrete Research* 30, 1465-1475.
- [132]. Taylor W.H.F., (1990) *Cement chemistry*, Thomas Telford, London.
- [133]. Tazawa E., Miyazawa S., Kasai T., (1995) Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste, *Cement and Concrete Research*, 25 (2) 288-292.
- [134]. Tennis P.D., Jennings H.M., (2000) A model for two types of calcium silicate hydrate in microstructure of portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 30, 855-863.
- [135]. Thiercelin M., Baumgarte C., Guillot D., (1998) A soil mechanics approach to predict cement sheath behavior, SPE.
- [136]. Thomas J.J., (2007) A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of Tricalcium Silicate hydration, *J. Am. Ceram. Soc* 90 (10) 3282- 3288.
- [137]. Thomas J.J., Jennings H.M., (1999) Effects of D₂O and mixing on the early hydration kinetics of Tricalcium Silicate, *Chem. Mater.* 11, 1907-1914.
- [138]. Torrenti J.M., (1992) La résistance du béton au très jeune âge. *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 179, 31-41.
- [139]. Torrenti J.M., Benbondjema F., (2005) Mechanical threshold of cementitious materials at early age, *Materials and Structures* 38, 299-304.
- [140]. Tsatsuryan Kh.D., (2001) Speed of sound in water at high pressure, XI session of the Russian Acoustical Society.
- [141]. Turcry P., Loukili A., Barcelo L. Casabonne J.M., (2002) Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age?, *Cement and Concrete Research*, 32, 1443-1450.
- [142]. Ulm F.-J. , Constantinides G., Heukamp F.H., (2004) Is concrete a poromechanics material? -A multiscale investigation of poroelastic properties, *Materials and Structures* 37 (265) 43-58.
- [143]. Valenza J.J., Scherer G. W., (2005) Evidence of anomalous thermal expansion of water in cement paste, *Cement and Concrete Research* 35, 57-66.
- [144]. Vandamme M. and Ulm F.-J., (2009) Nanogranular origin of concrete creep, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106 (26) 10552-10557.
- [145]. Vandamme M., Ulm F.-J., Fonollosa P., (2010) Nanogranular packing of C-S-H at substochiometric conditions, *Cement and Concrete Research* 40, 14-26.
- [146]. Vardoulakis I., Sulem J., (1995) *Bifurcation Analysis in Geomechanics*. Blackie Academic and Professional.

-
- [147]. Velez K., Maximilien S., Damidot D., Fantozzi G., Sorrentino F., Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 555-561.
- [148]. Voyiadjis G.Z. , Al-Rub R.K.A., Palazotto A.N., (2004) Thermodynamic framework for coupling of non-local viscoplasticity and non-local anisotropic viscodamage for dynamic localization problems using gradient theory, *International Journal of Plasticity* 20, 981-1038.
- [149]. Vu M-H., Sulem J., Ghabezloo S., Laudet J-B. , Garnier A., Guédon S., (2011) Time-dependent behaviour of hardened cement paste under isotropic loading, Submitted to *Cement and Concrete Research*.
- [150]. Vu M-H., Sulem J., Laudet J-B., (2011) Effect of the hydration temperature on the creep of a hardened cement paste, Submitted to *Cement and Concrete Research*.
- [151]. Yavari N., (2011), Effet de la température d'hydratation sur la microstructure et le comportement hydromécanique d'une pâte de ciment durcie, stage de Master MRSOE, Ecole des PontsParisTech.
- [152]. Zhang J., Weissinger E.A., Peethamparan S., Scherer G.W., (2010) Early hydration and setting of oil well cement, *Cement and Concrete Research*, 40, 1023-1033.
- [153]. Zaoui A., (2002) Continuum micromechanics: survey, *Journal of Engineering Mechanics* 128 (8) 808–816.

ANNEXES

ANNEXE 1. Généralité sur la méthode d'homogénéisation

La micromécanique consiste à estimer les propriétés mécaniques d'un matériau en considérant un problème aux limites d'un volume élémentaire représentatif (VER). Selon Zaoui (2002), il y a trois étapes pour l'homogénéisation : description, localisation et homogénéisation.

Dans la première étape, le VER doit être bien choisi pour représenter le comportement macroscopique du matériau. Donc, pour incorporer toute l'information mécanique et géométrique des phases hétérogènes du matériau, le VER doit être suffisamment grand. De plus, dans le contexte des milieux continus, ce volume doit être suffisamment petit pour décrire la continuité de la structure macroscopique.

Dans la deuxième étape, l'interaction des phases dans le VER est considérée. Différents schémas d'homogénéisation sont utilisés. Le schéma dilué ne considère aucune interaction entre les inclusions dans le VER et ne peut être utilisé que pour des fractions volumiques faibles des inclusions. Le schéma Mori-Tanaka qui prend en compte l'interaction entre les inclusions est couramment utilisé pour une microstructure de composites à matrice et inclusions. La différence entre le schéma Mori-Tanaka et celui auto-cohérent est que ce dernier prend le matériau homogénéisé comme la matrice en résolvant un système des équations non-linéaires pour l'estimation des propriétés mécaniques effectives du matériau. Pour le cas d'un composite à matrice et inclusions, le schéma plus avancé de Ponte-Castaneda et Willis (1995) rajoute l'information de l'orientation et de la distribution spatiale des inclusions dans le VER. Après avoir choisi le schéma d'estimation, les relations entre les tenseurs locaux de déformations et de contraintes et ceux au niveau macroscopique sont établies dans cette étape. Ces relations sont un tenseur appelé « tenseur de localisation des déformations ». Dans les cas où les conditions aux limites sont homogènes, le lemme de Hill (1967) permet de démontrer que la déformation et la contrainte macroscopique sont respectivement égales à la moyenne du champ des déformations et des contraintes microscopiques respectivement. Pour des inclusions ellipsoïdales élastiques linéaires homogènes plongées dans un milieu solide élastique linéaire homogène, Eshelby (1957) a démontré que la déformation dans les inclusions est homogène. Enfin, le tenseur de localisation des déformations est déterminé en fonction des caractéristiques de la matrice et des inclusions.

Dans l'étape d'homogénéisation, en combinant des équations du comportement du matériau au niveau local et macroscopique, les propriétés poro-élastiques peuvent être exprimées en fonction des tenseurs de localisation de déformations. Pour un cas drainé, le tenseur de la rigidité du matériau est exprimé par :

$$\mathbf{C}^{\text{hom}} = 3K_d^{\text{hom}}\mathbf{J} + 2G^{\text{hom}}\mathbf{K} \quad (\text{A-1})$$

où $\mathbf{J}_{ijkl} = 1/3\delta_{ij}\delta_{kl}$; $\mathbf{K} = \mathbf{I} - \mathbf{J}$; $\mathbf{I} = 1/2(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$. δ_{ij} dénote le delta Kronecker, K_d^{hom} est le module de compression drainé, G^{hom} est le module de cisaillement. Selon Zaoui (2002), pour un cas isotrope avec n inclusions sphériques, le module de compression drainé et le module de cisaillement effectifs sont calculés par les expressions suivantes :

$$K_d^{\text{hom}} = \sum_{r=1}^n f_r k_r A_r^v \quad (\text{A-2})$$

$$G^{\text{hom}} = \sum_{r=1}^n f_r g_r A_r^d \quad (\text{A-3})$$

où f_r , k_r et g_r sont la fraction volumique, le module de compression et le module de cisaillement respectivement de la phase r . Pour le cas où toutes les inclusions sont sphériques, le tenseur de localisation de déformation volumique A_r^v et le tenseur de localisation de déformation déviatorique A_r^d sont donnés par :

$$A_r^v = \frac{(1 + \alpha_0(k_r/k_0 - 1))^{-1}}{\sum_r f_r (1 + \alpha_0(k_r/k_0 - 1))^{-1}} \quad (\text{A-4})$$

$$A_r^d = \frac{(1 + \beta_0(g_r/g_0 - 1))^{-1}}{\sum_r f_r (1 + \beta_0(g_r/g_0 - 1))^{-1}} \quad (\text{A-5})$$

$$\alpha_0 = \frac{3k_0}{3k_0 + 4g_0}; \quad \beta_0 = \frac{6(k_0 + 2g_0)}{5(3k_0 + 4g_0)} \quad (\text{A-6})$$

où k_0 est le module de compression de la matrice de référence, g_0 est le module de cisaillement de la matrice de référence.

Pour calculer le tenseur de rigidité de la phase solide, le tenseur de coefficient de Biot et le module Biot homogénéisés, on considère deux cas :

- **Cas 1 : dans le matériau considéré, il y a une phase poreuse unique (les pores) et n-1 phase solide**

D'après Ulm et al. (2004), le tenseur de coefficient de Biot d'un matériau ayant une seule phase poreuse est donné par :

$$b^{\text{hom}} = 1 : \left(\mathbf{I} - \sum_{r=1}^{n-1} f_r \langle \mathbf{A} \rangle_{V_r} \right) \quad (\text{A-7})$$

La signe $\langle l \rangle_V$ dénote la valeur moyenne volumique de l dans le volume V . Le module de Biot homogénéisé est écrit sous la forme :

$$\frac{1}{N^{\text{hom}}} = 1 : \sum_{r=1}^{n-1} f_r c_r^{-1} : \left(1 - 1 : \langle \mathbf{A} \rangle_{V_r} \right) \quad (\text{A-8})$$

où c_r est le tenseur de rigidité de phase r qui est défini par :

$$c_r = 3k_r \mathbf{J} + 2g_r \mathbf{K} \quad (\text{A-9})$$

- **Cas 2 : Matériau poreux multi-échelle. Pour simplifier, on considère un cas de deux échelles.**

Pour simplifier la présentation, on considère ici un cas de deux échelles. La généralisation à N échelles successives se fait alors sans difficulté. Nous considérons une configuration avec q phases poreuses (solide et les petits pores), un volume de pore (larges pores) et $n-q-1$ phases solides. L'homogénéisation consiste à réaliser deux étapes. La première étape est d'homogénéiser séparément q phases poreuses pour obtenir les paramètres effectifs de chaque phase (c_r^I , b_r^I , N_r^I et c_{sr} qui sont respectivement le tenseur de rigidité, le tenseur de coefficient de Biot, le module de Biot, et le tenseur de rigidité de la phase solide de la phase r dans l'étape I) comme présenté dans le cas 1. La deuxième étape est d'homogénéiser q phases poreuses, un volume des larges pores et $n-q-1$ phases solides. Le tenseur Biot homogénéisé dans la deuxième étape est exprimé par (Ulm et al., 2004):

$$b^{\text{hom}} = 1 - \sum_{r=1}^{n-1} \left(f_r \langle \mathbf{A} \rangle_{V_r} : (1 - b_r^I) \right) \quad (\text{A-10})$$

où b_r est le coefficient de Biot de la phase r . Il faut noter que le coefficient de Biot des phases solides est égal à 0. Le module de Biot effectif est donné par l'expression suivante (Ulm et al., 2004) :

$$\frac{1}{N^{\text{hom}}} = \sum_{r=1}^{n-1} f_r \left((c_{sr}^I)^{-1} : (1 - 1 : \langle \mathbf{A} \rangle_{V_r}) : (1 - b_r^I) + \frac{1}{N_r^I} \right) \quad (\text{A-11})$$

ANNEXE 2. Homogénéisation pour le cas de la pâte de ciment hydratée sous chargement oedométrique

Modification par rapport à la section 2.3.2

Dans le Chapitre 1, le modèle d'homogénéisation est utilisé pour simuler des échantillons hydratés sous conditions sans contraintes appliquées et avec échange d'eau avec l'extérieur. Le retrait endogène est faible par rapport au retrait chimique. Pour calculer le volume des phases gazeuses, le retrait endogène n'était donc pas considéré. De plus, dans le modèle d'homogénéisation du Chapitre 1, les équations pour l'évaluation du module de compression drainé et le module de cisaillement ont été présentées. Nous complétons ici avec la présentation du calcul du module de compression non-drainé. Deux modifications sont également apportées:

- Calcul de la fraction volumique des constituants

Le modèle pour le calcul du volume du clinker, de l'eau, de C-S-H et de CH des constituants est le même que dans le chapitre 1. Pour le cas d'un ciment non-saturé, le volume des phases gazeuses est égal à la différence entre le volume de retrait chimique et le volume de retrait endogène. Le retrait chimique est calculé selon les données de Justnes et al. (1996). La fraction volumique des constituants est estimée en prenant en compte le retrait endogène :

$$f_{\text{C-S-H}} = \frac{V_{\text{C-S-H}}(t)}{V - V_{\text{en}}(t)}; f_x = \frac{V_x(t)}{V - V_{\text{en}}(t)}; f_{\text{CH}} = \frac{V_{\text{CH}}(t)}{V - V_{\text{en}}(t)}; f_w = \frac{V_w(t)}{V - V_{\text{en}}(t)}; f_{\text{gaz}} = \frac{\langle V_{\text{ch}}(t) - V_{\text{en}}(t) \rangle}{V - V_{\text{en}}(t)} \quad (\text{A-12})$$

- Comme la vitesse de chargement est assez importante, l'eau dans C-S-H HD n'a pas le temps de s'écouler. Le C-S-H HD se comporte comme en condition non-drainée (Ghabezloo, 2010). Donc, l'échelle 2 est constituée de six phases : C-S-H LD, C-S-H HD non-drainé, CH, volume des pores capillaires, Aluminates et grains de clinker. Les paramètres poromécaniques homogénéisés peuvent être exprimés de la façon suivante:

$$K_{\text{cp}}^{\text{hom}} = (f_{\text{LD}} + f_{\text{AL}}) K_{\text{LD}}^{\text{hom}} A_{\text{LD,cp}}^{\text{v}} + f_{\text{HD}} K_{\text{u,HD}}^{\text{hom}} A_{\text{HD,cp}}^{\text{v}} + f_{\text{CH}} k_{\text{CH}} A_{\text{CH,cp}}^{\text{v}} + f_{\text{CK}} k_{\text{CK}} A_{\text{CK,cp}}^{\text{v}} \quad (\text{A-13})$$

$$G_{\text{cp}}^{\text{hom}} = (f_{\text{LD}} + f_{\text{AL}}) G_{\text{LD}}^{\text{hom}} A_{\text{LD,cp}}^{\text{d}} + f_{\text{HD}} G_{\text{HD}}^{\text{hom}} A_{\text{HD,cp}}^{\text{d}} + f_{\text{CH}} g_{\text{CH}} A_{\text{CH,cp}}^{\text{d}} + f_{\text{CK}} g_{\text{CK}} A_{\text{CK,cp}}^{\text{d}} \quad (\text{A-14})$$

$$b_{\text{cp}}^{\text{hom}} = 1 - f_{\text{LD}} A_{\text{LD,cp}}^{\text{v}} (1 - b_{\text{LD}}^{\text{hom}}) - f_{\text{AL}} A_{\text{LD,cp}}^{\text{v}} - f_{\text{HD}} A_{\text{HD,cp}}^{\text{v}} - f_{\text{CH}} A_{\text{CH,cp}}^{\text{v}} - f_{\text{CK}} A_{\text{CK,cp}}^{\text{v}} \quad (\text{A-15})$$

$$\frac{1}{N^{\text{hom}}} = f_{\text{LD}} \left(\frac{(1 - A_{\text{LD,cp}}^{\text{v}})(1 - b_{\text{LD}}^{\text{hom}})}{k_s} + \frac{1}{N_{\text{LD}}^{\text{hom}}} \right) + f_{\text{AL}} \frac{(1 - A_{\text{LD,cp}}^{\text{v}})}{K_{\text{LD}}^{\text{hom}}} + f_{\text{HD}} \frac{(1 - A_{\text{HD,cp}}^{\text{v}})}{K_{\text{u,HD}}^{\text{hom}}} + f_{\text{CH}} \frac{(1 - A_{\text{CH,cp}}^{\text{v}})}{k_{\text{CH}}^{\text{hom}}} + f_{\text{CK}} \frac{(1 - A_{\text{CK,cp}}^{\text{v}})}{K_{\text{CK}}^{\text{hom}}} \quad (\text{A-16})$$

Dans le cas où on applique des contraintes sur la pâte de ciment durcie saturée en eau en condition non-drainée, le module de compression non-drainé est calculé par:

$$K_u^{\text{hom}} = K^{\text{hom}} + \frac{(b^{\text{hom}})^2}{\frac{1}{N^{\text{hom}}} + \frac{\phi_{\text{ac}}}{K_f}} \quad (\text{A-17})$$

où K_f est le module de compression de l'eau. La porosité active est calculée par :

$$\phi_{\text{ac}} = f_{\text{gaz}} + f_w + f_{\text{LD}}\phi_{\text{LD}} \quad (\text{A-18})$$

ANNEXE 3. Etalonnage de la cellule oedométrique

A.3.1. Phase élastique des essais quasi-oedométriques isothermes

Une série d'équations dans un cadre de la théorie élastique est présentée dans cette partie. Ces équations seront utilisées dans la suite pour étalonner la cellule quasi-oedométrique. Pour un essai quasi-oedométrique avec une rigidité de la cellule K_0 , la relation entre la déformation radiale et la contrainte radiale est écrite:

$$\sigma_3 = -K_0 \varepsilon_3 \quad (\text{A-19})$$

Le module de compression et le module de cisaillement sont définis par:

$$\begin{cases} K = \frac{\sigma_1 + 2\sigma_3}{3(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3)} \\ G = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)} \end{cases} \quad (\text{A-20})$$

D'autre part, le module de compression et le module de cisaillement sont calculés à partir du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν :

$$\begin{cases} K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \\ G = \frac{E}{2(1+\nu)} \end{cases} \quad (\text{A-21})$$

où σ_1 et ε_1 sont la contrainte axiale et la déformation axiale respectivement. A partir des équations (A-19), (A-20) et (A-21), on trouve que :

$$\begin{cases} H = \frac{\sigma_3}{\sigma_1} = \frac{\nu K_0}{E + (1-\nu) K_0} \\ E_{qoe} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = \frac{[E + K_0(1-\nu)]}{E + K_0(1-\nu) - 2K_0\nu^2} E \end{cases} \quad (\text{A-22})$$

où E_{qoe} est le module quasi-oedométrique. Pour une cellule infiniment rigide, le module quasi-oedométrique est égal au module oedométrique qui est évalué par l'expression suivante :

$$E_{oe} = \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} E \quad (\text{A-23})$$

L'équation (A-22) permet d'évaluer le module quasi-oedométrique drainé E_{qoed} et le module quasi-oedométrique non drainé E_{qoeu} en connaissant le module d'Young drainé E_d , le module

d'Young non drainé E_u , le coefficient de Poisson drainé ν_d et le coefficient de Poisson non drainé ν_u :

En combinant les équations (A-22) et (A-23), on obtient :

$$\begin{cases} E_{oe} = \frac{(1-\nu)}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \left(\nu K_0 - K_0 + E_{qoe} + \sqrt{\nu(K_0^2 - 2K_0^2 - 2K_0 E_{qoe} - 8\nu K_0 E_{qoe}) + (K_0 + E_{qoe})^2} \right) \\ E_{qoe} = \frac{K_0(1-\nu)^2 + E_{oe}(1-\nu-2\nu^2)}{(1-\nu)(K_0 - K_0\nu + E_{oe})} E_{oe} \end{cases} \quad (\text{A-24})$$

L'équation (A-24), permet de calculer le module oedométrique à partir des modules quasi-oedométrique en connaissant le coefficient de Poisson du matériau testé et le module latéral K_0 de la cellule. Dans le cas où la différence entre le module oedométrique et le module quasi-oedométrique est faible, on peut considérer qu'ils sont le même.

A.3.2. Calibration des cellules quasi-oedométriques

Dans cette partie, une série d'essais d'étalonnage de la cellule oedométrique avec de l'eau désaérée est présentée. Les cycles de contrainte axiale ont été réalisés à une vitesse de 0,02MPa/s ou de 0,03MPa/s à température ambiante. Ces essais ont pour but d'évaluer le frottement entre le piston et la paroi de la cellule, d'évaluer aussi les erreurs causées par le déplacement du système de mesures du déplacement axial ainsi que la déformation de la cellule sous contrainte. Le volume du système de drainage est très petit (2cm^3) et n'a pas d'effet significatif sur le calcul du module de l'eau dans la cellule qui a un volume d'environ 200cm^3 . Le frottement entre le piston et la cellule est évalué en comparant la contrainte axiale et la pression mesurée par le capteur de pression interstitielle monté à la sortie de l'embase inférieure.

L'expression (A-24) permet d'estimer le module quasi-oedométrique de l'eau dans la cellule

$$E_{qoe} = \frac{K_0(1-\nu_e)^2 + K_e(1-\nu_e-2\nu_e^2)}{(1-\nu_e)(K_0 - K_0\nu_e + K_e)} K_e \quad (\text{A-25})$$

où $\nu_e = 0,5$ est le coefficient de Poisson de l'eau; K_e est le module de compression de l'eau qui est égal à 2,196GPa à 22°C (la température dans la salle de l'essai) et sous la pression atmosphérique et à 2,201GPa à 22°C et sous une pression de 10MPa. On peut considérer que le module de compression de l'eau à 22°C est constant dans une gamme de pression de 0 à 10MPa (de 2,20GPa). Le module K_0 est le module élastique latéral de la cellule. Ce module est défini par :

$$K_0 = \frac{\sigma_3}{-u_{R_1} / R_1} \quad (\text{A-26})$$

où σ_3 est la contrainte latérale, R_1 est le rayon intérieur de la cellule, u_{R_1} est le déplacement (négatif) à l'intrados de la cellule provoqué par σ_3 . La Figure 113 illustre la coupe d'un cylindre sous une pression p_1 à l'intrados qui est σ_3 dans l'expression (A-26) et une pression nulle p_2 à l'extrados. L'expression de u_{R_1} est donnée par:

$$u_r = \frac{p_2 R_2^2 - p_1 R_1^2}{2(\lambda_a + G_a)(R_2^2 - R_1^2)} r + \frac{(p_2 - p_1) R_2^2 R_1^2}{2G_a (R_2^2 - R_1^2)} r \quad (\text{A-27})$$

où $p_2 = 0$; le coefficient de Lamé de l'acier est $\lambda_a = 97 \text{ GPa}$; le module de cisaillement de l'acier est $G_a = 82,7 \text{ GPa}$.

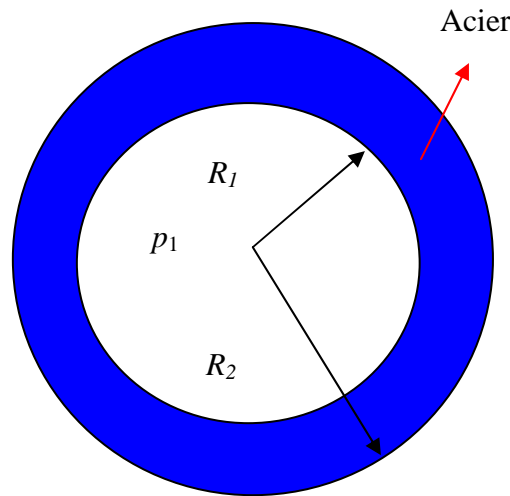


Figure 113: Schéma en 2D de la cellule

Le module élastique de la cellule est déterminé en utilisant l'expression suivante :

$$K_0 = \frac{R_2^2 - R_1^2}{\frac{R_1^2}{2(\lambda_a + G_a)} + \frac{R_2^2}{2G_a}} \quad (\text{A-28})$$

Une valeur de 110GPa est obtenue pour K_0 . En remplaçant la valeur de K_0 , K_e , $\nu_e = 0,5$ dans l'expression (A-25), une valeur de 2,115GPa est trouvée pour le module quasi-oedométrique de l'eau dans la cellule. Ceci montre que la déformation de la cellule cause une erreur de 3,86% dans l'évaluation du module de compression de l'eau. Cependant, pour le cas de la pâte de ciment durcie, la déformation latérale de la cellule influence de façon négligeable l'évaluation du module « oedométrique ». Par exemple, pour le cas où $\nu = 0,25$ et $E_{oe} = 10 \text{ GPa}$, le module quasi-oedométrique est trouvé égal à 9,82GPa soit une différence de 1,8% avec la valeur réelle. En utilisant l'équation (A-25), le rapport E_{qoe}/E_{oe} est calculé et présenté sur la Figure 114 pour

différents valeurs du coefficient de Poisson. On observe que pour un coefficient de Poisson inférieur à 0,3, la différence entre le module quasi-oedométrique et le module oedométrique reste faible (<4%). Cependant, lorsque le coefficient de Poisson de l'échantillon de la pâte de ciment diminue ($\nu < 0,3$), on peut considérer que le module quasi-oedométrique est approximativement égal au module oedométrique.

Le capteur de déplacement axial mesure non seulement le déplacement de l'eau dans la cellule mais aussi la déformation de l'acier des embases inférieures (longueur de 6,9cm) et supérieure (longueur de 5,6cm) et le plateau au-dessous de l'embase inférieure d'une longueur de 20mm. La longueur totale de ces éléments d'acier est de 32,5cm. Il faut aussi noter qu'il existe des contacts entre l'embase inférieure et le plateau (1) et entre le plateau (1) et le plateau (2). Les surfaces de contact sont différentes pour ces éléments. La distribution de la contrainte sur cet ensemble est complexe. On considère que cet ensemble du système de plateaux et des embases se comporte comme un matériau équivalent d'une longueur de 32,5cm sous une contrainte qui est égale à la contrainte appliquée sur l'échantillon. La calibration vise à évaluer le module d'Young de ce matériau équivalent. Sous une contrainte axiale σ_1 , le déplacement mesuré Δl_m comprend le déplacement de l'échantillon Δl_e et le déplacement des plateaux et des embases Δl_p . Le module d'Young du matériau équivalent est défini :

$$E_p = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_p} \quad (\text{A-29})$$

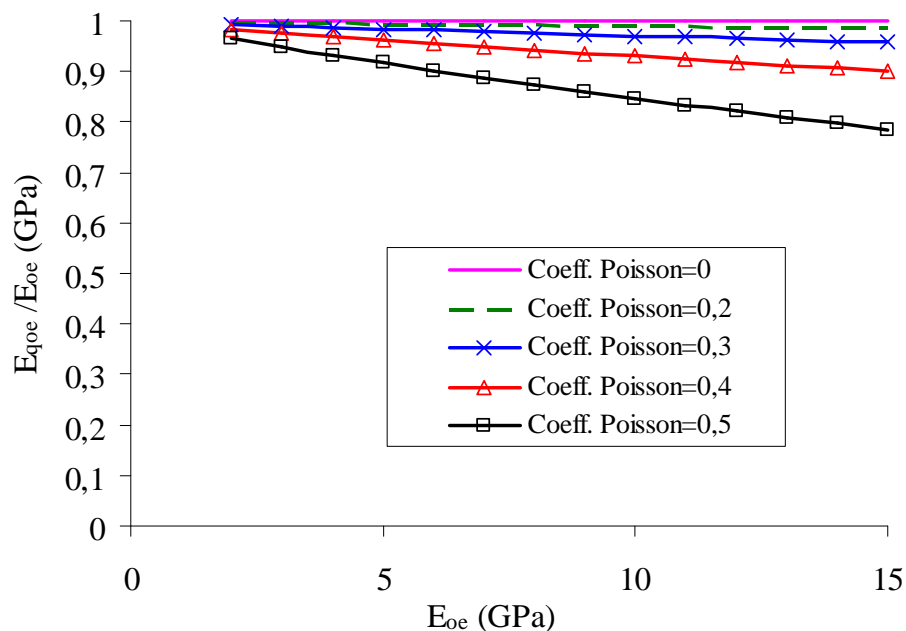


Figure 114: Comparaison E_{qoe} et E_{oe} pour $K=110\text{GPa}$ et pour différents coefficients de Poisson

La déformation des plateaux et de l'embase est donnée par :

$$\varepsilon_p = \frac{1}{l_p} \left(\Delta l_m - \frac{\sigma_1}{E_{oe-eau}} l_e \right) \quad (A-30)$$

On obtient :

$$E_p = \frac{\sigma_1}{\frac{1}{l_p} \left(\Delta l_m - \frac{\sigma_1}{E_{oe-eau}} l_e \right)} \quad (A-31)$$

Le déplacement mesuré est défini par :

$$\Delta l_m = l_e \frac{\sigma_1}{E_m} \quad (A-32)$$

En remplaçant l'équation (A-32) dans l'équation (A-31), on trouve l'expression du module d'Young du matériau équivalent des plateaux et des embases :

$$E_p = \frac{l_p}{l_e} \left(\frac{1}{E_m} - \frac{1}{E_{oe-eau}} \right)^{-1} \quad (A-33)$$

En sachant que la valeur du module oedométrique de l'eau est égale à 2,115GPa, l'expression (A-33) permet d'estimer le module du matériau équivalent du plateau et des embases. Pour un échantillon d'un matériau quelconque, le module corrigé est donné par :

$$E_{oe} = \left(\frac{1}{E_m} - \frac{l_p}{l_e} \frac{1}{E_p} \right)^{-1} \quad (A-34)$$

Deux essais avec l'eau ont été réalisés à 22°C. Le protocole d'essai a été amélioré au fur et à mesure. Les chemins de chargement et les mesures de la pression de l'eau mesurée par le capteur de pression équipé à la sortie du système de drainage sont présentés sur la Figure 116 et la Figure 118. Ces Figures montrent que la contrainte axiale appliquée par le piston est toujours égale à la pression de l'eau mesurée par le capteur de pression de pore. Ceci a mis en évidence que le frottement entre le piston et la paroi de la cellule est négligeable.

Pour le premier essai, la longueur de l'échantillon de l'eau est de 8,5cm. On peut observer sur la Figure 117 qu'au début de l'essai, la courbe est non-linéaire. Cette non-linéarité est attribuée au déplacement des contacts entre les éléments de support. Ceci disparaît sous des contraintes élevées. Une valeur de 1,90GPa a été trouvée pour E_m dans la phase de déchargement qui est de 10,9% plus petit que la valeur du module de compression de l'eau (2,2GPa). Un utilisant l'expression (A-33), le module d'Young équivalent de l'ensemble des plateaux et des embases est estimé égal à 71,5GPa.

Quant au deuxième essai, la longueur de l'échantillon de l'eau est de 8,5cm. On observe aussi une non-linéarité de la courbe contrainte axiale-déformation axiale pour des contraintes inférieures à 3MPa. La valeur trouvée de valeur de E_m dans la phase de déchargement est de 1,91GPa et le module d'Young équivalent de l'ensemble des plateaux et des embases est égal à 75GPa. Donc, le deuxième essai et le troisième essai prouvent que le module de l'ensemble des plateaux et des embases est autour de 73GPa. Dans la suite de cette étude, cette valeur est utilisée dans l'équation (A-34) afin de calculer le module oedométrique.

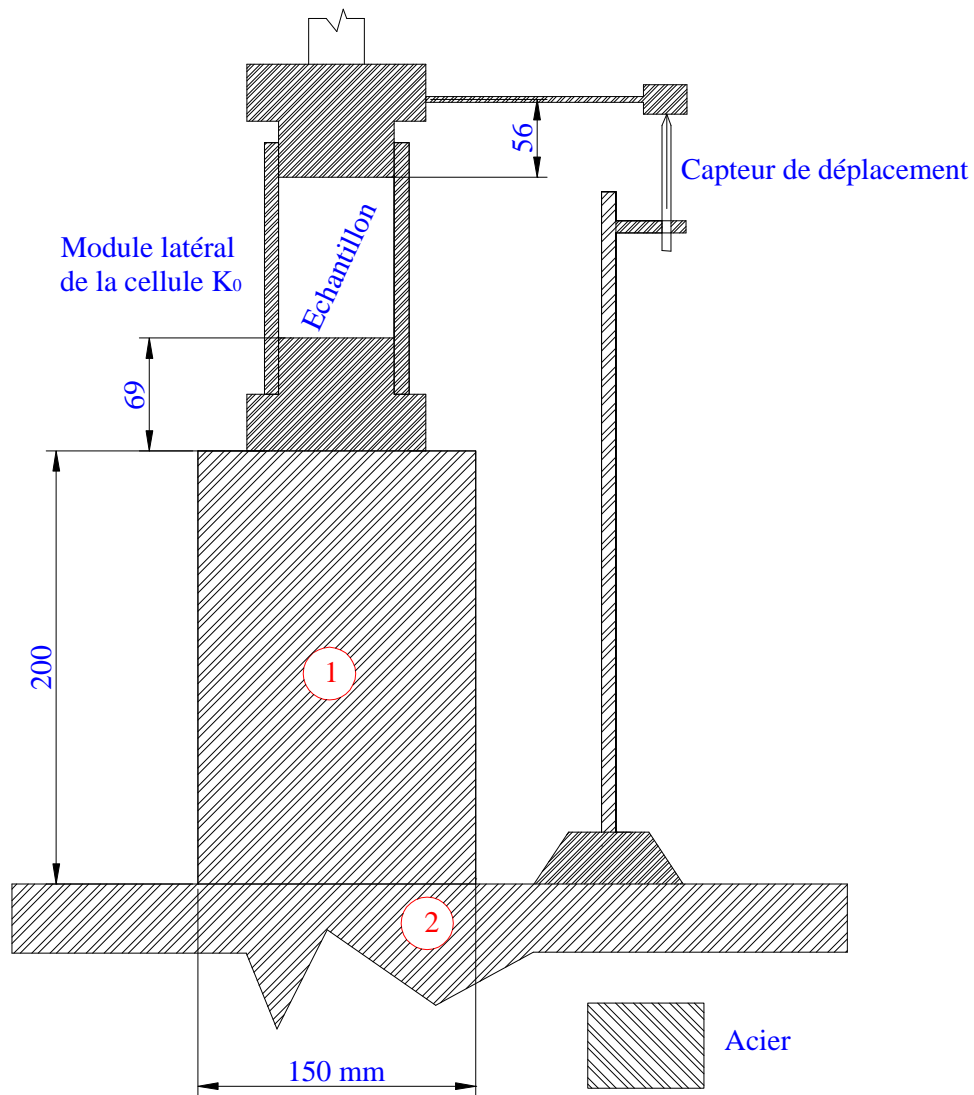


Figure 115: Schéma du système de mesures de déplacement de la cellule

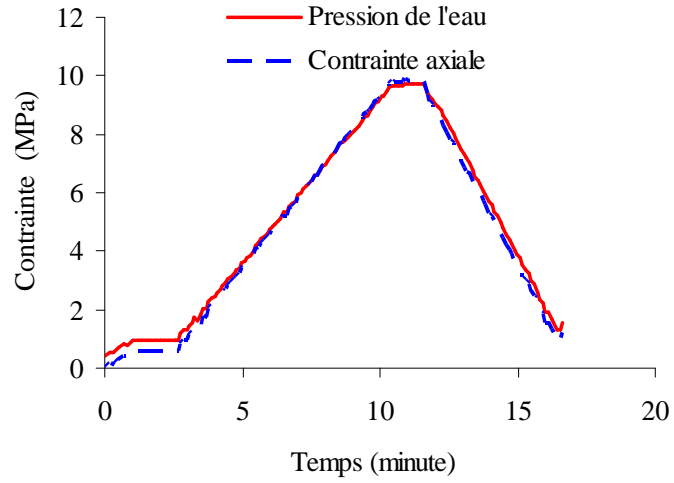


Figure 116 : Contrainte axiale et pression interstitielle en fonction du temps (Essai 2)

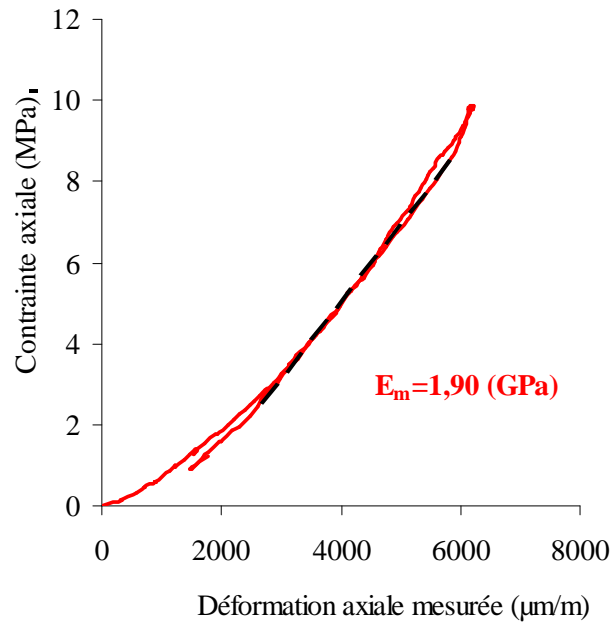


Figure 117 : Contrainte axiale en fonction de la déformation axiale (Essai 2)

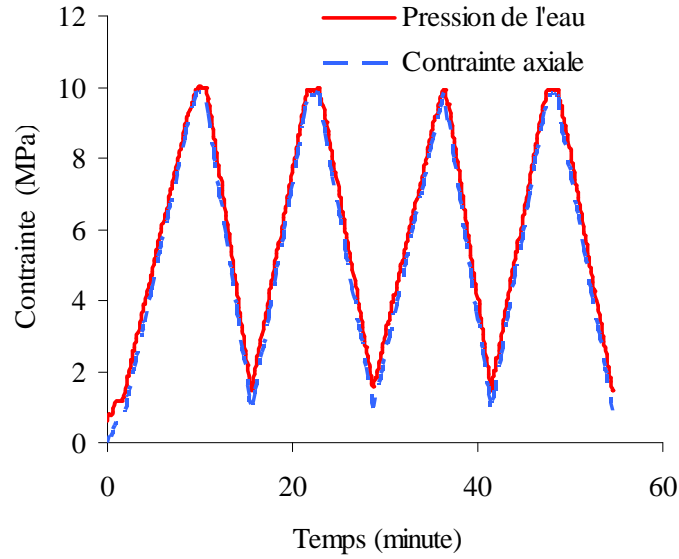


Figure 118: Contrainte axiale et pression interstitielle en fonction du temps (Essai 3)

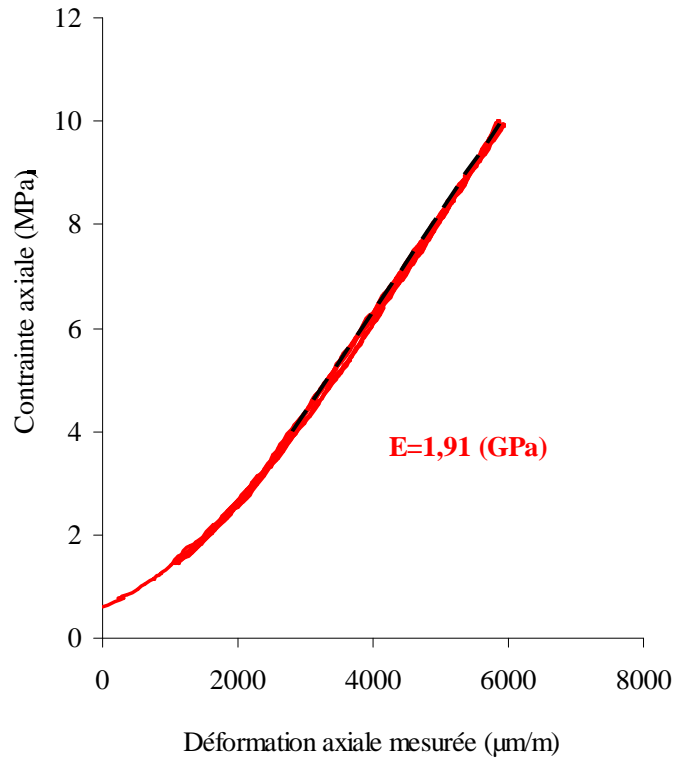


Figure 119 : Contrainte axiale en fonction de la déformation axiale (Essai 3)

- Calcul du module oedométrique

En connaissant le module de compression et le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le module d'Young peuvent être calculés. En utilisant l'équation (A-22), le module quasi-oedométrique est calculé :

$$E_{oe} = \frac{[E + K_0(1-\nu)]}{E + K_0(1-\nu) - 2K_0\nu^2} E \quad (\text{A-35})$$