



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Thierry LEUNG PAH HANG

le vendredi 22 mai 2015

Titre :

Les bétons bas pH :
Comportements initial et différé sous contraintes externes

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie civil

Unité de recherche :

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

Directeur/trice(s) de Thèse :

Jérôme VERDIER

Thierry VIDAL

Jury :

M. Geert DE SCHUTTER, Rapporteur, Pr. Université de Gand
M. Frédéric SKOCZYLAS, Rapporteur, Pr. École Centrale de Lille
M. Alain SELLIER, Examineur, Pr. Université Paul Sabatier
M. Guillaume CAMPS, Examineur, Ingénieur Dr. ANDRA
Jérôme VERDIER, Examineur, MCF. Université Paul Sabatier
Thierry VIDAL, Examineur, MCF. Université Paul Sabatier

REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier très sincèrement mes directeurs de thèse, Jérôme VERDIER et Thierry VIDAL pour leurs soutiens, leurs encouragements, et surtout pour leurs conseils avisés durant ce travail de thèse. Je remercie Thierry de m'avoir proposé ce sujet de thèse et à Jérôme de m'avoir convaincu de la faire. Merci à toi Jérôme de m'avoir fait bénéficier de tes idées, de ton expérience et de tes qualités de chercheur. Je te remercie de m'avoir aidé à progresser dans le domaine de la recherche et sur le plan personnel. Merci surtout pour ta patience et tes disponibilités lors des (trop) nombreux allers-retours à ton bureau. Merci à toi Thierry de m'avoir fait profiter de tes compétences scientifiques et surtout de ta grande rigueur scientifique. Ta franchise et tes critiques constructives m'ont permis de prendre du recul sur mon travail et mieux structurer ce mémoire. Je te remercie également pour tes encouragements sur la dernière ligne droite de la rédaction. Merci à vous deux pour votre aide sur les manipulations expérimentales, l'interprétation des résultats, et les longues heures consacrées à la relecture du manuscrit. J'ai énormément apprécié nos réunions qui m'ont permis de progresser. Je souhaite à tous les futurs doctorants d'avoir deux encadrants aussi humain que vous.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Je remercie Gilles ESCADEILLAS, directeur du laboratoire, de m'avoir accueilli au sein de cette institution.

Je remercie l'Andra pour avoir financé ce travail. Toute ma reconnaissance à Xavier BOURBON et Guillaume CAMPS, qui ont suivi l'évolution de cette thèse avec un intérêt constant à travers ses nombreuses venues sur Toulouse et des différentes réunions organisées dans le cadre du GL Andra. A chaque réunion, vos avis ont souvent été les premiers regards critiques portés sur mon travail. Cela m'a permis de prendre du recul par rapport à mon travail. Je vous en remercie vivement.

Je remercie vivement Alain SELIER, Professeur à l'Université de Toulouse, d'avoir assuré la présidence de mon jury de thèse. Je tiens aussi à témoigner ma reconnaissance pour son aide sur les modèles utilisées au cours de la thèse. Je suis très honoré que M. Geert DE SCHUTTER, Professeur à l'Université de Gand (Belgique) et M. Frédéric SKOCZYLAS,

Professeur à l'Ecole Centrale de Lille aient accepté de rapporter ce travail de thèse. Mes sincères remerciements à M. Guillaume CAMPS qui a examiné mon travail et accepté de participer à mon jury de thèse. Merci à l'ensemble des membres du jury pour vos remarques avisées et pour avoir accepté de juger et de cautionner ce travail.

Durant mon séjour au LMDC j'ai côtoyé de nombreuses personnes qui ont contribué de près ou de loin à mes travaux. Je remercie donc l'ensemble des professeurs et maîtres de conférences, des doctorants, des personnels techniques, administratifs et d'entretien. Je tiens à remercier en particulier Michel pour son aide sur les manipulations et pour les nombreuses discussions sur la rhéologie des bétons. Je tiens aussi à témoigner à Laurie toute mon estime pour son aide sur le modèle d'hydratation. Merci à Yann et Sylvain pour leur aide sur les nombreux coulages réalisés. Je remercie aussi Lambare d'avoir souvent fait passer mes poudres à analyser en urgence. Et enfin, je n'oublie Ghislaine qui m'a beaucoup aidé pour la paperasse administrative.

Je tiens à remercier mes collègues du bureau 303 : Saïd, Tom-Tom et notre HDR du bureau 303, Morenon. Grand merci à Saïd, tes connaissances en modélisation m'ont beaucoup aidé. Merci pour leur bonne humeur, leur encouragements et pour les nombreux fou-rires. D'ailleurs, les collègues du bureau voisin trouveront ici mes sincères excuses pour les bruits engendrés. Je voudrais ensuite remercier les collègues de mon ancien bureau 316 : Batian, Pierre, Laila, Ilgar et Nam. Mon Sponsor en Prince Lu, Mustapha, trouvera aussi ici toute ma reconnaissance pour m'avoir sustenté les soirs de rédaction au laboratoire. Je l'informe qu'il pourra à tout moment venir récupérer les kilos en trop qui ont été pris. Je vous remercie pour votre gentillesse et pour nos débats passionnés. Un grand merci à Saïd, Hugo, Tito, Toussef et Gin pour les bons moments passés à midi à l'Upsidum et pour nos escapades en dehors du LMDC. J'attends toujours le justificatif d'absence de Tito pour le jour de la soutenance. Je remercie aussi Elsa, Tom-Tom et Marilou pour les petites soirées passées ensemble. Merci à Thomas et Raphaël de m'avoir mis au sport et aider à éliminer ces satanés biscuits Lu.

Bonne continuation à tous les autres thésards que j'ai côtoyés : Aurélie, Blablacar, Belal, Carolina, Célestine, Célimène, Gaël, Khadim, Julie, Nuraziz, comrad Peter, Pablo, Ch Ponleu (Prix nobel du béton léger), Raphaëlle, Rémi et Sylvain.

Pour finir, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille pour leur soutien indéfectible. J'ai une pensée pour toute la grande famille à l'île Maurice, au cœur de l'océan Indien. Je dédie ce travail à mon père qui j'espère sera fier de moi.

RESUME

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en couches géologiques profondes (argilite du Callovo-Oxfordien), des bétons à faible alcalinité et à faible chaleur d'hydratation référencés «bas pH » ont été élaborés. L'utilisation de ces types de béton permet de limiter la dégradation des propriétés confinantes du matériau argileux type bentonite. Deux bétons bas pH à base de liants ternaires ont été étudiés : un composé de ciment, fumée de silice et cendres volantes (TCV) et l'autre composé de ciment, fumée de silice et laitier moulu de haut fourneau (TL). L'objectif de l'étude est d'analyser le comportement de ces matériaux pour s'assurer : d'une mise en œuvre correcte à l'échelle industrielle, d'une bonne tenue chimique et mécanique dans le temps et d'un confinement performant. Le programme expérimental comprend la caractérisation physico-chimique et mécanique de ces matériaux à forte teneur en additions et est couplé à de la modélisation dans le but, in fine, de disposer d'outils permettant de prédire leur comportement au sein de l'ouvrage. Les résultats montrent qu'un cobroyage des constituants du liant permet d'améliorer la réactivité du liant et de s'assurer d'une bonne robustesse des formules de béton. La condition essentielle de l'obtention d'un pH de leur solution interstitielle de 11 est assurée dès 28 jours. Les bétons peuvent être considérés à faible chaleur d'hydratation du fait des échauffements rencontrés à court terme. A long terme, de hautes performances mécaniques, de faibles coefficients de perméabilité et de diffusion sont obtenus sur ces matériaux. Les modélisations de l'hydratation, de l'évolution de propriétés mécaniques, de l'endommagement, des déformations différées et des transferts hydriques ont été abordées. Le modèle d'hydratation utilisé a été adapté aux liants ternaires en prenant en compte les phénomènes de nucléation des additions sur l'hydratation du ciment. Pour les autres modèles, l'acquisition des mesures expérimentales a permis de fournir les données d'entrée pour leur utilisation et de vérifier leur validité sur des liants fortement dilués. Tous ces travaux permettent au final d'envisager sereinement la modélisation et la prédiction du comportement des structures réalisées en béton bas pH.

MOTS CLES

Bétons bas pH, formulation, ouvrabilité, hydratation, comportement mécanique, déformations différées, transferts hydriques, modélisation

ABSTRACT

In the context of the radioactive wastes disposal in deep geological repository of clay, low-alkalinity and low heat of hydration concretes referenced «low pH » were designed. The degradation of the properties of the clay can be limited by using these types of concrete. Two types of low pH binder were chosen for this research: the first one is comprised of cement, silica fume and fly ash (T_{CV}) and the other one is comprised of cement, silica fume and slag (T_L). The objective of this research is to comprehend the behavior of these concrete in order to ensure the well-placing of the fresh concrete at an industrial scale and good mechanical performances, chemical stability and confining properties. The experimental program focuses on a physico-chemical and mechanical characterization of these recent materials with high pozzolanic addition content. The experimental data are then modeled for the purpose of having a tool that, in the end, is able to predict the behavior of the low pH concretes within the structure. The results show that grinding altogether the three constituents improves the reactivity of the binder and allows a good reproducibility of the low pH design. The most important criterion which is a pH of the interstitial solution below 11 is met at 28 days. The heat measurements at early age show that the low pH concretes are low heat of hydration concretes as well. In the long run, high mechanical performances, low permeabilities and diffusivities were obtained on these materials. The modeling of the hydration, evolution of mechanical properties, damage, creep and hydric transfers is also covered in this thesis. The model of hydration was adjusted to match the hydration of ternary binders by taking into account the effects of the additions such as the heterogeneous nucleation, on the hydration of the cement. As for the other models, the experimental results were used as data input to validate the models on binders with high replacement rates. Ultimately, this work allows us to contemplate serenely the modeling and the prediction of the behavior of structure made of low pH concretes.

KEYWORDS

Low pH concretes, mix design, workability, hydration, mechanical behavior, delayed strains, hydric transfers, modeling

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	2
RESUME	4
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES FIGURES.....	12
LISTE DES TABLEAUX.....	18
INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	26
INTRODUCTION.....	27
I.1. DES CIMENTS PORTLAND AUX LIANTS BAS PH	28
<i>I.1.1. Ciment Portland</i>	28
I.1.1.1. Description de la composition.....	28
I.1.1.2. Réaction d'hydratation du clinker.....	28
I.1.1.3. Caractéristiques des hydrates formés.....	30
<i>I.1.2. Ciments avec ajouts</i>	31
I.1.2.1. Ciment avec de la fumée de silice.....	32
I.1.2.2. Ciment avec des cendres volantes.....	32
I.1.2.3. Ciment avec des laitiers hauts fourneaux.....	33
I.1.2.4. Caractéristiques des hydrates formés.....	34
<i>I.1.3. Liant bas pH</i>	36
I.1.3.1. Principe de formulation	36
I.1.3.2. Liants ternaires.....	37
I.1.3.3. Liants bas pH à l'international et à l'Andra	40
<i>I.1.4. Conclusions</i>	41
I.2. EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES LIANTS BAS PH AU COURS DE L'HYDRATATION	42
<i>I.2.1. Description des hydrates</i>	42
I.2.1.1. Influence de la température	45
I.2.1.2. Influence de l'humidité	47
<i>I.2.2. Etude de la solution interstitielle</i>	47
I.2.2.1. Composition chimique de la solution interstitielle.....	48
I.2.2.2. Influence de la cure.....	49
I.2.2.3. Lien entre les phases hydratées et la solution interstitielle.....	50
<i>I.2.3. Approche de l'état d'équilibre des liants bas pH</i>	51
I.2.3.1. Hydratation accélérée.....	51
I.2.3.2. Système modèle.....	52
I.2.3.3. Comparaison des approches	53
<i>I.2.4. Modélisation de l'hydratation</i>	55

1.2.4.1.	Modèles d'hydratation macroscopiques.....	55
1.2.4.2.	Modèles d'hydratation microscopiques.....	55
1.2.4.3.	Modèle pour l'hydratation des liants composés.....	56
1.2.4.	<i>Conclusions</i>	65
1.3.	COMPORTEMENT A L'ETAT FRAIS DES BETONS BAS PH.....	66
1.3.1.	<i>Conditions de mise en œuvre considérées</i>	66
1.3.1.1.	Solution de pompage.....	67
1.3.1.2.	Solution de la centrale à béton sur chantier.....	67
1.3.1.3.	Solution de l'acheminement du béton.....	67
1.3.2.	<i>Propriétés à l'état frais</i>	68
1.3.2.1.	Ouvrabilité du béton.....	68
1.3.2.2.	Echauffement associé à la prise.....	72
1.3.2.3.	Déformation au jeune âge.....	73
1.3.3.	<i>Rhéologie à l'état frais des bétons</i>	75
1.3.3.1.	Définition des paramètres rhéologiques.....	76
1.3.3.2.	Thixotropie des bétons.....	79
1.3.4.	<i>Conclusions</i>	82
1.4.	COMPORTEMENT A L'ETAT DURCI DES BETONS BAS PH.....	82
1.4.1.	<i>Propriétés mécaniques</i>	82
1.4.1.1.	Résistance en compression.....	83
1.4.1.2.	Evolution des propriétés mécaniques.....	84
1.4.1.3.	Modélisation de l'endommagement.....	85
1.4.2.	<i>Déformations différées</i>	87
1.4.2.1.	Retrait du béton.....	87
1.4.2.2.	Fluage du béton.....	92
1.4.2.3.	Modélisation des déformations différées.....	97
1.4.3.	<i>Conclusions</i>	99
1.5.	PROPRIETES DE TRANSFERT.....	100
1.5.1.	<i>La structure poreuse</i>	100
1.5.2.	<i>Perméation</i>	101
1.5.3.	<i>Diffusion des chlorures</i>	102
1.5.4.	<i>Les isothermes de sorption/désorption</i>	103
1.5.5.	<i>Lixiviation</i>	105
1.5.6.	<i>Modélisation des transferts hydriques</i>	106
1.5.6.1.	Principes du modèle.....	107
1.5.6.2.	Modélisation de l'isotherme.....	108
1.5.6.3.	Modélisation des perméabilités relatives.....	110
1.5.7.	<i>Conclusions</i>	111
	CONCLUSIONS.....	112
	CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET FORMULATION.....	115

INTRODUCTION	116
II.1. MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	117
II.1.1. <i>Caractéristiques des liants bas pH</i>	117
II.1.1.1. Composition des liants bas pH	117
II.1.1.2. Présentation des constituants.....	118
II.1.1.3. Propriétés physico-chimiques des constituants	119
II.1.2. <i>Caractéristiques des granulats</i>	120
II.1.3. <i>Rapport E/L</i>	122
II.1.4. <i>Superplastifiant</i>	122
II.2. ETABLISSEMENT DES FORMULES DE REFERENCE T_{CV} ET T_L	123
II.2.1. <i>Récapitulatif des critères du cahier des charges</i>	123
II.2.2. <i>Reproductibilité des formules de bétons bas pH</i>	124
II.2.3. <i>Solutions adoptées et conséquences sur les formulations des bétons bas pH</i>	127
II.3. AJUSTEMENT DES PARAMETRES DE FORMULATION.....	128
II.3.1. <i>Matériels et méthodes</i>	128
III.3.1.1. Protocole de cobroyage	128
III.3.1.2. Détermination de la compacité optimale	129
II.3.2. <i>Résultats et discussions</i>	130
II.3.2.1. Cobroyage du liant	130
II.3.2.2. Optimisation du squelette granulaire	133
II.3.3. <i>Bilan des formules bas pH</i>	135
CONCLUSIONS	136
CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT A L'ETAT FRAIS	138
INTRODUCTION	139
III.1. MATERIELS ET METHODES.....	140
III.1.1. <i>Gâchage des bétons</i>	140
III.1.2. <i>Simulation des modes de transport</i>	141
III.1.3. <i>Caractérisation à l'état frais</i>	142
III.1.3.1. Essai au cône d'Abrams.....	142
III.1.3.2. Teneur en air occlus	142
III.1.3.3. Masse volumique apparente à l'état frais.....	143
III.1.3.4. Essai Langavant	143
III.1.3.5. Retrait au jeune âge	143
III.1.4. <i>Caractérisation de la rhéologie</i>	144
III.1.4.1. Protocoles expérimentaux	144
III.1.4.2. Mesure des données expérimentales	145
III.1.4.3. Exploitation des données brutes.....	147
III.2. EVOLUTION DES PROPRIETES DES BETONS A L'ETAT FRAIS	149
III.2.1. <i>Propriétés à l'état frais à l'instant initial</i>	149

III.2.2.	<i>Durée pratique d'utilisation</i>	150
III.2.2.1.	Impact du temps de mise en œuvre sur les propriétés à l'état durci.....	152
III.2.3.	<i>Echauffement au cours de l'hydratation</i>	153
III.2.4.	<i>Retrait au jeune âge</i>	154
III.3.	PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES BETONS BAS PH	156
III.3.1.	<i>Evolution des propriétés rhéologiques dans le temps</i>	156
III.3.1.1.	Le seuil de cisaillement statique	157
III.3.1.2.	Le seuil de cisaillement dynamique.....	159
III.3.1.3.	La viscosité apparente.....	163
III.3.2.	<i>Evaluation de la thixotropie des bétons bas pH</i>	164
Impact de la thixotropie sur la mise en œuvre		167
CONCLUSIONS		167
CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'HYDRATATION DES LIANTS BAS PH.....		171
INTRODUCTION		172
IV.1.	MATERIELS ET METHODES.....	172
IV.1.1.	PROGRAMME EXPERIMENTAL	173
IV.1.2.	<i>Diffraction de rayons X</i>	173
IV.1.3.	<i>Microscopie électronique à balayage et microsonde</i>	174
IV.1.4.	<i>Extraction de la solution interstitielle</i>	175
IV.1.5.	<i>La chaleur d'hydratation</i>	175
IV.1.5.1.	Essai en condition semi-adiabatique.....	175
IV.1.5.2.	Essai en condition isotherme	176
IV.1.6.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	176
IV.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	178
IV.2.1.	<i>Diffraction des rayons X</i>	178
IV.2.2.	<i>Microscopie électronique à balayage et microsonde</i>	181
IV.2.2.1.	Cartographie de la microstructure des bas pH	181
IV.2.2.2.	Estimation des rapports Ca/Si et Al/Si de la pâte	183
IV.2.3.	<i>Evolution du pH de la solution</i>	192
IV.3.	MODELISATION DE L'HYDRATATION	193
IV.3.1.	<i>Rappel du modèle initial</i>	194
IV.3.1.1.	Loi de cinétique d'hydratation	194
IV.3.1.2.	Détermination des paramètres de la loi de cinétique.....	195
IV.3.1.3.	Calage des paramètres du modèle.....	196
IV.3.1.4.	Analyse de la précision du modèle initial.....	197
IV.3.2.	<i>Adaptation du modèle aux liants fortement dilués</i>	198
IV.3.2.1.	Identification des origines du décalage	199
IV.3.2.2.	Implémentation des effets physiques dans le modèle	201
IV.3.2.3.	Lois d'évolution pour les effets de dilution et nucléation hétérogène	202

IV.3.2.4.	Détermination des fonctions Amod et rkmod	203
IV.3.3.	<i>Modèle d'hydratation des liants binaires</i>	208
IV.3.3.1.	Nouveau calage des additions	208
IV.3.3.2.	Chaleur d'hydratation	208
IV.3.3.3.	Quantité de portlandite	211
IV.3.3.4.	Teneur en eau liée	213
IV.3.4.	<i>Validation du modèle sur les liants ternaires</i>	214
IV.3.4.1.	Chaleur d'hydratation	215
IV.3.4.2.	Quantité de portlandite	218
IV.3.4.3.	Teneur en eau liée	219
IV.3.4.4.	Simulation du degré d'hydratation	221
CONCLUSIONS	223
CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT A L'ETAT DURCI	225
INTRODUCTION	226
V.1.	MATERIELS ET METHODES.....	227
V.1.1.	<i>Programme expérimental</i>	227
V.1.2.	<i>Mesure des propriétés mécaniques</i>	228
V.1.2.1.	Comportement mécanique instantané.....	228
V.1.2.2.	Comportement mécanique différé	231
V.1.3.	<i>Mesure des propriétés de transfert</i>	236
V.1.3.1.	Porosité accessible à l'eau	236
V.1.3.2.	Coefficient de diffusion aux chlorures	237
V.1.3.3.	Mesure de la perméabilité.....	243
V.2.	COMPORTEMENT MECANIQUE DES BETONS BAS PH	248
V.2.1.	<i>Mesures des propriétés mécaniques instantanées</i>	249
V.2.1.1.	Résistance en compression.....	249
V.2.1.2.	Module d'élasticité de Young	252
V.2.1.3.	Résistance en traction par fendage	254
V.2.1.4.	Résistance en traction par flexion trois points.....	255
V.2.2.	<i>Modélisation des propriétés mécaniques instantanées</i>	257
V.2.2.1.	Simulation de l'évolution des propriétés mécaniques.....	257
V.2.2.2.	Modélisation de l'essai flexion 3 points.....	261
V.3.	COMPORTEMENT DIFFEREE DES BETONS BAS PH.....	264
V.3.1.	<i>Les déformations libres de retrait</i>	265
V.3.2.	<i>Les déformations sous charge</i>	270
V.3.3.	<i>Modélisation des déformations différées</i>	276
V.4.	PROPRIETES DE TRANSFERT DES BETONS BAS PH.....	277
V.4.1.	<i>Acquisition des données d'entrée pour la modélisation</i>	279
V.4.1.1.	Porosité accessible à l'eau	279
V.4.1.2.	Coefficient de diffusion aux chlorures	280

V.4.1.3. Mesure de la perméabilité.....	283
V.4.2. <i>Evaluation des méthodes de mesure</i>	286
V.4.2.1. Influence de l'échelle et du taux de saturation des échantillons sur la perméabilité au gaz.	286
V.4.2.2. Etude de l'impact d'un préconditionnement sur la perméabilité à l'éthanol	289
V.4.3. <i>Modélisation des transferts hydriques</i>	290
V.4.3.1. Les isothermes de désorption.....	290
V.4.3.2. Prédiction des perméabilités relatives.....	294
V.4.3.3. Modélisation du séchage	297
CONCLUSIONS	299
CONCLUSION GENERALE.....	303
PERSPECTIVES	309
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	311
ANNEXES	330

LISTE DES FIGURES

FIGURE 0 – 1 : BLOC DIAGRAMME GEOLOGIQUE 3D DU SECTEUR DE MEUSE/Haute-MARNE [ANDRA, 2005].....	21
FIGURE 0 – 2 : CONCEPT FRANÇAIS DES ALVEOLES DE STOCKAGE DE DECHETS.....	22
FIGURE I – 1 : EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DU PH DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE D’UN BETON SOUMIS A UNE LIXIVIATION PAR L’EAU PURE (DENSITE DE FLUX = 10^{-10} M/s) [ATKINSON, 1985].....	37
FIGURE I – 2 : DOMAINE DE COMPOSITION DES LIANTS TERNAIRES ETUDIES CONDUISANT A UN PH D’EQUILIBRE INFERIEUR A 11 (ZONES COLOREES) [CAU-DIT-COUMES ET AL., 2006].....	39
FIGURE I – 3 : CORRELATION ENTRE LE PH D’EQUILIBRE ET LA TENEUR EN SILICE DANS LE LIANT [CAU-DIT-COUMES ET AL., 2006] ...	41
FIGURE I – 4 : EVOLUTION DE LA TENEUR EN PORTLANDITE AU SEIN DES DIFFERENTES PATES (CURE HUMIDE) [CODINA, 2007].....	43
FIGURE I – 5 : EVOLUTION DU RAPPORT C/S DU C-S-H EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE CALCIUM DE LA PHASE LIQUIDE A 25°C A PARTIR DE L’HYDRATATION TOTALE DE C_3S [NONAT ET LECOQ, 1998]	44
FIGURE I – 6 : MODELISATION DE LA COURBE D’EQUILIBRE Ca (SOLIDE)/ Ca EN SOLUTION [SELLIER ET AL, 2011]	45
FIGURE I – 7 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REPARTITION DU SILICIUM DANS LES DIFFERENTS SITES DU C-A-S-H. (A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DIFFERENTES LOCALISATIONS DES SILICATES SELON [PARDAL ET AL., 2012]: LES SITES SONT NOTES QN (N POUVANT VARIER DE 1 A 4 EN FONCTION DU DEGRE DE CONNECTIVITE DU TETRAEDRE), OU QN(1AL) POUR DES SILICATES DIRECTEMENT VOISINS D’UN ALUMINATE. (B) OCCUPATION DES DIFFERENTS SITES DANS LES C-A-S-H DES PATES DE CIMENT BAS PH OU PORTLAND APRES 6 MOIS DE CURE A 20, 50 ET 80°C	46
FIGURE I – 8 : DIFFRACTOGRAMMES OBTENUS SUR ECHANTILLONS SAINS PBP-80°C-26%HR, PBP-80°C-65%HR, PBP- 80°C-85%HR (H: HEMATITE, AN: ANHYDRES C_3S ET C_2S , Q: QUARTZ, M: MULLITE) [DROUET, 2010].....	47
FIGURE I – 9 : REPRESENTATION DE L’EVOLUTION DU PH DE LA SOLUTION D’EQUILIBRE EN FONCTION DU RAPPORT C/S DU SOLIDE, A TEMPERATURE AMBIANTE [FRIZON, 2005].....	50
FIGURE I – 10 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PH D’EQUILIBRE DES DIFFERENTS SYSTEMES RELATIFS AU LIANT $T_{1_{CV}}$ (PATE AGE D’UN AN, SYSTEME MODELE, SUSPENSION CIMENTAIRE AYANT SUBI UNE HYDRATATION ACCELEREE) [BACH, 2010].....	54
FIGURE I – 11 : PRINCIPE GENERAL DE LA MODELISATION [BUFFO-LACARRIERE, 2007]	57
FIGURE I – 12 : SCHEMA DU SITE DE CONSTRUCTION DE L’OUVRAGE DE STOCKAGE	66
FIGURE I – 13 : PERTE DE L’AFFAISSEMENT EN % DANS LE TEMPS [MEYER ET PERENTCHIO, 1980] CITE PAR [NEVILLE, 2000].....	69
FIGURE I – 14 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PERTE D’AFFAISSEMENT (EN MM) DANS LE TEMPS [DODSON, 1990].....	69
FIGURE I – 15 : EVOLUTION DES AFFAISSEMENTS DANS LE TEMPS DE T_{3L} -15 E/L, $T_{1_{CV}}$ -30 E/L, $T_{1_{CV}}$ -30 E [GARCIA ET VERDIER, 2009].....	71
FIGURE I – 16 : ECHAUFFEMENTS DES MORTIERS BAS PH [CODINA, 2007]	72
FIGURE I – 17 : EVOLUTION DU RETRAIT DES BETONS DURANT 24H APRES COULAGE POUR DIFFERENTS BETONS BAS PH [CODINA, 2007].....	74
FIGURE I – 18 : COMPARAISON DES DEUX METHODES DE MESURES DE DEFORMATIONS AU JEUNE AGE [CHARRON ET AL., 2003].....	75
FIGURE I – 19 : COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES CITES PAR [CYR, 1999]	78
FIGURE I – 20 : CISAILLEMENT D’UN CORPS THIXOTROPE APRES DES TEMPS DE REPOS VARIABLES [BARNES, 1997]	79
FIGURE I – 21 : EVOLUTION DU SEUIL DE CISAILLEMENT DETERMINE A PARTIR DU RHEOMETRE [OVARLEZ ET AL, 2006]	80

FIGURE I – 22 : RESISTANCES EN COMPRESSION DES BETONS BAS PH ET DU TEMOIN DE CIMENT PORTLAND MESUREES A 28 JOURS, 90 JOURS ET UN AN SUR DES EPROUVETTES 11x22 CM CONSERVEES A 100 % D’HUMIDITE RELATIVE ET 20 °C [CODINA, 2007]	83
FIGURE I – 23 : AUTOCONSTRAINTES DE STRUCTURE DUES AU RETRAIT DE SECHAGE [PONS, 1998].....	89
FIGURE I – 24 : RETRAITS ENDOGENE ET TOTAL DES EPROUVETTES CONSERVEES A 20°C ET A 50% DE HR [CODINA, 2007]	91
FIGURE I – 25 : MECANISME DU FLUAGE PROPRE A COURT TERME [ULM, 1999]	93
FIGURE I – 26 : MECANISME DU FLUAGE PROPRE A LONG TERME [ULM, 1999].....	94
FIGURE I – 27 : L’EXPERIENCE DE PICKETT [BAZANT ET XI, 1994]	95
FIGURE I – 28 : EFFET D’UN CHARGEMENT SUR UN BETON EN DESSICCATION [PONS, 1998].....	95
FIGURE I – 29 : MODELE RHEOLOGIQUE PROPOSE PAR [SELLIER ET AL., 2009]	98
FIGURE I – 30 : POROSIMETRIE MERCURE DE PI, PII, PV, PBP A 20°C [DROUET, 2010]	101
FIGURE I – 31 : CYCLES DE SORPTION DESORPTION SUR BETON T _{1cv} (A GAUCHE) ET T _{3L} (A DROITE) [RANAÏVOMANANA, 2010] ..	104
FIGURE I – 32 : DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES [RANAÏVOMANANA ET AL., 2013]	108
FIGURE II – 1 : PRESENCE DE FLOCLATS DANS LE CIMENT DUE A UN MAUVAIS CONDITIONNEMENT.....	125
FIGURE II – 2 : PRESENCE D’AMAS DANS LE LOT DE FUMEE DE SILICE (A) ET DANS LE BETON DURCI (B).....	125
FIGURE II – 3 : LE BROYEUR A BARRES (A GAUCHE) ET LE JEU DE BARRES UTILISEES, NOMBRE X DIAMETRE X LONGUEUR DES BARRES (A DROITE)	128
FIGURE II – 4 : LE VIBROCOMPACTEUR DU LMDC (A) ET LE MELANGE COMPACTE OBTENU (B).....	130
FIGURE II – 5 : ANALYSE GRANULOMETRIQUE DU LIANT T _L	131
FIGURE II – 6 : GRANULOMETRIE LASER DU LIANT T _{cv}	132
FIGURE II – 7 : VARIATION DE L’INDICE DE COMPACTE EN FONCTION DU RAPPORT G/S	133
FIGURE II – 8 : ANALYSE GRANULOMETRIQUE PAR LA METHODE DE DREUX-GORISSE.....	134
FIGURE III – 1 : SIMULATION DES MODES DE TRANSPORT DU BETON : EN TRANSPORT DYNAMIQUE A GAUCHE ET STATIQUE A DROITE	141
FIGURE III – 2 : DISPOSITIF DE MESURE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES	145
FIGURE III – 3 : HISTORIQUE DES VITESSES DU MOBILE DE CISAILLEMENT POUR LE BETON T _L (A 83 MIN).....	146
FIGURE III – 4 : ENREGISTREMENT DU COUPLE EN FONCTION DU TEMPS POUR LE BETON T _L (A 83 MIN)	146
FIGURE III – 5 : EXEMPLE DE RHEOGRAMME DU BETON BAS PH T _L (A 83 MIN)	149
FIGURE III – 6 : DUREE D’UTILISATION PRATIQUE DU BETON T _{cv} ET T _L SUIVANT DIFFERENTS MODES DE TRANSPORT : DYNAMIQUE ET STATIQUE	151
FIGURE III – 7 : RESISTANCES EN COMPRESSION A 28 JOURS EN FONCTION DU DELAI DE MISE EN PLACE APRES MALAXAGE POUR LES DEUX MODES DE TRANSPORT ET LES DEUX BETONS BAS PH	153
FIGURE III – 8 : ECHAUFFEMENT DES MORTIERS DES LIANTS BAS PH SANS SUPERPLASTIFIANT COMPARE A UN CEM I (A) ET COMPARAISON DES ECHAUFFEMENTS AVEC ET SANS SUPERPLASTIFIANT (B)	154
FIGURE III – 9 : RETRAIT AU JEUNE AGE DES BETONS BAS PH T _{cv} (A) ET T _L (B).....	155
FIGURE III – 10 : EVOLUTION DU SEUIL DE CISAILLEMENT STATIQUE DANS LE TEMPS	157
FIGURE III – 11 : RELATION ENTRE CONTRAINTE DE CISAILLEMENT ET L’AFFAISSEMENT	158

FIGURE III – 12 : EVOLUTION DU SEUIL DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT τ_d EN FONCTION DU GRADIENT DE VITESSE POUR LE BETON T_L (83 MINUTES, MODE DE TRANSPORT DYNAMIQUE)	160
FIGURE III – 13 : EVOLUTION DE N DANS LE TEMPS.....	161
FIGURE III – 14 : EVOLUTION DU SEUIL DYNAMIQUE τ_d DANS LE TEMPS	162
FIGURE III – 15 : RELATION ENTRE CONTRAINTE DE CISAILLEMENT τ_d ET L’AFFAISSEMENT.....	163
FIGURE III – 16 : EVOLUTION DE LA VISCOSITE APPARENTE A FAIBLES ET FORTS TAUX DE CISAILLEMENT EN FONCTION DU SEUIL STATIQUE	164
FIGURE III – 17 : EVOLUTION DU SEUIL DE CISAILLEMENT EN FONCTION DU TEMPS DE REPOS	166
FIGURE IV – 1 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION EN PHASES CRISTALLISEES DES ECHANTILLONS DE BETON T_{CV} ET T_L A 7 ET 28 JOURS	179
FIGURE IV – 2 : EVOLUTION DE COMPOSITION EN PHASES CRISTALLISEES DES ECHANTILLONS DE PATE T_{CV} A DIFFERENTES ECHEANCES	179
FIGURE IV – 3 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION EN PHASES CRISTALLISEES DES ECHANTILLONS DE PATE T_L A DIFFERENTES ECHEANCES	180
FIGURE IV – 4 : CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE DE LA PATE T_{CV} APRES 1 AN DE CURE.....	182
FIGURE IV – 5 : CARTOGRAPHIE ELEMENTAIRE DE LA PATE T_L APRES 1 AN DE CURE	182
FIGURE IV – 6 : RESULTATS DE MICROANALYSE EDS DANS LE PLAN DEFINI PAR LES RAPPORTS Si/CA (MOL/MOL) ET Al/CA (MOL/MOL)	185
FIGURE IV – 7 : RAPPORT CA/SI DES DEUX PATES A 28 JOURS	186
FIGURE IV – 8 : DENSITE DE PROBABILITE DU RAPPORT CA/SI SUR UNE PATE T_{CV} A 28 ET 90 JOURS.....	188
FIGURE IV – 9 : DENSITE DE PROBABILITE DU RAPPORT CA/SI SUR UNE PATE T_L A 28, 90 ET 360 JOURS.....	188
FIGURE IV – 10 : DENSITE DE PROBABILITE DU RAPPORT CA/SI SUR UNE PATE ET UN BETON T_{CV} A 28 JOURS	189
FIGURE IV – 11 : DENSITE DE PROBABILITE DU RAPPORT CA/SI SUR UNE PATE ET UN BETON T_L A 28 JOURS.....	190
FIGURE IV – 12 : DENSITE DE PROBABILITE DU RAPPORT CA/SI POUR T_{CV} A 28 JOURS.....	191
FIGURE IV – 13 : DENSITE DE PROBABILITE DU RAPPORT CA/SI POUR T_L A 28 JOURS.....	191
FIGURE IV – 14 : EVOLUTIONS DU PH DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE SUR BETON ET SUR PATE POUR T_{CV} ET T_L SUR 30 MOIS (A GAUCHE) ET SUR 72 MOIS (A DROITE)	192
FIGURE IV – 15 : COMPARAISON DE L’EVOLUTION DE LA CHALEUR D’HYDRATATION MESUREE ET CELLE DU MODELE POUR LES MORTIERS BAS PH.....	198
FIGURE IV – 16 : PRINCIPE DE LA METHODE DE CALAGE AVEC L’APPROCHE INITIALE (B1) ET L’APPROCHE MODIFIEE (B2)	199
FIGURE IV – 17 : SIMULATIONS DES CHALEURS D’HYDRATATION EN CONSERVANT LES PARAMETRES DE CALAGE A CHAQUE TAUX DE SUBSTITUTION TESTE	204
FIGURE IV – 18 : SIMULATION DES CHALEURS D’HYDRATATION EN AJUSTANT LES PARAMETRES DE CALAGE A CHAQUE TAUX DE SUBSTITUTION TESTE	204
FIGURE IV – 19 : SIMULATIONS DES CHALEURS D’HYDRATATION EN CONSERVANT UN SEUL JEU DE PARAMETRES DE CALAGE POUR DIFFERENTES FINESSES DU QUARTZ ET POUR DES TAUX DE SUBSTITUTION FIGES A 25 % (A) ET A 75% (B)	206

FIGURE IV – 20 : SIMULATIONS DES CHALEURS D’HYDRATATION AVEC AJUSTEMENT DES PARAMETRES DE CALAGE POUR DIFFERENTES FINESSES DU QUARTZ ET POUR DES TAUX DE SUBSTITUTION FIGES A 25 % (A) ET A 75% (B)	206
FIGURE IV – 21 : MODELISATION DE LA CHALEUR D’HYDRATATION DU MORTIER DE REFERENCE.....	209
FIGURE IV – 22 : CONFRONTATION DES EVOLUTIONS DE LA CHALEUR D’HYDRATATION MESUREES ET SIMULEES PAR LE MODELE POUR LES DIFFERENTS MORTIERS BINAIRES : FS (A), CV (B) ET L(c)	210
FIGURE IV – 23 : CONFRONTATION DE LA SIMULATION DE LA QUANTITE DE PORTLANDITE PAR LE MODELE AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES DE [KOLANI, 2012] (A) ET DE LA PRESENTE ETUDE (B)	212
FIGURE IV – 24 : CONFRONTATION DE LA SIMULATION DE LA TENEUR EN EAU LIEE PAR LE MODELE AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES (EN % MASSIQUE DE PATE) DE [KOLANI, 2012] (A) ET DE LA PRESENTE ETUDE (B)	213
FIGURE IV – 25 : CONFRONTATION DES CHALEURS MESUREES EXPERIMENTALEMENT AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE INITIAL (A) ET AVEC LE MODELE MODIFIE (B.) EN CONDITION SEMI-ADIABATIQUE	215
FIGURE IV – 26 : CONFRONTATION DES CHALEURS MESUREES EXPERIMENTALEMENT SUR LES 20 PREMIERES HEURES AVEC MODELE INITIAL (A) ET LE MODELE AMELIORE (B) EN CONDITION SEMI-ADIABATIQUE.....	216
FIGURE IV – 27 : CONFRONTATION DES CHALEURS MESUREES EXPERIMENTALEMENT AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE EN CONDITION ISOTHERME	217
FIGURE IV – 28 : CONFRONTATION DE L’EVOLUTION DE LA QUANTITE DE PORTLANDITE EN % MASSIQUE DE PATE PREDITE PAR LE MODELE AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES	218
FIGURE IV – 29 : CONFRONTATION DE L’EVOLUTION DE LA TENEUR EN EAU LIEE PREDITE PAR LE MODELE AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES MESUREES	220
FIGURE IV – 30 : EVOLUTION DU DEGRE D’HYDRATATION DANS LES PATES DE LIANTS TERNAIRES, POUR UNE/L = 0,4, POUR UN CEM I, POUR T_{CV} (A GAUCHE) ET T_L (A DROITE)	222
FIGURE V – 1 : PROCEDURE DE L’ESSAI DE DETERMINATION DU MODULE D’ELASTICITE EN COMPRESSION [RILEM CPC8, 1975] ..	229
FIGURE V – 2 : SCHEMA DE L’ESSAI DE FLEXION TROIS POINTS	231
FIGURE V – 3 : SEPARATION CONVENTIONNELLE DES DEFORMATIONS DIFFEREES AVEC τ_c INSTANT D’APPLICATION DE LA CHARGE DE FLUAGE ET τ_0 INSTANT DE DECHARGEMENT [PROUST 2003]	232
FIGURE V – 4 : ORGANIGRAMME DES CONDITIONS DE CURE AVANT L’ESSAI DE FLUAGE ET DE CONSERVATION PENDANT LES ESSAIS DE RETRAIT ET DE FLUAGE DES EPROUVETTES DE BETON POUR UNE FORMULE DONNEE	232
FIGURE V – 5 : PRINCIPE D’ETUDE DU COMPORTEMENT DIFFERE EN COMPRESSION UNIAXIALE [MUÑOZ, 2000]	235
FIGURE V – 6 : DISPOSITIONS ET INSTRUMENTATION DES EPROUVETTES DE FLUAGE [PROUST, 2003]	235
FIGURE V – 7 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L’ESSAI DE MIGRATION DES CHLORURES [MERCADO, 2012]	239
FIGURE V – 8 : DIAGRAMME DE NYQUIST TYPE - RESISTANCE ET CAPACITANCE EN PARALLELE [MERCADO, 2012]	243
FIGURE V – 9 : CELLULE POUR LES ESSAIS DE PERMEABILITE AU GAZ [KOLLEK, 1989]	244
FIGURE V – 10 : PERMEAMETRE AU LIQUIDE DEVELOPPE AU LMDC	246
FIGURE V – 11 : DISPOSITIF POUR LES ISOTHERMES A 20 °C.....	248
FIGURE V – 12 : EVOLUTION DES RESISTANCES EN COMPRESSION R_c EN FONCTION DU TEMPS JUSQU’A 28 JOURS (A) ET JUSQU’A 2,5 ANS (B) DES BETONS BAS PH EN CURE HUMIDE DE NOTRE ETUDE ET DES BETONS CEM I ET CEM V DE [LADAOUI, 2010] ...	251

FIGURE V – 13 : CINETIQUE DE L'ÉVOLUTION DES RESISTANCES EN COMPRESSION R_c EN FONCTION DU TEMPS JUSQU'À 28 JOURS (A) ET JUSQU'À 2,5 ANS (B) DES BETONS BAS PH EN CURE HUMIDE DE NOTRE ETUDE ET DES BETONS CEM I ET CEM V DE [LADAOU, 2010].....	252
FIGURE V – 14 : CINETIQUE DE L'ÉVOLUTION DU MODULE DE YOUNG E EN FONCTION DU TEMPS JUSQU'À 28 JOURS (A) ET JUSQU'À 2,5 ANS (B) DES BETONS BAS PH EN CURE HUMIDE DE NOTRE ETUDE ET DES BETONS CEM I ET CEM V DE [CAMPS, 2008]	253
FIGURE V – 15 : CINETIQUE DE L'ÉVOLUTION DE LA RESISTANCE EN TRACTION PAR FENDAGE R_t EN FONCTION DU TEMPS JUSQU'À 28 JOURS (A) ET JUSQU'À 2,5 ANS (B) DES BETONS BAS PH EN CURE HUMIDE.....	255
FIGURE V – 16 : ÉVOLUTION DE LA FLECHE (A) ET DE L'OUVERTURE DE FISSURE (B) EN FONCTION DE LA FORCE.....	256
FIGURE V – 17 : CONFRONTATION DES ÉVOLUTIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EXPÉRIMENTALES ET SIMULÉES EN FONCTION DU DEGRÉ D'HYDRATATION AVEC L'APPROCHE « CALAGE PARTIEL » (A, B ET C) ET L'APPROCHE « CALAGE GLOBAL » (A', B' ET C')	259
FIGURE V – 18 : MAILLAGE ÉLÉMENTS FINIS DES ÉPROUVETTES DE FLEXION TROIS POINTS	262
FIGURE V – 19 : CONFRONTATION DES SIMULATIONS DU DÉPLACEMENT DE LA FLECHE (A) ET DE L'OUVERTURE DE FISSURE (B) AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU BÉTON T_{cv}	263
FIGURE V – 20 : CONFRONTATION DES SIMULATIONS DU DÉPLACEMENT DE LA FLECHE (A) ET DE L'OUVERTURE DE FISSURE (B) AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU BÉTON T_L	263
FIGURE V – 21 : ÉVOLUTION DES RETRAITS ENDOGENE, TOTAL ET DE DESSICCATION DU BÉTON T_{cv} (A) ET T_L (B) AVEC UN LISSAGE EUROCODE 2 APRES UNE CURE ENDOGENE DE 3 MOIS.....	266
FIGURE V – 22 : ÉVOLUTION DES RETRAITS ENDOGENE, TOTAL ET DE DESSICCATION DU BÉTON CEM I (A) ET CEM V (B) APRES CURE ENDOGENE DE 1 AN ET 3 MOIS [LADAOU, 2010]	266
FIGURE V – 23 : : ÉVOLUTION DES RETRAITS ENDOGENE, TOTAL ET DE DESSICCATION DU BÉTON T_{cv} (A) ET T_L (B) AVEC UN LISSAGE EUROCODE 2 APRES UNE CURE HUMIDE DE 3 MOIS.....	266
FIGURE V – 24 : PERTE DE MASSE EN FONCTION DU TEMPS DES BETONS T_{cv} ET T_L	268
FIGURE V – 25 : ÉVOLUTION DU RETRAIT DE DESSICCATION EN FONCTION DE LA PERTE DE MASSE, APRES LES DEUX MODES DE CURE, POUR LES BETONS T_{cv} (A) ET T_L (B)	269
FIGURE V – 26 : ÉVOLUTION DES DÉFORMATIONS DIFFÉREES SOUS CHARGE (t_0 : MISE EN CHARGE A 3 MOIS) EN MODES ENDOGENE ET DESSICCATION A 50%HR (VIOLET) DES BETONS T_{cv} (A) ET T_L (B) A 20°C	271
FIGURE V – 27 : ÉVOLUTION DES DÉFORMATIONS DIFFÉREES SOUS CHARGE (t_0 : MISE EN CHARGE A 420 JOURS) EN MODES ENDOGENE (ROUGE) ET DESSICCATION A 50%HR (VIOLET) DES BETONS CEM I (A) ET CEM V (B) A 20°C [LADAOU, 2010]	271
FIGURE V – 28 : HISTORIQUE DES DÉFORMATIONS DIFFÉREES LIBRES ET SOUS CHARGES EN FONCTION DU TEMPS DES BETONS T_{cv} (A) ET T_L (B) CONSERVES EN MODES ENDOGENE ET DESSICCATION (50%HR) A 20°C.....	272
FIGURE V – 29 : HISTORIQUE DES DÉFORMATIONS DIFFÉREES LIBRES ET SOUS CHARGES EN FONCTION DU TEMPS DES BETONS CEM I (A) ET CEM V (B) CONSERVES EN MODES ENDOGENE ET DESSICCATION (50%HR) A 20°C [LADAOU, 2010]	272
FIGURE V – 30 : DÉFORMATIONS DE FLUAGE SPÉCIFIQUE PROPRE, TOTAL ET DE DESSICCATION DES BETONS T_{cv} (A) ET T_L (B) A 20°C ET 50% HR AYANT SUBI UNE CURE ENDOGENE	273
FIGURE V – 31 : DÉFORMATIONS DE FLUAGE SPÉCIFIQUE PROPRE, TOTAL ET DE DESSICCATION DES BETONS T_{cv} (A) ET T_L (B) A 20°C ET 50% HR AYANT SUBI UNE CURE HUMIDE.....	274

FIGURE V – 32 : DEFORMATIONS DE FLUAGE SPECIFIQUE PROPRE, TOTAL ET DE DESSICCATION DU BETON CEM I(A) ET CEM V (B) A 20°C ET 50% HR [LADAOUÏ, 2010].....	274
FIGURE V – 33 : EVOLUTION DU FLUAGE DE DESSICCATION EN FONCTION DU RETRAIT DE DESSICCATION POUR LES BETONS T _{CV} (A) ET T _L (B).....	275
FIGURE V – 34 : CONFRONTATION DES MESURES EXPERIMENTALES ET DE LA SIMULATION DES DEFORMATIONS INSTANTANEEES ET DE FLUAGE PROPRE RAPPORTEES A LA CONTRAINTE DE FLUAGE DES BETONS T _{CV} (A) ET T _L (B).....	276
FIGURE V – 35 : SPECTRES D'IMPEDANCE MESURES SUR LES BETONS BAS PH ET COMPARES AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX D'UN BETON A BASE DE CEM I DE [MERCADO, 2012].....	281
FIGURE V – 36 : MODELE ELECTRIQUE CONVENTIONNEL (A) [MERCADO, 2012] POUR INTERPRETER LA REPONSE DU MATERIAU CIMENTAIRE SOUS FORME DE SPECTRE D'IMPEDANCE (B)	281
FIGURE V – 37 : EVOLUTION DE LA PERMEABILITE A L'OXYGENE EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA PRESSION MOYENNE D'ENTREE ET DE SORTIE.....	284
FIGURE V – 38 : PERMEABILITE AU GAZ DES BETONS BAS PH POUR DIFFERENTS ETATS DE SATURATION	287
FIGURE V – 39 : DENSITE DE MICROFISSURES EN FONCTION DU RAPPORT DE L'EPaisseur DE L'ECHANTILLON SUR LA TAILLE DU GRANULAT MAXIMAL POUR DIFFERENTS ETATS DE SATURATION (A) ET DISTRIBUTION DES MICROFISSURES EN FONCTION DE LEUR LARGEUR POUR UN SECHAGE A 105°C (B)	288
FIGURE V – 40 : PERTES DE MASSE DES ECHANTILLONS DE BETONS BAS PH (A) COMPAREES A CELLES OBTENUS PAR [RANAÏVOMANANA, 2012] (B) SUR DES BETONS CEM I ET CEM V	291
FIGURE V – 41 : ISOTHERMES DE DESORPTION D'EAU A 20°C DES BETON BAS PH COMPARES AUX BETONS CEM I/CEM V (A) ET BETONS BAS PH DE [RANAÏVOMANANA, 2010], NOTES ICI BIS (B).....	292
FIGURE V – 42 : CONFRONTATION DES SIMULATIONS D'ISOTHERME DE DESORPTION CALCULEES PAR LE MODELE AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES.....	294
FIGURE V – 43 : CONFRONTATION DE LA PREDICTION DE LA PERMEABILITE RELATIVE AU GAZ AUX DONNEES EXPERIMENTALES (A) ET SIMULATIONS DE LA PERMEABILITE RELATIVE LIQUIDE (B)	295
FIGURE V – 44 : SIMULATION DE L'EVOLUTION DE LA RESISTANCE A LA DIFFUSION DE GAZ EN FONCTION DU DEGRE DE SATURATION POUR LES BETONS BAS PH ET DES CEM I, BHP OU BETON ORDINAIRE (BO) DE L'ETUDE DE [RANAÏVOMANANA ET AL., 2013]	296
FIGURE V – 45 : CONFRONTATION DE LA SIMULATION DU SECHAGE DES BETONS BAS PH AVEC LES DONNEES EXPERIMENTALES.....	298

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I – 1 : PROPORTION DES CONSTITUANTS DU CLINKER.....	28
TABLEAU I – 2 : RAPPORT C/S DES LIANTS AVEC DES ADDITIONS POUZZOLANIQUES.....	35
TABLEAU I – 3 : SYNTHÈSE DES FORMULATIONS DE LIANTS BAS PH ETUDIÉES EN FRANCE ET À L'INTERNATIONAL	40
TABLEAU I – 4 : RAPPORTS C/S ET AL/SI MOYENS DES HYDRATES DES PÂTES DE LIANTS BAS PH B40, T _{1CV} , T _{3L} APRÈS 6 MOIS DE CURE À 20°C ET 95% HR, DÉTERMINÉS PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE [BACH, 2010]	44
TABLEAU I – 5 : ESTIMATION PAR MICROANALYSE X DU RAPPORT C/S ET AL/SI DU C-A-S-H AU SEIN DE PÂTES DE CIMENT BAS PH (6 MOIS D'HYDRATATION EN SAC ÉTANCHE, REACTIFS COBROYÉS AVANT MALAXAGE, RAPPORT L/S = 0.55) [BACH, 2010].....	46
TABLEAU I – 6 : [Na ⁺], [K ⁺], [Ca ²⁺] ET [SO ₄ ²⁻] (MMOL/L) DANS LES SOLUTIONS EXTRAITES PAR COMPRESSION SUR DES PÂTES [CODINA, 2007].....	48
TABLEAU I – 7 : COMPOSITION (CONCENTRATIONS EN MMOL/L) ET PH DE LA FRACTION LIQUIDE DE SUSPENSIONS CIMENAIRES PRÉPARÉES À PARTIR DE PÂTES DE CIMENT (E/C = 0.55) CONSERVÉES PENDANT 6 OU 12 MOIS À 20, 50 OU 80°C (100% D'HUMIDITÉ RELATIVE) PUIS BROYÉES À UNE GRANULOMÉTRIE INFÉRIEURE À 80 µM [BACH, 2010]	49
TABLEAU I – 8 : PH DES SUSPENSIONS CIMENAIRES ISSUES DU PROTOCOLE D'HYDRATATION ACCÉLÉRÉE ET DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE À UN AN POUR LES DIFFÉRENTES FORMULATIONS ÉTUDIÉES [CODINA, 2007]	52
TABLEAU I – 9 : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CURE SUR LA COMPOSITION DE LA FRACTION LIQUIDE DU SYSTÈME MODÈLE (CONCENTRATIONS EXPRIMÉES EN MMOL/L) [BACH, 2010]	53
TABLEAU I – 10 : COMPARAISON DES PHASES IDENTIFIÉES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DANS LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES RELATIFS AU LIANT T _{1CV} ET POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DE CURE [BACH, 2010]	54
TABLEAU I – 11 : DONNÉES D'ENTRÉE DU MODÈLE D'HYDRATATION	64
TABLEAU I – 12 : COMPOSITION DES BÉTONS BAS PH DE L'ANDRA ÉTUDIÉS.....	70
TABLEAU I – 13 : MASSE VOLUMIQUE APPARENTE (EN KG/M ³), QUANTITÉ D'AIR OCCLUS (%) ET AFFAISSEMENTS (CM) DES MÉLANGES ÉTUDIÉS [CODINA, 2007]	70
TABLEAU I – 14 : MODÈLES MATHÉMATIQUES POUR CARACTÉRISER L'ÉCOULEMENT CITÉS PAR [CYR, 1999]	77
TABLEAU I – 15 : CLASSIFICATION DES BAP EN FONCTION DE LA VITESSE DE RESTRUCTURATION	80
TABLEAU I – 16 : DONNÉES D'ENTRÉE DU MODÈLE D'ENDOMMAGEMENT [SELLIER ET AL., 2013]	86
TABLEAU I – 17 : COMPARAISON DES VALEURS DE RÉSISTANCE EN COMPRESSION À 90 JOURS ET DE RETRAIT À 360 JOURS SUR DES BÉTONS BAS PH [GARCIA ET VERDIER, 2009] ET DES BHP [CAMPS, 2008] (EN µM/M).....	90
TABLEAU I – 18 : POROSITÉS TOTALES ACCESSIBLES À L'EAU DE BÉTONS BAS PH À L'ÉCHEANCE 90 JOURS [GARCIA ET VERDIER, 2009] COMPARÉES À CELLE DU BHP DE L'ANDRA À BASE DE CEM I / CEM V [RANAÏVOMANANA, 2010].....	100
TABLEAU I – 19 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION AUX CHLORURES APPARENT [GARCIA ET VERDIER, 2009]	103
TABLEAU II – 1 : PROPORTION DES LIANTS T _{CV} ET T _L	117
TABLEAU II – 2 : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CONSTITUANTS DU LIANT	119
TABLEAU II – 3 : CARACTÉRISTIQUE DES GRANULATS.....	120
TABLEAU II – 4 : CARACTÉRISTIQUE DU SUPERPLASTIFIANT	123
TABLEAU II – 5 : RÉCAPITULATIF DES CRITÈRES DU CAHIER DES CHARGES	123

TABLEAU II – 6 : VALEURS DE L'INDICE D'ACTIVITE DE LA FUMEE DE SILICE AVEC ET SANS SUPERPLASTIFIANT POUR DEUX LOTS DIFFERENTS	126
TABLEAU II – 7 : SURFACE SPECIFIQUE BLAINE DES ECHANTILLONS COBROYES	133
TABLEAU II – 8 : COMPOSITION DES BETONS BAS PH ETUDIES AVEC LES MASSES DES CONSTITUANTS EN KG POUR 1 M ³ DE BETON ..	135
TABLEAU III – 1 : PROPRIETES A L'ETAT FRAIS DES BETONS BAS PH COMPAREES A CELLE DU CEM I [LADAOUI, 2010]	150
TABLEAU III – 2 : RESULTAT DES ESSAIS DE THIXOTROPIE SUR LES BETONS BAS PH.....	165
TABLEAU III – 3 : CLASSIFICATION DES BAP EN FONCTION DE LA VITESSE DE RESTRUCTURATION	166
TABLEAU IV – 1 : PROGRAMME EXPERIMENTAL POUR LA CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE.....	173
TABLEAU IV – 2 : RAPPORT MOLAIRES DES ADDITIONS POUZZOLANIQUES CALCULE A PARTIR DE LEUR COMPOSITION CHIMIQUE.....	185
TABLEAU IV – 3 : CALCUL DU C/S MOYEN DE LA PATE ET DU LIANT ANHYDRE A PARTIR DE LA COMPOSITION CHIMIQUE.....	187
TABLEAU IV – 4 : COMPOSITION DE CHAQUE LIANT DES MORTIERS BINAIRES ETUDIES.....	196
TABLEAU IV – 5 : VALEURS DES PARAMETRES DU CALAGE AVEC LE MODELE INITIAL	197
TABLEAU IV – 6 : DONNEES D'ENTREE DU MODELE D'HYDRATATION	197
TABLEAU IV – 7 : COMPOSITION DES MORTIERS TESTEES DANS LES TRAVAUX DE [LAWRENCE ET AL., 2003] (EN G).....	202
TABLEAU IV – 8 : PARAMETRE DE CALAGE DES CONSTITUANTS APRES L'IMPLEMENTATION DES LOIS D'EVOLUTIONS	208
TABLEAU IV – 9 : CONFRONTATION DES MESURES EXPERIMENTALES DE LA POROSITE SUR PATE A 28 JOURS AVEC LA PREDICTION DU MODELE.....	221
TABLEAU V – 1 : PROGRAMME EXPERIMENTAL POUR LA CARACTERISATION DES PROPRIETES A L'ETAT DURCI.....	228
TABLEAU V – 2 : VALEURS DES RESISTANCES EN COMPRESSION EN FONCTION DU TEMPS	250
TABLEAU V – 3 : VALEURS EN GPA DES MODULES DE YOUNG DES BETONS BAS PH EN FONCTION DU TEMPS	253
TABLEAU V – 4 : VALEURS EN MPA DES RESISTANCES EN TRACTION PAR FENDAGE EN FONCTION DU TEMPS.....	254
TABLEAU V – 5 : EVOLUTION DE LA RESISTANCE EN FLEXION ET DE L'ENERGIE DE FISSURATION EN FONCTION DU TEMPS	256
TABLEAU V – 6 : PARAMETRE DE CALAGE DE LA LOI DE [DE SCHUTTER ET TAERWE, 1996].....	260
TABLEAU V – 7 : PROPRIETES MECANIQUES CALCULEES A HYDRATATION QUASI-TOTALE	261
TABLEAU V – 8 : DONNEES D'ENTREE DU MODELE D'ENDOMMAGEMENT [SELLIER, 2013].....	262
TABLEAU V – 9 : PARAMETRES DE CALAGE POUR LE MODELE RHEOLOGIQUE COMPARES AUX VALEURS DE [LADAOUI, 2010] POUR DES CEM I ET CEM V.....	277
TABLEAU V – 10 : POROSITES ACCESSIBLES A L'EAU DES BETONS BAS PH A DIFFERENTES ECHEANCES	279
TABLEAU V – 11 : VALEURS DE CONDUCTIVITE DE LA SOLUTION PORALE, DE FACTEUR DE FORME ET DE COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DES BETONS BAS PH COMPARES A CEUX DES BETONS CEM I ET CEM V [MERCADO, 2012].....	283
TABLEAU V – 12 : PERMEABILITES A L'OXYGENE DES BETONS BAS PH CONFRONTEES AUX BETONS CEM I ET CEM V [RANAÏVOMANANA, 2010].....	284
TABLEAU V – 13 : PERMEABILITES A L'EAU DES BETONS BAS PH CONFRONTEES A CELLES DES BETONS CEM I ET CEM V [ANDRA, 2001].....	285
TABLEAU V – 14 : PERMEABILITES A L'ETHANOL DES BETONS BAS PH EN FONCTION DU L'ETAT DE SATURATION COMPAREES A CELLES DES BETONS CEM I ET CEM V [RANAÏVOMANANA, 2010]	289

TABLEAU V – 15 : VALEURS DES PARAMETRES DU MODELE POUR LES BETONS BAS PH COMPAREES A CELLES DES BHP CEM I ET CEM V [RANAÏVOMANANA ET AL., 2011]	293
TABLEAU C – 1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS DE THESE POUR T_{CV} ET T_L	308

INTRODUCTION GENERALE

La gestion des déchets nucléaires est une mission confiée à l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (Andra) depuis l'entrée en vigueur de la loi du 31 décembre 1991 relative à la santé et à la sécurité de travail (et prorogée depuis par celle du 28 juin 2006). L'idée principale repose sur le stockage en formation géologique profonde pour assurer le confinement des déchets jusqu'à ce que leurs indices d'activités reviennent à un niveau négligeable [Andra, 2005]. Les galeries de stockage seront situées dans le secteur de la Meuse et de la Haute Marne. La couche souterraine localisée entre 400 et 600 m de profondeur est composée d'argilite datant du Callovo-Oxfordien et présente une nature favorable pour le stockage des déchets (Figure 0 – 1). Cette formation argileuse a des propriétés intrinsèques intéressantes de par sa nature (mélange de minéraux argileux, de carbonates et de quartz) qui implique une circulation d'eau, principal facteur d'altération chimique, faible de par l'agencement des minéraux composés de cristaux microscopiques en forme de feuillets d'alumine et de silice qui piègent les molécules d'eau. Les travaux menés à l'Andra visent à évaluer les performances du milieu naturel lors des sollicitations thermiques, hydriques, chimiques et mécaniques représentatives de la construction du site, de son exploitation, des matériaux qui seront placés à son contact (bétons, déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MALV)) et de la dégradation de ces matériaux à long terme.

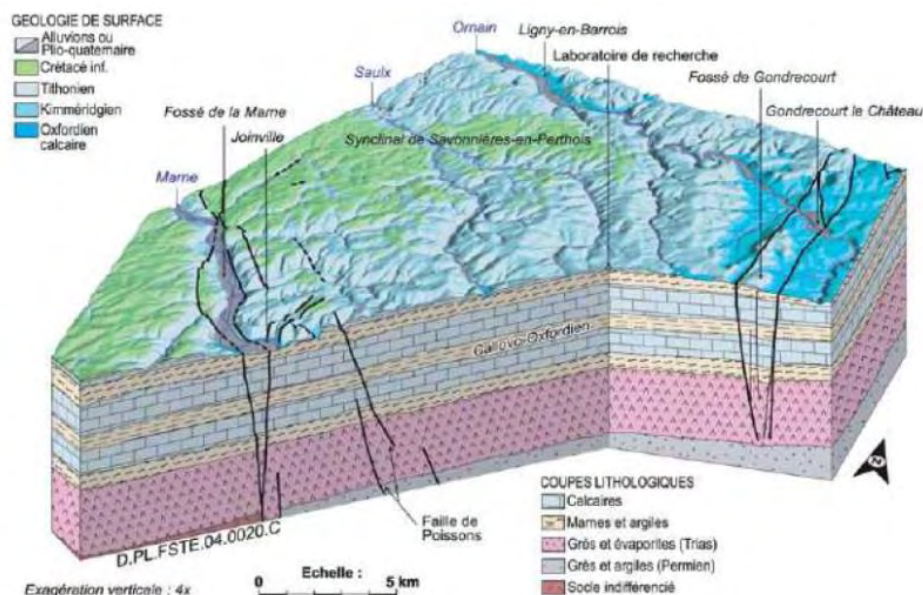


Figure 0 – 1 : Bloc diagramme géologique 3D du secteur de Meuse/Haute-Marne [Andra, 2005]

L'utilisation d'un matériau cimentaire est envisagée pour la confection des ouvrages de stockage. Cette solution correspond à un optimum technico-économique pour plusieurs

composants du stockage tels que les puits, les galeries d'accès et les alvéoles de déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL). Les avantages d'une construction en béton sont les mêmes que dans le génie civil, à savoir une bonne tenue mécanique, une bonne étanchéité et une longue durée de service par rapport aux autres matériaux. Cependant, un des obstacles majeurs d'un ouvrage avec des interactions béton/argile est la dégradation de l'argile. En effet, la lixiviation des matériaux cimentaires libère un panache alcalin (calcium, sodium, potassium et anions hydroxydes associés) qui va pénétrer dans l'argile et modifier ses propriétés, par illitisation notamment, ce qui implique une perte de ses propriétés de gonflement [ECOCLAY II, 2005]. L'autre obstacle auquel une construction classique à base de ciment Portland se heurterait est l'apparition d'une fissuration dans les parties massives des ouvrages due en partie à la forte exothermicité des réactions d'hydratation qui nuirait donc à la bonne étanchéité de l'ouvrage. Des bétons à faible alcalinité et à faible chaleur d'hydratation référencés « bétons bas pH » ont été élaborés pour minimiser les effets précités.

Dans le concept actuel, le scellement des galeries (Figure 0 – 2) est assuré par un bouchon de bentonite maintenu par des massifs d'appui en béton bas pH. Ces supports serviront à confiner mécaniquement les bouchons d'argile. Le choix d'un béton bas pH permet de limiter les interactions entre le bouchon d'alvéole et le matériau cimentaire [Alexander, 2005], mais aussi de réduire l'élévation de température induit par l'hydratation du ciment.

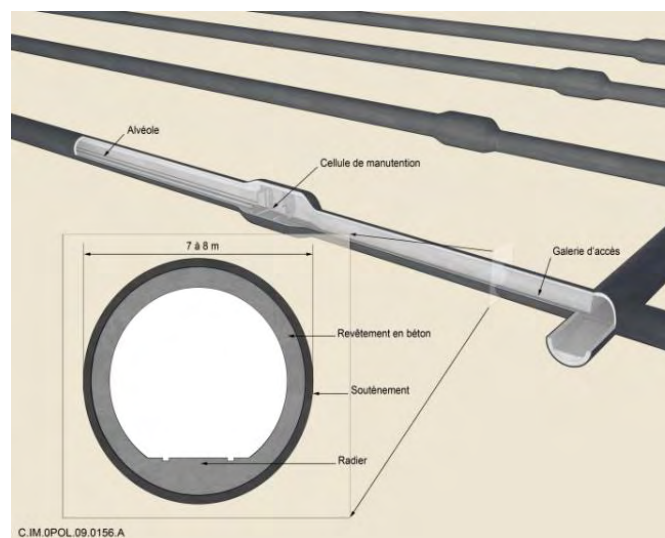


Figure 0 – 2 : Concept français des alvéoles de stockage de déchets

L'Andra a établi un cahier des charges pour ces matériaux. L'objectif est de pouvoir formuler un béton pouvant être mis en œuvre correctement in-situ et qui permet de limiter les

deux obstacles précédemment cités. Les spécificités des bétons bas pH requises à l'état frais et à l'état durci sont les suivantes :

- Le pH de la solution interstitielle doit être inférieur à 11 pour limiter l'attaque alcaline de l'argile ;
- L'élévation de température durant l'hydratation ne doit pas excéder 20°C en condition semi-adiabatique par essai Langavant pour limiter les gradients thermiques dans le massif d'appui ;
- Une bonne performance mécanique, soit 70 MPa en compression à long terme, qui est un des indicateurs de durabilité ;
- Un retrait analogue aux Bétons Hautes Performances (BHP) de même classe soit environ 500 à 600 $\mu\text{m/m}$ à stabilisation ;
- Une ouvrabilité plastique (a minima) et un maintien de la durée pratique d'utilisation (DPU) d'environ 2h.

Des études précédentes [Cau-Dit-Coumes et al., 2006; Codina, 2007], deux formules de béton à base de liant ternaire ont été retenues comme potentielles candidates pour les massifs de scellement. La première formule référencée T_{CV} est constitué d'un liant composé de ciment Portland, de fumée de silice et de cendres volantes. La seconde formule T_L présente un liant composé de ciment, fumée de silice et laitier. L'objectif de ce travail de thèse consiste principalement en la caractérisation physico-chimique de ces matériaux, récents et assez éloignés des bétons classiques, du fait de leur forte teneur en additions. Ces informations sont nécessaires à la compréhension de leur comportement au sein de l'ouvrage sur le long terme. Plusieurs objectifs ont été établis dans ce sens :

- Figurer deux formules de référence « Andra » (T_{CV} et T_L) respectant le cahier des charges cité préalablement.
- Définir une liste de préconisations (conditionnement, hydrométrie, température...) pour le coulage à grande échelle.
- Acquérir les données nécessaires à la compréhension de leur comportement au jeune âge.
- Confronter ces données à l'évolution du degré d'hydratation pour renforcer les connaissances au jeune âge, ceci afin de mieux anticiper les propriétés à long terme et, in fine, les prédire.

- Evaluer les propriétés mécaniques et les déformations différées pour fournir des données indispensables à la modélisation Thermo-Hydro-Chemo-Mécanique (THCM).
- Evaluer les propriétés de transfert à l'aide de différentes méthodes pour pouvoir situer les bétons bas pH par rapport aux bétons plus courant et vérifier ainsi leurs bonnes propriétés confinantes.

La démarche mise en œuvre est divisée en quatre étapes qui concernent: (i) les matériaux et la formulation, (ii) le comportement à l'état frais et la rhéologie, (iii) l'étude de l'hydratation et (iv) le comportement des bétons bas pH à l'état durci.

Dans le premier chapitre, un rappel sur les ciments, les additions pouzzolaniques ainsi que la chimie des matériaux cimentaires (hydratation du ciment, description des hydrates et la solution interstitielle) est réalisé. Cette partie présente une synthèse bibliographique des propriétés du béton à l'état frais et durci. La bibliographie est très fournie sur ce sujet pour un béton classique mais pour les bétons bas pH dont les liants sont fortement dilués en additions pouzzolaniques, il est difficile de transposer ces connaissances. Ce chapitre permet de mettre en évidence le manque de connaissance associé au comportement des bétons bas pH et apporte, quand cela est possible, des éléments de comparaison avec des matériaux plus connus (bétons à base de CEM I, CEM V).

Le deuxième chapitre concerne la formulation du béton satisfaisant le cahier des charges de l'Andra. Sont inclus dans cette partie, les essais à l'état frais relatifs aux conditions de mise en œuvre et une étude rhéologique de ces bétons. L'influence et l'impact de différents paramètres de formulation ont été étudiés pour obtenir les propriétés souhaitées. Ces travaux permettront de dresser une liste des précautions à prendre pour assurer une mise en œuvre correcte in-situ.

Le troisième chapitre décrit l'hydratation au cours du temps des deux bétons bas pH étudiés. Des indicateurs d'hydratation sont mesurés expérimentalement et les résultats obtenus sont confrontés à des simulations obtenues à partir d'un modèle d'hydratation adapté aux liants ternaires, notamment pour l'hydratation au jeune âge. En effet, il est important de maîtriser le comportement du béton au jeune âge à travers la modélisation pour être capable de simuler le comportement de la structure sur plusieurs milliers d'années. Cette partie nous servira de socle de connaissances pour interpréter, dans le chapitre suivant, les résultats obtenus à une échelle plus macroscopique.

Le dernier chapitre est consacré au comportement des bétons bas pH à l'état durci. Cette partie comporte les évolutions des propriétés mécaniques et des déformations instantanées et différées du béton dans le temps. Une étude des propriétés de transfert est aussi réalisée pour évaluer la durabilité de ces matériaux. Les résultats sont confrontés à ceux obtenus sur des bétons de résistances similaires (BHP à base de CEM I) et à des bétons avec de forte teneur en additions (CEM V) dans le but de situer les bétons bas pH sur ces aspects.

Ce mémoire se termine par une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et par une présentation des nouvelles perspectives à envisager sur le sujet.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Ce chapitre propose de dresser un état de l'art des connaissances des matériaux cimentaires et plus particulièrement des bétons bas pH. Ces matériaux assez récents et éloignés des bétons classiques en raison de leurs fortes teneurs en additions ont des comportements à l'état frais et à l'état durci qui peuvent s'écarter des bétons traditionnels.

L'hydratation du liant est un paramètre central de la simulation du comportement Thermo-Hydro-Chemo-Mécanique (THCM) de l'ouvrage puisqu'elle conditionne le comportement au jeune âge. Les liants bas pH comportant une fraction de ciment Portland et des ajouts minéraux, la première partie de ce chapitre constitue un rappel sur l'hydratation et la chimie des ciments. Il s'agit d'une description succincte des constituants ainsi que des réactions d'hydratation du clinker. Nous présenterons ensuite les connaissances actuelles des liants bas-pH, le principe de formulation et l'impact des additions pouzzolaniques sur la chimie de la pâte de ciment

La microstructure d'un béton permet d'apporter plusieurs informations sur le comportement macroscopique. La proportion importante d'additions siliceuses conduit au cours de l'hydratation à la formation d'hydrates différents de ceux d'un béton classique et donc à une microstructure particulière. Cette partie présente une description des hydrates, une étude de la solution interstitielle et de l'impact sur le comportement du béton. La modélisation de l'hydratation des liants avec des additions est indispensable pour prédire l'hydratation des bétons bas pH et appréhender leur comportement à long terme. Nous nous intéresserons donc aux approches de modélisation de l'hydratation qui existent dans la littérature.

Dans le chapitre sur le comportement à l'état frais, nous présenterons les conditions de mise en œuvre envisagées par l'Andra, pour mieux comprendre le contexte de l'étude actuelle. Un bilan des résultats sur les propriétés à l'état frais des bétons bas pH de précédentes études sera réalisé. Nous ferons aussi un rappel des définitions des différentes grandeurs rhéologiques qui seront évaluées sur les bétons bas pH au cours de la thèse. Nous aborderons aussi les méthodes utilisées pour déterminer les déformations au jeune âge dans l'optique d'en appliquer dans notre étude afin de pouvoir disposer de l'ensemble des déformations du béton au cours de sa durée de vie.

La dernière partie concerne le comportement à l'état durci du béton et les particularités recensées pour le béton bas pH. Pour cela, nous verrons successivement le comportement mécanique, les déformations instantanées et différées ainsi que les propriétés de transfert de

ces matériaux. Au terme de cette synthèse bibliographique, nous dégagerons les objectifs de notre travail ainsi que les choix effectués pour la réalisation du plan expérimental.

I.1. Des ciments Portland aux liants bas pH

La prédiction de l'hydratation du béton lorsque celui-ci est constitué d'un mélange de différents constituants, nécessite une bonne maîtrise des processus physico-chimiques au cours de l'hydratation. En effet, ils vont conditionner la nature des hydrates et leurs fractions volumiques occupées dans la pâte en fonction du temps, ce qui régira les comportements physique, chimique et mécanique du béton et donc sa tenue en phase d'exploitation. Cette première partie est consacrée aux processus d'hydratation physico-chimiques des ciments Portland et composés.

I.1.1. Ciment Portland

I.1.1.1. Description de la composition

Le ciment Portland CEM I (sans ajout) est un des ciments le plus couramment utilisés en Génie Civil. Il est constitué à plus de 90% de clinker broyé, environ 3-5% de régulateur de prise (gypse ou anhydrite) et d'une quantité de constituants secondaires (< 5%). Dans la composition minéralogique, selon la norme [NF EN 197-1, 2012], la proportion massique du clinker est au moins égale à 2/3 de C_3S et C_2S (en notation conventionnelle de la chimie des ciments) et le tiers restant est constitué de C_3A et de C_4AF . Un récapitulatif des phases cristallines est consigné dans le Tableau I – 1 auxquelles s'ajoutent les composants minoritaires (sulfates, alcalins et chaux libre).

Tableau I – 1 : Proportion des constituants du clinker

Constituants du clinker	Formule	Notation cimentaire	% massique dans le clinker
Silicate tricalcique (alite)	Ca_3SiO_5	C_3S	60 - 65
Silicate bicalcique (bélite)	Ca_2SiO_4	C_2S	10 - 20
Aluminate tricalcique	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A	4 - 12
Aluminoferrite tétracalcique	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	C_4AF	4 - 10

I.1.1.2. Réaction d'hydratation du clinker

Le processus d'hydratation du ciment Portland est complexe et implique des réactions chimiques, exothermiques et thermoactivées entre un matériau pulvérulent aux grains polyphasiques (ciment) et un milieu de dispersion liquide (eau de gâchage). Cette eau

provoque la réaction simultanée des différentes phases du ciment Portland. Les équations bilans et la stœchiométrie des réactions d'hydratation du clinker se résument à celles des quatre principaux constituants. Les équations pour décrire les réactions d'hydratation du ciment Portland [Bogue et Lerch, 1934 ; Mindess, 1981 ; Lea, 1998] peuvent s'écrire de la manière suivante :

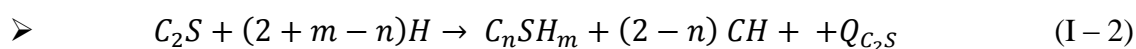
Pour l'hydratation du C₃S :

L'hydratation des phases C₃S conduit à la formation des silicates de calcium hydratés (C-S-H), de la portlandite (CH) et s'accompagne d'un dégagement de chaleur (Q) important puisque la réaction est exothermique.



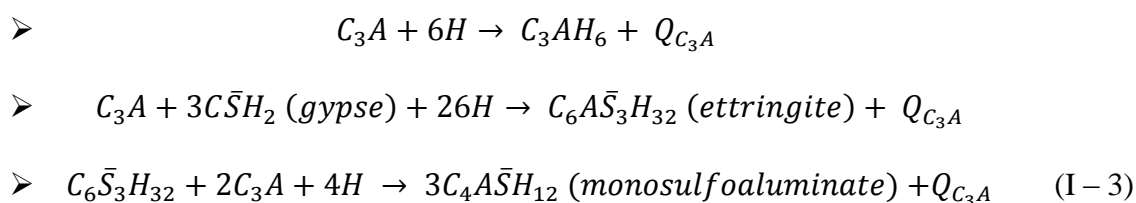
Pour l'hydratation du C₂S :

La réaction d'hydratation du C₂S est beaucoup plus lente et moins exothermique que celle du C₃S. La présence résiduelle d'une fraction de C₂S est souvent constatée même après plusieurs mois d'hydratation selon [Brunauer et al., 1958] cité par [Adenot, 1992]. Cependant, les produits de l'hydratation sont similaires à ceux du C₃S.



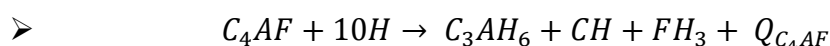
Pour l'hydratation du C₃A

La réaction d'hydratation du C₃A seule est très rapide, exothermique et conduit à une rigidification trop rapide de la pâte par la formation de l'hydrogénât C₃AH₆. Le gypse est ainsi ajouté pour mieux contrôler la prise du ciment. Après la consommation du gypse, la solution est sous-saturée par rapport à l'ettringite et cette dernière se dissout pour former du monosulfoaluminate.



Pour l'hydratation du C₄AF

La réaction d'hydratation du C₄AF est similaire à celle du C₃A. Cependant, la cinétique est plus lente et les produits formés contiennent de l'oxyde de fer Fe₂O₃.



- $C_4AF + 3C\bar{S}H_2 + 30H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH + FH_3 + Q_{C_4AF}$
- $C_6\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \text{ (monosulfoaluminate)} + Q_{C_4AF}$ (I – 4)

I.1.1.3. Caractéristiques des hydrates formés

Le principal produit de l'hydratation du clinker est le silicate de calcium hydraté. Il présente une structure lamellaire avec des feuilletés constitués d'une couche d'ions calcium intercalée entre des chaînes linéaires de silicates. La structure atomique évolutive au cours du temps ainsi que le caractère amorphe des C-S-H rendent la détermination de la stœchiométrie de la réaction complexe (coefficients m et n des équations I – 1 et I – 2). Selon [Adenot, 1992], la structure et les caractéristiques thermodynamiques de ces hydrates dépendent des conditions de leurs formations, c'est-à-dire de la quantité de calcium et de silicium disponibles et de la composition de la solution interstitielle. La stœchiométrie des C-S-H, plus précisément le rapport molaire CaO/SiO₂ (C/S en notation cimentaire) varie en fonction de la composition aqueuse et de la concentration en calcium selon [Menetrier, 1977] cité par [Adenot, 1992]. Plusieurs auteurs [Brunauer et al, 1958, Brown et al, 1984 ; Adenot, 1992 ; Richardson, 2000] s'accordent pour un rapport de C/S des C-S-H du ciment Portland variant entre 1,5 et 2. La teneur en eau des C-S-H souvent exprimée par le rapport H₂O/SiO₂ (H/S en notation cimentaire) dépend de l'état de saturation du C-S-H. [Nguyen, 2009] propose un rapport H/S proche de 1 pour un C-S-H complètement séché par la méthode « D-drying » (séchage sous vide à -79°C). Lorsque l'humidité relative est de 11%, ce rapport est égal à 2 et quand le matériau est saturé, le rapport H/S est égal à 4. Selon d'autres auteurs [Adenot, 1992 ; Brouwers, 2004], la demande en eau des C-S-H dépend du rapport C/S, et il est donc nécessaire de prendre cela en compte pour la modélisation de l'hydratation du liant. [Copeland, 1967] a observé que, lors d'un mélange de C-S-H avec des phases AFm, il y a disparition des phases AFm et insertion de l'aluminium dans la structure des C-S-H. Il est maintenant établi que les ions aluminates dans le ciment hydraté peuvent remplacer en partie des ions silicates [Richardson et Brough, 1993 ; Thomas et al., 2003]. Une étude menée par [Chen, 2007] sur la caractérisation structurale a montré que cette substitution se fait dans trois sites tétraédriques différents correspondant aux environnements des siliciums de type Q₃, Q₂ et Q_{2p}. Seule la présence d'aluminiums en site Q₃ implique un pontage entre deux chaînes avec des répercussions sur la structure des C-S-H. D'un point de vue mécanique, [Jennings, 2000] sépare le gel de C-S-H en deux catégories, de faible densité (Low Density LD) et de forte densité (High Density HD) avec des propriétés différentes. Les C-S-H LD ont un module

d'élasticité de l'ordre de 21-22 GPa tandis que celui des C-S-H HD est plus proche de 30 GPa [Acker, 2001]. Certains auteurs [Lothenbach et al., 2011 ; ZhiHai et al., 2013] montre que plus le rapport C/S des C-S-H est faible et plus la proportion de C-S-H HD, par rapport au volume total de C-S-H, est importante.

La portlandite notée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH en notation cimentaire est une phase cristalline relativement pure avec une faible quantité d'ions étrangers. Sa structure en feuillets se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué suivant le plan de base [Taylor, 1997 ; Nonat, 2008]. La surface spécifique de la portlandite est faible en raison de la grande taille des cristaux (plusieurs dizaines de μm). Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 22 mmol/L à 25°C, ce qui correspond à un pH d'équilibre de 12,6 [Lothenbach et al., 2008]. Ce minéral a également un impact sur la concentration de calcium en solution et maintient donc le pH élevé de la solution interstitielle. C'est aussi la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Elle conditionne également la tenue du béton vis-à-vis de certaines pathologies. Par exemple, [Grandet, 1975] observe que la portlandite se carbonate préférentiellement en la phase la plus stable du carbonate de calcium, la calcite.

Enfin, des phases AFm et AFt sont également formées lors de l'hydratation du clinker. Les phases AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) sont des aluminates de calcium hydratés qui existent sous plusieurs formes [Taylor, 1997]. Ces phases se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué selon le plan de base. Leurs structures dérivent de celle la portlandite avec une structure en feuillets. Enfin, les AFt désignent une famille de phases minérales de même structure cristalline. Lors de l'hydratation du clinker, c'est principalement l'ettringite, une phase AFt sulfatée, qui se forme. Cette phase est présente sous la forme de la colonne de cristaux aciculaires à base hexagonale.

I.1.2. Ciments avec ajouts

Dans le cadre du développement durable, une partie du ciment est souvent substituée par une addition minérale pour des raisons d'économie d'énergie et de réduction de coûts de production. Ces additions peuvent être chimiquement quasiment inertes (filler calcaire), hydrauliques (laitier haut fourneau) ou pouzzolaniques (fumée de silice, cendres volantes). Ces dernières sont plus intéressantes pour les bétons bas pH car elles consomment la portlandite et contribuent donc à diminuer le pH. D'un point de vue mécanique, des C-S-H plus résistants que la portlandite sont formés.

I.1.2.1. Ciment avec de la fumée de silice

La fumée de silice (FS) est une addition pouzzolanique reconnue pour son efficacité vis-à-vis des résistances mécaniques. Elle est un coproduit recueilli sur les filtres du processus de fusion permettant de produire du silicium métal et des alliages de ferrosilicium. Il s'agit d'une silice amorphe presque pure [Bache, 1981] pouvant contenir un pourcentage faible d'impuretés. Les particules ont une forme sphérique de diamètre moyen de l'ordre de 0,1 μm et ont une très grande surface spécifique, à titre de comparaison, 10 fois supérieure à celle du ciment. La fumée de silice doit être conforme à la norme [NF EN 13263-1, 2009].

La fumée de silice possède une réactivité élevée uniquement si elle est bien dispersée dans le liant [Sanchez de Rojas et al., 1999 ; Mitchell et al., 1988]. Sous forme d'agglomérats, sa cinétique est plus lente et une fraction non consommée non négligeable peut rester à l'échéance de 180 jours. Son utilisation avec le ciment CEM I présente plusieurs avantages d'un point de vue mécanique puisqu'elle améliore les résistances [Sellevord et Radjy, 1983], mais aussi d'un point de vue de la durabilité car elle permet un affinement de la structure poreuse [Durekovic, 1995 ; Hooton, 1992] et la diminution des coefficients de diffusion [Bentz et al., 2000 ; Oh et al., 2002]. Dans le contexte de notre étude, l'avantage majeur de cette addition reste la diminution du pH et de la concentration en alcalins de la solution interstitielle [Andersson et al., 1989]. En revanche, lorsqu'elle est utilisée en grande quantité, plusieurs inconvénients apparaissent. En effet, un temps de malaxage plus long est nécessaire pour assurer la dispersion homogène de la fumée de silice. La demande en eau devient aussi plus importante [Khayat et al., 1992] en raison de l'accroissement de la surface spécifique du liant. Enfin, l'affinement de la structure poreuse se traduit aussi par un accroissement du retrait endogène [De Larrard et Acker, 1992]. En ce qui concerne le dégagement de la chaleur d'hydratation, il dépend du taux de substitution ; lorsque la substitution est supérieure à 20 %, la quantité de chaleur dégagée devient plus faible que celle d'un ciment CEM I pur, en raison de la « dilution » de la quantité de ciment [Kadri et Duval, 2002].

I.1.2.2. Ciment avec des cendres volantes

Les cendres volantes (CV) sont récupérées par le dépoussiérage des centrales thermiques. Ce sont des particules sphériques de diamètre compris entre 1 et 100 μm . La composition chimique des CV dépend donc des combustibles brûlés dans la centrale et peut donc différer d'une centrale à une autre. La somme des teneurs en silice (SiO_2), alumine (Al_2O_3) et oxyde de fer (Fe_2O_3) doit être supérieure à 70% et la proportion en silice doit être

équivalente à 25% de la masse selon la norme [NF EN 450-1, 2005]. Les CV sont classées en trois catégories selon leur composition. Tout d'abord, il y a les CV silico-alumineuses (classe F ASTM) avec une teneur en silice variant de 45 à 60%, une teneur en alumine d'environ 20% et une teneur en oxyde de fer variant de 5 à 10%. Ensuite, les CV silico-calciques (classe C ASTM) avec une teneur en silice d'environ 35%, une teneur en alumine autour de 15% et une teneur en oxydes de fer de 5%. Les CV sulfo-calciques constituent la troisième catégorie : elles sont faiblement dosées en silice (entre 15 et 25%), ont une teneur élevée en calcium (35-50%) et soufre (15-25%), une teneur en alumine allant de 5 à 15% et enfin de 0 à 15% d'oxydes de fer. Dans les formulations de béton bas pH où la consommation de portlandite est importante pour abaisser le pH, les CV silico-alumineuses avec une teneur en silice élevée sont privilégiées.

Les avantages que présente l'utilisation de cette addition avec le ciment sont multiples. Tout d'abord, plus le taux de substitution de cendres volantes est important et plus la demande en eau diminue [Owens, 1979]. Ce phénomène peut être lié aux propriétés des cendres volantes, plus précisément à la proportion de particules grossières supérieures à 45 μm . Une utilisation croissante de la partie fine des cendres permet de se débarrasser des particules poreuses de charbons imbrûlés très hydrophiles. Cette réduction de la demande en eau est donc fortement dépendante de la nature de la CV.

D'un point de vue mécanique, les résistances mécaniques sont améliorées à long terme par la formation de C-S-H (réactions pouzzolaniques), mais cela se fait au détriment des résistances mécaniques au jeune âge [Odler, 1991]. Les CV permettent aussi de limiter la chaleur d'hydratation [Tokyay, 1988] et de réduire la température maximale atteinte [Malhotra et Mehta, 2002]. De plus, [Shehata et al., 1999] montrent que le pH de la solution interstitielle diminue lorsque le taux d'incorporation des cendres volantes augmente. Ces deux dernières propriétés rendent son utilisation pertinente pour la formulation des bétons bas pH. En contrepartie, comme dit précédemment, la variabilité de sa composition chimique influe sur sa réactivité et en particulier la teneur en calcium qui peut avoir un impact sur la prise du matériau. Les CV caractérisées par un taux élevé de calcium peuvent, associées avec certains adjuvants, entraîner des retards de prises [Fu et al., 2002].

I.1.2.3. Ciment avec des laitiers hauts fourneaux

Le laitier de haut fourneau (LHF) est un sous-produit issu de la fonte de métaux dans le haut fourneau. Les teneurs en chaux varient de 45 à 50%, en silice de 25 à 30%, en alumine

de 15 à 20%. Il contient environ 10% de magnésie, d'oxydes divers et de manganèse. Le rapport massique $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ doit dépasser 1. Il peut être utilisé directement dans le ciment (CEM II à CEM V) ou bien être introduit comme addition dans une formule de liant.

C'est un matériau hydraulique latent mais, contrairement au ciment qui est soluble dans l'eau et s'hydrate par simple addition d'eau, le laitier vitrifié n'est soluble que dans une eau alcalinisée et a donc besoin, pour faire prise, d'un agent d'addition appelé activant. Dans un ciment au laitier, l'hydratation du clinker conduit à la formation de portlandite (CH) et de silicates de calcium hydratés (C-S-H). Cette hydratation s'accompagne par un relargage d'alcalins dans la solution interstitielle qui augmente le pH et permet ainsi l'activation du laitier. Le laitier favorise l'affinement de la structure poreuse [Glasser, 1991], la réduction de la chaleur d'hydratation [Douglas et al., 1990], et la diminution de la diffusivité [Glasser, 1991]. En contrepartie, l'affinement du réseau poreux conduit à l'accroissement du retrait endogène [Lee et al., 2006], l'autre inconvénient majeur étant la faible cinétique d'hydratation du laitier [Taylor, 1997] qui peut entraîner des retards de prise importants si les taux de substitution sont élevés. [Javelle et Ponteville, 1968]. [Xi et al., 1997] ont montré que l'association du laitier avec de la fumée de silice conduit à une diminution du pH de la solution interstitielle pouvant aller jusqu'à 11,3 à 14 jours après l'activation du laitier. En revanche, son utilisation seule est insuffisante pour répondre au cahier des charges de l'Andra vis-à-vis du pH [Longuet, 1973].

I.1.2.4. Caractéristiques des hydrates formés

La silice contenue dans les additions pouzzolaniques comme la fumée de silice ou les cendres volantes réagit avec la portlandite pour former des C-S-H dits secondaires pour les différencier des C-S-H primaires issus de l'hydratation du clinker. Le Tableau I – 2 résume les valeurs des rapports C/S des liants avec des additions pouzzolaniques obtenues par différentes études. Globalement, les valeurs du rapport C/S des C-S-H secondaires se situent dans un intervalle entre 0,9 et 1,5, ce qui est inférieur à celle dans le cas d'un C-S-H primaire.

Tableau I – 2 : Rapport C/S des liants avec des additions pouzzolaniques

Liant	Rapport C/S
Ciment avec des additions pouzzolanique	< 1,7 [Sellevold et Radjyv, 1987]
	1,5 [Papadakis, 2000]
	0,9 à 1,3 [Berry et Malhotra, 1987]
	1,1 à 1,2 [Justnes 1992; Adenot, 1992; Waller, 1999]

La teneur en eau des C-S-H exprimée par le rapport H/S prend des valeurs très variables selon les auteurs, pouvant aller de 0,5 [Justnes, 1992 ; Lu et al., 1993] à 2,75 [Bentz et Remond, 1997].

L'hydratation des cendres volantes avec du C₃S a été analysée par microscopie électronique à transmission [Rodger et Groves, 1988]. Dans ces matériaux, les cendres volantes sont présentes en grande quantité sous forme de verre de aluminosilicate impur avec parfois des inclusions de mullite. Dans certains cas, il s'agissait de verre de silice pure (avec ou sans quartz) ou d'oxyde de fer. Dans les pâtes âgées de 1 an, une particule typique de type alumino-siliceuse de 12 µm diamètre comprenait des C-S-H mais aussi de l'hydrogénât. Cette phase a aussi été observée sur les particules de silice pure, ce qui implique que ces particules étaient des sites de nucléation préférentiels. La faible réactivité des cendres volantes a aussi été constatée dans des bétons âgés de 4 ans [Wang et al, 2012] où plus de 70 % des cendres volantes n'avaient pas réagi.

L'hydratation du laitier pur conduit à la formation de C-S-H de rapport molaire C/S de l'ordre de 1,1 [Richardson et Groves, 1992]. Dans la littérature [Kokubu et al., 1989 ; Escalante et al., 2001 ; Maruyawa et al., 2005 ; Wang et Lee, 2010], la quantité de portlandite contenue dans les pâtes de ciment aux laitiers diminue avec l'augmentation de la proportion de laitier dans le liant. [Richardson, 2000] a effectué des mesures de rapports C/S et A/S des C-S-H formés par l'hydratation du laitier. Les résultats obtenus indiquent un enrichissement en calcium des C-S-H formés par le laitier en présence du clinker et donc une consommation de la portlandite produite par le clinker. Les autres produits de l'hydratation du laitier activé par des alcalins sont l'hydrotalcite M₆ACH₁₂, une phase d'hydrogénât riche en fer, de l'ettringite et des phases AFm (C₄AH₁₃ ou C₂ASH₈). L'hydrotalcite est une phase riche en magnésium et aluminium qui est souvent mélangée avec les C-S-H, ce qui le rend difficile à distinguer. Le rapport magnésium sur aluminium varie entre 3,8 et 8,7 [Taylor, 1986]. Des particules faiblement cristallines riches en fer et aluminium sont présentes sous une forme d'hydrogénât pauvre en calcium [Richardson et Groves, 1992]. Comme pour les cendres

volantes, les oxydes de fer dans le laitier ont conduit à la formation d'hydrogénats avec une stoechiométrie $C_6AFS_2H_8$.

I.1.3. Liant bas pH

Un liant bas pH est un liant qui après hydratation, conduit à l'obtention d'un pH de la solution interstitielle proche de 11. Pour atteindre ce pH, le choix du liant est un critère important. Il est aussi nécessaire de prendre en compte l'utilisation envisagée des bétons bas pH dans le choix du liant, ainsi que les critères de performances que l'Andra souhaite obtenir. Les formules de bétons bas pH sont donc multiples et dépendent fortement du cahier des charges imposé.

I.1.3.1. Principe de formulation

Le principe de formulation repose sur la compréhension des mécanismes qui régissent le pH de la solution interstitielle du béton. En effet, la pâte de ciment est constituée d'un solide poreux (hydrates), d'une phase liquide (solution interstitielle) et d'une phase gazeuse piégée dans les pores. L'eau présente dans la pâte durcie est issue de l'eau de gâchage résiduelle après l'hydratation du liant et se présente sous trois formes : l'eau chimiquement liée, l'eau adsorbée et l'eau libre.

L'eau chimiquement liée est consommée pendant les réactions d'hydratation et fait partie des hydrates. L'eau adsorbée est retenue à la surface solide des pores par les forces de Van der Waals. L'eau libre est la phase condensée qui remplit le volume poreux et qui est séparée de la phase gazeuse par des ménisques. C'est elle qui constitue la solution interstitielle du matériau. La composition de cette solution interstitielle varie avec l'âge du matériau [Longuet, 1973]. Dans le cas d'un CEM I, elle contient du calcium, des sulfates et principalement des alcalins (sodium et potassium). C'est l'équilibre de phases en présence qui régit le pH de la solution interstitielle. La phase la plus soluble, la portlandite, tamponne le pH à 12,6 jusqu'à sa dissolution totale.

L'étude de la dégradation d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation par l'eau pure [Atkinson, 1985] a permis de mieux comprendre les éléments qui contribuent à la basicité des bétons (Figure I – 1).

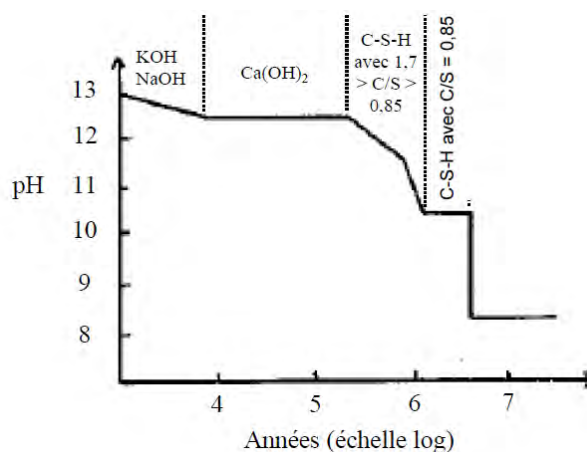


Figure I – 1 : Evolution au cours du temps du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure (densité de flux = 10^{-10} m/s) [Atkinson, 1985]

La dégradation du matériau peut être caractérisée par 4 phases. Au début, le pH de la solution est égal ou supérieur à 13 en raison de la présence des hydroxydes d'alcalins dans la solution porale issue de l'hydratation du clinker. L'étape suivante est la dissolution de la phase la plus soluble, la portlandite. Elle tamponne le pH à 12,5 jusqu'à sa dissolution totale. Ensuite vient la dissolution incongruente des C-S-H. Le pH passe de 12,5 à 10,8 en même temps que le rapport C/S des C-S-H diminue de 1,7 à 0,85. La dernière phase est la dissolution congruente des C-S-H lorsque la valeur du rapport C/S atteint 0,85. Cette valeur prise pour la modélisation de la lixiviation [Atkinson, 1985] correspond, selon lui, aux C-S-H les plus décalcifiés. On se retrouve ensuite avec un gel de silice.

Cette étude permet d'établir le principe de formulation de ciment bas pH. L'abaissement du pH de la solution interstitielle nécessite :

- La réduction de la teneur des alcalins dans la solution interstitielle (i) par la sélection de constituant pauvre en alcalins, (ii) en favorisant la sorption du Na^+ et K^+ sur les phases hydratées ;
- La consommation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par l'ajout d'additions pouzzolaniques dans le liant ;
- La diminution du rapport C/S des C-S-H à une valeur inférieure à 1 pour atteindre un pH d'équilibre proche de 11.

I.1.3.2. Liants ternaires

L'ajout de pouzzolanes à du ciment Portland présente plusieurs intérêts pour l'obtention d'un bas pH. Du fait de la forte teneur en silice réactive des additions recherchées,

le rapport C/S des C-S-H diminue, augmentant ainsi le potentiel de sorption des alcalins par ces hydrates [Bach, 2010]. Enfin, la substitution d'une partie du ciment par une pouzzolane permet de réduire l'échauffement par dilution du ciment.

En vue de l'objectif visé concernant le pH, selon [Shehata et al., 1999], les liants incorporant uniquement des cendres volantes ne permettent pas d'obtenir un pH de la solution interstitielle inférieur à 12,5 à une échéance de 2 ans du fait de la présence résiduelle de portlandite, et cela même avec une teneur en cendres volantes à 70% de la masse de liant. De même, la réduction de pH uniquement induite par l'ajout de laitier de haut fourneau ne permet pas d'atteindre un pH voisin de 11 [Glasser, 1991]. En revanche, les liants avec une teneur en fumée de silice variant de 25% à 45% de la masse de liant consomment totalement la portlandite [Traetteberg, 1978 ; Oriol et Pera, 1995]. Cependant, une forte teneur en fumée de silice s'accompagne de plusieurs problèmes (diminution de la maniabilité, retrait endogène élevé, échauffement...). L'association d'un CEM I avec de la fumée de silice et des cendres volantes permet de pallier ces différents problèmes et présente des synergies intéressantes vis-à-vis de la résistance en compression [Isaia, 1997 ; Popovics, 1993], des propriétés de perméabilité [Khan, 2003], du retrait plastique, de la diffusion des chlorures [Bouzoubaâ et al., 2004] ou encore de la résistance aux attaques sulfatiques [Nehdi et Sumner, 2002]. Cette synergie peut être attribuée aux effets chimiques par le biais d'une augmentation des hydrates produits et aux effets physiques par une optimisation en volume de fines du matériau cimentaire [Mateus et Jan, 2012].

De la même manière, le mélange d'un ciment au laitier avec fumée de silice présente une meilleure durabilité en termes de perméabilité et de diffusion aux chlorures que des ciments binaires CEM I / fumée de silice et CEM I / laitier de haut fourneau [Alexander et Magee, 1999 ; Ahmed et al, 2008]. Cette synergie permet aussi une meilleure résistance aux attaques sulfatiques [Thomas et al., 2007]. Par ailleurs, l'addition d'un laitier ne modifie pas l'ouvrabilité du matériau lors du gâchage. Il peut donc être utilisé en association avec de la fumée de silice qui, elle, entraîne une forte demande en eau [Bàgel, 1998 ; Hooton et Titherington, 2004]. De plus, ce mélange ternaire procure des résistances à long terme meilleures que celles d'un mélange binaire CEM I / fumée de silice [Ali Reza et al., 2012].

Afin de déterminer les proportions des additions au sein d'un liant ternaire, un protocole d'hydratation accélérée a été mis au point par [Cau-dit-Coumes et al., 2006]. L'objectif était l'obtention d'un pH d'équilibre inférieur ou égal à 11. Le protocole consiste en une mesure du pH par la méthode des suspensions cimentaires [Cau-dit-Coumes et al.,

2006]. Les mélanges de ciment ternaire à base de métakaolin et de cendres volantes (ou laitier) conduisant tous à des pH supérieurs à 11,5 ont donc été écartés. Sur la Figure I – 2, l'évolution du pH des suspensions en fonction de la composition du liant est présentée. Dans la zone bleue, les compositions sont susceptibles d'avoir un pH d'équilibre inférieur ou égal à 11. Au travers des diverses études réalisées pour l'Andra, les liants T1_{CV} (CEM I / fumée de silice / cendres volantes) et T3_L (CEM I / fumée de silice / laitier de haut fourneau) présentent les propriétés les plus intéressantes par rapport au respect du cahier des charges défini [Codina, 2007].

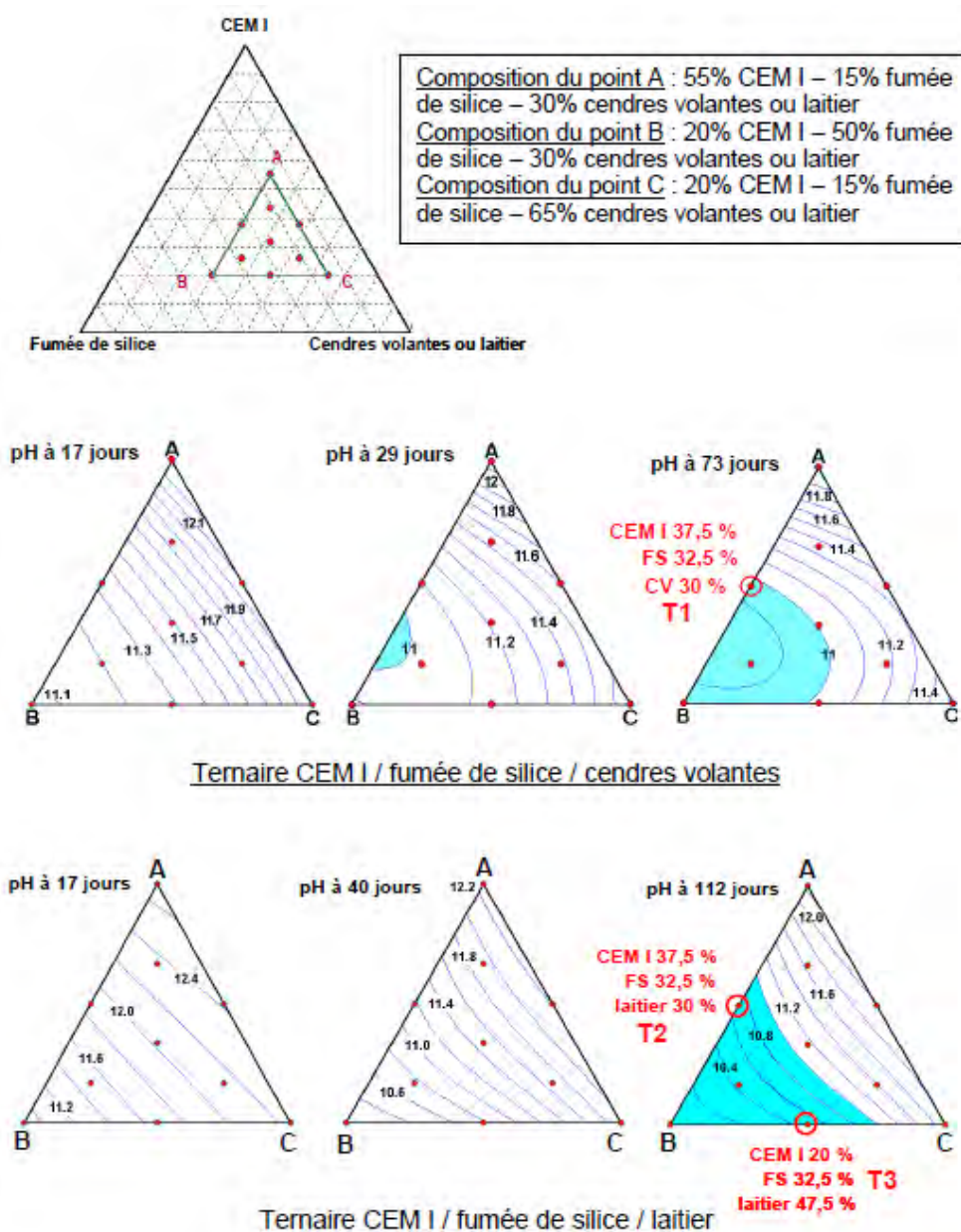


Figure I – 2 : Domaine de composition des liants ternaires étudiés conduisant à un pH d'équilibre inférieur à 11 (zones colorées) [Cau-dit-Coumes et al., 2006]

I.1.3.3. Liants bas pH à l'international et à l'Andra

Plusieurs études ont aussi été menées dans le monde sur les liants bas pH. Le Tableau I – 3 présente les différentes formulations étudiées avec les pH mesurés sur ces matériaux en fonction des conditions d'essai.

Tableau I – 3 : Synthèse des formulations de liants bas pH étudiées en France et à l'international

Type de liant	Composition	pH de la solution (20°C)	Echéance, conditions de mesure et rapport liquide/solide	Pays et références
Binaire CEM I / FS	CEM I 70 % / FS 30%	12,2	180 jours d'hydratation L/S = 0,55	France - CEA, Andra, EDF - [Bach, 2010]
	CEM I 60 % / FS 40%	11,7	360 jours d'hydratation L/S = 0,55	
		12,2	90 jours d'hydratation L/S = 0,50	Espagne - ENRESA - [García et al., 2007]
		11	58 jours d'hydratation 20 à 25 semaines de lixiviation avec un débit de 0,26 L/an	Finlande - PosivaOy - [Vuorinen et Lehtikoinen, 2005]
		11,3	360 jours d'hydratation	Suisse - EMPA, NAGRA - [Fries et al., 2007]
	CEM I 50 % / FS 50%	10,6	90 jours d'hydratation. L/S = 1,00	Canada - AECL - [Martino, 2007]
Ternaire CEM I / FS / CV	CEM I 37,5% / FS 32,5% / CV 30%	11,1	360 jours d'hydratation L/S = 0,55	France - CEA, Andra, EDF - [Bach, 2010]
		11,4	360 jours d'hydratation L/S = 0,40	France - CEA, Andra, EDF - [Dauzère, 2010]
	10,9	90 jours d'hydratation. L/S = 0,50	Espagne - ENRESA - [García et al., 2007]	
	CEM I 40% / FS 20% / CV 40%	11	28 jours d'hydratation accélérée L/S = 0,40	Japon - JAEA, CRIEPI, NUMO - [Nishuchi et al., 2007 ; Kobayashi et al., 2007]
Ternaire CEM I / FS / L	CEM I 20,0% / FS 32,5% / L 42,5%	11,6	360 jours d'hydratation L/S = 0,55	France - CEA, Andra, EDF - [Bach, 2010]
	CEM I 37,5% / FS 31,0% / L 31,5%	11,6	180 jours d'hydratation L/S = 0,55	
	CEM III 90% / Nano silice 10%	12,3	360 jours d'hydratation L/S = 1,1	Suisse - EMPA, NAGRA - [Lotenbach et al., 2008]
Quaternaire CEM I / FS / CV / L	CEM I 33% / FS 40% / CV 13,5% / L 13,5%	12,1	360 jours d'hydratation L/S = 0,50	France - CEA, Andra, EDF - [Codina, 2007]
	CEM I 40% / FS 5% / CV 25% / L 30%	12,7	-	USA - ORNL - [Dole et Matus, 2007]

La diversité des liants vient du fait que l'objectif initial de ces liants n'est souvent pas l'obtention d'un pH faible, mais plutôt d'un faible échauffement du béton d'où l'appellation de « Low Heat Concrete ». Dans la majorité des liants, les teneurs en fumée de silice sont supérieures aux 10% préconisés dans la norme [EN 197-1, 2012] relative aux produits de construction. Ce dosage important s'explique par le fait qu'il existe une corrélation entre la teneur en silice dans le système et le pH d'équilibre des suspensions : il faut environ 55% de SiO₂ dans le liant pour atteindre un pH de 11 (Figure I – 3) [Cau-dit-Coumes et al., 2006]. Une teneur en silice élevée implique des rapports de C/S des C-S-H faibles, ce qui favorise la

sorption des alcalins [Bach, 2010]. Les écarts constatés pourraient s'expliquer par la variabilité de la réactivité de la silice et de sa forme (amorphe ou cristalline) dans le constituant.

Les résultats des essais d'hydratation accélérée (Figure I – 3) ont permis de sélectionner 5 liants potentiels pour le béton bas pH, le critère majeur étant un pH inférieur ou égal à 11.

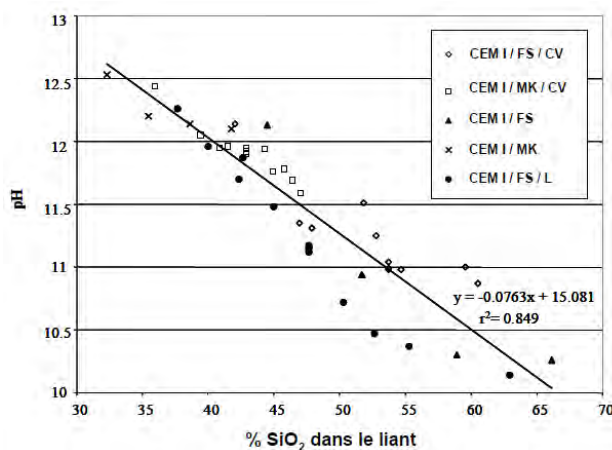


Figure I – 3 : Corrélation entre le pH d'équilibre et la teneur en silice dans le liant [Cau-dit-Coumes et al., 2006]

Un liant binaire B40 (60% CEM I / 40% FS), trois liants ternaires T1/T2/T3 (Figure I – 2) ont fait l'objet d'une étude plus approfondie avec un cahier des charges bien précis [Codina, 2007]. Ce sont les formules T1 et T3 qui ont été retenues et qui serviront de formulations de base pour notre travail de recherche sous les dénominations respectives de T_{CV} et T_L. Une optimisation de ces formulations a été entretemps réalisée par [Garcia et Verdier, 2009] afin de répondre à des contraintes vis-à-vis du retrait et des propriétés à l'état frais.

I.1.4. Conclusions

L'obtention d'un béton bas pH nécessite 3 conditions majeures :

- il faut réduire la teneur des alcalins dans la solution interstitielle par la sélection de constituants du béton pauvres en alcalins ;
- la consommation de la portlandite doit être maximisée pour abaisser le pH de la solution interstitielle ;
- la diminution du rapport C/S des C-S-H à une valeur inférieure à 1 permet d'atteindre un pH d'équilibre proche de 11.

Ainsi, dans les liants bas pH, le ciment est fortement substitué par des additions pouzzolaniques. L'utilisation conjointe de fumée de silice et de cendres volantes, ou de fumée de silice et de laitier, en remplacement d'une partie du ciment Portland présente une synergie intéressante. A l'état frais, la demande en eau est moins importante pour maintenir l'ouvrabilité. A l'état durci, (i) la concentration des alcalins dans la solution interstitielle diminue rapidement et de façon durable avec une consommation de la portlandite, et (ii) le matériau développe des résistances en compression élevées dès le jeune âge ainsi qu'un réseau poreux plus fin synonyme d'une meilleure durabilité.

I.2. Evolution physico-chimique des liants bas pH au cours de l'hydratation

Cette partie a pour objectif de dresser un bilan de l'état actuel des connaissances de la microstructure des liants bas pH. Le béton durci est essentiellement composé d'un squelette granulaire, d'hydrates qui sont des produits de l'hydratation du liant, et d'une porosité accessible ou pas, qui contient la solution interstitielle. L'étude de la microstructure d'un matériau permet d'apporter des informations sur le comportement à l'échelle macroscopique. Les ouvrages de galeries étant destinés à avoir une durée de vie très longue, la connaissance de l'évolution de la microstructure en fin d'hydratation s'avère aussi indispensable pour modéliser et réaliser un dimensionnement pertinent de l'ouvrage.

I.2.1. Description des hydrates

Plusieurs auteurs [Codina, 2007 ; García et al., 2010 ; Lothenbach, 2008 ; Bach 2010 ; Dauzère 2010] ont étudié le cortège minéralogique des liants bas pH hydratés. Cette analyse a été menée à température ambiante par diffraction de rayons X, analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par électrons rétrodiffusés (EDS).

Les principaux hydrates des liants bas pH sont les silicates de calcium hydratés, les aluminosilicates de calcium hydratés et l'ettringite. La portlandite est une phase qui n'est présente qu'à court terme et est consommée par les réactions pouzzolaniques dans le temps. Afin de déterminer l'évolution de la quantité de portlandite dans différentes pâtes bas pH, [Codina, 2007] a effectué des analyses thermiques (Figure I – 4) sur une durée de 2 ans.

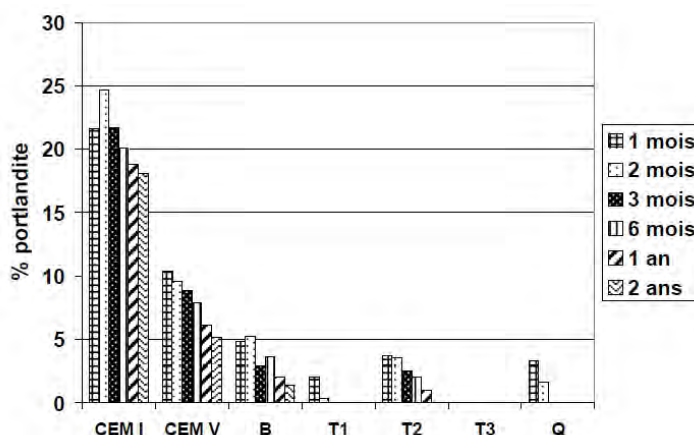


Figure I – 4 : Evolution de la teneur en portlandite au sein des différentes pâtes (cure humide) [Codina, 2007]

Les liants bas pH présentés sur la Figure I – 4 sont :

- B : un liant binaire avec 60% CEM I et 40% FS
- T1 : un liant ternaire avec 37,5% CEM I, 32,5% FS et 30,0 % CV
- T2 : un liant ternaire avec 37,5% CEM I, 32,5% FS et 30,0 % L
- T3 : un liant ternaire avec 20,0% CEM I, 32,5% FS et 47,5 % L
- Q, un liant quaternaire avec 60% CEM V (ciment, CV, et Laitier) et 40% FS

La pâte de CEM I témoin, contient la plus grande quantité de portlandite du fait de sa teneur importante de clinker par rapport aux autres formulations. A partir de 2 à 3 mois, la portlandite a disparu dans la pâte T1 et la pâte T3 ne contient pas de portlandite même à 1 mois du fait de la faible teneur en clinker (20%). Le liant B (40% de FS et 60% de CEM I) contient encore de la portlandite après 2 ans. Cela est en partie dû à la mauvaise répartition de la fumée de silice, mise en évidence par des analyses au MEB avec la présence d'agglomérats de tailles importantes (plusieurs centaines de μm). En effet, selon [Hong et Glasser, 2002], il suffirait 15 à 20 % de fumée de silice pour consommer toute la portlandite si elle était dispersée de façon homogène.

Des analyses MEB/EDS et des analyses par microscopie électronique à transmission (MET) permettent une estimation des rapports C/S et Al/Si (Tableau I – 4). Contrairement aux C-S-H d'un ciment Portland dont le rapport C/S est voisin de 1,7, les silicates de calcium hydratés des liants bas pH peuvent atteindre un rapport C/S inférieur à 1. Par les analyses RMN-MAS de ^{27}Al , [Bach, 2010] met en évidence la présence d'une phase de type AFm (hémicarboaluminate ou monocarboaluminate de calcium hydraté) en faible quantité dans deux pâtes âgées de 6 mois préparées à partir des liants B et T1. De plus, les liants incorporant

du laitier riche en magnésium comme le liant T3, produisent une phase de type hydrotalcite en s'hydratant.

Tableau I – 4 : Rapports C/S et Al/Si moyens des hydrates des pâtes de liants bas pH B40, T1_{CV}, T3_L après 6 mois de cure à 20°C et 95% HR, déterminés par microscopie électronique [Bach, 2010]

Liants	Rapport C/S	Rapport Al/Si
B40	$0,85 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,01$
T1 _{CV}	$0,75 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,01$
T3 _L	Entre 0,40 et 0,70	$0,05 \pm 0,01$

Ces valeurs de rapport C/S sont inférieures à celles obtenues sur des liants binaires avec des additions pouzzolaniques (cf. I.2.2.4). Afin de rendre compte des données expérimentales, l'existence de plusieurs stœchiométries de C-S-H de différentes structures ou morphologies est postulée. [Nonat et Lecoq, 1996] proposent 3 catégories de C-S-H (α , β et γ) avec une structure dérivant de la tobermorite pour expliquer l'évolution du diagramme de phases du système CaO-SiO₂-H₂O (Figure I – 6). Ce système est défini à partir de l'hydratation totale d'une phase C₃S. Ces C-S-H ont des stœchiométries variables allant de 0,66 à 1 pour les C-S-H α , 1 à 1,5 pour les C-S-H β et 1,5 à 2 pour les C-S-H γ . Le système serait composé de quatre points invariants correspondant aux parties verticales du diagramme.

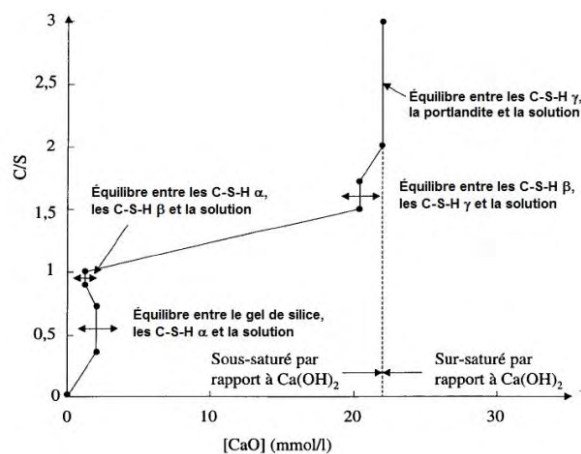


Figure I – 5 : Evolution du rapport C/S du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la phase liquide à 25°C à partir de l'hydratation totale de C₃S [Nonat et Lecoq, 1998]

La zone se situant entre les deux points invariants dans la zone de faible concentration en calcium se rapprocherait davantage du système observé expérimentalement sur les bétons bas pH. Ce diagramme d'équilibre de l'hydratation de C₃S est souvent pour des raisons pratiques associé à celui de l'hydratation du ciment qui contient des phases aluminates aussi. Sur la Figure I – 6, [Sellier et al, 2011] font l'hypothèse que la dissolution des aluminates se fait sur la zone du milieu (entre 2 à 19 mol/m³). La présence de C-A-S-H changerait la pente

de la courbe comme c'est le cas pour les CEM V, mais la tendance de la courbe serait a priori la même.

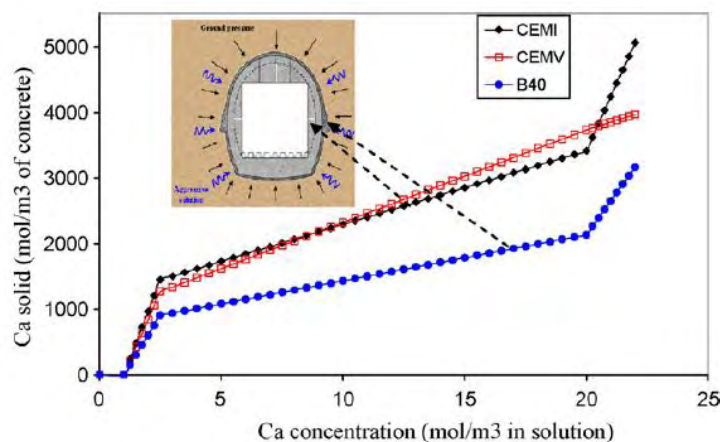


Figure I – 6 : Modélisation de la courbe d'équilibre Ca (solide)/ Ca en solution [Sellier et al, 2011]

Les teneurs élevées en aluminium pourraient provenir de phases riches en aluminium qui précipiteraient uniquement dans les pâtes de ciment avec ajouts. Cependant, le rapport Al/Si est inférieur à la limite de [Richardson et al, 1993] fixée à 0,25 qui correspond au maximum d'aluminium incorporable dans les C-S-H, ce qui réfute l'existence de telles phases. L'aluminium serait donc plutôt incorporé entièrement dans les C-A-S-H.

I.2.1.1. Influence de la température

Les conditions de température lors de la cure sont très importantes car elles peuvent impacter la cinétique d'hydratation mais aussi les hydrates formés. Par ailleurs, au niveau des massifs de scellement des alvéoles, la température à cœur pourrait atteindre des valeurs très élevées du fait des volumes envisagés. [Bach, 2010] a étudié l'impact de la température sur le cortège minéralogique. Ses échantillons ont été soumis à différentes températures (20, 50 et 80°C) dès la fin du gâchage et ont été placés dans des boîtes contenant de l'eau pour éviter la dessiccation pendant la cure. [Bach, 2010] montre que l'augmentation de la température de 20°C à 80°C s'accompagne d'une accélération des réactions pouzzolaniques et favorise donc la consommation de la portlandite. En effet, dans les pâtes B40 et T3_L, la portlandite identifiée à 20°C n'est plus observée au bout de 3 mois si la cure est réalisée à 50°C ou 80°C.

Les C-S-H, principaux hydrates, sont métastables et sous une forme mal cristallisée à 20°C. Une élévation de température peut favoriser la précipitation de phases cristallisées. Or, il a été montré qu'à 85°C, la cristallinité des C-S-H d'une pâte de ciment Portland n'augmente que faiblement [Paul et Glasser, 2000]. En revanche, une cure prolongée à 85°C en milieu

humide provoque des variations du rapport C/S des C-S-H d'une pâte de ciment Portland. Ce rapport voisin de 1,72 lorsque la température de conservation est de 25°C passe à une valeur de 1,52 en partie à cause de la précipitation d'hydrogénats siliceux. Ce changement est aussi observé pour des liants bas pH (Tableau I – 5) mais de manière moins significative.

Tableau I – 5 : Estimation par microanalyse X du rapport C/S et Al/Si du C-A-S-H au sein de pâtes de ciment bas pH (6 mois d'hydratation en sac étanche, réactifs cobroyés avant malaxage, rapport L/S = 0,55) [Bach, 2010]

Température de cure (°C)	Liant T1 _{CV}	Liant T3 _L
20	C/S = 0,750 ± 0,050 Al/Si = 0,070 ± 0,010	0,400 < C/S < 0,700 Al/Si = 0,050 ± 0,010
50	C/S = 0,725 ± 0,025 Al/Si = 0,050 ± 0,010	C/S = 0,55 ± 0,05 Al/Si = 0,050 ± 0,010
80	C/S = 0,675 ± 0,025 Al/Si = 0,035 ± 0,005	C/S = 0,58 ± 0,025 Al/Si = 0,043 ± 0,003

Concernant la morphologie des C-S-H, des analyses par RMN-MAS de ²⁷Al et ²⁹Si sur deux pâtes (B40 et T1_{CV}) âgées de 6 mois [Bach, 2010] montrent qu'à 20°C, cet hydrate possède des chaînes de silicates beaucoup plus longues que celui d'une pâte de CEM I, ce qui est en accord avec la diminution de son rapport C/S (Figure I – 7). Une augmentation de la température de 20 à 80°C provoque l'allongement de ces chaînes et leur réticulation

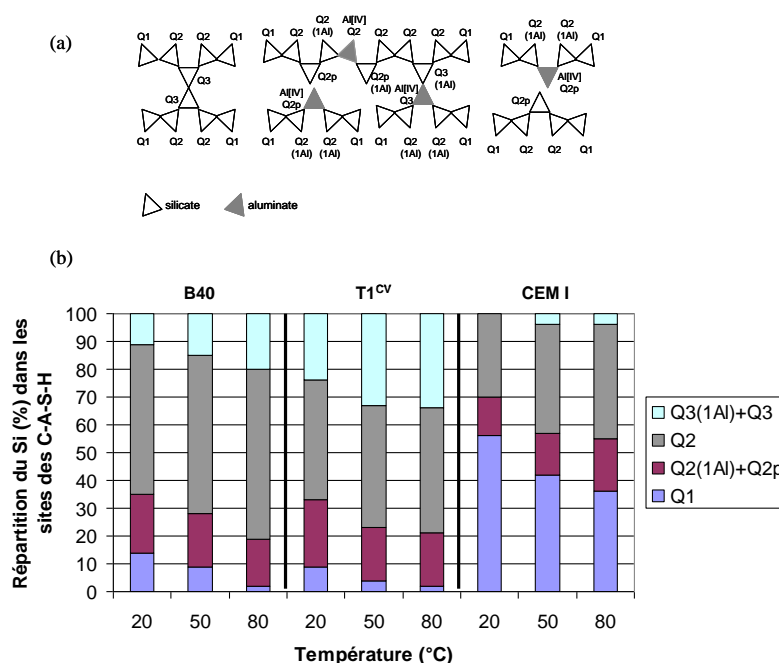


Figure I – 7 : Influence de la température sur la répartition du silicium dans les différents sites du C-A-S-H. (a) Représentation schématique des différentes localisations des silicates selon [Pardal et al., 2012]: les sites sont notés Qn (n pouvant varier de 1 à 4 en fonction du degré de connectivité du tétraèdre), ou Qn(1Al) pour des silicates directement voisins d'un aluminat. (b) Occupation des différents sites dans les C-A-S-H des pâtes de ciment bas pH ou Portland après 6 mois de cure à 20, 50 et 80°C

La RMN-MAS de ^{29}Si a également été utilisée pour caractériser la fumée de silice au sein des pâtes de ciment bas pH. Au contraire du C-S-H, celle-ci subit une dépolymérisation (diminution des sites Q4, augmentation des sites Q3) lorsque la température de cure augmente de 20 à 80°C et sa fraction résiduelle, à une échéance donnée, diminue (de 23 % à 14% dans une pâte B40 âgée de 6 mois).

I.2.1.2. Influence de l'humidité

[Drouet, 2010] montre qu'à 80°C, le degré d'hydratation d'une pâte de liant bas pH (appelé PBP, de formulation T1_{CV}) n'évolue pas en fonction de l'hygrométrie de préconditionnement. Les analyses ATG réalisées sur les échantillons conditionnés à 80°C et à 26/65/85 % de HR sur une durée de cure de 3 mois, montrent que la teneur en C-S-H ne varie pas non plus avec l'humidité relative (HR). En revanche, l'évolution de la « bosse » des C-S-H en DRX (Figure I – 8) démontrerait que la structure des C-S-H évolue au cours du préconditionnement : la cristallinité et/ou le rapport C/S des C-S-H augmenterait avec l'hygrométrie de préconditionnement (HR).

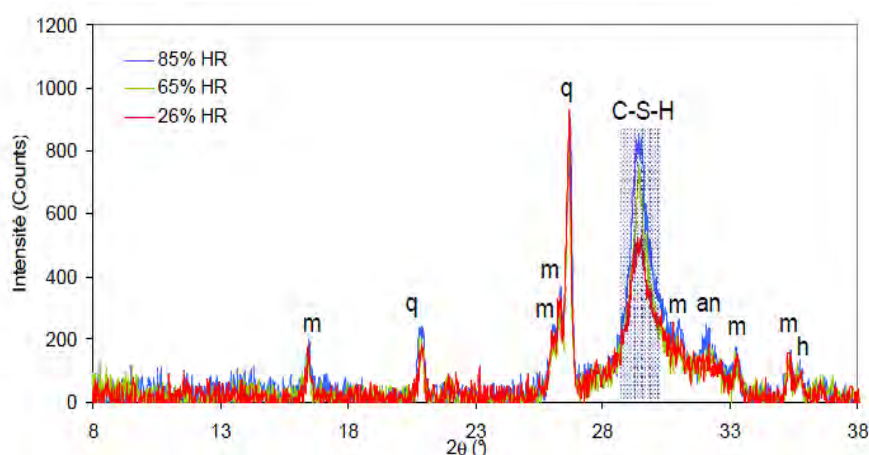


Figure I – 8 : Diffractogrammes obtenus sur échantillons sains PBP-80°C-26%HR, PBP-80°C-65%HR, PBP-80°C-85%HR (h: hématite, an: anhydres C₃S et C₂S, q: quartz, m: mullite) [Drouet, 2010]

I.2.2. Etude de la solution interstitielle

Le pH de la solution interstitielle des bétons est régi par les concentrations des espèces présentes. Dans un premier temps, la composition chimique de la solution porale des bétons bas pH est détaillée et comparée à celle des bétons classiques afin de mieux comprendre les facteurs qui impactent le pH. Dans un second temps, l'influence de la cure sur la composition chimique de la solution est abordée. En effet, la cure du matériau conditionne fortement

l'hydratation du liant et donc, par extension, la concentration des espèces de la solution porale. Le lien entre la microstructure des matériaux bas pH et la solution interstitielle du béton fera l'objet de la troisième partie.

I.2.2.1. Composition chimique de la solution interstitielle

Les liants bas pH hydratés possèdent un pH de solution interstitielle d'au moins une unité inférieure par rapport à celui des témoins à base de CEM I ou CEM V. La basicité du pH de la solution porale des bétons est liée à la concentration des espèces alcalines (Na^+ et K^+). C'est d'ailleurs pour cela que dans le principe de formulation des bétons bas pH, les constituants sont pauvres en alcalins.

Le Tableau I – 6 présente les compositions chimiques des solutions porales extraites par compression sur des pâtes [Codina, 2007]. La technique d'extraction de la solution interstitielle sous forte pression est celle proposée par [Hidalgo et al., 2005].

Tableau I – 6 : [Na^+], [K^+], [Ca^{2+}] et [SO_4^{2-}] (mmol/L) dans les solutions extraites par compression sur des pâtes [Codina, 2007]

	2 mois				6 mois				12 mois			
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
CEM I					77,9	71,8	0,2	0,8	92,9	77,1	0,02	1,1
CEM V					47,1	172,0	0,5	2,4	72,5	241,5	0,03	3,9
B	4,7	3,3	8,9	0,4	3,1	3,2	9,5	0,2	3,1	2,7	5,4	0,3
T1	2,0	1,1	11,0	< LD	3,8	1,4	3,8	0,2	4,5	1,9	1,6	1,4
T2	3,6	1,4	7,3	< LD	3,0	1,7	8,4	0,1	3,0	1,0	5,8	0,2
T3	3,5	1,3	4,5	0,2	2,9	1,5	4,7	0,6	2,9	1,1	4,2	0,9
Q	8,7	15,9	1,5	< LD	7,5	11,5	3,9	0,1	7,3	9,3	0,1	0,3

< LD : inférieur à la limite de détection de l'appareil

Les concentrations des alcalins des bétons bas pH T1 (T_{CV}) et T3 (T_L) sont très faibles par rapport à celles du témoin CEM I (Tableau I – 6). En effet, dans ces matériaux, les alcalins sont adsorbés par les C-S-H de faible rapport C/S [Bach, 2011]. Cette capacité à fixer les alcalins a aussi été démontrée à travers des essais de lixiviation [Codina, 2007]. Les liants bas pH relâchent de 3 à 30 fois moins de sodium et de potassium lorsqu'ils sont lixiviés par de l'eau pure.

Il est possible de mesurer le pH sur des suspensions de béton. Le broyage du matériau est fait sous azote, puis l'eau ultrapure est ajoutée (avec un rapport volume d'eau sur masse solide de 9 mL/g). Le mélange est ensuite agité pendant 24h puis filtré à 0,22 μm pour la mesure du pH. La teneur en alcalins d'un liant bas pH est réduite d'un facteur de 20 à 200 par rapport aux pâtes de ciment CEM I. La contribution des alcalins au contrôle du pH reste très

faible, celui-ci étant vraisemblablement gouverné par l'équilibre de dissolution des C-S-H [Codina, 2007]. En revanche, pour un CEM I et un CEM V, la dilution des alcalins induite par la préparation conduit à une baisse du pH du matériau lors de sa mesure sur suspension.

I.2.2.2. Influence de la cure

L'évolution du pH dépend de la réactivité du liant qui est elle-même conditionnée par la cure du matériau. La réduction du pH est d'autant plus importante (1,9 à 2,3 unités) que la température de cure est élevée [Bach, 2010] (Tableau I – 7). Cette diminution a une double origine : la variation des coefficients d'activité avec la température (le pK_e de l'eau diminue de 14,17 à 20°C à 13,26 à 50°C, et 12,60 à 80°C), et l'enrichissement en silice des C-S-H dû à l'accélération des réactions pouzzolaniques qui serait liée à une thermoactivation des additions. Quant à l'influence de la durée de cure, le pH n'évolue que très faiblement entre 6 mois et 12 mois de cure.

Tableau I – 7 : Composition (concentrations en mmol/L) et pH de la fraction liquide de suspensions cimentaires préparées à partir de pâtes de ciment (E/C = 0.55) conservées pendant 6 ou 12 mois à 20, 50 ou 80°C (100% d'humidité relative) puis broyées à une granulométrie inférieure à 80 µm [Bach, 2010]

Composition du liant	Temps de cure (mois)	T (°C)	Ca	Si	S	Na	K	Al	pH mesuré	pH calculé*	Fraction de sulfates en solution (%)
CEM I	6	20	25,7	0,0	0,1	2,2	1,7	nd	12,6	12,8	0,4
		50	18,3	0,0	0,3	2,5	1,9	0,05	11,7	11,8	0,9
		80	12,8	0,0	0,9	2,7	2,1	0,02	11,0	11,0	3,1
T1 _{cv}	6	20	3,2	2,1	3,2	1,8	1,1	0,01	11,0	11,0	23,3
		50	6,0	2,0	6,6	2,2	1,4	0,01	10,1	10,1	46,0
		80	6,5	3,0	7,4	2,5	1,7	nd	9,1	9,3	52,1
	12	20	4,2	1,2	4,5	1,9	1,1	0,01	11,1	11,2	33,1
		50	6,8	1,5	7,6	2,1	1,5	nd	10,1	10,0	54,9
		80	7,1	2,2	8,5	2,5	1,7	nd	9,1	9,2	60,7
T3 _L	6	20	3,6	0,9	2,9	2,0	1,0	nd	11,4	11,6	37,4
		50	4,5	1,3	5,4	2,0	1,0	0,01	10,3	9,8	67,0
		80	5,1	2,3	5,6	2,2	1,2	0,01	9,4	9,5	69,7
	12	20	4,1	0,6	3,4	1,8	0,8	0,03	11,6	11,6	44,3
		50	5,2	0,7	5,4	2,0	1,1	0,02	10,5	10,5	69,0
		80	5,3	1,9	6,1	2,3	1,1	nd	9,3	9,4	76,8

* pH calculé en fonction des concentrations de Ca, Al, Si, S et K et la température

La fraction relâchée par les pâtes de liant bas pH est supérieure à celle du témoin CEM I. En effet, la capacité des hydrosilicates de calcium à sorber les sulfates décroît avec leur rapport C/S [Barbarulo et al., 2007]. On peut observer un effet de la température de cure sur les concentrations des espèces assez différent pour le CEM I comparé aux liants bas pH. Alors que les concentrations en Ca et Si augmentent avec la température pour les bas pH, celle du calcium diminue et celle de la silice reste nulle pour le CEM I. Ceci pourrait être lié à un avancement plus important de l'hydratation du liant. L'élévation de la température de cure

provoque aussi une forte augmentation de la concentration de sulfates en solution. En effet, pour des températures élevées ($\sim 65^\circ\text{C}$), l'ettringite est déstabilisée [Zhou et Glasser, 2001]. Dans le cas du CEM I, l'augmentation de la concentration de sulfate est notable entre 50°C et 80°C . Cette évolution est en proportion plus faible pour les liants bas pH. La température de déstabilisation de l'ettringite serait a priori plus faible que 65°C . Les analyses du cortège minéralogique en température confirment l'absence de l'ettringite à 50°C [Bach, 2010]. Cette déstabilisation de l'ettringite à température élevée ne s'accompagne d'aucune précipitation de phase sulfatée. Il est envisageable que les sulfates soient adsorbés sur les C-A-S-H. La quantification de la fraction de sulfates solubles est toujours inférieure à 100%, ce qui montre qu'une partie des sulfates reste bien dans la phase solide malgré la disparition de l'ettringite.

I.2.2.3. Lien entre les phases hydratées et la solution interstitielle

La portlandite étant totalement consommée dans les liants bas pH, le pH et les concentrations en calcium et silicium sont gouvernés par l'équilibre de dissolution du C-S-H. [Frizon, 2005] présente une synthèse des résultats qui montre l'évolution du pH de la solution d'équilibre des C-S-H en fonction du rapport C/S du solide (Figure I – 9).

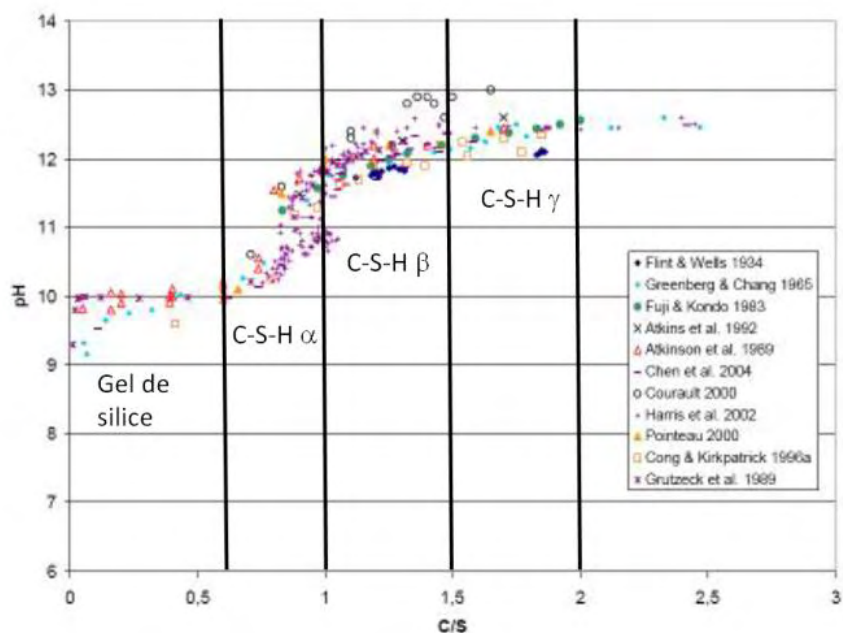


Figure I – 9 : Représentation de l'évolution du pH de la solution d'équilibre en fonction du rapport C/S du solide, à température ambiante [Frizon, 2005]

L'existence de différentes phases de C-S-H présentée précédemment en Figure I – 5 permet d'expliquer l'évolution du pH en fonction du rapport Ca/Si du solide. Dans la zone des C-S-H γ et de la portlandite où la concentration de calcium est supérieure à 20 mmol/L,

l'équilibre de dissolution de la portlandite impose le pH de la solution interstitielle. Dans la zone des C-S-H β avec un rapport compris entre 1 et 1,5, toute la portlandite est dissoute et le pH diminue donc progressivement lorsque le rapport C/S décroît. A l'approche d'un rapport C/S compris entre 0,66 et 1, la diminution est accentuée jusqu'à une valeur proche de 11 [Grutzeck et al., 1989]. Dans la zone de prédominance des C-S-H α , la concentration en calcium augmente avec la concentration en silicium, mais le pH continue à diminuer jusqu'à stabilisation du pH autour de 10. Enfin, en dessous d'un rapport C/S de 0,5, il s'agit davantage d'un gel de silice que d'un C-S-H et donc c'est l'équilibre de la silice/hydroxyde de calcium résiduel en solution qui impose le pH de la solution interstitielle [Nonat et Lecoq, 1998].

I.2.3. Approche de l'état d'équilibre des liants bas pH

Après 6 mois de cure, l'hydratation des pâtes de ciment est ralentie et demeure souvent incomplète même à très long terme. La connaissance de l'état d'équilibre du système est aussi nécessaire pour imposer les conditions limites dans l'optique d'une modélisation. Afin de déterminer l'état d'équilibre vers lequel tend le système, [Bach, 2010] a utilisé une double approche : une hydratation accélérée et un système modèle.

I.2.3.1. Hydratation accélérée

L'objectif est d'accélérer les réactions pour accéder à des taux d'hydratation élevés et décrire par une approche expérimentale simple l'évolution chimique des liants bas pH à long terme. Pour accélérer les réactions, les phases cimentaires sont soumises à un « milling » : sous l'effet de l'agitation, des billes de zircone permettent d'éroder les hydrates formés à la surface des grains, et de réexposer ainsi les phases anhydres à l'action de l'eau. En effet, selon [Courault, 2000], les états finaux obtenus dans le cas des systèmes modèles sont équivalents à ce que l'on trouve dans des bétons anciens de 40 ans, ce qui montre qu'en l'absence de données fiables, l'évolution à long terme d'un système complexe peut être explorée par une approche expérimentale simple. Cependant, l'apport d'énergie mécanique au système liant / eau est capable de modifier la nature des hydrosilicates précipités. Ainsi, l'hydratation de C_3S en suspension en présence de billes d'aluminium peut conduire, par exemple, à la formation d'afwillite [Kantro et al., 1959]. Cependant, cette phase n'a pas été observée par [Codina, 2007] sur les suspensions cimentaires à 6 mois et 2 ans.

D'un point de vue de la minéralogie, au terme de l'expérience d'hydratation accélérée, l'hydratation est très avancée mais pas totale. En effet, la présence d'anhydres de C_2S et C_3S est détectée dans les études de [Bach, 2010]. L'assemblage minéralogique est semblable à ceux de pâtes de liants bas pH conservées 1 an en condition endogène dans des sacs étanches. En revanche, pour le liant B ayant subi ce procédé d'hydratation accélérée, la portlandite est entièrement consommée alors que, dans le sac étanche, elle subsiste au bout d'un an [Codina, 2007]. [Bach, 2010] remarque l'absence d'ettringite dans les pâtes de bas pH étudiées. Concernant la solution interstitielle, une étude comparative a été menée sur des pâtes âgées d'un an et des suspensions issues du protocole d'hydratation accélérée (Tableau I – 8).

Tableau I – 8 : pH des suspensions cimentaires issues du protocole d'hydratation accélérée et de la solution interstitielle à un an pour les différentes formulations étudiées [Codina, 2007]

Liants	pH des suspensions cimentaires	pH des solutions interstitielles des pâtes âgées d'un an
CEM I	12,4	13,1
B40	11,1	12,4
T1 _{cv}	11,0	11,7
T3 _L	11,0	11,8

Le pH des suspensions est inférieur à celui du pH des solutions interstitielles des pâtes âgées d'un an. Ce résultat est dû à une hydratation des liants plus avancée dans le cas des suspensions cimentaires qui implique des rapports C/S de C-S-H plus faibles et donc une meilleure capacité de sorption des alcalins. En effet, des analyses thermogravimétriques montrent que la fraction d'eau liée pour les liants ayant subi un protocole d'hydratation accélérée est supérieure à celle des liants ayant subi une cure de 1 an.

I.2.3.2. Système modèle

Des études sur systèmes modèles ont été réalisées pour simuler le comportement des liants bas pH à l'équilibre thermodynamique. Les essais sont menés sur suspensions diluées (rapport liquide/solide = 50 mL/g), à température contrôlée et en l'absence de dioxyde de carbone. Les hydrates sont précipités à partir de mélanges adéquats de chaux, silice, aluminat de calcium et sulfate de calcium. La composition des systèmes modèles a été simplifiée en omettant les éléments mineurs (Fe, Mg, Mn, Ti, P). Les réactifs CaO ($CaCO_3$ Prolabo décarbonaté 3 heures à 1000°C), SiO_2 (Aerosil 200), $CaAl_2O_4$ et $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (gypse) ont été choisis pour leur grande réactivité dans l'eau. Des suspensions préparées à partir de 250 ml d'eau déminéralisée ont été soumises à une agitation continue pendant 2 mois à 20°C, 3 semaines à 50°C et 1 semaine à 80°C pour pouvoir comparer les résultats du système modèle

à ceux des pâtes coulées. Le pH des suspensions a été mesuré à l'issue de ces temps d'équilibrage, puis les phases liquides et solides ont été séparées par filtration pour analyse. La phase solide comprend des C-S-H, de la silice amorphe et de l'hydroxyde d'aluminium amorphe détectés par microscopie électronique à transmission. L'ettringite peut être observée à 20°C mais n'est pas présente dans les suspensions à 50°C et 80°C. Le rapport C/S des C-A-S-H est de 0,75, ce qui correspond bien au rapport usuel dans le cas des liants bas pH. L'influence de la température sur les stœchiométries des C-A-S-H formés à 50°C ou 80°C reste minime.

La valeur calculée du pH du point invariant du système CaO-SiO₂-H₂O pour lequel du gel de silice coexiste avec des C-S-H est 10,4 (Tableau I – 9) et concorde avec la valeur mesurée du pH des suspensions à 20°C.

Tableau I – 9 : Influence de la température de cure sur la composition de la fraction liquide du système modèle (concentrations exprimées en mmol/L) [Bach, 2010]

Température	Ca	Si	Al	S	K	pH mesuré	pH calculé*	Fraction de sulfates solubles
20°C	2,5	2,3	<0,01	1,5	0,2	10,4	10,4	50%
50°C**	3,3	2,1	<0,01	2,7	0,4	9,6	9,7	90%
80°C	4,0	2,5	<0,01	3,2	0,3	9,1	9,2	100%

* pH calculé en fonction des concentrations de Ca, Al, Si, S et K et de la température

** concentration initiale en potassium de 1,5 mmol/L au lieu de 1 mmol/L

L'accroissement de la température de cure s'accompagne d'une diminution des pH mesurés de 0,8 unité de 20°C à 50°C et de 1,3 unité de 20°C à 80°C. La fraction de sulfates solubles est de 50% à 20°C et de 90% à 50°C. Cela démontre qu'une partie des sulfates est contenue dans la phase solide sous forme d'ettringite, et qu'à 50°C une partie des sulfates est adsorbée par les C-A-S-H et dissoute dans la solution interstitielle. Cependant, contrairement à ce qui a été observé dans l'étude de la solution interstitielle, à 80°C un relargage total des sulfates dans la solution se produit.

I.2.3.3. Comparaison des approches

Tous les systèmes contiennent principalement des C-A-S-H. L'hydratation des pâtes de ciment après 12 mois de cure n'étant pas totale, les anhydres C₂S sont encore présents. En ce qui concerne la minéralogie des différents systèmes, les assemblages sont très similaires.

Tableau I – 10 : Comparaison des phases identifiées par diffraction des rayons X dans les différents systèmes relatifs au liant T1_{CV} et pour différentes températures de cure [Bach, 2010]

Température de cure	20°C	50°C	80°C
Pâte ayant subi une cure humide de 12 mois	C-A-S-H, ettringite, mullite quartz, C ₂ S	C-A-S-H, mullite quartz, C ₂ S	
Liant ayant subi une hydratation accélérée	C-A-S-H, mullite quartz		
Système modèle	C-A-S-H, traces d'ettringite dans certains échantillons	C-A-S-H	

Pour les 3 systèmes (Figure I – 10), les courbes suivent la même évolution et les résultats sont assez proches, ce qui valide la démarche expérimentale adoptée. A 80°C, lorsque l'hydratation est la plus avancée, les pH des 3 systèmes sont tous environ de 9,2. A 20°C, la divergence des résultats devient plus importante avec le système modèle qui a tendance à sous-estimer la valeur du pH (Figure I – 10). En effet, avec l'activation thermique, l'équilibre à très long terme semble atteint et les trois systèmes convergent vers un même pH. Il serait possible qu'à une échéance supérieure à 1 an, le pH de la pâte devienne proche de ceux de l'hydratation accélérée et du système modèle.

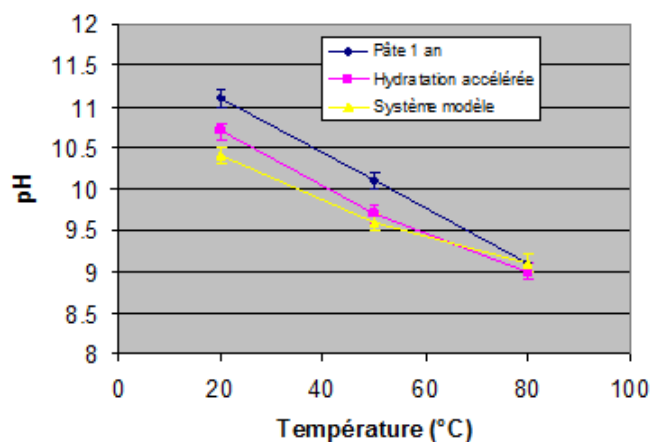


Figure I – 10 : Influence de la température sur le pH d'équilibre des différents systèmes relatifs au liant T1_{CV} (pâte âgée d'un an, système modèle, suspension cimentaire ayant subi une hydratation accélérée) [Bach, 2010]

La valeur finale du pH est liée à la nature du liant tandis que la cinétique est fortement dépendante de la température de cure qui impacte la cinétique d'hydratation. D'après le pH obtenu, à l'approche de l'équilibre thermodynamique, le système se rapprocherait davantage d'un équilibre entre le gel de silice et la solution aqueuse.

I.2.4. Modélisation de l'hydratation

L'objectif de la modélisation est de disposer d'une description de l'hydratation du liant dans le temps. Dans l'optique d'une modélisation Thermo-Hydro-Chemo-Mécanique (THCM) de l'ouvrage, la prédiction de l'hydratation à court terme est primordiale puisqu'elle conditionne son comportement à plus long terme.

Plusieurs approches existent dans la littérature pour modéliser les avancements des réactions de l'hydratation d'un ciment portland en fonction des objectifs (description des phénomènes, calcul de structure...). Après avoir présenté les modèles macroscopiques et les modèles microscopiques, le modèle pour l'hydratation de liants ternaires utilisé dans le cadre de la thèse, sera décrit.

I.2.4.1. Modèles d'hydratation macroscopiques

Les modèles macroscopiques décrivent le phénomène d'hydratation de manière globale en s'intéressant à des indicateurs de la réaction d'hydratation tels que les chaleurs d'hydratation ou les degrés d'hydratation. Nous pouvons notamment citer celui de [Powers et Brownyard, 1947] qui permet de prédire les fractions volumiques d'hydrates formés. Plusieurs auteurs [Knudsen, 1984 ; Gutteridge et Dalziel, 1990; Roelfstra et Salet, 1994] cités par [Buffo-Lacarrière, 2007] ont élaboré des lois empiriques qui prédisent l'évolution du degré d'hydratation sans rendre compte de la thermoactivation. Dans le modèle TEXO développé au LCPC [Humbert, 1989 ; Dubouchet, 1992], une loi de cinétique d'hydratation est proposée qui prend en compte les effets liés à la thermochimie sur les réactions d'hydratation. La loi peut être calée avec des essais de calorimétrie adiabatique ou semi-adiabatique, mais également avec l'évolution des résistances [Ulm et Coussy, 1998]. Cependant, dans le modèle, les effets hydriques sur la cinétique de réaction sont négligés, c'est-à-dire que la modélisation est faite en condition endogène. D'autre part, il s'agit d'une approche globale qui ne prend donc pas en compte les cinétiques propres aux différents constituants d'un liant composé.

I.2.4.2. Modèles d'hydratation microscopiques

Contrairement aux modèles macroscopiques, ces modèles décrivent le plus finement possible le développement de la microstructure par le biais d'observations microstructurales. Cette modélisation permet de représenter la formation de la microstructure explicitement.

Plusieurs facteurs tels que le rapport E/C, la température de cure, la granulométrie des particules de ciment, sont pris en compte dans la modélisation. Ainsi, il est possible de prédire les quantités d'hydrates formés, le retrait chimique, la porosité, la chaleur d'hydratation. Plusieurs modèles numériques ont été développés grâce aux progrès dans le domaine informatique (outils numériques). La liste présentée est non exhaustive :

- Modèle de Jennings et Johnson [Jennings et Johnson, 1986]
- Modèle NIST [Bentz et Garboczi, 1991]
- Modèle DUCOM [Maekawa et al, 1996]
- Modèle de Navi et Pignat [Navi et Pignat, 1996]
- Modèle HYMOSTRUCT [van Breugel, 1991]
- Modèle CEMHYD3D [Bentz, 2000]

Pour la simulation d'ouvrages massifs, les temps de calcul deviennent importants et le calage des paramètres devient complexe. Dans le cadre de la simulation des galeries de stockage, cette approche s'avère à l'heure actuelle inadaptée.

I.2.4.3. Modèle pour l'hydratation des liants composés

[Waller, 1999] a proposé un modèle d'hydratation des liants à base d'additions pouzzolaniques permettant de gérer une cinétique d'hydratation différente pour chaque type d'anhydre (ciment ou addition). Cependant, cette approche reste applicable uniquement en condition endogène car l'impact des variations hydriques (i.e. cure humide ou séchage) n'est pas pris en compte. Une loi cinétique empirique pour l'hydratation de cendres volantes et de fumées de silice est utilisée pour traiter l'hydratation de liants composés. Il introduit pour cela une limitation supplémentaire sur l'hydratation du ciment due à la consommation d'une partie de l'eau par l'hydratation d'une addition minérale. Cependant, ce terme d'influence ne permet pas un réel couplage entre clinker et addition minérale puisque l'hydratation de cette addition minérale n'est pas contrôlée par l'hydratation du clinker alors que, en réalité, cette addition réagit avec la portlandite produite par le clinker et est donc fortement conditionnée par la cinétique de réaction de ce dernier. Nous nous sommes donc intéressés à un modèle similaire qui permet la gestion des différentes cinétiques des additions [Buffo-Lacarrière, 2007]. Le modèle a été validé sur différents liants binaires à base de fumée de silice, de cendres volantes et de laitier [Kolani, 2012] avec des taux de substitutions variables et des conditions de température et hydriques également variables

I.2.4.3.1. Principe général du modèle d'hydratation

Une modélisation phénoménologique des réactions d'hydratation des ciments à base de pouzzolanes a été développée par [Buffo-Lacarrière, 2007]. Le principe général de la modélisation est consigné sur la Figure I – 11.

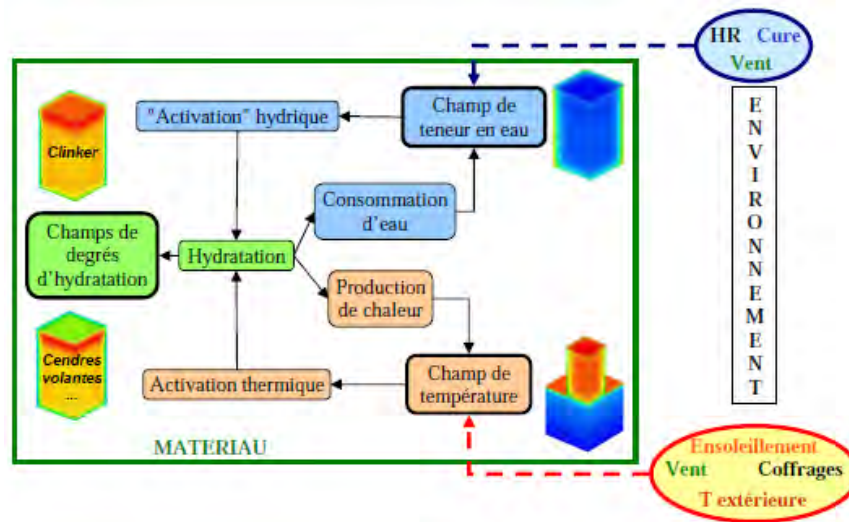


Figure I – 11 : Principe général de la modélisation [Buffo-Lacarrière, 2007]

Le modèle d'hydratation multiphasique proposé est basé sur une résolution couplée d'une loi de cinétique d'hydratation propre à chaque anhydre du liant permettant le suivi de l'évolution du degré d'hydratation de chaque constituant du liant, d'une loi de conservation de la masse d'eau permettant la gestion de l'évolution de la teneur en eau, et enfin d'une loi de conservation de la chaleur pour représenter les échanges thermiques externes au cours de l'hydratation :

$$\begin{cases} \vec{\alpha} = \vec{F}(\vec{\alpha}, W, T) \\ \dot{W} = -div(-D_w \overrightarrow{grad} W) + \sum Q_{th i}^W \cdot f_i \cdot \alpha_i \\ \rho c \cdot \dot{T} = -div(-\lambda \overrightarrow{grad} T + \sum Q_{th i}^T \cdot f_i \cdot \dot{\alpha}_i \end{cases} \quad (I - 5)$$

Où :

- α_i est une composante du vecteur $\vec{\alpha}$ représentant le degré d'hydratation de l'anhydre i
- W est la teneur en eau du béton en m^3/m^3 de béton
- T est la température dans le béton en $^{\circ}C$
- c est la capacité thermique du béton en $J.^{\circ}C^{-1}.kg^{-1}$
- λ est la conductivité thermique du béton en $W.^{\circ}C^{-1}.m^{-1}$

- ρ est la masse volumique du béton en kg.m^{-3}
- D_w est le coefficient de transport d'eau en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- f_i est le dosage en composé anhydre i en kg.m^{-3} de béton
- $Q_{th\ i}^T$ est la chaleur d'hydratation totale de l'anhydre i en J.kg^{-1}
- $Q_{th\ i}^W$ est la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète de l'anhydre i en m^3/kg de composé anhydre i

A ces équations s'ajoutent d'une part les conditions aux limites thermiques permettant de prendre en compte les échanges thermiques entre la structure qui s'hydrate et son environnement (refroidissement des surfaces, flux solaire...) et, d'autre part, les échanges hydriques comme la cure et l'humidité du milieu ambiant.

I.2.4.3.2. Gestion de la stœchiométrie dans le modèle

Calcul de la stœchiométrie

Dans le modèle d'hydratation développé par [Buffo-Lacarrière, 2007] et [Kolani, 2012], seuls les hydrates stables formés, détaillés dans le prochain paragraphe, sont pris en compte au cours de l'hydratation du clinker et des additions pouzzolaniques. Le principe du modèle est de corrélérer la composition chimique de chaque constituant du liant à la quantité totale de chaque produit hydraté formé lorsque l'hydratation est complète. Les coefficients stœchiométriques de chaque hydrate doivent être identifiés pour connaître les oxydes consommés et la demande en eau pour chaque produit formé.

Selon [Adenot, 1992], les produits principaux stables de l'hydratation du clinker sont le silicate de calcium hydraté (C-S-H), la portlandite (CH) et les phases alumineuses telles que le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$), l'ettringite ($\text{C}_5\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) et l'hexahydrate (C_3AH_6). Pour évaluer la quantité de chaque hydrate produit, deux hypothèses sont faites pour les phases alumineuses. Si la quantité de sulfate (SO_3) est suffisante au cours de l'hydratation, alors la première hypothèse est de considérer que de l'ettringite se forme et non de l'hexahydrate. L'hypothèse alternative serait la situation inverse, caractérisée par un manque de sulfates, où les hexahydrates sont formés au détriment de l'ettringite. Le rapport C/S des C-S-H formés par le clinker est pris égal à 1,75 comme le propose [Richardson 2000].

Selon la littérature [Justnes, 1992 ; Adenot, 1992], la silice contenue dans les additions pouzzolaniques (fumée de silice, cendres volantes) réagit avec la portlandite pour produire des C-S-H différents de ceux formés par l'hydratation du clinker, c'est-à-dire avec un rapport C/S

compris entre 1,1 et 1,2. Dans la modélisation, une valeur moyenne de 1,15 est prise. Pour les additions contenant de l' Al_2O_3 , des hexahydrates (C_3AH_6) sont aussi formés par des réactions pouzzolaniques avec la portlandite.

D'après [Chen, 2007], les produits de l'hydratation d'un ciment avec du laitier de haut fourneau sont des C-S-H dans lesquels une partie des aluminates remplace la silice pour former des C-A-S-H, de l'hydrotalcite (M_5AH_{13}), de l'ettringite ($\text{C}_5\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), et des phases AFm (C_4AH_{13} , C_2ASH_8). La stœchiométrie des C-A-S-H produits varie dans le temps en fonction de la quantité de portlandite présente dans la pâte. En effet, le rapport molaire des C/S des C-A-S-H est plus élevé que celui d'un laitier pur indiquant ainsi une demande additionnelle de calcium lors de l'hydratation du laitier.

Consommation de la portlandite par le laitier

La modélisation de l'hydratation des liants avec du laitier est particulière. La quantité de portlandite consommée par les réactions d'hydratation du laitier est proportionnelle à la celle produite par l'hydratation du clinker [Kolani, 2012]. Plus précisément, la demande en calcium des C-A-S-H pour l'hydratation du laitier est évaluée à chaque pas de calcul, et cette demande est alimentée par la Portlandite. Pour former les C-A-S-H, le laitier peut puiser le calcium de cette portlandite ou de son propre calcium anhydre. Le rapport C/S des C-A-S-H formé est compris entre celui d'un C-S-H de l'hydratation du clinker pur et celui d'un laitier pur. Il dépend de la quantité de portlandite disponible. Une relation est proposée par [Kolani, 2012] pour prendre en compte cette stœchiométrie évolutive du rapport $\left(\frac{C}{S}\right)^{lc}$ d'un mélange ciment-laitier:

$$\left(\frac{C}{S}\right)^{lc}(t) = \left(\frac{C}{S}\right)^c k_c(t) + \left(\frac{C}{S}\right)^{lp} k_l(t) \quad (\text{I} - 6)$$

$$\text{Avec : } k_c(t) = \frac{n_{cH}^c(t)}{n_{cH}^c(t) + n_c^l(t)} \text{ et } k_l(t) = \frac{n_c^l(t)}{n_{cH}^c(t) + n_c^l(t)}$$

Où :

- $\left(\frac{C}{S}\right)^c$ est le rapport molaire d'un C-S-H formé par le clinker pur (1,75)
- $\left(\frac{C}{S}\right)^{lp}$ est le rapport molaire d'un C-S-H formé par le laitier pur (1,14)
- $k_c(t)$ est un coefficient de distribution qui décrit la proportion de calcium provenant de la portlandite en mole au temps t

- $k_l(t)$ est un coefficient de distribution qui décrit la proportion de calcium du laitier anhydre en mole au temps t
- n_{CH}^c est la quantité de portlandite disponible en mole au temps t
- n_C^l est la quantité de calcium restant dans le laitier en mole au temps t

Quantité d'eau liée

La quantité totale d'eau liée dans la pâte peut être déduite à partir de la quantité d'hydrates produits et de la quantité d'eau liée pour chaque hydrate. [Taylor, 1986] propose plusieurs valeurs de rapport molaire H/S pour les silicates de calcium hydratés en fonction de leur structure : 0,83 pour la tobermorite, 1,5 pour la jennite, 2,0 pour la plombierite, etc. En fonction de son état de saturation, [Jennings, 1992] propose un rapport molaire de 1,5 pour des C-S-H dont l'état est sec et 4,0 pour des C-S-H en condition saturée. Dans le modèle, pour les C-S-H formés par la fumée de silice ou les cendres volantes, une valeur de H/S est 1,11 est prise. Cette valeur est calculée avec une loi proposée par [Adenot, 1992]. Pour le laitier, [Kolani, 2012] propose de faire varier le rapport H/S des C-A-S-H formés en fonction du rapport C/S avec la loi suivante :

$$\left(\frac{H}{S}\right)^{lc} = \left(\frac{C}{S}\right)^{lc} + 1,45 \times \left(\left(\frac{C}{S}\right)^{lc} - \left(\frac{H}{S}\right)^{lp} \right)^+ \quad (I-7)$$

Avec : $\left(\frac{H}{S}\right)^{lp} \approx \left(\frac{C}{S}\right)^{lp} \approx 1,2$ [Chen, 2007]

Où :

- $(X)^+$ désigne la partie positive de X qui est égale à 0 si X est négatif, et égale à X si X est positif
- $\left(\frac{H}{S}\right)^{lp}$ est la demande en eau des C-A-S-H formés par le laitier pur
- $\left(\frac{C}{S}\right)^{lc}$ est le rapport C/S des C-A-S-H formés par le mélange ciment-laitier
- $\left(\frac{C}{S}\right)^{lp}$ est le rapport C/S des C-A-S-H formés par le laitier pur

Evolution de la quantité des hydrates

A chaque pas de calcul, la quantité d'hydrates x peut être calculée avec la relation suivante :

$$n_x(t) = q(x) \times \alpha_i(t) \quad (I-8)$$

Où :

- $n_x(t)$ est la quantité de l'hydrate x en mole au temps t
- $q(x)$ est la quantité de l'hydrate x en mole à hydratation complète
- $\alpha_i(t)$ est le degré d'hydratation de la phase i au temps t

I.2.4.3.3. Loi de cinétique des réactions

Physique du modèle

Les travaux récents sur l'hydratation [Bullard et al., 2011 ; Scrivener et Nonat, 2011] proposent une décomposition du processus en 4 étapes. L'essai au calorimètre Langavant permet de distinguer ces différentes phases : (1) la réaction initiale avec l'hydrolyse du liant, (2) la période de ralentissement des réactions, (3) une période d'accélération et (4) une période de décélération de l'hydratation. La phase 1 assez brève, 45 min, est pilotée par des phénomènes de précipitation et de dissolution des anhydres. Les mécanismes d'hydratation durant la phase 2 ne font pas l'unanimité parmi la communauté scientifique. Certains auteurs [Steins et Stevels, 1949] avancent l'hypothèse d'une couche d'hydrates métastables qui limite l'accessibilité à l'eau, tandis que d'autres [Damidot et al., 1990] privilégient l'hypothèse d'une couche hydrolysée superficielle autour de l'anhydre dont la solubilité serait plus faible que celle d'un anhydre sans cette couche. L'accélération de la phase 3 est liée aux mécanismes de germination et de nucléation. Enfin, durant la phase 4, l'hydratation est pilotée principalement par des phénomènes de diffusion, mais d'autres facteurs tels que le manque d'espace ou d'eau contribuent au ralentissement de l'hydratation.

La cinétique des réactions est aussi influencée par les variations thermiques du milieu réactionnel qui sont prises en compte par une loi de type [Arrhenius, 1915]. Dans le cas des laitiers, la vitesse d'avancement de l'hydratation est aussi régie par la quantité de portlandite disponible dans la solution qui sert d'activant chimique à la dissolution.

Les différents phénomènes physico-chimiques présentés ci-dessus sont pris en compte de façon indépendante dans la loi de cinétique d'hydratation initialement proposée par [Buffo-Lacarrière, 2007] et améliorée par [Kolani, 2012] pour gérer l'hydratation des constituants du liant séparément :

$$\dot{\alpha}_i = A_i \cdot g_i \cdot \pi_i \cdot h_i \cdot s_i \quad (\text{I} - 9)$$

Où :

- i est l'anhydre considéré pour la loi de cinétique
- A_i est un paramètre de calage de cinétique global
- g_i est la fonction qui prend en compte l'influence du cycle dissolution-sursaturation-précipitation
- π_i est la fonction qui gère la disponibilité de l'eau pour l'hydratation
- h_i est la fonction qui décrit l'influence de la température
- s_i est la fonction qui prend en compte l'activation chimique des additions dans le cas des liants composés

Activation de la dissolution g_i

Dans la littérature [Roy et Idorn, 1982 ; Alexandre et Sebileau, 1988 ; Chen, 2007], la dissolution du laitier et des pouzzolanes dans la solution interstitielle est activée par les alcalins libérés par l'hydratation du clinker. Pour modéliser l'activation du laitier de manière optimale, il faudrait effectuer une quantification de la concentration de la solution interstitielle en alcalins. Il existe des méthodes analytiques [Brouwers et Eijk, 2003 ; Chen, 2007] pour quantifier la concentration des différents alcalins prenant même en compte les C-S-H par le biais de coefficient de distribution. Cependant, afin de ne pas ralentir les vitesses de calcul du modèle, [Kolani, 2012] propose d'utiliser la quantité de clinker dissoute au cours de l'hydratation comme indicateur du taux d'alcalins dans la solution interstitielle. Dans le cas du laitier, la source d'alcalins qui conduit à la dissolution peut provenir de l'hydratation de tous les grains de clinker environnant. En revanche, dans le cas du clinker seul, la dissolution du clinker en présence d'eau se poursuit jusqu'à la sursaturation de la solution interstitielle et la précipitation des hydrates. La concentration de la solution baisse alors et le clinker anhydre se dissout à nouveau. Le phénomène de sursaturation de la solution interstitielle autour du grain de clinker est local et concerne uniquement le voisinage du grain considéré. [Kolani, 2012] propose donc de limiter le volume maximal de solution interstitielle que peut sursaturer un grain de clinker à travers un paramètre de teneur en eau seuil qui sera pris en compte pour l'activation de la dissolution du clinker lorsque la teneur en eau actuelle dépasse cette valeur :

$$g_i = \begin{cases} \frac{\alpha_c \cdot C_{p0\text{clinker}}}{\text{MIN}(W_{ps}, W_p)} & \text{si } i = \text{clinker} \\ \frac{\alpha_c \cdot C_{p0\text{clinker}}}{W_p} & \text{si } i = \text{addition minérale} \end{cases} \quad (\text{I} - 10)$$

Où :

- α_c est le degré d'hydratation du clinker
- $C_{p0clinker}$ est la concentration volumique initiale de clinker dans la pâte
- W_p est la teneur en eau de la pâte exprimée en concentration volumique
- W_{ps} représente la teneur en eau seuil
- $MIN(W_{ps}, W_p)$ est le minimum de W_p et de W_{ps}

Disponibilité de l'eau π_i

L'accessibilité à l'eau des grains anhydres est prise en compte à travers le terme π_i de la loi de cinétique d'hydratation. La difficulté d'accès de l'eau augmente au cours de l'avancement de l'hydratation notamment à cause de la formation des couches d'hydrates autour des grains anhydres. A terme, l'eau présente dans la porosité capillaire ne sera plus disponible pour hydrater le grain. [Kolani, 2012] propose une modification de l'expression proposée par [Buffo-Lacarrière, 2007] pour limiter l'impact de n sur r_k :

$$\pi_i = \exp\left(\frac{-1}{n} \cdot \left(\frac{\bar{r}_{m_i}}{r_k}\right)^n\right) \quad (\text{I} - 11)$$

Où :

- n est un paramètre de calage qui contrôle la cinétique
- r_k est un paramètre de calage qui caractérise l'épaisseur de la couche d'hydrate au-delà de laquelle la vitesse d'hydratation décroît
- \bar{r}_{m_i} est la valeur au pas de calcul qui caractérise la couche d'hydrates autour du grain anhydre i considéré

Activation thermique h_i

La réaction d'hydratation du béton est exothermique et aussi thermo-activée. L'élévation de la température durant l'hydratation accélère la cinétique des réactions, ce qui est pris en compte dans la loi de cinétique à travers une fonction de type Arrhenius :

$$h_i = \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (\text{I} - 12)$$

Où :

- E_{a_i} est l'énergie d'activation du constituant i en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- R est la constante des gaz parfaits, soit $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- T est la température en K

Activation chimique s_i

Le terme s_i prend en compte l'activation chimique des réactions des additions dans les liants composés. Selon [Dron, 1984], l'activation alcaline du laitier peut être aussi de type calcique. Une des sources d'activation disponible pour le laitier est donc la portlandite produite par l'hydratation du clinker, mais il existe aussi d'autres sources de calcium telles que le calcium contenu dans le laitier lui-même en quantité non négligeable. Il représente une source d'auto-activation calcique. La cinétique d'hydratation du laitier est chimiquement activée par ces deux sources de calcium. [Kolani, 2012] a donc proposé une modification du terme s_i pour prendre en compte la deuxième source de calcium issue du laitier anhydre :

$$s_i = \begin{cases} 1 & \text{si } i = \text{clinker} \\ CH(t) & \text{si } i = \text{addition pouzzolanique} \\ CH(t) + C^l(t) & \text{si } i = \text{laitier} \end{cases} \quad (\text{I} - 13)$$

Où :

- $CH(t)$ représente la concentration molaire de portlandite disponible dans la pâte à l'instant t
- $C^l(t)$ représente la concentration molaire d'oxyde de calcium du laitier anhydre restant à l'instant t

I.2.4.3.4. Paramètres du modèle

Les paramètres du modèle sont de deux types : des données d'entrée matériaux et des paramètres de calage. L'ensemble des données d'entrée pour la modélisation est récapitulé dans le Tableau I – 11.

Tableau I – 11 : Données d'entrée du modèle d'hydratation

Données d'entrée	Clinker	Additions	Comment l'obtenir?
Dosage	X	X	Fixé par la formulation
Composition chimique	X	X	Disponibles sur la fiche technique du liant
Masse volumique (ρ)	X	X	
Energie d'activation (E_a)	X	X	Déterminées par calcul ou extraites de la littérature
Chaleur totale d'hydratation (Q_{th}^T)	X	X	
Paramètres A, r_k, n	X	X	Calés à partir d'un essai Langavant

Les données matériaux sont facilement accessibles sur leur fiche technique. Les autres paramètres, tels que la chaleur totale théorique du ciment et son énergie d'activation, sont déterminés respectivement à partir des formules de [Bogue, 1952] et [Schindler, 2004]. Pour

la fumée de silice et les cendres volantes, les valeurs choisies sont celles de [Waller, 1999]. Enfin, pour les paramètres du laitier, la valeur de l'énergie d'activation est celle issue des travaux de [Fernandez-Jimenez et Puertas, 1997], et la valeur de la chaleur totale théorique est celle proposée par [Kishi et Maekawa, 1995]. D'autres données relatives au modèle telles que les caractéristiques physico-chimiques des phases du clinker peuvent être trouvées dans la thèse de [Buffo-Lacarrière, 2007].

Les essais de calorimétrie permettent d'obtenir un indicateur fiable de la cinétique des réactions d'hydratation à travers l'évolution du dégagement de chaleur. Les paramètres de la loi de cinétique K , r_k et n sont calés sur la courbe de dégagement de la chaleur fournie par l'essai, par la méthode des moindres carrés. La vitesse d'avancement des réactions d'hydratation peut ainsi être calée par le biais de la loi de cinétique. Dans le cas des liants binaires, la détermination des paramètres de calage se fait par calages successifs. Dans un premier temps, les paramètres de calage du clinker sont d'abord déterminés sur un mortier dont le liant est composé uniquement de clinker. Ensuite, les paramètres du clinker étant connus, ceux des autres additions (fumée de silice, cendres volantes ou laitier) sont obtenus par un calage réalisé avec un mortier à base de clinker et de l'addition considérée.

I.2.4. Conclusions

Dans cette partie, l'étude de la microstructure des bétons bas pH et de son évolution au cours de l'hydratation a été présentée. Cette microstructure est différente de celle des bétons classiques en raison des fortes quantités d'additions présentes dans les formules. Les bétons bas pH se distinguent par l'absence de portlandite à long terme, le rapport CaO/SiO_2 des C-S-H plus faible et un pH de la solution interstitielle autour de 11.

La réactivité du liant et la température de cure sont deux facteurs qui jouent un rôle primordial sur la cinétique d'hydratation. Un liant homogène (sans amas) et/ou une température de cure à $50^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$ permettent d'accélérer l'hydratation du liant et de se rapprocher de l'état d'équilibre thermodynamique. Si la réactivité du liant est améliorée, la stoechiométrie des C-S-H est aussi impactée (rapport C/S plus faible) et doit être considérée pour la modélisation.

La modélisation de l'hydratation de ces liants est indispensable pour simuler la réponse structurelle de l'ouvrage. Le modèle d'hydratation multiphasique permettant de prendre en compte les différentes cinétiques des additions pouzzolaniques ainsi que les

interactions avec le ciment et qui a été utilisé au cours de la thèse, a été présenté. Ce modèle a été validé sur différents liants binaires avec de la fumée de silice, des cendres volantes et des laitiers avec des taux de substitutions, des conditions de température et hydriques variables. Néanmoins, il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur l'hydratation de ces liants plus complexes des liants bas pH pour mieux utiliser ce modèle stœchiométrique.

I.3. Comportement à l'état frais des bétons bas pH

En raison des conditions de mise en œuvre particulières pour les ouvrages de stockage, la connaissance et la maîtrise du comportement à l'état frais des bétons bas pH sont indispensables. L'un des objectifs de la thèse est de proposer des préconisations pour la mise en œuvre des bétons bas pH dans le cadre de l'application visée in situ. Dans un premier temps, les différentes conditions de coulage envisagées par l'Andra sont présentées. Les données sur la rhéologie à l'état frais des bétons bas pH n'ont pas été trouvées dans la littérature. Afin de mieux apprécier le volet exploratoire sur la rhéologie des bétons bas pH de l'étude, une brève présentation des propriétés rhéologiques des bétons traditionnels est donc proposée. Enfin, une synthèse des acquis sur le comportement à état frais est présentée.

I.3.1. Conditions de mise en œuvre considérées

L'ouvrage de stockage est situé à environ 500 mètres de profondeur. Il est donc nécessaire de réfléchir aux solutions et problèmes relatifs à la mise en œuvre du béton. Actuellement, trois solutions sont envisagées (Figure I – 12). En fonction de la solution choisie pour le coulage du béton, une ouvrabilité plastique a minima est visée.

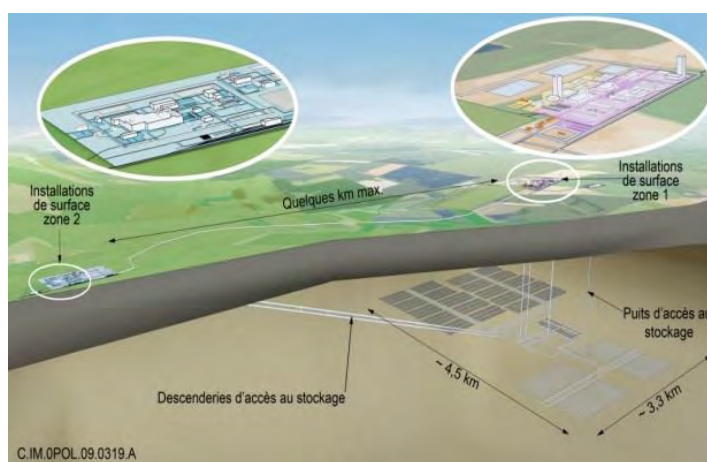


Figure I – 12 : Schéma du site de construction de l'ouvrage de stockage

I.3.1.1. Solution de pompage

La première option est un pompage vertical de la surface jusqu'au site de construction. L'avantage de cette solution est une distance et un temps d'acheminement minimaux pour le béton. Cependant, au niveau de la faisabilité, plusieurs problèmes techniques sont à considérer. D'une part, il faut prendre en compte l'effet lié à la gravité. Sur une hauteur de 500 mètres, les pressions en sortie seront très élevées et les risques de ségrégation seront donc importants, de même que les risques de prise prématurée. Alternativement, il serait possible de pomper le béton suivant la rampe d'accès. Dans ce cas, une étude de la tribologie, c'est-à-dire du frottement du béton frais avec la paroi du boyau, s'avèrerait indispensable pour estimer les risques d'échauffement du béton et d'usure du boyau, et ainsi éventuellement valider la procédure. Cette solution paraît tout de même peu envisageable du fait des longueurs de tuyau qu'elle impliquerait.

I.3.1.2. Solution de la centrale à béton sur chantier

La deuxième solution consiste à installer une centrale à béton sur le site, à 500 mètres de profondeur. Cette technique est intéressante d'un point de vue de l'ouvrabilité du matériau et surtout pour le maintien de la durée pratique d'utilisation (DPU) qui pourrait ainsi être réduite. En revanche, elle est la plus coûteuse et peut poser des problèmes pour la mise en œuvre en raison des quantités importantes de béton à couler. Il faudrait aussi aménager un espace pour le stockage des matériaux.

I.3.1.3. Solution de l'acheminement du béton

La troisième solution est une production du béton en surface et un acheminement du béton par des trémies. Cette solution permet de s'affranchir des problèmes des deux solutions précédentes. En effet, d'un point de vue économique, cette option est la moins onéreuse, et d'un point de vue technique, la production de quantités importantes de béton est possible. En revanche, au vu des distances entre la centrale à béton en surface et le site de mise en œuvre, les temps d'acheminement du béton pourraient être longs, estimés à 2h environ. Il est donc nécessaire de s'assurer d'une bonne ouvrabilité du béton et d'une DPU suffisamment longue. Pour cela, nous avons étudié l'évolution de grandeurs rhéologiques dans le cadre la thèse afin de pouvoir dégager des conclusions par rapport à la mise en œuvre, mais également par rapport au comportement à l'état frais en général. Afin de mieux apprécier le volet sur la

rhéologie des bétons, un rappel des grandeurs rhéologiques caractérisant le comportement du béton à l'état frais est proposé.

I.3.2. Propriétés à l'état frais

I.3.2.1. Ouvrabilité du béton

Les propriétés d'un béton sont impactées par la compacité du mélange à l'état frais et donc par sa mise en œuvre (vibration dans le cas d'un béton non auto-plaçant). Le compactage du mélange à l'état frais est obtenu par l'aiguille vibrante ou la table à chocs/vibrante. Ce processus consiste à éliminer l'air piégé dans le mélange. Des phénomènes de frictions entre les différents constituants du béton (friction interne) et entre le béton et la paroi du moule (friction externe) sont mis en jeu. L'ouvrabilité est une propriété intrinsèque au béton définie comme étant la vibration nécessaire pour éliminer les frictions internes uniquement et produire une compacité optimale [Glanville et al., 1947]. Telle que la définition est donnée, il n'y a pas de méthode acceptable qui permette de mesurer cette propriété intrinsèque. Cependant, des méthodes plus classiques comme l'essai d'affaissement permettent de donner un ordre d'idée.

Le facteur le plus important qui affecte l'ouvrabilité du mélange est le dosage en eau dans le béton. Pour des teneurs en eau et en constituants figées, l'ouvrabilité dépend également de la taille maximale des granulats, de leur morphologie, de leur nature minéralogique et de leur qualité (masse volumique réelle, absorption d'eau et porosité, sensibilité au gel...). Par ailleurs, les adjuvants (de type réducteur d'eau) ont aussi un effet important sur l'ouvrabilité.

Le béton frais se durcit avec le temps, ce qui ne doit pas être confondu avec sa prise. En effet, ce durcissement est lié à une perte de l'eau du mélange, soit par absorption par les granulats s'ils n'étaient pas saturés, soit par évaporation notamment suite à une exposition au vent et au soleil, ou soit par consommation par l'hydrolyse du ciment. Selon [Kempster, 1968], sur une durée de 1 heure, il y aurait une diminution du facteur de compacité de 0,1 correspondant à un passage d'un affaissement au cône d'Abrams de 17,5 cm à 5 cm. La perte de l'affaissement dépend de plusieurs facteurs. Généralement, plus l'ouvrabilité initiale est élevée et plus la cinétique de perte d'affaissement l'est aussi. Cette vitesse de perte d'affaissement est aussi accentuée par la quantité de liant, et donc de fines dans le mélange. Selon [Erlin et Hime, 1979 ; Ramachandran, 1984], la composition chimique joue aussi un

rôle important. En effet, cette perte est plus importante quand la teneur en alcalins est élevée et quand la teneur en sulfate est très faible. La Figure I – 13 présente ainsi un exemple d'évolution de l'affaissement dans le temps d'un béton à base d'un ciment ayant une teneur massique en alcalins de 58% et de rapport E/C de 0,4. La teneur en eau des granulats impacte aussi l'évolution de l'affaissement pour une eau totale donnée. En effet, la perte d'affaissement est plus importante pour des granulats secs en raison de leur forte capacité à absorber.

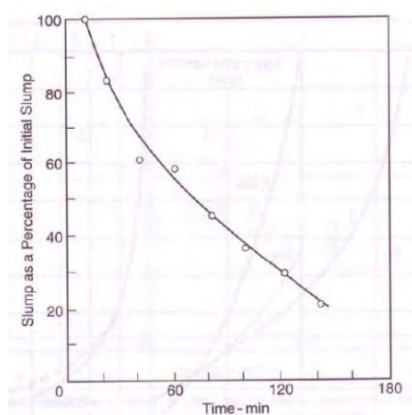


Figure I – 13 : Perte de l'affaissement en % dans le temps [Meyer et Perentchio, 1980] cité par [Neville, 2000]

D'autres produits tels qu'un superplastifiant réducteur d'eau permettent de retarder le durcissement du béton, mais conduisent souvent à un accroissement de la perte d'affaissement dans le temps [Neville, 2000]. La température ambiante et celle du béton peut aussi avoir un effet sur son ouvrabilité dans le temps. L'affaissement initial est plus faible à des températures supérieures à 20°C pour une formule donnée et ce phénomène semble être indépendant de la taille des granulats [ACI 211.3-75, 1987]. Les travaux menés par [Dodson, 1990] montrent aussi que la perte d'affaissement augmente avec la température (Figure I – 14).

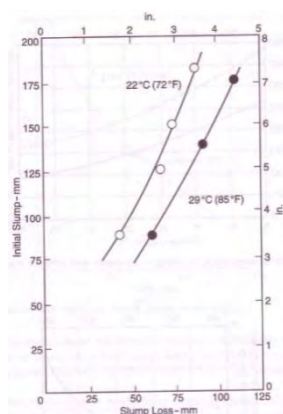


Figure I – 14 : Influence de la température sur la perte d'affaissement (en mm) dans le temps [Dodson, 1990]

Les formules de bétons bas pH étant multiples dans la littérature, nous présenterons ici les résultats des bétons bas pH de l'Andra [Codina, 2007] et [Garcia et Verdier, 2009] afin d'identifier celles qui répondraient au mieux au cahier des charges et seraient donc les mieux adaptées pour le massif de scellement dans l'ouvrage (Tableau I – 12). Comme vu précédemment, l'ouvrabilité et le comportement à l'état frais dépendent de plusieurs paramètres, mais principalement du dosage en eau du béton et des granulats. Les propriétés des bétons Andra, comprenant 100% de CEM I, de rapports en eau sur ciment similaires à ceux des bétons bas pH et incorporant surtout les mêmes granulats, sont également présentées à titre comparatif dans cette partie. A l'état frais, la seule contrainte requise dans le cahier des charges de l'Andra pour les bétons bas pH est d'obtenir un affaissement plastique de 10 cm minimum.

Tableau I – 12 : Composition des bétons bas pH de l'Andra étudiés

	[Garcia et Verdier, 2009]		[Codina, 2007]	
	T _{CV}	T _L	T _{CV}	T _L
%SP	1,3	1,3	1,3	1,3
Liant	365	380	395	395
Ciment	136,9	76,0	148,1	79,0
Fumée de silice	118,6	123,5	128,4	128,4
Cendres volantes	109,5	-	118,5	-
Laitier	-	180,5	-	187,6
Sable	829	807	813	817
Gravillons	1014	986	185	186
Granulats	-	-	850	854
Eau efficace	164	146	158,0	169,9
E_{eff}/L	0,44	0,41	0,40	0,43

Lors du gâchage, une mesure à l'aéromètre de la quantité d'air piégée dans le matériau ainsi qu'une mesure de masse volumique apparente ont été réalisées (Tableau I – 13).

Tableau I – 13 : Masse volumique apparente (en kg/m³), quantité d'air occlus (%) et affaissements (cm) des mélanges étudiés [Codina, 2007]

Béton	CEM I	T1_{CV}	T3_L
Air occlus (%)	1,8	2,1	2,7
Masse volumique apparente (kg/m ³)	2447	2390	2381
Affaissement (cm)	10	12	16

Les valeurs obtenues pour les bétons bas pH sont relativement proches entre elles en considérant que la précision de la mesure sur l'air occlus est de l'ordre de 0,5% (NF-P-18-353) . La quantité d'air occlus est inférieure à 3% pour les bétons bas pH, mais reste supérieure à celle du béton témoin CEM I (1,8%). La présence de bulle d'air dans le matériau

durci nuit à la durabilité des matériaux (sauf pour le gel/dégel) et, par la création de lieux préférentiels de concentration de contrainte, contribue à diminuer la résistance mécanique.

La nature du superplastifiant joue un rôle primordial sur le pourcentage d'air occlus. Selon les études d'optimisation des formulations bas pH de $T3_L$ [Garcia et Verdier, 2009], les valeurs d'air occlus pouvaient varier de 2 à 9% suivant le superplastifiant utilisé.

Les affaissements sont tous supérieurs à 10 cm, respectant l'ouvrabilité demandée dans le cahier des charges. Cependant, dans le cadre d'un long temps d'acheminement du béton sur site, la durée pratique d'utilisation (DPU) du cahier des charges est définie par un affaissement de 10cm au bout de 2h. L'évolution au cours du temps de l'affaissement des bétons bas pH est présentée en Figure I – 15 [Garcia et Verdier, 2009]. La nomenclature est la suivante : T1-30 E/L et T3-15 E/L signifient une diminution de la quantité de liant de 30/15 kg avec une conservation du rapport E/L à 0,40 par rapport à la formule originale de [Codina, 2007] tandis que T1-30 E traduit une diminution de 30 kg de liant avec une conservation de la quantité d'eau et donc une augmentation du rapport E/L à une valeur de 0,43

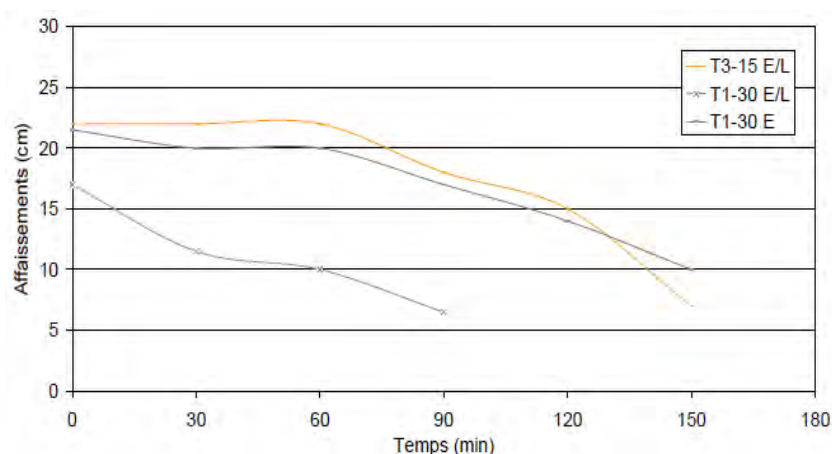


Figure I – 15 : Evolution des affaissements dans le temps de $T3_L$ -15 E/L, $T1_{CV}$ -30 E/L, $T1_{CV}$ -30 E [Garcia et Verdier, 2009]

Maintenir le rapport E/L en diminuant la quantité de liant conduit à une perte d'eau totale et donc à un affaissement limite de 10 cm au bout d'une heure uniquement. Conserver la quantité d'eau totale de la formulation originale tout en diminuant la quantité de liant permet d'augmenter le rapport E/L et ainsi d'atteindre l'affaissement souhaité au bout de 2h. La réduction de liant est moindre dans $T3_L$ où l'obtention des 10 cm après 2 h est acquise avec le rapport E/L initial de 0,43. De plus, le liant $T3_L$ contient environ deux fois moins de CEM I que T^{CV} ce qui contribue à son bon maintien d'affaissement.

I.3.2.2. Echauffement associé à la prise

Dans les ouvrages de stockage, le béton bas pH sera utilisé comme massif d'appui au scellement des galeries. En raison des importants volumes de béton mis en œuvre, il est primordial de limiter l'échauffement de ce dernier afin de réduire les risques de fissuration dus, entre autres, aux gradients thermiques. L'évolution de la chaleur d'hydratation d'un béton est un bon indicateur des réactions d'hydratation associées. Pour des raisons pratiques, l'évolution du degré d'hydratation des CEM I peut être estimée en connaissant la chaleur d'hydratation à une échéance donnée et à partir de la chaleur d'hydratation théorique calculée avec la formule de [Bogue, 1952]. Pour les bétons à base de liant ternaire, les constituants ont des cinétiques de réaction différentes qui impactent en plus l'hydratation du ciment. Il est donc essentiel de mieux comprendre les réactions d'hydratation de chaque constituant du liant pour simuler correctement les réactions d'hydratation des liants composés bas pH.

Pour évaluer la chaleur d'hydratation et l'échauffement du béton, des essais au calorimètre Langavant selon le protocole de la norme [NF EN 196-9, 2010] ont été réalisés par [Codina, 2007]. Le principe de la méthode semi-adiabatique consiste à introduire un échantillon de mortier, fraîchement préparé, dans un calorimètre afin de déterminer la quantité de chaleur dégagée d'après le suivi de l'évolution de la température. À une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du ciment contenu dans l'échantillon est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant durant toute la durée de l'essai. Lors des études précédentes [Codina, 2007], les mesures ont été relevées sur des mortiers normalisés avec une fraction volumique de liant évidemment supérieure à celle contenue dans les bétons. Les résultats présentés (Figure I – 16) peuvent dès lors être considérés comme majorants.

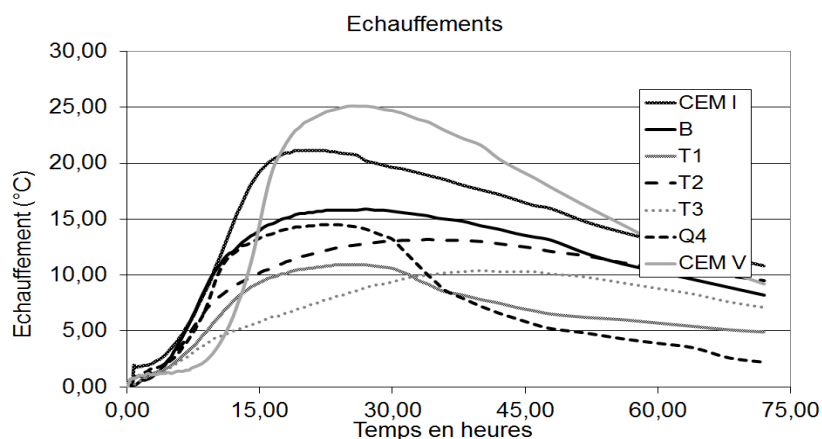


Figure I – 16 : Echauffements des mortiers bas pH [Codina, 2007]

Les liants bas pH présentés sur la Figure I – 16 sont les mêmes que ceux présentés à la suite de la Figure I – 4. L'élévation de température dans un béton classique en condition semi-adiabatique est d'environ 20°C. Pour limiter cette température, il faut « diluer » le clinker par des additions. Les cinq formules bas pH présentent toutes un échauffement inférieur à 20°C. Les formulations T1 et T3 se caractérisent par les échauffements les plus faibles (10,9°C et 10,4 °C respectivement). En effet, dans le cas de T1_{CV}, les cendres volantes contribuent à limiter l'échauffement [Tokyay, 1988] et dans le cas de T3_L, il s'agit de la contribution du laitier de haut fourneau [Douglas, 1990]. Par ailleurs, ces deux formules ont les teneurs en clinker les plus faibles, soit 37,5% pour T1_{CV} et 20,0% pour T3_L. La différence de cinétique entre les deux peut en partie s'expliquer par la différence de teneur en ciment.

I.3.2.3. Déformation au jeune âge

Les déformations qui se produisent au jeune âge durant les premières heures après coulage sont le retrait chimique, le retrait plastique et le retrait thermique.

I.3.2.3.1. Retrait chimique

Il est aussi appelé la contraction de Le Chatelier dû au fait que le volume des hydrates est 20% inférieur à la somme du volume d'eau et des anhydres [Le Chatelier, 1900]. Cette contraction d'origine chimique débute lors du gâchage et se poursuit tout le long de l'hydratation du ciment. Le phénomène s'estompe avec le durcissement de la pâte.

I.3.2.3.2. Retrait plastique et retrait thermique

Ces retraits se produisent durant les premières heures de coulage sur des durées généralement courtes. Le retrait plastique est la conséquence de l'évaporation de l'eau ressuée en surface du béton frais. Un déséquilibre se crée donc entre le départ de l'eau à la surface et l'apport d'eau par le béton résultant ainsi à une forte contraction qui peuvent provoquer des fissures en surface. Le problème du retrait plastique peut être résolu par une cure appropriée.

Lors de la prise, la température s'élève en raison de l'exothermicité des réactions d'hydratation. Suite à cette phase de dilatation, se produit un retrait dit thermique. Le gradient thermique entre cœur et la surface du béton est d'autant plus important que le massif de béton est grand. Ces déformations, lorsqu'elles sont gênées dans le cas de structures massives, peuvent engendrer de la microfissuration.

I.3.2.3.3. Evolution du retrait au jeune âge des bétons bas pH

Le suivi des déformations sur les bétons frais se fait pendant les 24 heures qui suivent le coulage. Il existe plusieurs méthodes de mesure. La première consiste à enregistrer le déplacement relatif de deux inclusions métalliques noyées dans la masse du matériau frais, au niveau de l'axe longitudinal de symétrie de l'échantillon [Bonnet, 2004]. Il s'agit donc d'une mesure linéique des déformations. Plusieurs éléments peuvent influencer la mesure du retrait [Dossier CSTC, 2004] rendant l'exploitation des résultats délicate : *la sédimentation et le ressuage* qui impliquent des gradients de densité sur l'épaisseur de l'éprouvette et donc une dissymétrie du système, *les frottements béton-moule* qui peuvent restreindre les déformations du matériau, et *l'étanchéité du système* car l'eau joue un rôle essentiel pour le retrait.

La deuxième méthode de mesure pour le suivi du retrait au jeune âge, développée par [Rey, 1950], est basée sur le principe de pesée hydrostatique. Le dispositif comprend une balance précise généralement à 0,01g et un bain thermostaté. Le béton est introduit dans une membrane en latex très élastique et très peu perméable, et l'ensemble est immergé dans un liquide thermostaté. La mesure des déformations se fait alors par un suivi du niveau du liquide d'immersion ou par pesée hydrostatique. Un calcul prenant en compte la poussée d'Archimède permet d'accéder aux variations volumiques du matériau.

Les résultats obtenus sur des bétons bas pH par application de la première méthode sont présentés dans la Figure I – 17.

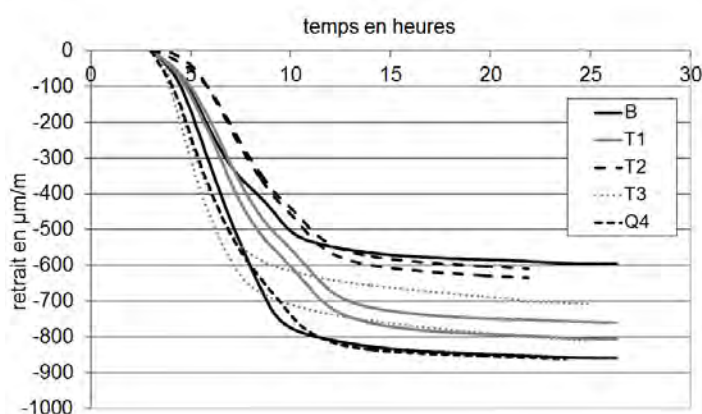


Figure I – 17 : Evolution du retrait des bétons durant 24h après coulage pour différents bétons bas pH [Codina, 2007]

Pour un béton classique, seules les données obtenues au-delà de la 3^{ème} heure sont pertinentes car le matériau est capable de s'écouler rendant la mesure de la déformation peu fiable [Sarkis, 2002]. Le retrait des bétons bas pH avec cendres volantes est plus important

que celui du béton avec le laitier avec, respectivement, une moyenne de 790 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour le T1 contre 710 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T3 à 24h. Le retrait le plus élevé est relevé pour la formulation B qui est celle contenant le plus de ciment et de fumée de silice.

[Charron et al., 2003] proposent une comparaison des deux méthodes de mesures du retrait (Figure I – 18) avec en supplément une mesure du retrait chimique avec une méthode inspirée de l'expérience de Le Chatelier. Cette méthode consiste à immerger une masse de mortier dans un Erlenmeyer rempli d'eau thermostatée et bouché, puis de mesurer le volume de liquide pendant l'hydratation grâce à un tube gradué.

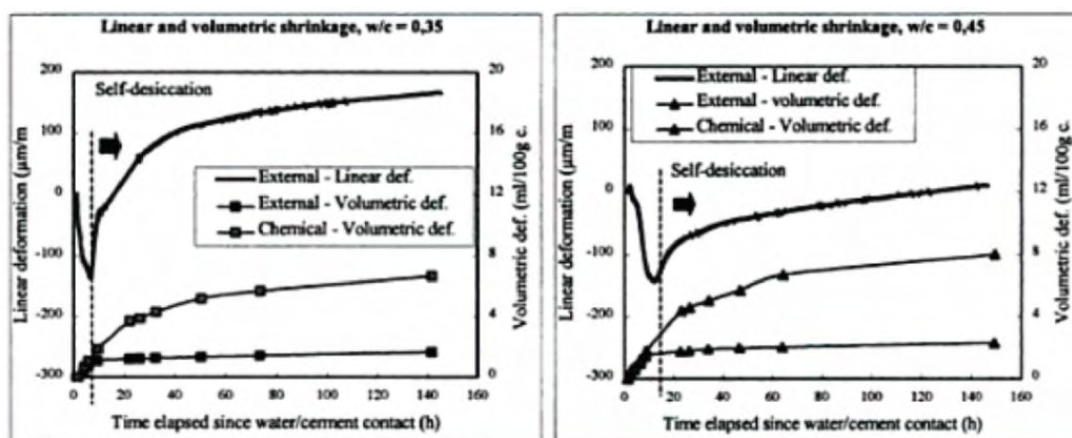


Figure I – 18 : Comparaison des deux méthodes de mesures de déformations au jeune âge [Charron et al., 2003]

Le gonflement observé sur les mesures linéiques est associé à la période de dégagement de chaleur maximal et à la formation de l'ettringite. Ce phénomène n'est pas présent sur les mesures volumiques car il est supposé que les conditions de température sont mieux maîtrisées grâce à l'immersion dans le liquide thermostaté. [Barcelo et al., 1999] expliquent que la différence provient de la pression exercée par la membrane qui scelle le matériau dans le cas de la pesée hydrostatique. Ils évoquent aussi la possibilité que la membrane soit tirée dans les bulles générées par la mise en œuvre du matériau. Ainsi, les volumes occupés par des hémisphères (bulles) modifient le volume de l'échantillon.

I.3.3. Rhéologie à l'état frais des bétons

Les bétons bas pH contiennent une forte proportion d'additions pouzzolaniques qui leur confèrent un aspect visqueux. Ces additions très fines ont une grande surface spécifique et pourraient retenir une quantité importante de l'eau de gâchage. Nous nous sommes donc intéressés au comportement rhéologique de ces bétons et plus particulièrement à la thixotropie qui peut impacter significativement leur mise en œuvre.

Depuis le début des années 90, plusieurs synthèses bibliographiques sur l'étude des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment et des bétons ont été menées [Tattersall et Banfill, 1983 ; Shaughnessy et al, 1988 et Struble, 1991]. Elles traitent de la maniabilité et de l'ouvrabilité, mais portent principalement sur l'établissement des courbes d'écoulement, des paramètres rhéologiques des pâtes. Ces études abordent aussi le comportement rhéologique en fonction du temps, à taux de cisaillement constant, et l'influence des différents facteurs qui entraînent des variations de comportement des pâtes. Ces facteurs sont divisés en deux groupes suivant leurs impacts sur les propriétés rhéologiques : *les facteurs de composition* qui dépendent de la finesse et de la composition chimique du liant, de la présence d'adjuvant, de la teneur en eau etc., et *les facteurs opératoires/météorologiques* qui dépendent du mode de malaxage, du dispositif de mesure etc. L'intérêt de l'étude de la rhéologie des matériaux à matrice cimentaire a pris de l'ampleur avec l'émergence des bétons auto-plaçants (BAP) et du développement des superplastifiants de nouvelle génération (haut réducteur d'eau) qui ont étendu le spectre des comportements à l'état frais des bétons. Peu d'études fondamentales traitent de l'effet des additions minérales sur la rhéologie. Le rôle des fines est difficile à évaluer, d'autant qu'il peut être couplé ou non à l'utilisation d'un superplastifiant. Les connaissances sur la rhéologie des bétons bas pH sont inexistantes. C'est pourquoi une bibliographie plus générale sur la rhéologie des bétons est proposée pour mieux apprécier la démarche adoptée dans la thèse.

I.3.3.1. Définition des paramètres rhéologiques

Cette sous partie fournit différents rappels et précisions sur les différentes notions de rhéologie utilisées dans cette étude. Les grandeurs rhéologiques sont évaluées à partir d'essais réalisés à l'aide d'un rhéomètre [Mouret et Cyr, 2003]. Cet appareil permet d'enregistrer le couple résistant à la rotation imposée d'un mobile plongé et centré dans un bol rempli de béton. L'exploitation des données brutes permet ensuite de retrouver les différents paramètres rhéologiques. Plus de détails seront donnés dans le Chapitre 3.

I.3.3.1.1. Contrainte de cisaillement γ [Pa]

Deux couches successives au contact l'une de l'autre se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement. Des contraintes de cisaillement s'exerçant tangentiellement à la surface d'interface entre les 2 couches apparaissent alors [Couarraze et Grossiord, 1983].

I.3.3.1.2. Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ [s⁻¹]

La vitesse de cisaillement correspond à la vitesse de déformation de deux couches successives de matériau cisailé. Il s'agit donc de la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement. Elle est aussi appelée gradient de vitesse [Couarraze et Grossiord, 1983].

I.3.3.1.3. Seuil de cisaillement τ_0 [Pa]

Le seuil de cisaillement est la contrainte de cisaillement minimum à atteindre pour que le fluide s'écoule. Il peut être mesuré avec différentes méthodes [Dzuy et Boger, 1983 ; Liddell et Boger, 1996]. La réalité physique du seuil de cisaillement dépend de la méthode de mesure. La première méthode de mesure est effectuée sur une suspension au repos, c'est-à-dire que la substance mesurée est initialement structurée et la valeur mesurée correspond donc à la contrainte nécessaire pour mettre la substance en mouvement. Il est aussi appelé seuil de cisaillement au repos ou seuil statique. La seconde méthode de mesure est réalisée sur une suspension partiellement détruite, c'est-à-dire que pour un gradient de vitesse appliqué, le degré de déstructuration est maximum. Il est appelé seuil d'écoulement ou seuil dynamique. Le seuil τ_0 est ensuite obtenu par extrapolation de la courbe à l'origine avec une des relations présentées dans le Tableau I – 14.

Tableau I – 14 : Modèles mathématiques pour caractériser l'écoulement cités par [Cyr, 1999]

Modèles mathématiques (lois empiriques) caractérisant les différents écoulements			
Nom	Modèle	Nom	Modèle
Newtonien	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	Bingham (1919, 1922)	$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}$
Robertson-Stiff (1976)	$\tau = A(\dot{\gamma} + C)^B$	Herschel-Bulkley (1926)	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$
Ellis (1927)	$\dot{\gamma} = K_1 \tau + K_2 \tau^n$	Casson (1959)	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{k \dot{\gamma}}$
Eyring (1936)	$\tau = \sum_{i=1}^n A_i \sinh^{-1}(\dot{\gamma} B_i)$ $\tau = A \dot{\gamma} + B \sinh^{-1}(\dot{\gamma} / C)$	Vom Berg (1979)	$\tau = \tau_0 + B \sinh^{-1}(\dot{\gamma} / C)$

Ces deux grandeurs ne sont égales que pour des matériaux caractérisés par une réactivité lente ou une faible thixotropie (propriété que nous expliciterons par la suite). Il existe une certaine corrélation entre les deux paramètres [Dzuy et Boger, 1985 ; Cyr 1999], mais de manière générale, le seuil statique est plus important que le seuil dynamique.

I.3.3.1.4. Types de comportement

Les types d'écoulement peuvent être définis en régime permanent par leurs courbes d'écoulement ou rhéogrammes τ en fonction de $\dot{\gamma}$. La Figure I – 19 présente les différents modèles caractérisant l'écoulement. Les différentes courbes d'écoulement sont généralement divisées en deux catégories : les courbes d'écoulement linéaires et les courbes d'écoulement non linéaires.

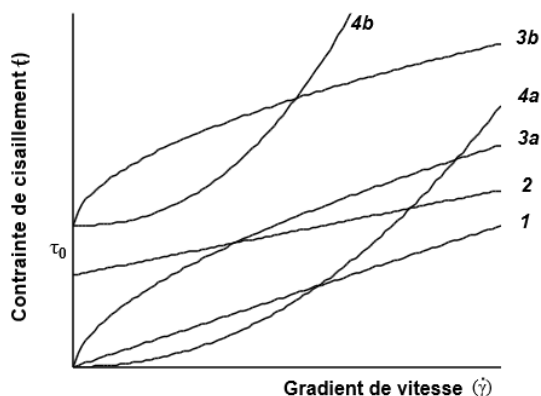


Figure I – 19 : Comportements rhéologiques cités par [Cyr, 1999]

La première catégorie concerne les corps avec un comportement dit visqueux, c'est-à-dire ceux pour lesquels il y a un écoulement dès lors qu'une contrainte de cisaillement est appliquée (fluides newtoniens - courbe 1), et les corps viscoplastiques pour lesquels un écoulement se produit lorsque la contrainte de cisaillement dépasse une valeur qualifiée de seuil de cisaillement (fluides binghamiens - courbe 2).

La seconde catégorie regroupe aussi les corps visqueux ou viscoplastiques, mais ceux dont les lois de comportement sont non linéaires comme celle d'Herschel-Bulkley. Il existe deux sous-catégories avec les comportements rhéo-fluidifiants lorsque l'exposant n du gradient de vitesse est inférieur à 1 (avec et sans seuil de cisaillement respectivement courbes 3b et 3a), et les comportements rhéo-épaississants quand n est supérieur à 1 (courbe 4b et 4a).

I.3.3.1.5. Viscosité μ [Pa.s]

La viscosité est une grandeur qui permet de caractériser le comportement rhéologique des matériaux. La plus connue est la viscosité dynamique ou apparente : $\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

Le coefficient de viscosité apparente peut être déterminé à partir d'une courbe d'écoulement τ en fonction de $\dot{\gamma}$, pour une valeur donnée de τ , par le calcul du coefficient directeur de la droite joignant le point considéré et l'origine de la courbe.

I.3.3.2. Thixotropie des bétons

Nous présenterons dans cette partie le phénomène de thixotropie et son impact sur la mise en œuvre du béton.

I.3.3.2.1. Définition de la thixotropie

On parle de phénomène de thixotropie dans le cas où, lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée puis maintenue constante après un long temps de repos, la viscosité apparente du matériau diminue avec la durée de l'écoulement, ou bien si le matériau retrouve sa structure initiale après un long temps de repos [GFR, 1990]. Une illustration de la thixotropie est proposée en Figure I – 21.

Le type de comportement peut varier avec la réactivité des constituants au cours de l'hydratation du liant. Cependant, certains corps possèdent un écoulement dont les caractéristiques dépendent du temps, ce qui est le cas des corps thixotropes. Ce phénomène caractérisé par une diminution de la viscosité au cours du temps sous une contrainte constante, traduit une destruction progressive de la structure au repos. Dans le cas des pâtes de ciment ou des bétons, leur structure initiale n'est jamais complètement reformée, c'est ce qu'on appelle la fausse-thixotropie [Legrand, 1982].

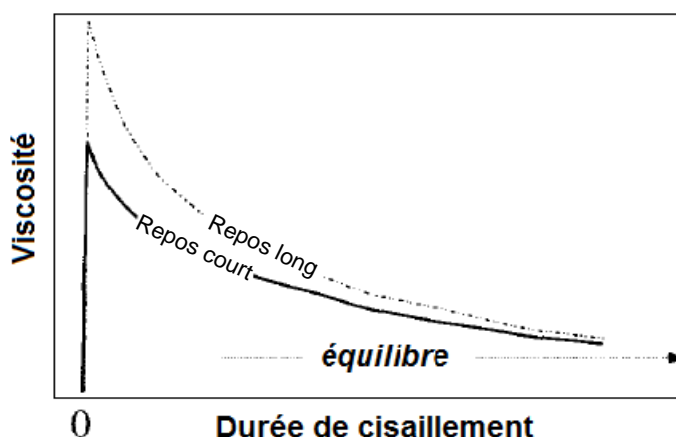


Figure I – 20 : Cisaillement d'un corps thixotrope après des temps de repos variables [Barnes, 1997]

En raison de la nature colloïdale d'un matériau cimentaire, la thixotropie est induite par les particules les plus fines (ciment, fines de sable et les additions) notamment les fines de

dimensions inférieures à 20 μm selon [Wallevik, 2005]. Elle est aussi fonction de leur dosage et de leur nature. D'après [Billberg, 2006] et [Roussel, 2006a], la thixotropie dans une matrice cimentaire est pilotée par les phénomènes de déstructuration et restructuration, c'est-à-dire une désorganisation et réorganisation du réseau ciment/additions en contact avec les macromolécules de superplastifiant. Le temps caractéristique de déstructuration (ou défloculation des coagulats de particules) est de l'ordre de quelques dizaines de secondes et le temps de restructuration (ou floculation) est de l'ordre de plusieurs minutes. D'après [Roussel, 2006b], la réversibilité des phénomènes est valable sur une période de 30 minutes après le malaxage. Les phénomènes de structuration irréversibles liés à l'hydratation du ciment peuvent alors être considérés comme négligeables [Roussel et al., 2012].

I.3.3.2.2. Evaluation de la thixotropie

La thixotropie est évaluée en mesurant le seuil d'écoulement au repos τ_0 du béton en fonction du temps t et est déterminée par la relation : $\tau_0 = \tau_0^i + A_{thix} t$, τ_0^i étant le seuil initial après malaxage. Le coefficient A_{thix} correspond à la vitesse de restructuration du béton. Une illustration est donnée en Figure I – 21.

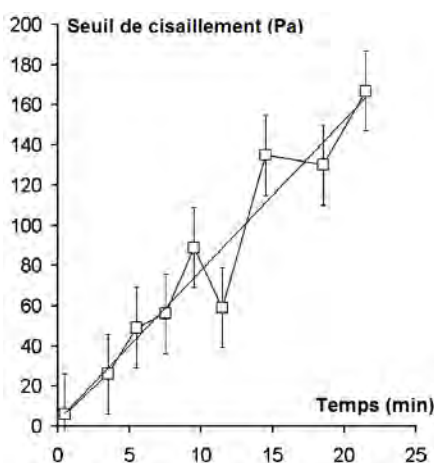


Figure I – 21 : Evolution du seuil de cisaillement déterminé à partir du rhéomètre [Ovarlez et al, 2006]

Une classification de la thixotropie des BAP est proposée [Roussel, 2006b] sur le Tableau I – 15 en fonction de la valeur de A_{thix} .

Tableau I – 15 : Classification des BAP en fonction de la vitesse de restructuration

A_{thix} ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)	Type de BAP
< 0,1	Non thixotrope
Entre 0,1 et 0,5	Thixotrope
> 0,5	Fortement thixotrope

I.3.3.2.3. Impact de la thixotropie sur la mise en œuvre

La thixotropie peut avoir une influence non négligeable sur la mise en œuvre du béton et la pérennité de l'ouvrage. Le caractère thixotrope présente l'avantage de réduire la poussée exercée sur les coffrages. En effet, si la mise en œuvre est relativement lente, la structuration interne du matériau permettrait de supporter le poids du béton coulé au-dessus sans pour autant augmenter la contrainte latérale exercée sur les coffrages. Il est possible de prédire la pression relative sur un coffrage de mur grâce au modèle physique développé par [Ovarlez et al, 2006] à partir du coefficient A_{thix} présenté précédemment.

Un autre avantage que procure le caractère thixotrope est le renforcement de la stabilité du béton une fois mis en place. En effet, avant la prise et sous l'effet de gravité, le phénomène de sédimentation des plus gros grains et de ségrégation du béton est limité, assurant ainsi une homogénéité du matériau. La restructuration du béton est effective au repos, ce qui signifie en termes de paramètres rhéologiques une augmentation du seuil de cisaillement qui empêche le tassement du squelette granulaire [Saak et al., 2001 ; Roussel, 2006c].

L'inconvénient majeur de la thixotropie des bétons concerne les coulages en plusieurs couches. Si la restructuration de la couche inférieure se fait avant la mise en place de la couche supérieure, une mauvaise reprise de bétonnage pourrait se produire par la création d'une interface ayant des propriétés mécaniques et de transfert moins performantes. Pour obtenir le mélange des deux couches, la contrainte développée par le coulage de la deuxième couche doit être supérieure au seuil de cisaillement atteint par la première couche lors de sa restructuration. Cependant, il est possible dans notre cas de vibrer le béton, à la différence des BAP, pour s'affranchir de cette reprise de bétonnage. Pour les bétons de type binghamien, [Roussel, 2006b] définit un temps critique Δt_c (en secondes) qu'il ne faudrait pas dépasser pour obtenir une bonne homogénéité entre les différentes couches :

$$\Delta t_c = \frac{\mu_p V}{A_{thix} h} \times 10000 \quad (I - 14)$$

Où :

- μ_p est la viscosité plastique du béton (Pa.s)
- V est la vitesse d'écoulement du béton dans la couche ($m.s^{-1}$)
- h est la hauteur du mur (m)
- A_{thix} est le coefficient de thixotropie ($Pa.s^{-1}$)

I.3.4. Conclusions

Nous avons recensé les différentes solutions de mise en œuvre des bétons bas pH in-situ avec leurs avantages et inconvénients. La solution de l'acheminement du béton étant la plus réaliste, nous avons axé l'étude des propriétés à l'état frais avec des conditions expérimentales qui permettraient de simuler cette solution. La base de données actuelle de l'Andra sur les propriétés à l'état frais des bétons bas pH comprend l'évolution de la consistance du béton dans le temps pour vérifier sa bonne DPU, la vérification de sa faible chaleur d'hydratation et le suivi du retrait afin d'évaluer les risques de fissuration. Dans le cadre de la thèse, nous avons décidé de compléter cette base de données avec une étude rhéologique. Les paramètres caractéristiques de la rhéologie et quelques données obtenues sur des bétons traditionnels ont donc été présentés. Nous nous appuyerons sur ces informations pour traiter la rhéologie des bétons bas pH.

I.4. Comportement à l'état durci des bétons bas pH

Le comportement à l'état durci des bétons comprend la caractérisation physique, mécanique et les propriétés de transfert du matériau. La connaissance de ces propriétés est indispensable pour la modélisation de la tenue de l'ouvrage dans le temps. Comme pour le comportement à l'état frais, les travaux effectués sur les bétons bas pH de l'Andra seront présentés [Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009 ; Dauzères, 2010 ; Ranaïvomanana, 2010,]. Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats disponibles des propriétés mécaniques des bétons bas pH étudiés pour le compte de l'Andra. Nous abordons aussi dans cette partie la simulation de l'évolution des propriétés mécaniques et la modélisation de l'endommagement. Ensuite, une présentation synthétique des phénomènes liés aux déformations libres et sous charge, les résultats expérimentaux des études précédentes seront exposés. Nous présenterons ensuite les modèles qui seront utilisés au cours de la thèse. En dernier lieu, nous présenterons les grandeurs associées aux propriétés de transfert mesurées sur ce type de matériaux ainsi que le modèle de réseau poreux utilisé pour simuler les transferts hydriques [Ranaïvomanana, 2010].

I.4.1. Propriétés mécaniques

Le béton est un matériau principalement utilisé dans la construction pour ses performances mécaniques. En termes de propriétés mécaniques instantanées, on le caractérise

principalement par sa résistance en compression, sa résistance en traction, sa rigidité (module de Young), et son énergie de fissuration. Sur les bétons bas pH de l'Andra, les seules données disponibles sont les résistances en compression.

I.4.1.1. Résistance en compression

La résistance en compression est évaluée grâce à un essai en compression simple uniaxiale, qui permet de définir sa classe de résistance. Plusieurs paramètres influencent la résistance. On distingue les paramètres de formulation (le rapport E/L, la teneur en liant, la nature du liant, etc.) des autres paramètres tels que le mode de cure, l'effet d'échelle, la forme de l'éprouvette (frettage, cube/cylindre, etc.), le traitement thermique, etc.

Les essais de compression sur des bétons bas pH [Codina, 2007] ont été réalisés selon la norme [NF EN 12390-3, 2003] à 28 jours, 90 jours et 1 an avec une conservation des éprouvettes en cure humide (Figure I – 22).

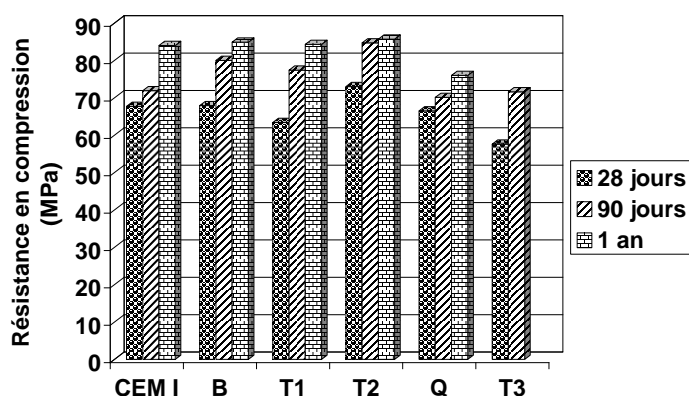


Figure I – 22 : Résistances en compression des bétons bas pH et du témoin de ciment Portland mesurées à 28 jours, 90 jours et un an sur des éprouvettes 11x22 cm conservées à 100 % d'humidité relative et 20 °C [Codina, 2007]

Pour la composition des bétons, nous nous référerons à la partie I.3.2.2. Les résistances sont toutes supérieures à 70 MPa au bout de 90 jours. La présence de fumée de silice permet d'accélérer l'hydratation du clinker par un effet de germination, de convertir la portlandite en C-S-H par des réactions pouzzolaniques et donc de densifier la pâte. C'est pour cette raison qu'à l'échéance de 28 jours, le béton T1 possède une résistance plus faible que le béton témoin CEM I, mais que sa résistance devient plus élevée à 90 jours. Par ailleurs, la comparaison des bétons T1 et T2 ayant tous deux des teneurs identiques en CEM I et fumée de silice, avec du laitier pour T2 et des cendres volantes pour T1, montre que la substitution des cendres volantes par le laitier procure de meilleures résistances à 28 jours et à plus long

terme, avec des écarts qui tendent néanmoins à se réduire. Le paramètre majeur qui semble régir la résistance est la quantité de composés hydrauliques dans le liant. En effet, le béton T2 qui contient la plus grande quantité de liant hydraulique, développe la résistance la plus élevée, alors que le béton T3 avec 20 % de CEM I, possède la résistance en compression la plus faible à 28 jours.

I.4.1.2. Evolution des propriétés mécaniques

Dans l'optique d'une simulation de la réponse structurelle de l'ouvrage dans le temps, il est nécessaire de connaître d'autres propriétés mécaniques instantanées telles que la résistance en traction, en flexion, ou encore le module de Young pour avoir une idée de la rigidité du matériau, données actuellement manquantes pour les bétons bas pH. Au-delà de cela, il faut aussi pouvoir accéder à l'évolution de ces propriétés dans le temps. Plusieurs études ont été menées dans le but de pouvoir relier l'évolution de l'hydratation et la composition du béton à travers son rapport E/C, sa porosité, la composition chimique du ciment, etc. Nous nous intéresserons ici au lien entre le degré d'hydratation et les propriétés mécaniques du béton. En effet, dans l'hypothèse que l'augmentation de la résistance en compression est proportionnelle à la quantité d'hydrates formés, il est possible de relier les propriétés mécaniques à l'évolution du degré d'hydratation [De Schutter et Taerwe, 1996] par la relation empirique suivante :

$$X_{\alpha} = X_{i\infty} \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)^{n_i} \quad (\text{I} - 15)$$

Où :

- X désigne la propriété mécanique considérée (en MPa)
- α est le degré d'hydratation
- X_{α} est la valeur de la propriété mécanique considérée pour un degré d'hydratation α
- $X_{i\infty}$ est la valeur de calage de la propriété mécanique considérée à hydratation totale ($\alpha = 1$)
- α_0 est un paramètre intrinsèque au matériau qui correspond au degré d'hydratation au seuil de percolation
- n_i contrôle la morphologie de la courbe.

Ces lois ne sont pas adaptées pour l'étude de béton avec ajouts. Si le liant comprend plusieurs anhydres avec différentes cinétiques de réaction, le degré d'hydratation serait propre à chaque constituant et l'estimation de la contribution de chaque anhydre dans l'évolution des propriétés mécaniques devient alors plus complexe. Pour les liants ternaires, il est donc très important de considérer un degré d'hydratation global du liant qui prend en compte la cinétique de chaque addition.

I.4.1.3. Modélisation de l'endommagement

L'évaluation des propriétés mécaniques nous servira à simuler l'endommagement des bétons sous charge. Il existe différentes approches dans la littérature scientifique pour modéliser la fissuration du béton. Le modèle d'endommagement du béton utilisé dans le cadre de cette thèse est celui proposé par [Sellier et al., 2013]. Ce modèle anisotrope est utilisé pour décrire l'endommagement et l'ouverture des fissures. L'effet de la fissuration en traction sur le comportement du béton est représenté par le tenseur d'endommagement en traction noté D^t et la zone saine est représentée par le tenseur $1 - D^t$. La contrainte effective notée $\vec{\sigma}$ correspond à la contrainte concentrée dans la zone non endommagée et la matrice de rigidité du matériau sain est notée S^0 . La loi de comportement du béton est formulée suivant le principe de déformation équivalente de la mécanique d'endommagement [Lemaître et Chaboche, 1985] :

$$\vec{\sigma} = S^0 \cdot \vec{\varepsilon} \quad (\text{I-16})$$

L'état de contrainte pour une fissuration en traction $\vec{\sigma}^f$ est défini par :

$$\vec{\sigma}^f = S^0 \cdot (\vec{\varepsilon} - \vec{\varepsilon}^f) \quad (\text{I-17})$$

Où $\vec{\varepsilon}^f$ correspond à la déformation anélastique associée à l'ouverture de fissure.

La contrainte effective au sens de l'endommagement est donnée par :

$$\vec{\sigma}^f = (1 - D^t) \cdot \vec{\sigma}^t + D^t \cdot \vec{\sigma}^f \quad (\text{I-18})$$

Avec $\vec{\sigma}^t$ la contrainte effective en traction

L'endommagement de compression est représenté par le tenseur noté D^c . La contrainte apparente $\vec{\sigma}$ est la contrainte résiduelle après endommagement et est donnée par :

$$\vec{\sigma} = (1 - D^c) \cdot \underbrace{(1 - D^t) \cdot \vec{\sigma}^t + D^t \cdot \vec{\sigma}^f}_{\vec{\sigma}^c} \quad (I-19)$$

Le critère d'endommagement en compression ainsi que l'évolution de la densité de fissuration en compression sont basés sur la fonction de Drucker-Prager, tandis que l'endommagement en traction est basé sur celle de Rankine.

Les données d'entrée principales du modèle d'endommagement sont récapitulées dans le Tableau I – 16.

Tableau I – 16 : Données d'entrée du modèle d'endommagement [Sellier et al., 2013]

Paramètres	Désignation
R_c	Résistance en compression
R_t	Résistance en traction direct
E	Module de Young
ν	Coefficient de poisson
G_f^t	Energie de fissuration en traction
$\varepsilon^{\text{pic } t}$	Déformation associée au pic de traction
$\varepsilon^{\text{pic } c}$	Déformation associée au pic de compression

Les termes $\varepsilon^{\text{pic } t}$ et $\varepsilon^{\text{pic } c}$ associée aux déformations respectives en traction et compression sont intégrés dans le tenseur d'endommagement \mathbf{D} pour prendre en compte l'endommagement diffus avant le pic de rupture. Le paragraphe suivant décrit comment l'énergie de fissuration est gérée dans le modèle.

I.4.1.3.1. Energie de fissuration

La rupture locale du béton soumis à la traction se traduit par sa fissuration, c'est pour cela que de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à la caractérisation de la fissuration du béton en termes de détermination de paramètres de mécanique régissant ce phénomène. La fissuration est précédée par la formation de microfissures qui coalescent pour engendrer une macrofissure. L'énergie de fissuration communément notée G_f , correspond à l'énergie nécessaire à la création de cette macrofissure et est considérée comme une caractéristique du matériau. C'est aussi l'énergie absorbée par la zone d'endommagement durant le processus de fissuration. Les méthodes expérimentales d'investigation de cette énergie sont les essais de flexion trois points sur éprouvettes entaillées (recommandées par la [RILEM TC-50FMC, 1983]) et les essais de traction directe.

En ce qui concerne la modélisation adoptée, la fissuration se localise sur l'élément fini le plus chargé (ou le plus fragile) : c'est le début du comportement adoucissant. La dissipation

d'énergie devient proportionnelle à la taille de l'élément dans la direction normale à la fissure. L'énergie dissipée par unité de surface de fissure doit être égal à l'énergie de fissuration G_f^t . La taille de l'élément fini est donc reliée à l'énergie de fissuration G_f^t qui doit vérifier :

$$G_f^t = A_{(\sigma,\varepsilon)} l_{(\bar{\varepsilon}_I)} \quad (\text{I} - 20)$$

Où :

- $A_{(\sigma,\varepsilon)}$ représente l'aire sous la courbe de contrainte-déformation
- $l_{(\bar{\varepsilon}_I)}$ est la taille de l'élément fini dans la direction principale de traction

La méthode de régularisation adoptée par [Sellier et al., 2013], correspond à la méthode dite de [Hillerborg et al., 1976]. Celle-ci modifie le terme $A_{(\sigma,\varepsilon)}$ de façon à assurer de l'objectivité de la réponse mécanique vis-à-vis de la taille de l'élément fini. Cette régularisation est également adoptée pour traiter la localisation de la fissure par compression/cisaillement.

I.4.2. Déformations différées

De manière conventionnelle, les déformations différées libres ou indépendantes de tout chargement sont appelées retrait. La déformation totale sous charge est définie, à température ambiante, comme étant la somme de deux composantes : le retrait et la déformation de fluage qui se développe sous l'effet de la contrainte mécanique maintenue dans le temps. Nous présenterons successivement dans cette partie les phénomènes de retrait et de fluage, puis nous aborderons le modèle rhéologique qui sera utilisé dans la thèse pour modéliser les déformations différées.

I.4.2.1. Retrait du béton

Deux types de retrait peuvent être distingués suivant le mode de conservation des bétons. Le retrait est qualifié d'endogène ou d'autodessiccation lorsqu'il n'y a pas d'échange hydrique avec le milieu extérieur, et est appelé total lorsqu'ils sont permis. Le part de retrait correspondant à la différence entre le retrait total et le retrait endogène correspond au retrait de dessiccation.

I.4.2.1.1. Origine du retrait

[Benboudjema, 2002] répertorie trois phénomènes pour expliquer les origines de ce type de retrait : la pression capillaire, la pression de disjonction et les tensions superficielles.

En ce qui concerne la pression capillaire, le séchage du matériau entraîne une diminution de l'humidité relative au sein du béton et donc une vaporisation de l'eau liquide. A l'interface eau-vapeur, des ménisques se forment avec des tensions capillaires qui induisent une contraction du squelette solide et donc le retrait du matériau.

La pression de disjonction est due à un départ d'eau engendré par la diminution de l'humidité relative dans le béton. En effet, lorsque l'humidité relative diminue, le nombre de couches d'eau, correspondant à l'adsorption libre, diminue lui aussi. Cependant, lorsque les surfaces adsorbantes sont trop proches, l'adsorption libre ne peut pas avoir lieu. C'est une zone dite d'adsorption empêchée. Dans ces zones, l'eau fortement adsorbée, est sous une pression, dite de disjonction. Cette pression s'oppose aux forces d'attraction existantes entre les particules de C-S-H et responsable du maintien de la structure du squelette. Il en résulte à l'échelle macroscopique d'une contraction du solide.

Les tensions superficielles ou forces d'adsorptions se réfèrent à l'énergie surfacique des particules de gel de C-S-H qui crée des contraintes de traction à leur surface et des contraintes de compression au sein du solide. Lorsqu'il y a adsorption, les tensions surfaciques diminuent et s'il y a désorption, les contraintes induites augmentent, provoquant une contraction du solide et donc une déformation de retrait.

I.4.2.1.2. Retrait endogène

Le phénomène à l'origine du retrait endogène est l'autodessiccation de la pâte de ciment, c'est-à-dire la consommation de l'eau dans les pores capillaires par l'hydratation des grains de ciment CEM I sans échange hydrique extérieur et indépendamment de tout chargement extérieur. Il est généralement localisé au cœur des massifs de béton, et s'effectue en plusieurs phases : le retrait chimique, le retrait plastique, le retrait thermique et le retrait d'autodessiccation. Les trois premiers types de retrait interviennent sur les premières heures après le coulage. Ils ont déjà été abordés dans la partie I.3.2. de ce chapitre. Nous évoquons ici les autres phénomènes à l'origine du retrait endogène qui se produisent à plus long terme.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, ce sont les pressions capillaires et celles de disjonction qui pilotent le retrait, notamment endogène. De la rigidification du matériau

lors de l'hydratation du liant résulte l'apparition d'un squelette caractérisé par une porosité. L'eau dans les pores capillaires est consommée pour la formation d'hydrates qui combleront la porosité et donc densifient la matrice cimentaire. Cette diminution de la teneur en eau, qui peut être qualifiée de séchage interne, conduit à l'apparition d'un volume gazeux de vapeur d'eau dans les pores. Des ménisques se forment alors à l'interface eau-vapeur et leur équilibre est régi par la loi de Kelvin-Laplace. Il en résulte des dépressions dites capillaires qui s'exercent sur les parois des pores. Ces tensions, d'autant plus élevées que le rayon des pores est faible conformément à cette loi, entraînent dès lors une contraction du béton à l'échelle macroscopique. La déformation de la pâte étant empêchée par la présence des granulats, des tensions apparaissent et peuvent provoquer, suivant leur intensité, de la microfissuration. Il est connu que les bétons à hautes performances à faible rapport E/C ou E/L induisant des réseaux poreux très fins développent des retraits endogènes supérieurs à ceux des bétons ordinaires.

I.4.2.1.3. Retrait de dessiccation

Lorsque le béton est conservé dans un milieu ambiant dont l'humidité relative est inférieure à celle qu'il faudrait pour équilibrer la saturation interne du matériau, il se met à sécher. La dessiccation des pores, comme dans le cas de l'auto-dessiccation pour le retrait endogène, provoque des tensions capillaires et donc un retrait dit de dessiccation. Ce retrait est qualifié d'apparent lorsqu'il y a apparition de microfissures en parallèle avec le retrait et de potentiel lorsque le matériau ne subit pas de microfissuration [Acker, 1988 ; Neville 2000]. Une illustration des autocontraintes dues au retrait de séchage est présentée en Figure I – 23 [Pons, 1998].

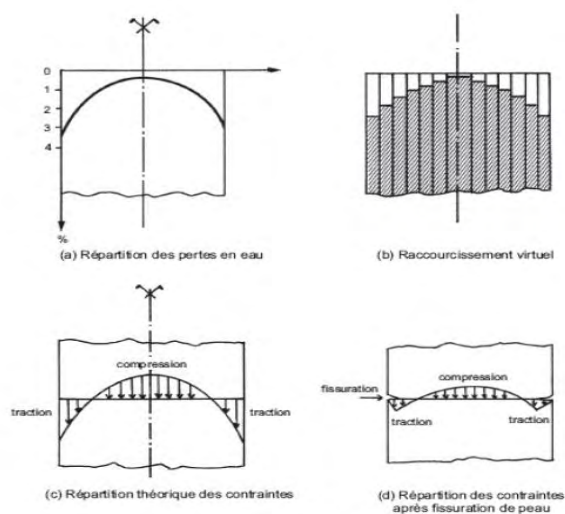


Figure I – 23 : Autocontraintes de structure dues au retrait de séchage [Pons, 1998].

La formation de fissuration éventuelle due au retrait de dessiccation est liée au gradient hydrique entre la surface et l'intérieur du béton. Ce gradient hydrique va entraîner des contractions plus fortes en surface qui vont être gênées par un retrait plus faible à cœur. Il en résulte un système d'auto-contraintes avec de la traction en surface et de la compression en partie centrale, l'équilibre global de la section étant assurée [Pons, 1998]. Ces tractions en surface peuvent engendrer une fissuration en peau si la contrainte dépasse la résistance en traction du matériau à l'instant considéré et donc une relaxation partielle des contraintes [Pons et Torrenti, 2008].

I.4.2.1.4. Retrait des bétons bas pH

Les valeurs de retrait sur des bétons bas pH obtenues dans de précédentes études sont comparées à celles mesurées sur des bétons à hautes performances (BHP) dans le Tableau I – 17. Après le coulage, les éprouvettes ont été conservées dans une salle humide (20°C et 98 ± 2% HR) puis, elle ont été démoulées à 24 h et entreposées dans une salle climatisée à 20°C et 50% HR pour le suivi du retrait. Des prismes de dimensions 7x7x28 cm ont été utilisés dans l'étude de [Garcia et Verdier, 2009] et de [Camps, 2008].

Tableau I – 17 : Comparaison des valeurs de résistance en compression à 90 jours et de retrait à 360 jours sur des bétons bas pH [Garcia et Verdier, 2009] et des BHP [Camps, 2008] (en µm/m)

	R_c à 90 j (en MPa)	Retrait endogène	Retrait de dessiccation	Retrait Total
CEM I	64	310	370	680
CEM V	68	470	190	660
T1	72	300	320	620
T3	66	380	220	600

Nous rappelons que le retrait de dessiccation correspond à la différence entre le retrait total et le retrait endogène. Les valeurs de retrait total d'un béton bas pH sont similaires à celles d'un BHP de même classe de résistance. Généralement, plus le réseau poreux du matériau est fin, notamment grâce à la densification de la matrice cimentaire avec des réactions pouzzolaniques, et plus le retrait endogène sera élevé en raison des dépressions capillaires importantes. A contrario, le retrait de dessiccation sera plus faible de par une porosité moins développée et donc une moindre capacité à sécher.

Les évolutions des déformations libres des bétons bas pH de l'Andra d'une autre étude [Codina, 2007] sont présentées dans la Figure I – 24. Le retrait a été mesuré uniaxialement sur des prismes de dimensions 7x7x28 cm à partir de 24 heures après le gâchage.

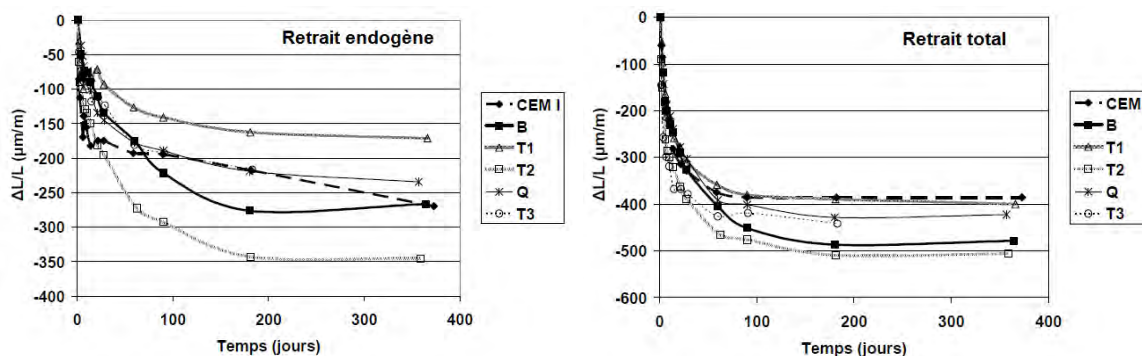


Figure I – 24 : Retraits endogène et total des éprouvettes conservées à 20°C et à 50% de HR [Codina, 2007]

Les retraits obtenus sont globalement inférieurs à ceux de Garcia car le squelette granulaire ainsi que la finesse du liant diffèrent entre les deux études (meilleure dispersion de la fumée de silice pour Garcia par exemple). Le béton T2 présente le retrait d'autodessiccation le plus important. Le laitier et la fumée de silice ajoutés au clinker dans la formule de T2 ont provoqué un affinement important de la porosité de la pâte qui a engendré un fort retrait d'autodessiccation. Le béton B contenant 40% de fumée de silice présente un retrait endogène similaire au témoin à base de CEM I. Cette addition est connue pour induire un retrait endogène important dans le matériau du fait de l'affinement de la porosité [De Larrard, 1992]. Mais cet effet est dans le cas du béton B peu significatif puisque la fumée de silice est en substitution d'une partie du ciment. L'introduction des cendres volantes dans T1 apparaît intéressante car elle limite le retrait endogène. Les mêmes tendances ont été constatées sur mortier par [Cau-dit-Coumes et al., 2006]. En termes d'amplitude de retrait total, les écarts se réduisent : les bétons ont une déformation comprise en 390 et 515 $\mu\text{m/m}$ alors que pour le retrait endogène, les déformations étaient comprises en 170 et 345 $\mu\text{m/m}$. Les retraits de dessiccation sont donc différents suivant les formules de bétons. Nous pouvons aussi remarquer que les bétons à base de CEM I dans l'étude de [Codina, 2007] présentent des retraits totaux plus faibles que dans celui du béton de [Camps, 2008] malgré des résistances en compression similaires. Cela pourrait provenir des granulats et des volumes de pâtes différents entre les deux études.

[Garcia et Verdier, 2009] ont tenté de limiter le retrait total à une valeur de 500 $\mu\text{m/m}$ à stabilisation dans une ambiance à 20°C et 50% d'HR. Deux approches ont été abordées : la diminution de la quantité de liant et la modification des proportions des constituants du liant. Les résistances en compression mesurées sur les bétons de Codina ont permis d'envisager une diminution de la quantité de liant dans le but principal de réduire le retrait. Cette réduction de la quantité de liant a été réalisée à rapport E/L constant et en conservant le rapport E/L initial.

L'objectif était d'étudier les variations du retrait endogène et du retrait de dessiccation. Par exemple, réduire le rapport E/L tend à augmenter le retrait endogène mais diminue le retrait de dessiccation. La diminution de la quantité de liant pratiquée sur T1_{CV} est de 30 kg/m³ contre 15 kg pour le béton T3_L. Les retraits totaux restent supérieurs à 500 µm/m à long terme pour les 2 compositions même si un gain est observable sur le retrait endogène grâce à la diminution du volume de pâte. Le retrait de dessiccation peut être abaissé par une diminution du rapport E/L, mais cela serait au détriment du maintien de la durée pratique d'utilisation.

I.4.2.2. Fluage du béton

Le fluage est la capacité du béton à se déformer lorsqu'il est soumis à un chargement mécanique maintenu constant (ou variable) dans le temps. Le part des déformations dites de « fluage » correspondent aux déformations différées mesurées sous chargement dans le temps, après déduction des déformations de retrait mesurées dans les mêmes conditions d'ambiance (hygrométrie et température). Il existe deux types de fluage suivant le mode de conservation de l'échantillon de béton : le fluage propre ou endogène sans échange hydrique avec son environnement et le fluage en dessiccation ou total, lorsque ces échanges sont permis. Comme pour le retrait, le fluage total est par convention considéré comme étant la somme du fluage propre et du « fluage de dessiccation » qui est la part de fluage induit par l'effet des échanges hydriques avec le milieu ambiant.

I.4.2.2.1. Fluage propre

Il est aussi appelé fluage endogène en référence aux conditions de conservation des éprouvettes. De manière pratique, la déformation associée au fluage propre est obtenue grâce à la déformation totale sous chargement à laquelle est soustraite la déformation due au retrait endogène et la déformation élastique instantanée. Cette définition reste purement conventionnelle car elle néglige toutes les interactions entre les phénomènes de retrait d'autodessiccation et de fluage [Ulm, 1999]. L'eau joue un rôle primordial dans le mécanisme de la déformation de fluage propre. Plusieurs auteurs [Philajavaara, 1974 ; Acker, 1988 ; Cheyrezy et Behloul, 2001 ; Acker et Ulm, 2001] montrent que cette déformation est négligeable pour un béton sec. Il existe aussi deux régimes de cinétiques différentes [Ruetz, 1968 ; Ulm et Acker, 1998] : fluage à court terme à cinétique rapide durant les premiers jours du chargement et fluage à long terme à cinétique plus lente.

Fluage propre à court terme:

Plusieurs mécanismes sont donnés dans la littérature pour expliquer les phénomènes à l'origine du fluage à court terme. La théorie la plus connue est celle de la migration de l'eau absorbée (libre et adsorbée sur les hydrates) dans la porosité capillaire sous contraintes [Lohtia, 1970 ; Wittmann, 1982 ; Acker et al., 1990]. Sous l'action des efforts extérieurs, la diffusion de l'eau s'amorce et les contraintes sont retransmises à l'échelle microscopique via l'assemblage des produits d'hydratation qui entourent les pores capillaires (Figure I – 25).

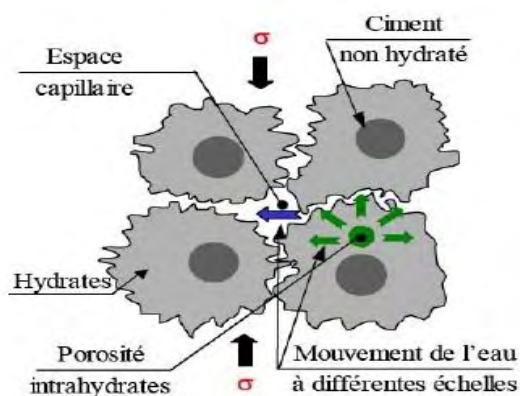


Figure I – 25 : Mécanisme du fluage propre à court terme [Ulm, 1999]

Un déséquilibre thermodynamique se crée entre les molécules d'eau en adsorption libre dans ces zones de transmission et celles qui sont absorbées dans la porosité capillaire. Il en résulte une diffusion surfacique des molécules d'eau dans les couches d'eau adsorbées vers la porosité capillaire pour revenir à l'équilibre thermodynamique. Ce mouvement d'eau entraîne alors la déformation du squelette solide du matériau.

Cette théorie est appuyée par plusieurs constats expérimentaux. En effet, l'énergie d'activation associée au processus de déformation du fluage propre à court terme (25 KJ.mol^{-1}) [Day et Gamble, 1983] est relativement proche de celle associée à la migration de l'eau physi-sorbée dans les pores capillaires (15 KJ.mol^{-1}) [Dias et al., 1987]. Deuxième constat, [Ulm et Acker, 1998] ont remarqué que le rapport E/C impacte uniquement la cinétique du fluage propre à court terme. Or, la distribution des pores capillaires est influencée par le rapport E/C [Hansen, 1986 ; Baroghel-Bouny, 1994]. Cela confirmerait donc l'hypothèse que les pores capillaires ont un rôle dans le mécanisme de fluage propre à court terme.

Fluage propre à long terme:

La cinétique de la déformation du fluage propre décroît progressivement dans le temps. Ce ralentissement peut être associé au vieillissement du matériau lié à la relaxation des

micro-précontraintes dans les zones d'adsorption empêchée [Bažant et al., 1997 ; Ulm et Acker, 1998]. La relaxation serait causée par la rupture des liaisons entre les surfaces solides sur-tendues localement et instables [Wittmann, 1982] (Figure I – 26). Elle est localisée à l'échelle des nanopores de la pâte de ciment. Il en résulte un glissement des feuillets de C-S-H et donc à une déformation de contraction de fluage.

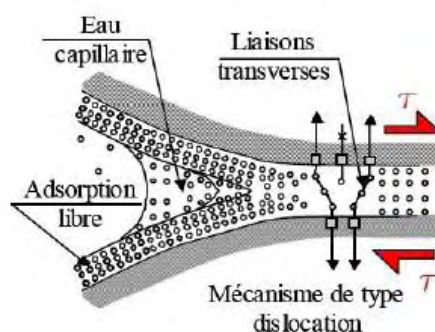


Figure I – 26 : Mécanisme du fluage propre à long terme [Ulm, 1999]

Des constats expérimentaux confortent l'hypothèse des glissements de feuillets des C-S-H. [Bentur et al., 1979] relèvent des valeurs de surface d'adsorption d'azote différentes entre des pâtes de ciment sous contraintes et des pâtes non-chargées. Le glissement des feuillets de C-S-H créerait des nouvelles surfaces accessibles à l'azote. En effet, lorsqu'ils ont effectué les mêmes essais avec l'eau ou l'hélium, les valeurs mesurées étaient les mêmes, car contrairement à l'azote, ces deux molécules peuvent accéder à la nanoporosité. [Tamtsia et Beaudoin, 2000] montrent que la déformation de fluage propre est plus importante lorsque l'eau contenue dans le béton est remplacée par du méthanol après sa désaturation. Le méthanol est connu pour être adsorbé physiquement sur les C-S-H et pour réagir avec eux. Ces deux phénomènes entraînent une diminution des forces interfeuillets des C-S-H et ce qui accroît le « potentiel » de glissement.

I.4.2.2.2. Fluage de dessiccation

Pickett cité par [Bažant et Xi, 1994] fut le premier à constater expérimentalement la déformation de fluage de dessiccation. En effet, la déformation d'une éprouvette soumise simultanément à un séchage et un chargement était supérieure à la somme des déformations d'une éprouvette soumise au fluage propre et d'une éprouvette de retrait en dessiccation (Figure I – 27).

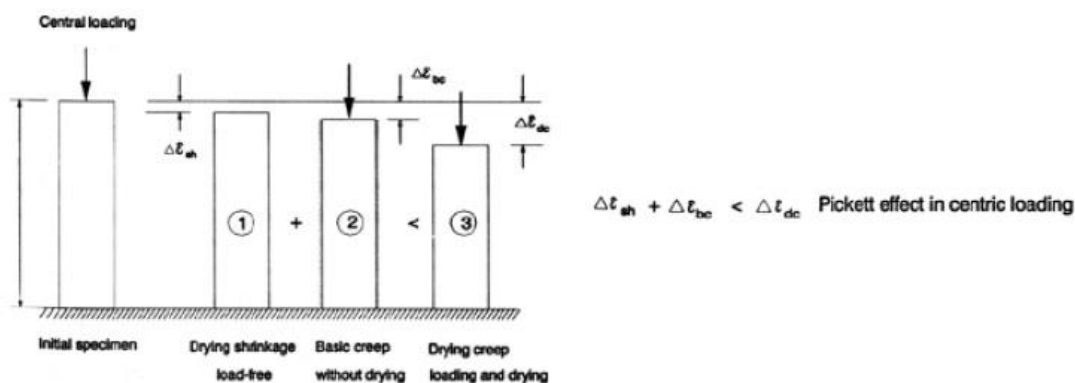


Figure I – 27 : L'expérience de Pickett [Bažant et Xi, 1994]

Cette différence correspond donc à une part complémentaire de déformation qui est appelée fluage de dessiccation. Deux phénomènes semblent être à l'origine de cette déformation additionnelle : un effet structural et un effet intrinsèque.

Effet structural du fluage de dessiccation:

Comme pour le retrait de dessiccation, le déséquilibre hydrique dû au séchage entraîne de la compression au cœur du béton et de la traction en surface. Avec l'application d'une contrainte de compression suffisamment intense pour limiter les contraintes de traction en peau (Figure I – 28) et ainsi la microfissuration de surface, il est donc possible de mobiliser une part complémentaire de retrait de dessiccation. La fissuration d'une éprouvette en dessiccation chargée est d'ailleurs moins prononcée que celle en dessiccation non chargée.

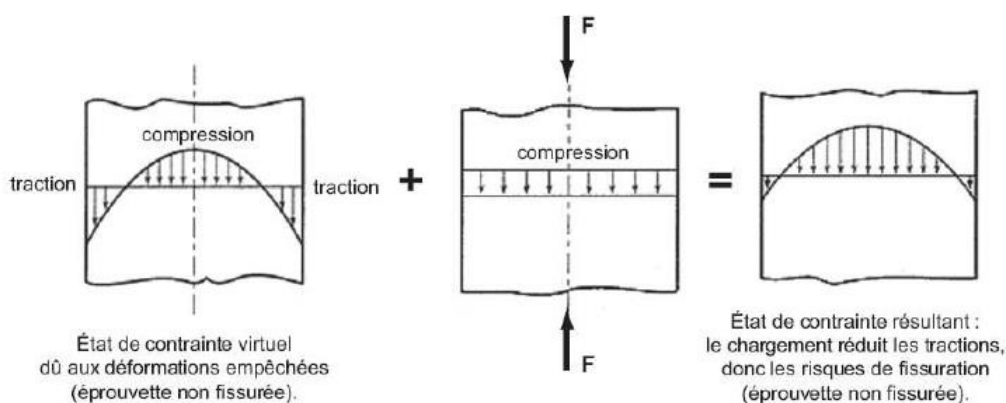


Figure I – 28 : Effet d'un chargement sur un béton en dessiccation [Pons, 1998]

Effet intrinsèque du fluage de dessiccation:

Les mécanismes à l'origine du fluage de dessiccation intrinsèque ne font pas encore l'unanimité de la communauté scientifique. Selon [Bažant et Chern, 1985], deux phénomènes distincts de diffusion de l'humidité seraient en œuvre dans le béton : le séchage du matériau

qui peut être interprété comme la diffusion au sein des macropores et la diffusion localisée dans les micropores du béton. Dans le cas de cette dernière, le passage des molécules d'eau des zones d'adsorption empêchée vers les pores capillaires accélèreraient la rupture des liaisons atomiques entre les feuillettes de C-S-H, qui engendrerait ainsi à l'échelle macroscopique une déformation de fluage. Il existe d'autres théories qui comme celle de la relaxation des micro-précontraintes dans les zones d'adsorption empêchée [Bažant et al., 1997] qui reprennent les mécanismes de retrait en dessiccation notamment ceux liés à la pression de disjonction pour expliquer une déformation de fluage additionnelle sans pour autant pouvoir la dissocier des déformations libres. [Brooks, 2001], quant à lui explique les déformations de fluage par un départ d'eau qui augmenterait l'amplitude des contraintes macroscopiques reprises par le squelette solide. L'approche de [Kovler, 1995] se base sur la diminution du volume de béton lors du chargement en compression, qui réduirait le volume des pores, et donc augmenterait les pressions capillaires. Il en résulterait d'une déformation de fluage additionnelle. Cette théorie reste controversée, car les variations volumiques étant très faibles, les rayons de courbure des ménisques qui régissent les pressions capillaires, varient donc faiblement.

I.4.2.2.3. Fluage des bétons bas pH

Aucune donnée sur des essais de fluage des bétons bas pH n'est disponible dans la littérature scientifique. Cependant, avec la connaissance des constituants du matériau ainsi que les facteurs influençant les déformations de fluage, il serait possible d'avoir des indications qualitatives sur le comportement sous charge à long terme. Ces facteurs sont le rapport E/C ou E/L, la nature du liant et ceux relatifs aux granulats. De manière générale, les déformations de fluage diminuent avec le rapport E/C. Cependant, si la réduction du rapport E/C devient trop importante, le retrait endogène augmente en raison des tensions capillaires plus fortes suite à l'affinement du réseau poreux. Il serait donc judicieux d'identifier dans un premier temps un rapport E/L minimum permettant d'obtenir un retrait qui respecte le cahier des charges de l'Andra, et qui permettrait également de réduire les déformations de fluage.

Par ailleurs, les mécanismes de fluage sont liés aux C-S-H et par conséquent, la nature du liant joue un rôle primordial. [Kanstad, 1991] cité par [Benboudjema, 2002], remarque que le béton à base de ciments à forte teneur en C_3A présente une déformation de fluage propre inférieure à celle obtenue avec un ciment classique. Les cendres volantes sont des additions qui, par les réactions pouzzolaniques, accroîtraient le volume des C-S-H au détriment de la

portlandite plus rigide et donc augmenteraient significativement les déformations de fluage [Khatri et Sirivivatnanon, 1995 ; Pane et Hansen, 2002]. En revanche, d'autres auteurs [Jianyong et Yan, 2001] montrent aussi que l'utilisation de la fumée de silice, elle aussi addition pouzzolanique, pouvait diminuer les déformations de fluage en augmentant la compacité de la pâte. Le cas des laitiers, qui comme les cendres volantes enrichissent la matrice en C-S-H au détriment de la portlandite, est particulier. En effet, d'autres produits de l'hydratation comme les silico-aluminates de calcium hydratés peuvent densifier la matrice cimentaire et donc compenser cet effet d'enrichissement des C-S-H/C-A-S-H.

Enfin, les granulats sont aussi des facteurs influençant les déformations de fluage de par leur volume et leur nature minéralogique. Les contraintes appliquées aux ouvrages de génie civil sont insuffisantes pour faire fluer les granulats. Par conséquent lorsque le volume des granulats est important dans une formulation de béton, le fluage est d'autant plus faible [Domone, 1974 ; Bissonnette et Pigeon, 1995]. Le même constat a été dressé pour le retrait. [Neville, 1996] montre que la nature minéralogique des granulats joue un rôle dans les déformations de fluage. Ces dernières seraient de 3 à 4 fois inférieures sur des bétons incorporant des granulats calcaire par rapport à ceux incorporant des granulats de grès.

Compte tenu de la microstructure particulière des bétons bas pH, notamment en termes d'hydrates, morphologies et proportions, et des multiples facteurs, couplages et interactions pouvant influencer le fluage, ces matériaux pourraient se caractériser par un comportement différé sous charge singulier par rapport aux bétons plus traditionnels. C'est pour cela qu'il sera indispensable durant la thèse de mener une campagne d'essais de fluage des bétons bas pH afin de mieux appréhender leur comportement à long terme dans l'ouvrage.

I.4.2.3. Modélisation des déformations différées

De nombreux modèles plus ou moins complexes, analytiques et numériques, ont été développés pour tenter de reproduire le comportement à long terme sous contrainte mécanique des bétons. [Sellier, 2006 ; Sellier et al., 2012] ont proposé d'expliquer le fluage par la théorie des micro-endommagements inter-granulaires. Le béton étant composé de plusieurs phases, des gradients hydriques sont répartis de manière hétérogène dans différentes zones. En l'absence de chargement extérieur, il peut y avoir entre ces zones l'apparition de microfissures [Burlion et al., 2007]. Lorsqu'un chargement est appliqué au béton, il se produit une modification des niveaux d'autocontraintes qui impacte la microfissuration. Ce phénomène de microfissuration intergranulaire induirait des transmissions hydriques depuis

les zones en dépression capillaire vers les inclusions rigides (anhydres, hydrates, sable et granulats) qui conduiraient à une déformation de fluage. En se basant sur cette théorie, un modèle hydromécanique a été développé pour simuler l'évolution du fluage de dessiccation de façon simple, anisotrope et indissociable des phénomènes de dépression capillaire et de fluage propre. Les phénomènes de déformation à long terme sont donc décrits de façon globale à travers cette approche. Ce modèle repose sur le principe d'une partition de la contrainte totale σ en une partie sphérique σ^{s} (et les autres paramètres avec indice s) et une partie déviatorique σ^{d} (et les autres paramètres avec indice d) qui agissent sur le squelette solide et la contrainte hydrique π^w due aux dépressions capillaires P_w . Cette partition est réalisée dans un esprit semblable aux travaux de [Bernard et al., 2003] et [Ulm et al., 1999].

Il s'agit d'un modèle rhéologique (Figure I – 29) qui prend en compte la partition de la déformation totale mesurée tout au long de l'essai de fluage en une déformation élastique instantanée, une déformation de fluage réversible (module visco-élastique de Kelvin-Voigt) et une déformation de fluage irréversible (module visqueux consolidant de Maxwell).

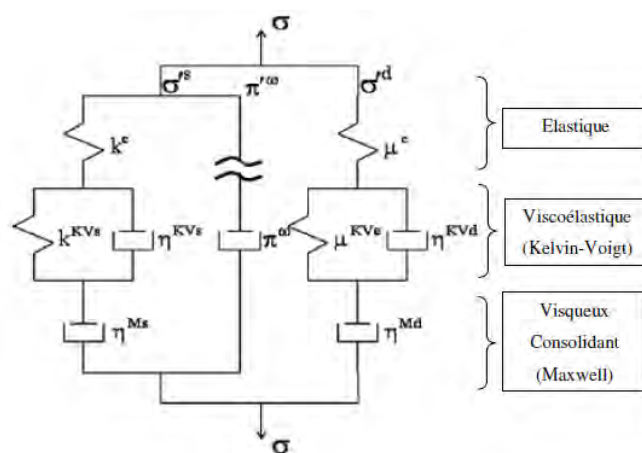


Figure I – 29 : Modèle rhéologique proposé par [Sellier et al., 2009]

Le fluage réversible serait dû aux mouvements d'eau dans les micropores du matériau sous l'effet de l'application du chargement [Ulm et Acker, 1998 ; Benboudjema, 2002] tandis que le fluage irréversible serait une conséquence des glissements des feuillettes de C-S-H dont la déformation présente une composante visqueuse significative [Acker et Ulm, 2001]. Le modèle de fluage inclut la notion du potentiel de déformation différée introduite par [Acker et al., 2004] qui traduit le fait qu'un matériau possède une capacité de déformation propre vers laquelle il va tendre sous l'effet des phénomènes de retrait et fluage. La viscosité pris en compte au niveau de l'étage de Maxwell, qui retranscrit la part irréversible du fluage, (Figure

I – 31) évolue non linéairement en fonction du coefficient de consolidation C_c de la façon suivante :

$$\begin{cases} \eta^{M_s} = C_c \cdot \eta^{M_s 0} \\ \eta^{M_d} = C_c \cdot \eta^{M_d 0} \end{cases} \quad (\text{I} - 21)$$

Avec : $C_c = \exp\left(\frac{|\varepsilon^M|}{\varepsilon^k}\right)$

Où :

- $\eta^{M(s \text{ ou } d)}$ est la viscosité du béton en MPa.J et $\eta^{M(s \text{ ou } d)0}$ est sa valeur initiale
- ε^k est une « déformation caractéristique de consolidation » qui gère la vitesse de consolidation du béton en m/m
- ε^M est la déformation équivalente de fluage dans le corps de Maxwell en m/m

La consolidation augmente de manière exponentielle en fonction de la déformation de fluage ε^M . Sa cinétique est pilotée par le paramètre ε^k dit « déformation caractéristique de consolidation » qui est intrinsèque au matériau et dont le principe se rapproche de la notion de potentiel de déformation proposée par [Acker et al., 2001]. L'évolution proposée du paramètre de consolidation permet de rendre compte de l'augmentation de la viscosité du matériau dans le temps qui entraîne donc la réduction de la cinétique des déformations de fluage. Cette modélisation limite le nombre de paramètres de calage par rapport à une chaîne de Kelvin à multiples niveaux et se caractérise par la prise en compte des notions de consolidation et de potentiel de déformation différée du béton.

I.4.3. Conclusions

Dans l'optique d'une application structurelle de bétons à base de liants bas pH, [Codina, 2007] et [Garcia et Verdier, 2009] ont commencé à aborder les propriétés des bétons bas pH. Dans ces études, ils s'intéressent principalement aux propriétés mécaniques et au comportement différé les plus souvent utilisés dans le domaine du génie civil, à savoir la résistance mécanique en compression et l'évolution du retrait. Ces caractéristiques imposées par le cahier des charges de l'Andra ont fait l'objet d'une vérification par des essais expérimentaux. Les résistances en compression des bétons bas pH sont supérieures à 70 MPa à 90 jours. Ils peuvent donc être classés comme des bétons à hautes performances. Le retrait total mesuré (~600 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 1 an) est d'ailleurs du même ordre de grandeur que les BHP avec des résistances similaires. Il sera nécessaire de modifier la formulation des bétons bas pH pour

obtenir d'un retrait autour de 500 μm . Nous poursuivrons l'approche de [Garcia et Verdier, 2009] qui consiste à réduire la quantité de liant.

Dans l'optique de concevoir un ouvrage avec une longue durée de service, la modélisation est un outil indispensable. Pour pouvoir simuler avec précision la réponse structurelle de ces bétons dans le temps, il est indispensable d'évaluer les autres propriétés de maturométrie des bétons notamment dans leur jeune âge telles que la résistance en traction, et l'énergie de fissuration pour ce qui est du comportement instantané, et les déformations différées sous charges pour ce qui est du comportement à plus long terme. Nous proposons dans la thèse une caractérisation plus complète du comportement à l'état durci.

I.5. Propriétés de transfert

Etant donné le contexte de l'utilisation des bétons bas pH, l'évaluation des propriétés de transfert est primordiale. Elles permettent de qualifier la durabilité des matériaux. Dans cette partie, nous présenterons une synthèse des acquis sur les bétons bas pH. En premier lieu, une présentation de la structure poreuse qui régit les propriétés de transfert sera faite. Nous aborderons ensuite la perméation et la diffusion qui sont les deux modes principaux de transports d'humidité dans le réseau poreux. Nous présenterons ensuite de la capacité de rétention d'eau du matériau (isothermes sorption/désorption) avant d'exposer le phénomène de lixiviation (eau pure et eau synthétique du Callovo-Oxfordien). Nous traiterons dans un dernier temps la modélisation des transferts et équilibres hydriques en condition isotherme avec une présentation du modèle [Ranaïvomanana, 2010] qui sera utilisé dans le cadre de la thèse.

I.5.1. La structure poreuse

La porosité totale d'un matériau est représentative de la compacité de la microstructure qui impacte aussi bien ses performances mécaniques que sa durabilité. La porosité accessible à l'eau des bétons bas pH est comparée à celle des bétons classiques dans le Tableau I – 18.

Tableau I – 18 : Porosités totales accessibles à l'eau de bétons bas pH à l'échéance 90 jours [Garcia et Verdier, 2009] comparées à celle du BHP de l'Andra à base de CEM I / CEM V [Ranaïvomanana, 2010]

	CEM I	CEM V	T1 _{CV}	T3 _L
Porosité (%)	12,1 \pm 0,4	13,5 \pm 0,3	14,8 \pm 0,3	14,8 \pm 0,3

Les bétons bas pH présentent généralement des porosités accessibles à l'eau plus élevées que le béton témoin à base de CEM I. De tels résultats ont déjà été observés sur des bétons contenant une grande quantité d'ajouts [Carcasses et al., 2005].

Le spectre poreux obtenu par porosimétrie au mercure donne une certaine image du réseau poreux, siège des transferts de masse (eau liquide et vapeur, ions et CO_2). La taille des pores et leur agencement conditionnent en partie les cinétiques de transfert au sein du matériau. Les distributions poreuses de quatre matériaux dont le PI (pâte témoin CEM I), PII (CEM I + Filler Calcaire), PV (CEM I + Cendres Volantes + Laitier) et PBP (équivalente à la pâte T1_{CV}) sont présentées sur la Figure I – 30 [Drouet, 2010]. Les rapports E_{eff}/L sont compris entre 0,38 et 0,44.

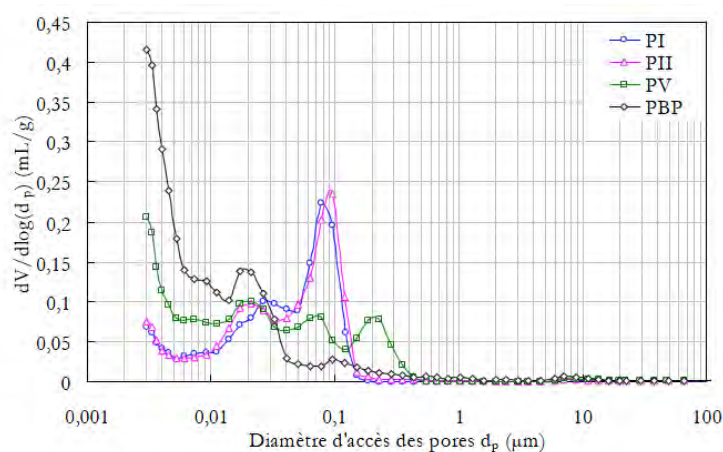


Figure I – 30 : Porosimétrie mercure de PI, PII, PV, PBP à 20°C [Drouet, 2010]

Les quatre pâtes hydratées sont des matériaux mésoporeux. Nous remarquons que les pâtes bas pH possèdent une proportion de pores de diamètres inférieurs à 0,02 μm plus importante que les autres pâtes, ce qui témoigne d'un réseau poreux plus fin. Bien que leur porosité accessible à l'eau soit supérieure par rapport au témoin, leur porosité plus fine est un facteur important qui pourrait limiter les transferts au sein de la matrice.

Les transferts hydriques conditionnent le transport des espèces chimiques et donc les pathologies du béton. Au sein de cette porosité, nous distinguons deux modes de transport : la perméation et la diffusion.

I.5.2. Perméation

La perméation désigne l'écoulement d'un fluide sous gradient de pression à travers un matériau. Ce phénomène est gouverné par la relation de Darcy qui exprime la proportionnalité

entre la vitesse de filtration du fluide à travers le solide et le gradient de pression. Cette relation suppose que le régime d'écoulement est laminaire dans les pores du matériau et que le fluide est inerte vis-à-vis du matériau. Nous distinguons la perméabilité au liquide et la perméabilité au gaz.

Les mesures de perméabilité au liquide se font généralement avec l'eau. Cependant, comme cette dernière peut réhydrater le ciment n'ayant pas encore réagi et modifier localement les équilibres chimiques, [Loosveldt et al., 2002] recommandent l'utilisation de l'éthanol qui permet d'atteindre un régime permanent plus rapidement.

La perméabilité intrinsèque au gaz K_g est définie comme étant celle obtenue sur un matériau totalement sec au moment de l'essai pour une pression infinie [Klinkenberg, 1941]. La perméabilité au gaz dépend du degré de saturation du matériau. L'accessibilité au réseau poreux est donc maximale quand celui-ci est sec. Pour en rendre compte, nous utilisons la notion de perméabilité relative K_{rg} définie comme étant le rapport entre la perméabilité mesurée pour un état de saturation donné et la perméabilité intrinsèque.

Les essais de perméabilité au gaz sur les bétons bas pH ont montré que ceux-ci présentaient des coefficients de transfert plus faibles (1 à 2 ordres de grandeur) que les matériaux cimentaires classiques, à même classe de résistance [Ranaivomanana, 2010].

I.5.3. Diffusion des chlorures

La diffusion désigne l'aptitude d'un système à équilibrer les concentrations des espèces chimiques en son sein. Le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné se fait macroscopiquement sous l'effet de gradients de concentration. C'est un transport moléculaire où les espèces se déplacent d'une zone de plus haute concentration vers une zone de moindre concentration. Le flux, proportionnel au gradient de concentration, s'écrit phénoménologiquement avec la première loi de Fick. La diffusivité du matériau est caractérisée par le coefficient de diffusion. Ce coefficient dépend du matériau (réseau poreux), du degré de saturation, mais aussi de l'espèce ionique considérée et de la température du système. Il est possible de mesurer ce coefficient soit par diffusion naturelle, soit par un essai accéléré sous champ [Nugue, 2002].

La mesure du coefficient de diffusion des chlorures sous champ électrique à travers les bétons bas pH (B , $T1_{CV}$ et $T3_L$) s'est avérée difficile [Codina, 2007] car aucune diminution de la concentration en Cl^- dans le compartiment amont n'est notée durant les 28 jours de

l'expérience. Pour déterminer les teneurs en chlorures, des prélèvements de la surface du béton en contact avec solution NaCl sont réalisés. Il en ressort que la teneur en ions chlorures mesurée dans les bétons bas pH est approximativement 10 fois inférieure à celles des bétons classiques. L'hypothèse émise pour expliquer ce phénomène est la possible interaction entre l'ion chlorure et la matrice cimentaire [Lorente et al., 2001]. Cette interaction a une double origine : (i) une origine chimique avec la précipitation d'un sel qui boucherait la porosité et empêcherait les ions de traverser et (ii) une origine physique avec l'adsorption des ions Cl^- par les C-S-H.

[Garcia et Verdier, 2009] ont utilisé une méthode différente (NTBuild 192) avec des solutions amont et aval en équilibre (pH) avec le matériau pour limiter les interactions solution-matériau. La valeur du coefficient est obtenue avec des potentiels supérieurs à ceux préconisés dans la norme et avec des durées d'essais augmentées pour pouvoir avoir un front mesurable. Les valeurs présentées dans le Tableau I – 19 sont simplement à titre indicatif car elles sortent du cadre classique des mesures.

Tableau I – 19 : Coefficients de diffusion aux chlorures apparent [Garcia et Verdier, 2009]

Composition	Coefficient ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	Ecart Type ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)
T1 _{CV}	0,30	0,03
T1 _{CV} - 30 E	0,67	0,15
T3 _L -15 E/L	0,39	0,08

[Garcia et Verdier, 2009] mesurent sur béton T1_{CV} un coefficient de diffusion apparent de $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, soit un ordre de grandeur de moins que celui d'un béton CEM I de même classe, ce qui s'explique par la nature différente du réseau poreux entre des deux matériaux. Les bétons bas pH sont ainsi très peu diffusifs et leur utilisation est donc intéressante dans l'optique du stockage, car le milieu se re-saturant à terme et les pressions liquides s'équilibrant, les phénomènes de transfert seront pilotés par les propriétés diffusives.

I.5.4. Les isothermes de sorption/désorption

L'isotherme de sorption/désorption désigne la courbe qui donne le degré de saturation S_r (ou la teneur en eau w) du matériau en fonction de l'humidité relative de l'ambiance extérieure, lorsque les phases liquide et gazeuse sont à une température constante et en équilibre thermodynamique. Ces courbes sont obtenues expérimentalement en deux temps, soit en procédant par humidité croissante (sorption), soit par humidité décroissante (désorption).

Les isothermes de désorption d'eau sont des paramètres nécessaires dans la modélisation des transferts hydriques. Ils constituent également des données fondamentales pour la caractérisation hydrique et texturale du matériau. Ces courbes fournissent des informations susceptibles d'être reliées au comportement mécanique, aux déformations différées ou à la durabilité du béton des ouvrages [Baroghel-Bouny, 1994]. Le séchage met en jeu d'importants gradients de teneur en eau au sein des matériaux, et les états d'équilibre entre une humidité de conservation et une saturation interne sont approchés par des expériences de sorption - désorption isotherme. Dans la Figure I – 31, l'isotherme de première désorption d'une pâte bas pH est confrontée à celles de pâtes plus classiques.

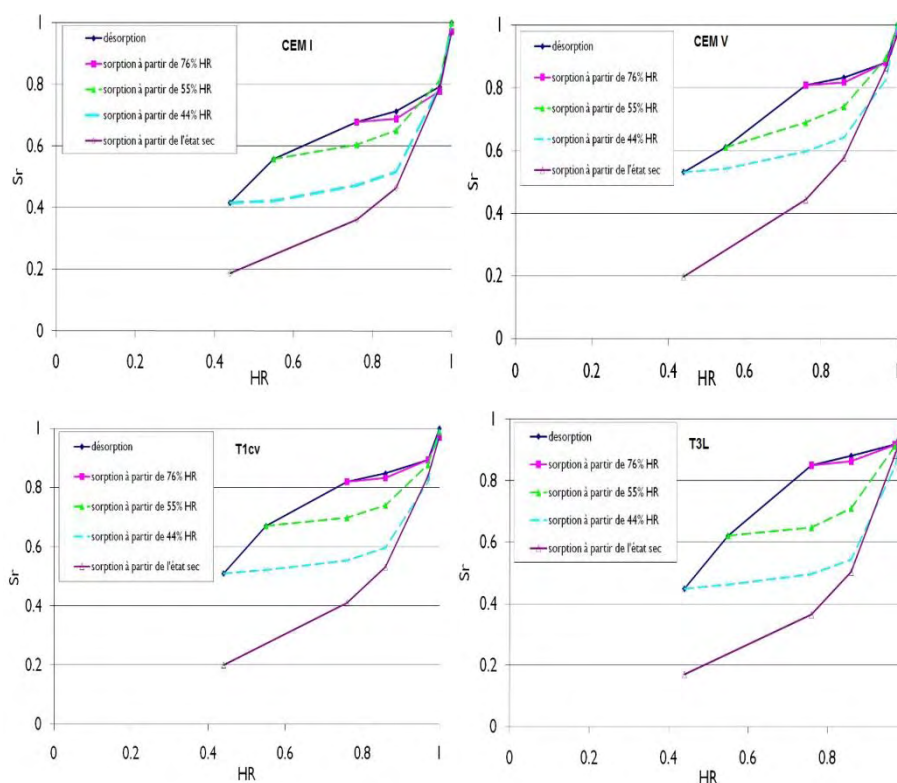


Figure I – 31 : Cycles de sorption désorption sur béton T1_{CV} (à gauche) et T3_L (à droite) [Ranaïvomanana, 2010]

Selon [Ranaïvomanana, 2010], l'hystérésis marquée entre la sorption et la désorption pour les bas pH témoigne de la complexité du réseau poreux et de la connectivité des pores. Bien que la porosité accessible à l'eau du béton CEM I soit plus faible que celles des bétons bas pH et CEM V, il note qu'au cours de la désorption, c'est le CEM I qui, jusqu'au palier 55% HR, subit la plus grande perte de masse d'eau. En effet, la porosité capillaire plus importante de ce dernier, associée à une forte connectivité des pores, rend le départ d'eau plus facile sur cette gamme d'humidité, alors que globalement sa porosité ouverte reste inférieure. A contrario, les bétons bas pH et CEM V possèdent une porosité plus fine et peu connectée permettant de réduire la perte de masse d'eau par rapport au béton à base de CEM I pour ces

conditions de conservation (fortes humidités). Cependant, la perte d'eau des bétons bas pH devient plus importante que celle des CEM I au-dessous de 55% d'humidité relative puisque leur porosité accessible globale est plus importante.

I.5.5. Lixiviation

Pour les ouvrages de stockage en profondeur, la lixiviation est un des principaux facteurs d'agression extérieure. La lixiviation est un lessivage des produits solubles (portlandite, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté, C-S-H) et s'accompagne donc d'une décalcification du liant hydraulique. Afin de caractériser le comportement face à cette pathologie, des pâtes sont généralement mises en contact avec de l'eau pure à 25°C et régulée à un pH de 7. Ces dégradations sont microstructurelles et conduisent plus précisément à une augmentation de la porosité et donc à une diminution des résistances mécaniques [Adenot, 1992]. Dans les travaux menés par [Codina, 2007], les échantillons sont âgés de 6 mois au minimum au moment des essais. Elle considère que l'hydratation de ces matériaux est relativement stabilisée à cet âge. La mesure des épaisseurs altérées en eau pure est de l'ordre de 1500 µm après 9 mois tandis que [Richet et al., 2004] mesurent sur une pâte de CEM I (E/C =0,4) une épaisseur dégradée de 1400 µm à 5 mois. Dans un ciment Portland, la présence de portlandite, hydrate le plus soluble, provoque une lixiviation des espèces Ca^{2+} et OH^- avec une proportion d'un ion Ca^{2+} pour deux ions OH^- . En revanche, dans les pâtes bas pH (T1_{CV} et T3_L), ces espèces sont en quantité beaucoup plus faible du fait de l'absence de portlandite. Il n'y a donc pas d'effet tampon par le calcium en milieu acide pour ralentir la lixiviation. Les ions silicate et sulfate interviennent pour respecter l'électroneutralité de la solution. [Codina, 2007] remarque tout de même que la vitesse de décalcification est pour T3_L (0,9 mm.jours^{0,5}), en comparaison avec des pâtes de CEM I (0,15 mm.jours^{0,5}) [Richet et al., 2004], environ 1,5 fois plus faible. A porosité similaire et avec un potentiel en calcium plus faible, le front de décalcification devrait avancer plus vite sur T3_L. Cependant la connectivité plus faible et la tortuosité plus importante du réseau poreux masquent ce phénomène.

L'ouvrage de stockage se situant dans un environnement argileux, le comportement des pâtes bas pH a également été étudié au contact d'une solution synthétique représentative de la composition l'eau du site du Callovo-Oxfordien (COX) et au contact d'une argilite [Dauzères, 2010]. La solution est renouvelée en permanence pour conserver le même potentiel d'attaque. Le processus réactionnel pour ces conditions d'essais peut être décomposé en 3 phases. La première phase est la décalcification totale en surface aboutissant au stade de

formation de la silice amorphe. En effet, en l'absence de portlandite, la décalcification se fait directement sur les C-S-H [Atkinson, 1985]. La deuxième phase est la carbonatation du calcium pour précipiter de la calcite et la troisième phase est une substitution du calcium des C-S-H par du magnésium (qui provient de l'argilite). Cette troisième phase se produit en parallèle avec la deuxième phase. L'ensemble de ce processus entraîne une détérioration intense de la matrice cimentaire. Un réseau capillaire connecté se développe sur l'épaisseur altérée, et en surface la porosité capillaire atteint jusqu'à 20% du volume du matériau. Pour un bas pH, l'épaisseur altérée est de 500 μm à 1 mois, 900 μm à 2 mois et supérieure à 1500 μm à 5 mois, alors que pour un CEM I, l'altération est peu intense jusqu'à 2 mois, puis est fortement ralentie avec une épaisseur altérée de 100 μm grâce à un colmatage de la surface par une croûte de calcite. Le front de dégradation est plus important que sur les pâtes lixiviées à l'eau pure de [Codina, 2007]. [Dauzères, 2010] explique cet écart par la différence de rapport Ca/Si des C-S-H qui est plus faible dans le cadre de son étude que dans celle de Codina. La « réserve » de calcium dans la phase minérale est donc plus faible ce qui conduit à une décalcification plus rapide des C-S-H et donc accélère son passage à un gel de silice amorphe.

[Dauzères, 2010] a également étudié le comportement des pâtes bas pH au contact de la bentonite. Cette configuration est moins agressive que la précédente avec l'eau du COX. En effet, les ions lixiviés ne partent pas dans la solution puisque l'argilite est au contact de la pâte et la modification de l'équilibre chimique conduit à des reprécipitations. Les mécanismes d'altération sont moins intenses et l'état de silice amorphe n'est jamais atteint même au bout d'un an. Toutefois, la décalcification est suffisante pour déstabiliser les C-S-H. De même que précédemment, le magnésium vient se substituer au calcium pour former des M-S-H. Ensuite, ces M-S-H précipitent de chaque côté de l'interface et recouvrent la totalité de l'épaisseur décalcifiée. Ce processus se traduit par un colmatage à l'interface des matériaux qui ralentit le front de lixiviation. Le front d'altération au bout d'un an est limité à 300 μm sur la pâte bas pH et est inférieur à 200 μm sur l'argilite. Les bétons bas pH semblent présenter des propriétés satisfaisantes vis-à-vis du milieu argileux.

I.5.6. Modélisation des transferts hydriques

L'objectif de cette partie est de présenter la modélisation des équilibres hydriques qui sera utilisée dans la thèse pour la prédiction des perméabilités relatives (liquide et gazeuse) et la simulation du séchage isotherme des bétons bas pH. Les perméabilités relatives permettent

de corriger les valeurs de perméabilité intrinsèque au liquide et au gaz en fonction des évolutions du taux de saturation du matériau et donc les flux correspondants. En effet, il est primordial de connaître l'état de saturation local au sein du milieu quand on veut pouvoir étudier les interactions ioniques avec la matrice qui ne peuvent avoir lieu que dans des pores saturés ou quand on étudie la diffusion d'un gaz (CO_2 par exemple) qui, elle, ne peut se produire que dans des pores désaturés. Les isothermes donnent en partie ces informations, la simulation du transfert hydrique quant à elle permet d'accéder à des profils globaux de teneur en eau.

La modélisation des propriétés de transfert à travers un matériau cimentaire est un sujet qui est largement abordé dans la littérature. La modélisation des réseaux poreux a permis de simuler les perméabilités liquide et gazeuse [Breyse et Gerard, 1997 ; Ye et al., 2006] ainsi que la diffusion de l'eau [Pradhan et al., 2005]. Nous pouvons aussi trouver dans la littérature une modélisation des transferts hydriques de l'argilite du COX réalisée par Cariou, Skoczylas et Dormieux [Cariou et al., 2012 ; Cariou et al., 2013]. Dans la présente thèse, le modèle physique proposé [Ranaïvomanana, 2010] est utilisé pour simuler le comportement hydrique et retrouver la teneur en eau du matériau quel que soit son historique hydrique. En effet, il est possible de prédire les isothermes de sorption et désorption d'un matériau à partir de sa composition, mais aussi de prédire les équilibres quels que soient les cycles de sorption-désorption suivis par le matériau et donc de rendre compte de l'hystérésis entre les deux courbes. Les autres applications de ce modèle concernent le calcul des perméabilités relatives liquide et gazeuse [Ranaïvomanana et al., 2013] pour simuler le séchage des bétons bas pH, l'évaluation de la surface spécifique du matériau ou encore de sa porosité mercure. Nous présentons ici les principes du modèle avec la construction de la distribution idéalisée des tailles de pores, la gestion de l'hystérésis en fonction de la connectivité des pores et les hypothèses de calculs pour les perméabilités relatives.

I.5.6.1. Principes du modèle

Le principe du modèle repose sur celui développé par [Ishida et al., 2007 ; Maekawa et al., 2009]. Pour prendre en compte l'hystérésis, une distribution de tailles de pores est mise en œuvre de telle sorte que les pores supposés se vidanger à une humidité relative donnée, ne le sont que partiellement. [Ranaïvomanana et al. 2011] propose une répartition trimodale de tailles des pores pour représenter le matériau cimentaire. Les trois modes correspondent aux pores des C-S-H et aux pores capillaires moyens et larges. [Mindless et al., 2002] situent les

pores des C-S-H en dessous de 10 nm avec des espaces entre les feuillets inférieurs à 0,5 nm. Les pores capillaires répartis entre les capillaires fins et les capillaires larges, sont rangés entre 2,5 et 50 nm. Dans le modèle, toute cette gamme de pores est désignée comme étant les pores capillaires moyens pour les différencier des pores larges derniers assimilés à des gros pores en surface et à des microfissures qui constituent un chemin percolant à l'origine de la chute brutale de l'isotherme aux fortes humidités relatives. La Figure I – 32 propose une illustration de la distribution de la taille des pores. D'un point de vue analytique, des polynômes de degré 2 sont utilisés pour représenter la distribution. On se référera à [Ranaïvomanana, 2010] pour les détails du calcul.

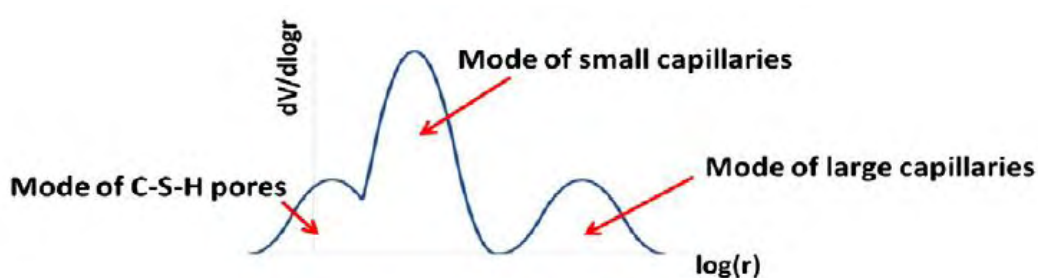


Figure I – 32 : Distribution de la taille des pores [Ranaïvomanana et al., 2013]

I.5.6.2. Modélisation de l'isotherme

Le phénomène d'hystérésis entre l'isotherme de sorption et celle de désorption est en partie dû à la présence de pores en forme de bouteilles d'encre, c'est-à-dire des pores de grandes tailles connectés à l'extérieur via des pores de rayons très inférieurs, ce qui conduit à une désaturation partielle du volume liquide associé aux gros pores quand l'humidité relative chute. Pour la modélisation de la désorption, l'hypothèse avancée est que le séchage d'un pore se fait par diffusion de vapeur dans la partie vidangée du réseau poreux et donc qu'il n'est possible que s'il est directement connecté au réseau sec. Comme le phénomène d'hystérésis est atténué aux faibles humidités relatives, l'hypothèse faite est que plus le matériau sèche et plus la connectivité d'un pore saturé au réseau sec est grande. Si l'hypothèse est faite que le séchage affecte les pores de rayon r_1 pour une humidité relative h_1 , alors la partie vidangée du réseau poreux correspond à une fraction du volume des pores de rayon supérieur à r_1 qui dépend de la connectivité entre le réseau sec et les pores de rayon r_1 . La probabilité de connexion d'un pore au réseau sec, calculée à partir du modèle de réseau poreux, est approchée par le rapport entre la longueur cumulée des pores de taille supérieure à celle affectée par le séchage, et la longueur cumulée totale de tous les pores du réseau:

$$P_{\text{int}}(r > r_1) \approx \frac{\int_{r_1}^{r_{\text{max}}} \frac{1}{a_p(r)} \frac{dV}{d \log r}}{\int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} \frac{1}{a_p(r)} \frac{dV}{d \log r}} \quad (\text{I} - 22)$$

Où :

- r est le rayon du pore
- $a_p(r)$ est l'aire de la section du pore

Cette relation est valable sur le domaine correspondant aux pores des C-S-H et des capillaires fins. Les pores capillaires larges qui sont considérés fortement interconnectés à la surface pour expliquer la chute initiale de l'isotherme, ont une connectivité maximale (égale à 1). Pour un volume donné, plus la section $a_p(r)$ d'un pore diminue et plus sa longueur développée devient grande. En faisant l'hypothèse d'une forme cylindrique de tous les pores, les plus fins présenteraient des longueurs développées très grandes et, par conséquent, l'hystérésis serait trop importante jusqu'aux faibles humidités. Pour atténuer ce phénomène, le modèle propose d'utiliser une forme aplatie pour les sections de pores de petite dimension. Cette forme est approchée par une géométrie oblongue qui est gérée par un coefficient d'aplatissement noté A_p . Ce coefficient est défini à travers un paramètre appelé rayon critique r_{cr} qui représente le rayon limite entre une géométrie de pores cylindrique et oblongue.

Les phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire sont également pris en compte dans la modélisation. Pour une humidité relative h , le rayon du pore soumis à la condensation est exprimé par la relation :

$$r(h) = r_k(h) + e_a(h) \quad (\text{I} - 23)$$

Où :

- h est l'humidité relative
- $r_k(h)$ est le rayon du condensat capillaire
- $e_a(h)$ est l'épaisseur de l'eau adsorbée aux parois du pore

Le rayon $r(h)$ peut être déterminé avec la relation de Kelvin-LaPlace qui permet de lier le rayon du ménisque à la pression partielle de la vapeur d'eau. Cette équation traduit un état d'équilibre mécanique et thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide. L'expression de l'épaisseur d'eau adsorbée $e_a(h)$ est calculée avec le modèle BET [Xi et al., 1994] qui donne le nombre n de couches de molécules d'eau adsorbées en fonction de l'humidité relative h et de la température T . Les détails de ces expressions sont disponibles dans [Ranaïvomanana et al., 2011]

Si l'humidité relative passe de h_1 à h_2 avec $h_2 < h_1$, alors les pores de rayon compris entre $r_1 = r(h_1)$ et $r_2 = r(h_2)$ sont drainés partiellement. Le degré de saturation résiduel S_{ink} des pores de rayon supérieur à $r(h_2)$ dépend de la connectivité des pores :

$$S_{ink} = 1 - P_{int}^*(r > r_2) \quad (I-24)$$

En revanche, lorsque l'humidité passe de h_1 à h_3 avec $h_3 > h_1$, les pores de taille comprise entre r_1 et $r_3 = r(h_3)$ qui appartiennent à la fraction vidangée du réseau sont resaturés. Le volume d'eau présent dans les pores de rayon supérieur r_3 qui ne peut s'évacuer que par les pores les plus petits, ne varie pas. Les mécanismes sont résumés de la manière suivante avec S_r le degré de saturation d'un pore de rayon r , et h la vitesse de variation de l'humidité relative pendant une durée dt :

- $Si\ h \geq 0$
- $S_r = 1\ \forall\ r \leq r(h + hdt)$
- $S_r = 0\ \forall\ r > r(h + hdt)$
- $Si\ h < 0$
- $S_r = 1\ \forall\ r \leq r(h + hdt)$
- $S_r(t + dt) = \min(S_{ink}, S_r(t))\ \forall\ r > r(h + hdt)$ (I-25)

D'un point de vue numérique, la gestion des incréments de saturation en fonction des incréments d'humidité est traitée sur un réseau poreux discrétisé. La distribution de taille des pores est donc discrétisée et la probabilité de connexion au réseau sec est interpolée linéairement entre 2 discrétisations. Le modèle n'est pas impacté lorsque le nombre de discrétisations dépasse 100. [Ranaïvomanana, 2010] choisit d'utiliser 500 tailles de pores pour représenter son réseau. Le modèle est implémenté dans le logiciel de calcul Scilab.

I.5.6.3. Modélisation des perméabilités relatives

La modélisation des transferts hydriques avec les interactions entre les fluides et la matrice nécessite de connaître les isothermes de sorption d'eau ainsi que les perméabilités relatives au gaz et au liquide notées respectivement K_{rg} et K_{rl} . Ces perméabilités relatives permettent de corriger les flux liquide et au gazeux en fonction de l'évolution du taux de saturation du matériau. Il existe plusieurs modèles de calcul pour les perméabilités relatives [Purcelle, 1949 ; Burdine, 1953] qui dépendent du degré de saturation S_r et de la pression capillaire p_c :

$$K_{rl} = \lambda_l^n \frac{\int_0^{S_r} \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \text{ et } K_{rg} = \lambda_g^n \frac{\int_0^{S_r} \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \quad (\text{I} - 26)$$

Avec λ_l^n et λ_g^n les facteurs de tortuosité des phases liquides et gazeuses

Dans ces modèles, le facteur n est défini comme un indicateur de la connectivité des pores mais correspondrait en réalité davantage à un paramètre de calage. Dans le domaine du génie civil, l'approche de [van Genuchten, 1980] validé pour le cas des sols, est la plus souvent utilisée :

$$K_{rg} = \lambda_g^{0,5} \left[\frac{\int_0^{S_r} \frac{dS_r}{p_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS_r}{p_c^2}} \right]^2 \quad (\text{I} - 27)$$

Le facteur n de 0,5 conduit à une forte surestimation de la perméabilité relative au gaz dans les matériaux cimentaires.

Dans le modèle de réseau poreux de [Ranaïvomanana, 2010], pour déterminer les perméabilités relatives sur tout le domaine de saturation, il est nécessaire de connaître l'agencement de la structure poreuse pour le calcul des débits liquides q_l et gazeux q_g . Le mode de représentation adopté est celui des tubes rectilignes disposés parallèlement les uns aux autres. L'expression du débit liquide utilisée est basée sur la loi de Poiseuille qui est obtenue en considérant séparément la partie cylindrique du pore (2 demi-cylindres) et la partie aplatie (2 plaques parallèles). Pour le débit gazeux, il est nécessaire de distinguer 2 types d'écoulement : l'écoulement laminaire et l'écoulement moléculaire (glissement dû aux collisions entre les molécules de gaz et les parois du pore) qui s'explique par le fait que le libre parcours moyen l_m des molécules de gaz devient très grand par rapport aux dimensions des pores des hydrates quand la pression diminue. Le débit gazeux considéré est la somme des deux types écoulement. Les perméabilités relatives sont approchées par le rapport entre le débit liquide/gazeux pour une humidité donnée et le débit liquide/gazeux total. Les détails des expressions sont accessibles dans [Ranaïvomanana et al., 2013].

I.5.7. Conclusions

Les études de durabilité qui ont été réalisées sur les bétons bas pH s'intéressent aux pathologies auxquelles seront soumis ces matériaux pendant la durée de service de l'ouvrage. L'analyse de la structure poreuse montre que la porosité accessible à l'eau des bétons pH est plus élevée que celle des bétons classiques (CEM I / CEM V) mais leur porosité plus fine

pourrait être un facteur qui permettrait de limiter les transferts au sein de la matrice. Les études antérieures sur les propriétés de transfert des bétons bas pH tendent à confirmer ce point. En effet, les essais de perméabilités au gaz et de migration aux chlorures sur les bétons bas pH ont montré que ceux-ci présentaient des coefficients de transfert plus faibles (1 à 2 ordres de grandeur) que les matériaux cimentaires classiques. Par ailleurs, les isothermes de désorption et de sorption qui informe sur la capacité de rétention de l'eau, permettent de mettre en évidence une complexité du réseau poreux et de la connectivité des pores qui se traduit sur les courbes d'isotherme par une hystérésis marquée. En vue de leur usage comme bouchon de scellement, les bétons bas pH semblent présenter à l'heure actuelle des propriétés satisfaisantes vis-à-vis du milieu argileux grâce à la précipitation d'un gel de magnésium qui ralentit le front d'avancement lors de la lixiviation. En ce qui concerne la modélisation des propriétés de transfert, il existe dans la littérature un modèle de réseau poreux qui permet de simuler des équilibres hydriques (isothermes) et de prédire les perméabilités relatives au liquide et au gaz. La mesure des propriétés de transfert sur les bétons bas pH, qui fait aussi partie des tâches définies dans la thèse, nous permettra de fournir des données d'entrée au modèle et de vérifier sa validité sur des liants ternaires.

Conclusions

Cette revue bibliographie a permis de dresser un bilan de l'état des connaissances actuelles des liants et bétons bas pH, qui montre que ces matériaux, dont la mise au point est assez récente, restent encore peu étudiés. Dans l'optique d'une utilisation des matériaux bas pH au contact d'un milieu argileux, l'objectif principal est de limiter la dégradation de la bentonite par le panache alcalin relargué par les bétons dans le temps. La formulation de liant ternaire avec une quantité importante de clinker substituée par des additions pouzzolaniques va permettre de réduire le pH de la solution interstitielle pour limiter l'altération de la bentonite. Parmi les bétons bas pH qui ont été développés, deux formules se dégagent. Il s'agit des formules à base de liant ternaire T_{CV} (CEM I, FS, CV) et T_L (CEM I, FS, Laitier). Ces liants respectent le mieux les critères du cahier des charges définis par l'Andra.

La microstructure des bétons bas pH est très particulière en raison de la forte teneur en additions, et les hydrates formés sont bien distincts de ceux formés par l'hydratation du ciment Portland. De plus, les interactions entre les différents constituants conduisent à la formation de C-S-H/C-A-S-H avec des rapports C/S très faibles et des cinétiques d'évolution dépendant de plusieurs paramètres (température, réactivité...). A l'approche de l'état

d'équilibre, les liants T_{CV} et T_L présentent un pH compris entre 10 et 12. Pour simuler la réponse structurelle de l'ouvrage, la modélisation de l'hydratation de ces liants est essentielle. Un modèle d'hydratation multiphasique a été considéré pour pouvoir prendre en compte les différentes cinétiques des additions pouzzolaniques ainsi que les interactions avec le ciment. La quantité importante de fines a un rôle non négligeable sur l'hydratation du ciment. Il sera donc essentiel de pouvoir rendre compte de ce phénomène pour la modélisation.

Les différentes solutions de mise en œuvre des bétons bas pH in-situ ont été recensées avec leurs avantages et inconvénients. La faible quantité de données approfondies sur le comportement à l'état frais des bétons bas pH ne permet pas de garantir leur bonne mise en œuvre dans les galeries de stockage. En effet, la DPU devant être supérieure à 2 heures (affaissement de 10 cm), il est important de pouvoir évaluer l'impact du conditionnement du liant et des conditions de coulage sur l'ouvrabilité. Les différents outils nécessaires à la caractérisation du béton à l'état frais ont donc été présentés. L'objectif in fine est de pouvoir fournir des préconisations pour assurer une mise en œuvre correcte du béton in-situ.

La dernière partie de la revue bibliographie présente les acquis sur le comportement à l'état durci de ces bétons. Il faut pouvoir rendre compte de la maturométrie (développement des propriétés mécaniques) et des déformations différées des bétons bas pH pour simuler la réponse mécanique de la structure. A l'heure actuelle, peu de données sont disponibles pour ces bétons, et les études se sont limitées aux essais les plus communs, à savoir la résistance en compression et le retrait. De plus, cette revue bibliographique a également montré que les échanges hydriques jouent un rôle important sur les pressions capillaires et donc sur les déformations différées du béton. Ils conditionnent aussi le transport des espèces chimiques et donc les pathologies du béton. Un modèle de réseau poreux a été considéré pour la simulation des transferts hydriques.

La modélisation notamment en vue de la prédiction du comportement de l'ouvrage de stockage sous sollicitations THCM à long terme nécessite donc une maîtrise de l'hydratation de ces liants, de ses couplages avec le comportement mécanique du béton et de la simulation des transferts hydriques dans la matrice. Le travail de thèse s'articulera donc autour des points mentionnés ci-dessous :

- Le premier objectif est de figer deux formules de référence de type « bas pH » en s'appuyant sur les travaux précédemment réalisés [Codina, 2007 ; Garcia, 2009]. Nous avons souligné que l'obtention d'un pH de la solution interstitielle de 11 est conditionnée par la chimie du liant. Par conséquent, nous aborderons dans la thèse les

autres aspects de la formulation d'un béton tel que l'optimisation du squelette granulaire qui pourrait permettre d'améliorer la compacité du squelette et donc sa durabilité.

- Dans un second temps, le comportement à l'état frais et au jeune âge sera caractérisé. Les conditions de mise en œuvre spéciales nécessitent une étude plus approfondie sur les propriétés au jeune âge. Les impacts des modifications apportées aux formules de bétons bas pH seront évalués à travers la mesure des propriétés à l'état frais. D'un point de vue plus phénoménologique, nous aborderons aussi les propriétés rhéologiques et évaluerons le caractère thixotrope de ces bétons.
- Il est essentiel de faire une caractérisation de la microstructure pour confronter nos résultats avec ceux des études précédentes du fait des modifications des constituants et des formules, mais aussi pour interpréter les résultats du comportement à l'état durci. La démarche est d'adapter le modèle d'hydratation proposé par [Buffo-Lacarrière, 2009 ; Kolani, 2010] aux liants ternaires. Cette approche d'hydratation multiphasique permet de prendre en compte la différence de cinétique entre le clinker et les additions, le couplage entre la teneur en eau et l'hydratation et de considérer les échanges avec l'environnement extérieur. De plus, à la différence des modèles microscopiques les temps de calcul pour simuler l'ouvrage de stockage sont réduits. Des suivis d'indicateur de l'hydratation seront réalisés pour valider l'adaptation du modèle aux bétons bas pH.

Pour la caractérisation du comportement à l'état durci des bétons bas pH, nous considérerons deux aspects distincts : (i) les propriétés physico-mécaniques avec la maturométrie des bétons (résistances en compression, tractions, module de Young...) et les déformations différées, puis (ii) les propriétés de transfert des bétons bas pH (porosité, diffusion, perméation...). L'objectif de cette partie est de fournir des données dans l'optique d'une modélisation THCM de l'ouvrage. Nous proposons d'utiliser les modèles d'endommagement et rhéologiques développés par [Sellier et al., 2012 ; Sellier et al, 2013] pour modéliser les essais mécaniques et de fluage. Les échanges hydriques au sein de la matrice cimentaire seront aussi modélisés avec le modèle de réseau poreux développé par [Ranaïvomanana, 2010 ; Ranaïvomanana et al. 2013]. Des liens entre l'hydratation et le comportement mécanique à travers les couplages chemo-mécaniques seront réalisés notamment par le biais du modèle de [De Schutter et Taerwe, 2006].

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET FORMULATION

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés ainsi que la méthodologie ayant permis de définir deux formules de bétons bas pH de « référence ». D'après la synthèse bibliographique, la grande majorité des études sur les liants bas pH depuis 2004 porte essentiellement sur une étude physico-chimique de la pâte de liant bas pH hydratée. Dans un premier temps l'Andra s'intéressait principalement à la microstructure de ces liants pour mieux comprendre la phénoménologie des interactions argile-bétons. Etudier des pâtes plutôt que des bétons offre l'avantage supplémentaire d'obtenir une meilleure quantification des grandeurs mesurées sur le liant. Cependant, la pâte seule n'est pas forcément représentative de la pâte au sein du béton. Il est aussi important de considérer de nouveaux paramètres, comme les propriétés physico-chimiques du granulats (nature, absorption, demande en eau, résistance...). Une première étude menée par [Codina, 2007] a permis de montrer que les formules de béton T_{CV} à base de fumée de silice et de cendres volantes et T_L à base de fumée de silice et de laitier respectent au mieux le cahier des charges initial de l'Andra, c'est-à-dire un béton à faible chaleur d'hydratation, faible alcalinité, à retrait modéré, à bonnes performances mécaniques et avec un pH de la solution interstitielle inférieur ou égal à 11. Les études d'optimisation de [Garcia et Verdier, 2009] ont permis d'affiner les formules et la caractérisation pour tendre vers un respect d'un nombre maximal de critères du cahier des charges Andra.

Dans le cadre de la présente thèse, nous partirons du retour d'expérience de ces deux études pour établir les formules de bétons bas pH les plus performantes possibles. L'aspect physico-chimique des liants, notamment les proportions de constituants requis pour obtenir un pH inférieur ou égal à 11 [Cau-Dit-Coumes et al., 2006] sera considéré comme acquis. Nous nous intéresserons davantage aux autres paramètres importants de la formulation d'un béton comme le conditionnement des matériaux et leur réactivité, l'arrangement du squelette granulaire, le rapport E/L, la quantité de superplastifiant. Ce chapitre est divisé en trois parties. La présentation et la caractérisation des matériaux utilisés font l'objet de la première partie. En effet, la variabilité des constituants (provenance de différents lots de ciment, de CV, de FS ou de laitiers par exemple) pouvant conduire à des liants aux propriétés différentes, il est important de correctement caractériser l'ensemble des constituants. La présence de différents constituants au sein du liant peut conduire à une forte variabilité des propriétés du matériau durci et la caractérisation de ces constituants est donc une étape indispensable pour

la formulation. Dans la seconde partie, nous présenterons la démarche de la formulation. Enfin, la dernière partie décrira les ajustements réalisés pour obtenir les formules finales utilisées dans la thèse et synthétisera les modifications réalisées par rapport aux études antérieures menées pour l'Andra.

II.1. Matières premières utilisées

Dans cette partie, les constituants des bétons bas pH utilisés dans la thèse sont présentés.

II.1.1. Caractéristiques des liants bas pH

Cette sous partie de chapitre est consacrée aux compositions des deux liants de notre étude, ainsi qu'à leurs constituants, leurs origines et leurs propriétés physico-chimiques.

II.1.1.1. Composition des liants bas pH

Les liants ternaires des deux formules étudiées sont constitués de ciment et de deux additions pouzzolaniques, la fumée de silice commune aux deux, et les cendres volantes (T_{CV}) ou le laitier (T_L). Leurs compositions sont détaillées dans le Tableau II – 1.

Tableau II – 1 : Proportion des liants T_{CV} et T_L

	T_{CV}	T_L
Ciment CEM I	37,5%	20,0%
Fumée de silice	32,5%	32,5%
Cendres volantes	30,0%	-
Laitier de haut fourneau	-	47,5%

Comme évoqué en synthèse bibliographique les constituants sont choisis pour leur faible teneur en alcalins et leur teneur importante en silice. En effet, ces deux critères permettent d'assurer un pH faible de la solution interstitielle.

La caractérisation des matériaux est essentielle car dans l'optique d'une réalisation à très grande échelle, il est important de déterminer les facteurs associés à la variabilité des constituants ainsi que leur impact sur le béton formulé. L'origine de cette variabilité est double : elle peut d'être d'origine physique (conditionnement, granulométrie) et/ou d'origine chimique (composition chimique).

II.1.1.2. Présentation des constituants

Nous présentons ici successivement les différents constituants de ces liants. Leur fiche technique est consignée en Annexe 1.

II.1.1.1.1. Ciment

Le ciment Portland utilisé est un CEM I 52,5 PM ES CP2 de l'usine Lafarge du Teil conforme à la norme [NF 197-1, 2012]. Ce ciment a été sélectionné pour sa faible teneur en alcalins. Il est riche en C₃S et pauvre en aluminates. Il a été choisi à partir des mêmes critères que ceux retenus lors des études de [Codina, 2007] et [Garcia et Verdier, 2009].

II.1.1.1.2. Fumée de silice

Certaines fumées de silice, dont celle utilisée la thèse de [Codina, 2007], peuvent présenter une floculation importante conduisant à des amas de dimensions bien supérieures à la centaine de micromètres. Ces amas difficiles à disperser se retrouvaient généralement intacts dans les pâtes durcies. Ce phénomène est moins prononcé sur béton à cause du cisaillement induit par les granulats. Une étude menée au CEA [Maubec, 2008] a montré que la teneur en portlandite, indicateur de réactivité, d'une pâte composée de liant binaire avec 40% de fumée de silice de Condensil était trois fois inférieure à celle d'une pâte avec la fumée de silice de Chryso®. Cette dernière utilisée dans la thèse de Codina a donc été remplacée par de la fumée de silice densifiée mécaniquement FS DM 95 de chez Condensil, mieux dispersée.

II.1.1.1.3. Cendres volantes

Les cendres volantes silico alumineuses sont fournies par Électricité De France (EDF). Elles proviennent de la centrale thermique de Cordemais. Elles sont certifiées selon la norme [NF EN-450, 2005]. La composition des cendres volantes est plus hétérogène que celle des autres constituants en raison des imbrûlés inhérents à leurs processus de fabrication. Ces imbrûlés sont poreux et ont une propension à absorber l'eau. Ces particules peuvent aussi atteindre des diamètres supérieurs à 100 µm.

II.1.1.1.4. Laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un laitier moulu fourni par ECOCEM. La facilité d’approvisionnement des constituants est aussi un des critères imposés par l’Andra. Le laitier Calcia utilisé dans la thèse de [Codina, 2007] n’étant plus disponible, nous avons donc opté pour un fournisseur reconnu sur le marché. Le produit répond à la norme européenne [NF EN 15167-1, 2006] relatives aux laitiers granulés de haut-fourneau moulus pour une utilisation dans les bétons, mortiers et coulis. La composition chimique est aussi similaire à celle du laitier de chez Calcia.

II.1.1.3. Propriétés physico-chimiques des constituants

Le Tableau II – 2 présente la composition chimique et les propriétés physiques des différents constituants des liants bas pH T_{CV} et T_L .

Tableau II – 2 : Propriétés physico-chimiques des constituants du liant

		CEM I	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier
Composition Chimique (% massique)	CaO	67,30	0,80	5,12	44,00
	SiO ₂	22,10	96,50	51,90	36,10
	Al ₂ O ₃	3,19	0,21	25,20	10,70
	Fe ₂ O ₃	2,27	0,16	6,06	0,41
	MgO	0,95	0,29	1,29	7,25
	MnO	0,04	0,02	0,04	0,41
	Na ₂ O	0,10	0,17	0,87	0,25
	K ₂ O	0,23	0,52	2,20	0,43
	TiO ₂	0,14	<0,05	1,28	0,55
	P ₂ O ₅	0,07	0,09	0,32	<0,05
	Sulfates	2,37	0,24	0,70	0,20
	Perte au feu	1,64	2,74	2,51	<0,10
Granulométrie (µm)	D10	3,9	5,1	2,2	2,2
	D50	16,2	20,8	15,3	12,0
	D90	37,9	46,1	59,3	28,7
	Dmoy	19,0	23,6	24,0	13,8
Surface spécifique (cm²/g)	Blaine	3500	17500	2300	4500
	BET	-	23000	-	-

Les compositions chimiques des constituants ont été déterminées par spectrométrie à torche plasma ICP (OES Optima 7000DV) et par chromatographie ionique (Diamex Type ICS 3000) pour les sulfates. La finesse des constituants a été évaluée par granulométrie laser (CILAS 1090 LD) en mode « voie humide ». Le liquide utilisé pour la granulométrie du ciment est l’éthanol afin d’éviter l’hydrolyse qui risque de biaiser les résultats. Pour les additions pouzzolaniques, l’eau a été utilisée. Avant la mesure, un bain ultrason est appliqué

sur les poudres pendant 60 secondes pour mieux séparer les particules et tenter accéder à la granulométrie intrinsèque du constituant.

Globalement, la teneur en silice amorphe des constituants est importante. Elle est indispensable pour atteindre un pH inférieur à 11 [Cau-dit-Coumes et al., 2006]. La finesse des constituants présente un diamètre moyen proche de celui du ciment. Sur plusieurs fumées de silice commercialisées, [St John, 1994] mesure des diamètres moyens variant de 10 μm à 100 μm à la granulométrie laser au lieu de diamètres inférieurs à 1 μm comme observés à la microscopie électronique. En général, le diamètre mesuré à la granulométrie laser devrait correspondre au diamètre des sphères de fumée de silice si celles-ci étaient « déconnectées » les unes des autres. Or, la dispersion de la fumée de silice en un assemblage de sphères isolées n'est pas possible en raison de liens (charges surfaciques) aux points de contact entre deux sphères qui les fusionnent entre elles. Ces chaînes qui peuvent agglomérer jusqu'à des centaines de sphères sont responsables de la stabilité de ces floculats et s'opposent à la dispersion, même avec l'application d'un ultrason. Il est également possible de caractériser la finesse d'un constituant par sa surface spécifique. Ce paramètre est important car il impacte l'écoulement des suspensions (surface de contact de la solution interstitielle et de l'absorption du superplastifiant). On peut l'évaluer par la méthode de Blaine ou par la méthode BET. La méthode de Blaine peut ne pas donner des résultats significatifs pour les liants qui contiennent des matières ultrafines. Elle permet cependant d'obtenir un ordre de grandeur de la finesse du constituant. La méthode BET permet par l'absorption de N_2 de comptabiliser la totalité des aspérités et la porosité accessible des grains comme surfaces disponibles. Nous observons que les surfaces spécifiques des cendres volantes et du laitier sont proches de celle du ciment, ce qui est concordant avec les résultats de la granulométrie laser. En revanche, la surface spécifique de la fumée de silice est très largement supérieure à celle du ciment ce que ne met pas en évidence la granulométrie laser.

II.1.2. Caractéristiques des granulats

Sur la base des critères établis (disponibilité/approvisionnement et propriétés physico-chimiques des granulats), ce sont les granulats de la carrière du Boulonnais qui ont été choisis. Les 2 types de granulats calcaire utilisés sont un 0/4 et un 4/12 lavés et concassés. Les principales propriétés physico-chimiques des granulats sont consignées dans le Tableau II – 3. Les fiches techniques sont données en Annexe 2.

Tableau II – 3 : Caractéristique des granulats

Propriétés	Sable lavé 0/4 mm	Gravillon lavé 4/12mm
Nature pétrographique	Calcaire viséen dur compact	Calcaire viséen dur compact
Proportion de fines (%)	7	-
Absorption de l'eau (%)	0,5	0,6
Masse volumique réelle (t/m ³)	2,65	2,69

Ce choix de granulats présente de nombreux avantages. Les granulats calcaire offrent une meilleure affinité chimique avec la pâte de ciment et possèdent des valeurs de modules de compressibilité plus proches de celui de la pâte que les granulats siliceux. Ils permettent aussi de limiter le risque d'alcali-réaction, bien que ce risque soit réduit dans les bétons bas pH en raison de la faible teneur en alcalins de leur solution interstitielle.

Selon [Neville, 2000], l'utilisation de granulats de grandes tailles conduit à une hétérogénéité dans le système notamment aux interfaces qui peuvent être le siège de déformations différentielles importantes entre le granulats et de la pâte de ciment, liées à leurs propriétés mécaniques très différentes, et à l'origine des microfissures. Cependant, ces risques sont réduits quand la taille maximale est inférieure à 12 mm, ce qui est le cas dans les bétons bas pH de l'étude.

L'utilisation de granulats lavés permet d'avoir une meilleure adhérence entre les granulats et le liant lors du malaxage anhydre. L'interface granulats-pâte, mise en évidence par [Maso, 1980] et appelée auréole de transition (Interfacial Transition Zone) constitue souvent la zone la plus vulnérable du béton par rapport à la pâte ou au granulats. Le rôle exact de la morphologie du granulats dans le développement des résistances mécaniques demeure encore mal compris, mais il est suggéré dans [Neville, 2000] que une texture rugueuse de la surface et une forme anguleuse des granulats permettent de développer une force d'adhésion plus importante et donc de meilleures propriétés mécaniques du béton. Selon [Kaplan, 1959], la texture a un rôle plus important lors d'une sollicitation en flexion, tandis qu'en compression la forme est prédominante. Le faible coefficient d'absorption d'eau des granulats, comme ceux de notre étude, va dans le sens d'une meilleure durée pratique d'utilisation (DPU). En effet, seule une faible partie de l'eau de gâchage sera absorbée par les granulats, tandis que l'autre partie pourra contribuer au maintien de l'ouvrabilité.

L'étendue granulaire ou la distribution de taille des granulats utilisés dans un béton donné est caractérisée par la granulométrie. Une distribution idéale doit permettre une compacité optimale du squelette granulaire par la réduction du volume des vides. On peut pour cela utiliser par exemple la méthode classique de [Dreux et Festa, 1995] ou d'autres

approches comme celle du modèle d'empilement compressible (MEC) [De Larrard, 2000] développé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).

II.1.3.Rapport E/L

L'eau dans le béton est souvent exprimée par le rapport massique de la teneur en eau sur la quantité de ciment ou de liant dans le cas d'un liant composé. Le rapport E/L impacte directement les performances mécaniques du béton durci ; dans une certaine mesure, plus celui-ci est faible et meilleures sont ses résistances. En effet, un faible E/L conduit à une faible porosité de la pâte de ciment hydraté par segmentation de la porosité capillaire. Pour les bétons bas pH, le dosage en liant résulte d'un compromis entre la résistance en compression visée en appliquant la formule de Bolomey aux liants composés et un faible échauffement durant la prise. Le dosage en eau doit également assurer, en association avec l'utilisation du superplastifiant, une bonne maniabilité. Dans le cahier des charges de l'Andra, le rapport E/L maximal est fixé à 0,45 pour garantir la résistance élevée du béton. L'eau potentiellement absorbée par les fines, notamment par la fumée de silice, n'est pas prise en compte dans le calcul du rapport E/L.

II.1.4.Superplastifiant

Le superplastifiant permet de diminuer la quantité d'eau de gâchage sans réduire la maniabilité du matériau. Son action dispersante est à l'origine d'une meilleure hydratation des grains de ciment, et permet ainsi la confection de bétons denses à hautes performances. Le choix du superplastifiant pour les bétons bas pH a été fait suivant 2 critères de sélection [Garcia et Verdier, 2009]. Tout d'abord, le superplastifiant doit garantir une consistance correcte sur une durée pratique d'utilisation de 2 heures. Ensuite, il ne doit pas entraîner une quantité d'air occlus à l'état frais trop importante ($< 3\%$). Dans la formulation des bétons bas pH, sa quantité est limitée à 1,5% de la masse de liant car, l'ouvrage étant destiné à une longue durée de service, il est nécessaire de limiter la quantité de matière organique dont les effets dans le béton sont encore méconnus sur le long terme. C'est le superplastifiant Chryso® Fluid Optima 175 qui a été choisi par rapport aux critères définis précédemment et par rapport à sa bonne compatibilité avec la fumée de silice. Les caractéristiques du superplastifiant sont consignées dans le Tableau II – 4.

Tableau II – 4 : Caractéristique du superplastifiant

Propriétés	CHRYSO®Fluid Optima 175
Nature	Liquide
Densité	$1,055 \pm 0,010$
pH	6 ± 1
Extrait sec (%)	$30,5 \pm 1,5$

II.2. Etablissement des formules de référence T_{CV} et T_L

II.2.1. Récapitulatif des critères du cahier des charges

Un des objectifs de la thèse est de définir deux formules de référence pour les bétons bas pH, comme cela a été réalisé pour les bétons CEM I et CEM V de l'Andra [Commene, 2001 ; Mary-Dippe, 2001]. Les formules de béton bas pH doivent respecter une liste de critères définis dans le cahier des charges de l'Andra et rappelés dans le Tableau II – 5.

Tableau II – 5 : Récapitulatif des critères du cahier des charges

Critères	Paramètres clés	Status	Commentaires
pH de la solution interstitielle inférieur à 11	Nature du liant	Acquis	Il est figé par la nature et la chimie du liant [Cau-dit-Coumes, 2006]
Echauffement inférieur à 20°C en condition semi-adiabatique	Quantité de ciment	Acquis	Il est impacté par la dilution du ciment dans le liant [Codina, 2007]
Résistance en compression supérieure à 70 MPa à long terme	Rapport E/L Quantité de liant	Acquis	Les résistances obtenues sont supérieures à celles de [Codina, 2007] d'où un ajustement de la quantité de liant pour limiter le retrait endogène
Retrait total inférieur à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$	Nature et quantité de liant Compacité du squelette granulaire	Non acquis	La fumée de silice induit un fort retrait endogène difficile à réduire d'où l'optimisation de la compacité granulaire pour limiter la part de retrait de dessiccation
Affaissement de 10 cm à 2 heures	Quantité d'eau et de superplastifiant (SP)	Acquis	L'étude paramétrique réalisée par [Garcia et Verdier, 2009] a permis de figer les dosages en eau et SP

[Garcia et Verdier, 2009] montre que l'obtention d'un retrait total inférieur à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ s'avère difficile si les autres critères du cahier des charges doivent être respectés. L'étude s'est donc focalisée sur l'obtention d'un retrait total analogue à celui d'un béton de même classe de résistance (BHP). Le retrait total peut être décomposé en une part de retrait endogène et une part de retrait de dessiccation. Il n'est pas possible de limiter le retrait endogène sans affecter les autres critères du fait des nombreux effets couplés : si la proportion de fumée de silice est réduite, un pH de la solution interstitielle inférieur à 11 sera difficile à

obtenir. Et la diminution de la quantité de liant associée pourrait empêcher d'atteindre la résistance en compression visée. Il ne reste donc que la possibilité de limiter le retrait de dessiccation. Pour cela, le principal paramètre sur lequel jouer est le volume de vides interconnectés qui, lorsqu'ils se désaturent en eau, engendrent le retrait de dessiccation. Nous avons donc envisagé de réduire ce volume de vides par une optimisation de l'arrangement du squelette granulaire.

Cette optimisation granulaire se traduit par la compacité maximale du squelette granulaire. Lorsque deux coupures sont utilisées; le meilleur arrangement granulaire est obtenu par la détermination du rapport gravillon sur sable (G/S) optimal. Les résultats de l'optimisation du squelette granulaire ont été obtenus avec la méthode d'empilement compressible et confrontés avec ceux issus de la méthode de Dreux-Gorisse. En conséquence de cet ajustement, la quantité de fine sera modifiée, et donc la demande en eau aussi. Il sera donc impératif de réajuster la quantité de l'eau et de superplastifiant pour respecter le critère de maintien d'un affaissement plastique au bout de 2 heures.

II.2.2.Reproductibilité des formules de bétons bas pH

Un des problèmes inhérents à toutes réalisations à très grande échelle est la reproductibilité des bétons. Dans le cas des bétons bas pH où le liant contient trois constituants, il est statistiquement plus probable d'avoir un problème de variabilité de lots. Cette variabilité peut avoir une origine chimique et peut donc potentiellement altérer l'équilibre chimique. Elle peut aussi avoir une origine physique (présence de floculats), et dans ce cas, les conséquences sur les états frais et durci sont aussi importantes ; la demande en eau du liant notamment est alors modifiée. C'était le cas de la fumée de silice de l'étude de [Codina, 2007] dont la réactivité était dégradée par la présence d'amas

Dans notre étude, plusieurs problèmes ont été repérés, notamment ceux liés au préconditionnement des constituants du liant. Une partie du ciment, du fait d'un mauvais conditionnement avant sa livraison, présentait de nombreux floculats (Figure II – 1).



Figure II – 1 : Présence de floculats dans le ciment due à un mauvais conditionnement

La présence de floculats est généralement associée à une prise d'humidité dans le sac de ciment. Pour vérifier si les flocs du ciment sont préjudiciables à son utilisation la détermination de sa classe vraie a été menée. Les essais sont réalisés sur des mortiers normalisés. La résistance en compression obtenue à 28 jours sur mortier normalisée est de 68,0 MPa, valeur proche de celle de la classe vraie de 67,5 MPa inscrite sur la fiche technique en Annexe 1. L'influence des floculats est donc négligeable sur les résistances. La séquence de malaxage et le cisaillement des grains par le sable semblent être suffisants pour assurer la dispersion des floculats dans le cas des mortiers. L'efficacité de la dispersion dépend de plusieurs paramètres : volume de la cuve, le volume introduit, système de pales du malaxeur, puissance de malaxage, etc.

Les lots de fumée de silice utilisés dans la thèse présentaient eux aussi un mauvais conditionnement, conduisant à la présence d'amas en nombre et de taille importants visibles à l'œil nu au sein des bidons. Or, de par sa masse volumique apparente très faible, et contrairement au ciment, la plupart de ces floculats ne semble pas être cisailé (Figure II – 3) lors de la séquence de malaxage des matériaux secs, même sur des longues durées de malaxage (3 minutes).

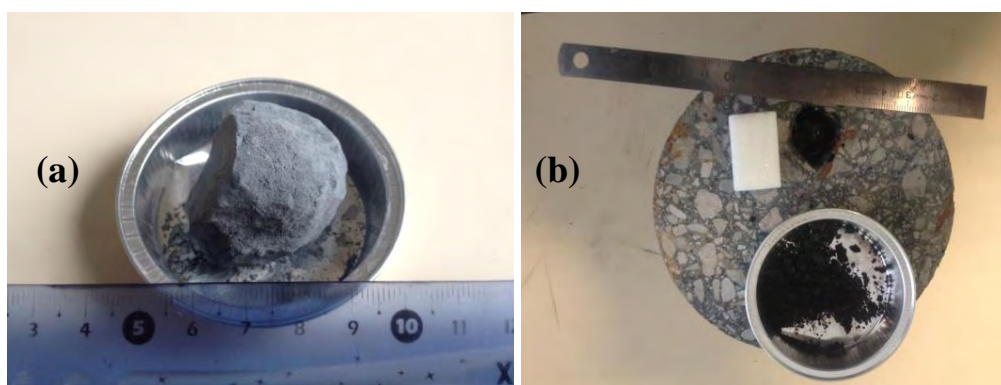


Figure II – 2 : Présence d'amas dans le lot de fumée de silice (a) et dans le béton durci (b)

D'autre part, il est probable qu'une partie de l'eau de gâchage soit « piégée » dans ces amas de fumée de silice (forte capillarité) et ne puisse pas participer à la fluidification du mélange anhydre, d'où l'impact néfaste des flocculats sur la demande en eau initiale des bétons. Pour une même formule de béton, [Codina, 2007] obtient un affaissement initial moitié moins important que celui obtenu dans le cadre de la présente étude en raison de la présence d'amas de fumée de silice. Ces macro-défauts conduisent à une dispersion importante sur les résultats de propriétés mécaniques pour une même gâchée. En effet, ces amas de fumée de silice peuvent s'apparenter à du vide en terme de résistance mécanique. Il est important de dissocier ce problème d'amas du problème de dispersion. En effet, la dispersion de la fumée de silice est partiellement assurée par le superplastifiant [Diamond et Sahu, 2006]. Les indices d'activité [NF EN 450-1, 2012] de la fumée de silice de la thèse ont été évalués sur des mortiers avec 15% de substitution (Tableau II – 6) et comparés avec celui d'un autre lot de fumée de silice de la même origine (Condensil FS DM 95) mais mieux conditionné (témoin).

Tableau II – 6 : Valeurs de l'indice d'activité de la fumée de silice avec et sans superplastifiant pour deux lots différents

	FS de la thèse + 0% de SP	FS de la thèse + 0,5% de SP	Lot différent de FS « témoin » + 0% de SP
Indice d'activité k	0,1	1,13	1,11

Ce tableau permet de mettre en évidence le problème de réactivité de la fumée silice suivant les lots, attribuable à la présence d'amas, et la capacité ainsi que l'efficacité du SP à disperser les floccs pour retrouver une bonne réactivité de la fumée de silice. En effet, dans le cas de la fumée de silice utilisée de la présente thèse sans agent dispersant, la présence d'amas conduit à l'obtention d'un indice d'activité 10 fois plus faible que la fumée de silice témoin. L'hypothèse avancée est que l'eau est en partie piégée dans les amas. En conséquence, cette eau ne participe pas à l'hydratation du liant et à la fluidification du mélange et conduit alors à une moins bonne mise en place. Au final, la résistance en compression chute fortement à 28 jours, et l'indice d'activité déterminé sur ce mortier est donc très faible. L'ajout de 0,5% de superplastifiant permet de compenser en partie cette demande en eau et de retrouver un indice d'activité similaire à celui obtenu sur le lot de fumée de silice témoin. Il est donc primordial d'éliminer autant que possible toute présence de macro-amas de fumée de silice.

II.2.3. Solutions adoptées et conséquences sur les formulations des bétons bas pH

Dans l'optique d'assurer une bonne reproductibilité des formules de bétons bas pH deux solutions ont été testées pour limiter la présence d'amas ; l'étuvage suivi d'un tamisage et le cobroyage des constituants. D'un point de vue pratique, le changement de lot serait optimal car, selon le producteur, ces amas ne se retrouvent pas dans chaque lot et sont associés au processus de fabrication. Cependant, l'ampleur de l'ouvrage est telle que le contrôle de chaque lot des trois constituants serait compliqué. En raison de la complexité requise pour mettre en œuvre à l'échelle industrielle la solution d'étuvage, nous avons axé notre étude sur le cobroyage. L'homogénéisation du liant par cobroyage est la solution la plus réaliste qui présente aussi plusieurs avantages d'un point de vue *logistique* (gestion d'un silo unique) et d'un point de vue *physico-chimique*, ce que nous détaillerons à travers les différents chapitres de cette thèse.

Le processus de cobroyage permet une amélioration de la réactivité du liant [Bach, 2010] et aura donc un impact sur les différents critères exposés dans la partie 2.1. Concernant l'effet sur le pH, la nature du liant étant inchangée, le pH de la solution interstitielle devait être à terme le même mais le cinétique d'évolution du pH pourrait a priori être plus rapide. La réactivité du liant peut être évaluée par le suivi de ses réactions d'hydratation. Une amélioration de la réactivité se traduit donc par un échauffement plus élevé durant l'hydratation. Les paramètres clés de ces deux critères étant figés, il faudra uniquement vérifier que l'impact du cobroyage sur la température d'échauffement maximale est limité.

Concernant les propriétés physiques du béton, une meilleure réactivité implique un développement plus rapide des résistances mécaniques et des résistances à long terme plus élevées. En revanche, le retrait endogène du béton sera amplifié, d'où l'importance d'essayer de limiter au maximum le retrait de dessiccation par l'optimisation granulaire. Pour le critère d'un affaissement supérieur à 10 cm au bout de 2 h, il est plus difficile d'évaluer l'impact du cobroyage. En effet, d'un côté, l'élimination des amas conduirait initialement à une meilleure fluidification du béton à l'état frais, et d'un autre, la réactivité accrue du liant impliquerait une perte de l'affaissement plus rapide dans le temps.

II.3. Ajustement des paramètres de formulation

Le cobroyage permet d'assurer une meilleure reproductibilité des formules, mais en contrepartie il vient impacter les propriétés des bétons précédemment établis. En fonction des critères recherchés, certains paramètres de la formule sont figés (proportion dans le liant, dilution du ciment). Les leviers sur lesquels agir sont l'ajustement des quantités de liant, d'eau (tout en maintenant le rapport E/L inférieur à 0,45), de superplastifiant et l'optimisation du rapport granulat sur sable (G/S). Dans cette partie, nous nous intéressons en particulier au procédé de cobroyage et d'homogénéisation des constituants du liant et à l'optimisation du squelette granulaire.

II.3.1. Matériels et méthodes

Dans cette partie sont présentés les outils qui ont permis d'établir les deux formules de référence de bétons bas pH. Les protocoles relatifs au cobroyage et à l'optimisation du squelette granulaire sont successivement détaillés.

III.3.1.1. Protocole de cobroyage

Pour la réalisation d'une quantité importante de bétons dans le cadre de l'ouvrage de stockage, l'approvisionnement du liant se fera forcément en plusieurs lots. Il sera difficile d'un point de vue logistique de vérifier le conditionnement de chaque lot avant sa mise en œuvre. Afin de s'affranchir de cette incertitude, un processus d'homogénéisation du liant par cobroyage des trois constituants a été réalisé avec un broyeur à barres (Figure II – 3). L'objectif premier de cette opération est la destruction des amas présents dans chaque constituant afin de se rapprocher de la finesse intrinsèque à chaque addition, tout en homogénéisant l'ensemble pour une meilleure réactivité. Le terme cobroyage est donc retenu même si nous verrons par la suite qu'il s'agit davantage d'une homogénéisation du liant.

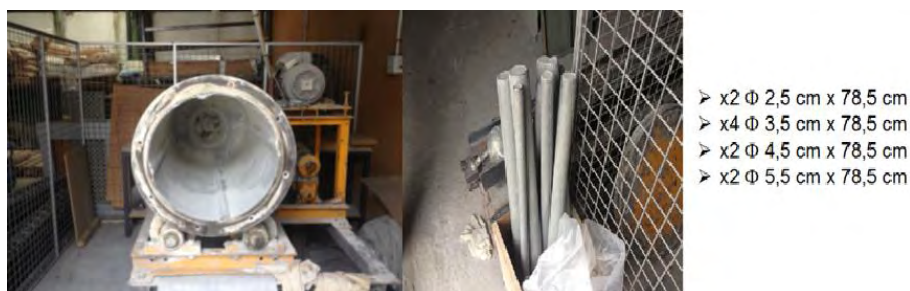


Figure II – 3 : Le broyeur à barres (à gauche) et le jeu de barres utilisées, nombre x diamètre x longueur des barres (à droite)

Le broyeur est composé de deux cylindres juxtaposés. La capacité volumique du broyeur à barres est de $0,105 \text{ m}^3$. Les dimensions du cylindre principal et du cylindre secondaire sont respectivement de $\Phi 40,5 \times 78,5 \text{ cm}$ et de $\Phi 21,5 \times 10,5 \text{ cm}$. Le broyage du matériau se fait par l'intermédiaire de barres en mouvement grâce à la rotation du cylindre principal. La rotation du cylindre est de 42 tours par minute à vide. Les barres sont en acier et ont une longueur de 78,5 cm, soit la longueur du cylindre principal. Pour le broyage du liant, 10 barres ont été utilisées avec des diamètres différents pour une meilleure efficacité. Au cours du broyage, le prélèvement de la poudre se fait généralement à l'arrière du broyeur via le petit cylindre afin d'effectuer des caractérisations sur la poudre (granulométrie).

Le broyage se faisant via des barres qui écrasent le matériau lors de la rotation, le broyeur n'a été rempli qu'à la moitié de sa capacité totale afin de permettre un impact plus important lors de la chute des barres. Environ 20 kilogrammes de liant ont été introduits dans le broyeur à chaque chargement. Une homogénéisation préalable (manuelle) n'a pas été effectuée avant la mise en place du liant dans le cylindre. En revanche, une attention particulière a été apportée à la fumée de silice. L'introduction de cette addition s'est toujours faite en second, c'est-à-dire entre le ciment et les cendres volantes/le laitier haut fourneau. En effet, les forces surfaciques de la fumée de silice étant importantes, cela entraîne une « adsorption » de cette fine sur les parois du broyeur, d'où son introduction entre deux couches afin de limiter au maximum ce phénomène. Le broyeur doit être sec avant son utilisation. En ce qui concerne le temps de broyage, l'objectif de l'opération n'étant pas d'améliorer la finesse du liant mais simplement de l'homogénéiser par destruction des amas, seuls des temps de broyage allant jusqu'à 2 heures ont été appliqués.

III.3.1.2. Détermination de la compacité optimale

L'essai au vibrocompacteur permet de déterminer la compacité maximale d'un mélange granulaire. La compacité optimale est définie par l'indice de compacité qui est le rapport de la masse volumique apparente à la masse volumique réelle. Dans les bétons de références Andra (CEM I / CEM V) utilisant les mêmes granulats que les bétons bas pH, le rapport G/S optimum est estimé à 1,2 [Mary-Dippe, 2001]. Nous avons donc choisi de faire varier ce rapport de 1,0 à 1,4 avec un pas de 0,1 afin de vérifier cet optimum.

L'appareil utilisé est le vibrocompacteur (Figure II – 4). La méthode d'optimisation de la répartition granulaire est celle du modèle d'empilement compressible (MEC) [De Larrard,

2000] mis au point au LCPC. Cependant, l'appareillage disponible au LMDC étant différent, nous avons choisi d'adapter le protocole à ce matériel.

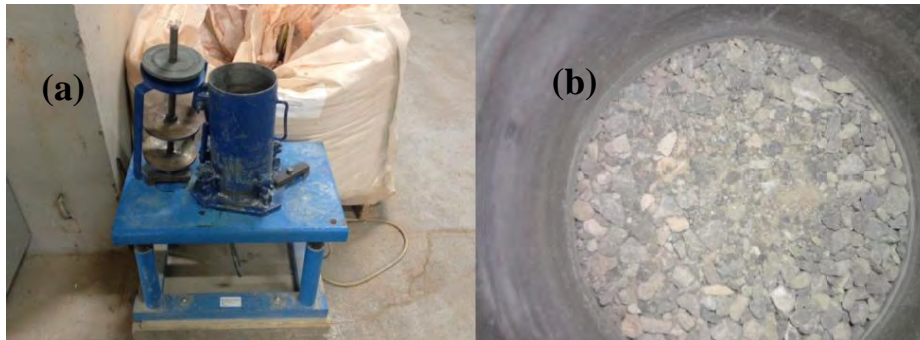


Figure II – 4 : Le vibrocompacteur du LMDC (a) et le mélange compacté obtenu (b)

Les granulats sont séchés à l'étuve à 105°C pour éviter le phénomène de foisonnement, c'est-à-dire la modification du volume occupé par le mélange granulaire par inclusion d'eau. Une masse totale de 4 kg constituée des proportions de sable et de gravillons dépendant du rapport G/S testé est ensuite homogénéisée manuellement dans un récipient intermédiaire avant d'être introduit dans le vibrocompacteur pour l'essai.

La hauteur à vide du vibrocompacteur est mesurée sur une moyenne de 4 points. Le mélange est délicatement versé dans le cylindre pour éviter tout risque de ségrégation. Afin d'obtenir une pression de 10 kPa de compactage, une masse de 14 kg est placée au-dessus du piston pesant lui-même 6 kg pour un total de 20 kg. Le mélange est compacté par vibration pendant une durée de 2 minutes. La hauteur après compactage est relevée pour déterminer la hauteur du mélange compactée en faisant la différence avec la hauteur à vide. Il est possible de calculer la masse volumique apparente et de remonter à la compacité à partir de la masse volumique réelle théorique du mélange. La compacité est calculée sur une moyenne de trois essais.

II.3.2. Résultats et discussions

II.3.2.1. Cobroyage du liant

Nous présentons dans un premier temps une étude sur la durée de cobroyage optimale dans l'optique d'une application du procédé à l'échelle industrielle. Une caractérisation physique des liants (granulométrie, surface spécifique...) a été réalisée afin d'évaluer l'impact du cobroyage. Une analyse chimique a été menée en parallèle après les essais afin de s'assurer que les proportions initiales sont bien conservées (homogénéisation) et que le liant n'a pas été

souillé par des impuretés résiduelles malgré le nettoyage initial du système. Les résultats de l'analyse chimique sont présentés en Annexe 3.

II.3.2.1.1. Durée optimale de cobroyage

Les liants utilisés au cours de la thèse ont été cobroyés pendant 120 minutes. Néanmoins, il nous a paru intéressant, d'un point de vue économique, d'étudier a posteriori la durée optimale de cobroyage en prévision d'une application industrielle.

La durée de cobroyage a un impact direct sur la finesse du liant. Afin d'évaluer cette influence, nous avons opté pour une méthode avec tamisage manuel. En raison des charges de surfaces importantes, il est impossible d'avoir accès à la granulométrie « intrinsèque » du liant. En revanche, nous avons pu réaliser une étude comparative de la granulométrie du liant pour différentes durées de cobroyage (Figure II – 5).

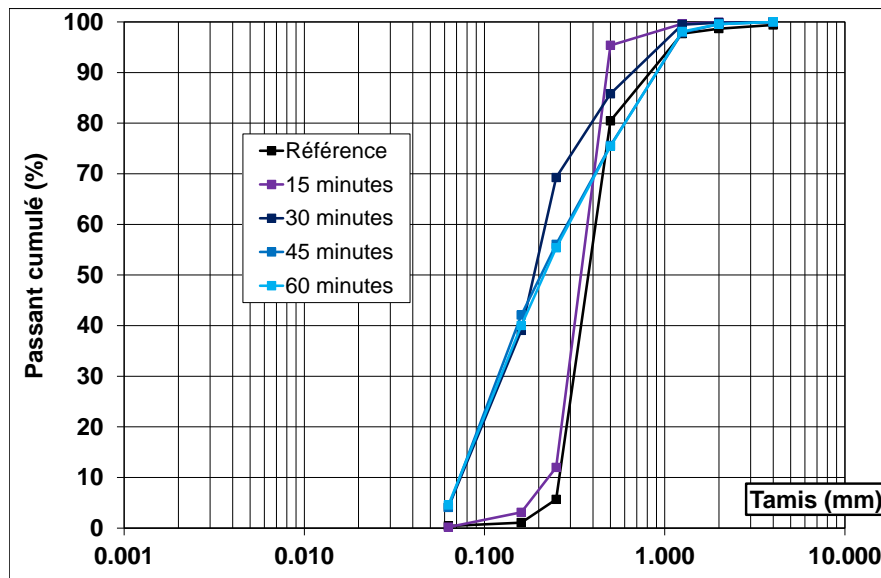


Figure II – 5 : Analyse granulométrique du liant T_L

De manière générale, le décalage des courbes vers la gauche signifie un affinement du liant. En s'appuyant sur cette analyse, les résultats de la Figure II – 6 montrent que la durée optimale de cobroyage du liant serait autour de 30 minutes. Entre 15 et 30 minutes, le liant commence à s'affiner légèrement, avec un passant cumulé plus faible à 500 µm relativement pour une durée de 15 minutes. Ce phénomène se poursuit lorsqu'on augmente la durée de cobroyage puis se stabilise entre 45 et 60 minutes. Par ailleurs, le mélange étant homogène après le cobroyage, la masse volumique apparente d'un amas de liant ternaire cobroyé est plus importante que celle d'un liant composé de fumée de silice uniquement. Cet amas serait donc plus susceptible d'être cisailé par les granulats durant le malaxage comme l'est celui de

ciment. Il est important de noter que la durée optimale dépend de l'appareil utilisé pour le broyage. Il n'en demeure pas moins que cette étude permet de mettre en évidence l'existence d'une durée optimale qui pourrait permettre une économie du coût du processus.

II.3.2.1.2. Granulométrie laser

Les essais de granulométrie laser ont été réalisés sur des liants cobroyés pendant 2 heures. Le problème de floculation rencontré sur la fumée de silice est également constaté après le cobroyage du liant d'après la caractérisation de la finesse par granulométrie laser (Figure II – 6).

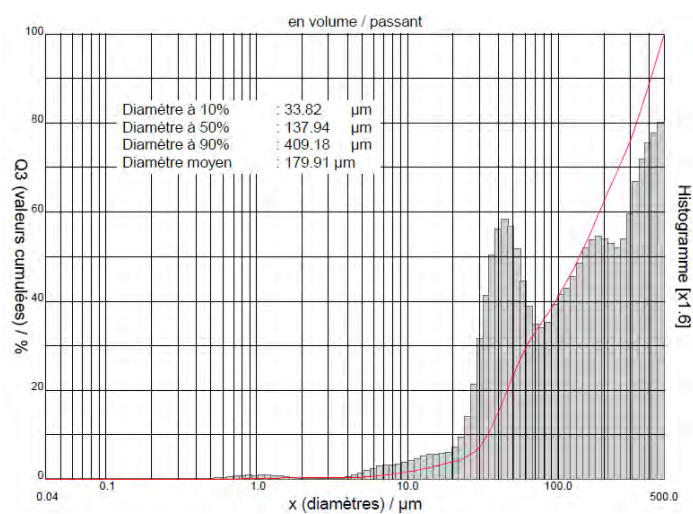


Figure II – 6 : Granulométrie laser du liant T_{CV}

Cette granulométrie laser est proche de ce que nous avons obtenue précédemment avec le tamisage, c'est-à-dire environ 40% de passant à 100 μm . Le fait que le diamètre moyen du liant T_{CV} soit supérieur à 180 μm alors que chaque constituant a individuellement un diamètre inférieur à 5 μm s'explique par la présence d'amas. Comme pour le cas de la fumée de silice, le cobroyage a vraisemblablement formé des chaînes très fortement liées entre les particules des différents constituants qui confèrent aux micro-amas une grande stabilité vis-à-vis de la dispersion. Par conséquent, même en appliquant des ultrasons, nous avons vraisemblablement davantage une caractérisation d'amas plutôt que de grains isolés.

II.3.2.1.3. Surface spécifique

La méthode par perméabilité à l'air (Blaine) a été adoptée pour tenter d'évaluer la finesse du liant. Les surfaces spécifiques Blaine mesurées sur les liants cobroyés sont

consignées dans le Tableau II – 7 et comparées à la valeur théorique calculée à partir des surfaces Blaine et des proportions de chaque constituant.

Tableau II – 7 : Surface spécifique Blaine des échantillons cobroyés

Liants	$S_{\text{blaine théorique}}$	$S_{\text{blaine mesurée}}$
T _{CV}	9200 cm ² /g	8700 cm ² /g
T _L	10000 cm ² /g	11800 cm ² /g

La méthode de Blaine n'est pas fiable pour la caractérisation des particules ultrafines mais donne une approximation de l'ordre de grandeur. Les résultats théoriques et expérimentaux sont similaires pour le liant T_{CV} mais présentent des écarts plus importants pour T_L. Il est quoiqu'il en soit difficile de se prononcer quant à un affinement du liant associé à son homogénéisation. La finesse Blaine du ciment étant égale à environ 3500 cm²/g, les liants ternaires présentent donc une surface spécifique presque 2 à 4 fois plus importante, en partie grâce à la présence de fumée de silice. De par ses constituants et leur dosage, le liant T_L est plus fin que le liant T_{CV}, ce qui impliquera probablement une demande en eau supérieure à l'état frais.

II.3.2.2. Optimisation du squelette granulaire

Les valeurs de l'indice de compacité en fonction du rapport G/S du mélange granulaire et de la durée de compactage sont consignées en Figure II – 7.

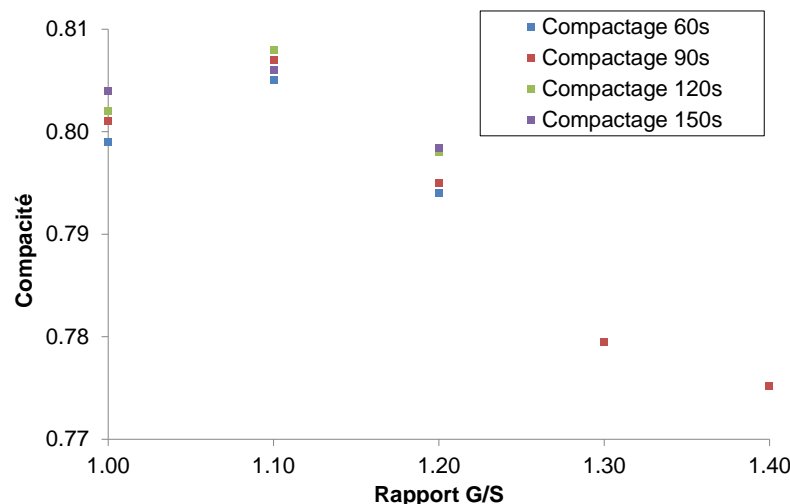


Figure II – 7 : Variation de l'indice de compacité en fonction du rapport G/S

Deux problèmes majeurs sont inhérents à ce type d'essai. Tout d'abord, la précision de mesure : la mesure de la hauteur compactée est précise au mm près du fait des appareils utilisés. A titre d'exemple, une variation de 1 mm conduit à un écart d'environ 0,9% sur la

compacité. La seconde difficulté est la ségrégation des granulats durant l'essai. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène. La première est liée à l'étape du transvasement du bol au vibrocompacteur durant laquelle les particules les plus fines ont tendance à se déverser en premier, ce qui conduit à une légère ségrégation initiale. La seconde hypothèse serait associée à la durée de compactage peut-être trop importante (2 minutes selon le protocole du LCPC).

Avant d'évaluer l'impact de la durée de compactage, des essais préliminaires avaient été réalisés pour limiter la plage d'étude avec un compactage fixé à 90 secondes. Le retour d'expérience de ces essais a montré que l'optimum G/S se situait entre 1,0 à 1,2. L'étude de l'impact de la durée de compactage a donc par la suite été limitée à cette plage (Figure II – 7). Pour un rapport G/S donné, les granulats du vibrocompacteur ont été récupérés après chaque essai puis réutilisés après une ré-homogénéisation pour l'essai suivant avec une durée de compactage plus longue. Un léger cisaillement du granulat est induit à chaque essai. De manière générale, la compacité augmente avec la durée de compactage. Pour une durée de cobroyage de 150 secondes, la tendance d'évolution est différente. Cela peut provenir soit d'une durée de vibration trop longue (ségrégation), soit d'un cisaillement du granulat (réutilisation des granulats). L'optimum du rapport G/S semble se situer autour de 1,1. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par la méthode de Dreux-Gorisse (Figure II – 8).

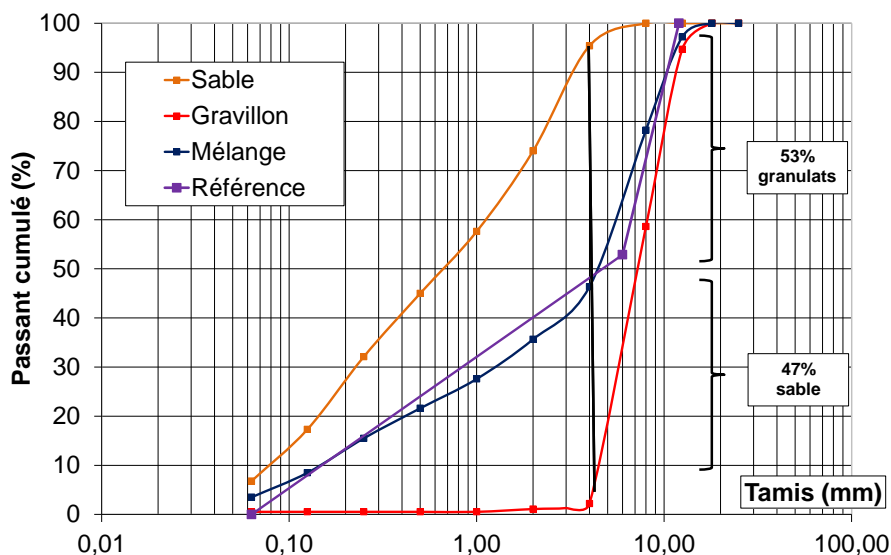


Figure II – 8 : Analyse granulométrique par la méthode de Dreux-Gorisse

Les deux méthodes utilisées pour déterminer l'arrangement granulaire optimal tendent vers une même valeur du rapport G/S de 1,1, au lieu de 1,2 des bétons bas pH des études précédentes de [Codina, 2007] et de [Garcia et Verdier, 2009]. Les formules seront donc

adaptées pour prendre en considération ce résultat. Ce changement aura plusieurs conséquences sur les propriétés du béton à l'état frais et à l'état durci. En effet, en réduisant la valeur du rapport G/S, la surface spécifique granulaire augmente, et par conséquent leur demande en eau également. L'affaissement et la durée pratique d'utilisation (DPU) pourraient ainsi être plus faibles que ceux obtenus dans leurs études pour une formulation donnée. Cependant, avec un arrangement granulaire plus compact, nous devrions améliorer les résistances mécaniques, les propriétés de transfert et réduire les déformations liées au retrait de dessiccation.

II.3.3. Bilan des formules bas pH

Le processus de cobroyage a permis d'éliminer les problèmes d'amas et devrait améliorer la réactivité du liant selon [Bach, 2011]. Nous vérifierons ce point à travers la caractérisation des bétons bas pH à l'état frais et durci. De plus, suite à l'optimisation du squelette granulaire, le rapport G/S est abaissé de 1,2 à 1,1. Ces modifications pourraient contribuer à l'obtention de meilleures résistances mécaniques, ce qui sera également vérifié dans la suite de la thèse. Sur la base du retour d'expérience des études de [Codina, 2007] et de [Garcia, et Verdier, 2009] et des gâchées préliminaires réalisées, les formules de bétons bas pH déterminées suite aux ajustements sont présentées dans le Tableau II – 8, avec en rouge les paramètres modifiés.

Tableau II – 8 : Composition des bétons bas pH étudiés avec les masses des constituants en kg pour 1 m³ de béton

	T_{CV}	T_L
%SP	1,5	1,5
Liant	375	380
<i>Ciment</i>	140,6	76,0
<i>Fumée de silice</i>	121,9	123,5
<i>Cendres volantes</i>	112,5	-
<i>Laitier</i>	-	180,5
Sable	845	855
Gravillons	938	949
Granulats	-	-
Eau efficace E_{eff}	150	152
E_{eff}/L	0,40	0,40
G/S	1,10	1,10

Les quantités des liants ont été ajustées afin d'atteindre une résistance mécanique élevée tout en limitant autant que possible le retrait total. Nous avons raisonné en eau efficace car c'est elle qui participe à l'hydratation du liant. Le rapport de l'eau efficace sur liant, E_{eff}/L , a été fixé à 0,4, et ce pour les deux liants pour mieux comparer l'évolution de leurs microstructures respectives. Bien que la réduction des amas conduise à une demande en eau plus faible, le pourcentage de superplastifiant a été augmenté jusqu'à la valeur maximale autorisée par l'Andra, soit un passage de 1,3 à 1,5% de la masse de liant, afin de garantir au mieux le maintien de l'affaissement et de compenser la baisse du rapport E_{eff}/L à la valeur de 0,4 (par rapport aux études précédentes).

On peut enfin remarquer que le volume occupé par l'ensemble des fines constitutives du liant et du sable est de $0,173 \text{ m}^3$ pour T_{CV} et $0,164 \text{ m}^3$ pour T_{L} , ce qui est légèrement au-dessus de la valeur limite de $0,148 \text{ m}^3$ du dosage optimal en fines préconisé par la méthode Baron-Ollivier [Baron et Ollivier, 1996]. Le risque lié à un excès de fines est une demande en eau trop importante et une mauvaise ouvrabilité. Il faudrait soit réduire la quantité de liant, soit augmenter le rapport G/S pour pallier à ces problèmes. Cependant, dans notre cas, ces deux problèmes ne se présentaient pas et nous conserverons donc cette quantité de fines.

Conclusions

L'étude retranscrite dans ce chapitre avait pour but de présenter les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés dans les bétons bas pH et de définir deux formules de béton bas pH qui pourraient être utilisées comme référence Andra pour les études ultérieures. A partir des travaux réalisés sur les bétons bas pH depuis 2004 à l'Andra, un inventaire des paramètres ajustables peut être dressé. La liste de ces paramètres et des propriétés principales qu'ils conditionnent aux états frais et durci est la suivante :

- la quantité de liant : la résistance mécanique, le retrait endogène
- la quantité de superplastifiant : l'ouvrabilité, la durée pratique d'utilisation
- le rapport E_{eff}/L : l'ouvrabilité, la résistance mécanique, le retrait
- le squelette granulaire : la résistance mécanique
- le préconditionnement du liant : la réactivité du liant et la demande en eau à l'état frais

Dans l'optique d'améliorer et d'assurer une meilleure reproductibilité des performances mécaniques des bétons bas pH, les constituants du liant ont été cobroyés et

l'arrangement granulaire a été optimisé. Ces modifications impactent fortement la demande en eau à l'état frais. Ainsi, pour garantir une bonne ouvrabilité dans le temps et obtenir un compromis entre résistance mécanique élevée et le retrait total limité, les quantités d'eau efficace, de liant, et de superplastifiant ont aussi été ajustées.

Ce chapitre nous a donc permis de figer les deux formulations de béton bas pH dont l'étude est l'objet de cette thèse, et dont la particularité est de ne se différencier que par la seule composition de leur liant. Cela nous permettra de mieux comparer les bétons entre eux.

CHAPITRE 3 :
COMPORTEMENT A L'ETAT FRAIS

Introduction

Une des solutions envisagées par l'Andra pour la réalisation des massifs en béton bas pH serait de confectionner celui-ci en surface puis de l'acheminer via les galeries jusqu'au lieu de mise en place. Ces conditions imposent d'avoir une connaissance précise du comportement à l'état frais. L'objectif de ce chapitre est donc d'investiguer les propriétés à l'état frais des bétons bas pH afin de préconiser des recommandations pour leur mise en œuvre in situ. Le cahier des charges impose à ce propos un affaissement supérieur à 10 cm au bout de 2 heures pour permettre une bonne mise en œuvre.

La caractérisation du comportement à l'état frais d'un béton se limite généralement aux propriétés à l'état frais à la sortie du malaxeur. Cependant, pour comprendre la phénoménologie de l'évolution de ces propriétés dans le temps, une étude plus approfondie est nécessaire. Nous proposons donc d'étudier les évolutions volumique et thermique au cours de l'hydratation. La caractérisation rhéologique du béton à l'état frais peut mettre en évidence les causes de pertes de maniabilité. Une approche de ce type peut être utilisée par l'ingénierie pour connaître le comportement du matériau dans les différentes phases de mise en œuvre, par exemple lors de la vidange d'une benne dans les banches. C'est pourquoi la rhéologie des bétons bas pH à l'état frais sera étudiée. Les mesures des caractéristiques rhéologiques de ces bétons serviront à fournir des données pour utiliser des lois empiriques [Roussel, 2006b] qui apporteront des informations sur la mise en œuvre in-situ la mieux adaptée à ces matériaux.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. Dans un premier temps, le programme expérimental sera détaillé avec une description des protocoles de caractérisation du comportement à l'état frais. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus sur les propriétés à l'état frais et leurs évolutions dans le temps. Une confrontation avec les résultats issus d'études antérieures sur les bétons bas pH [Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009] sera proposée afin d'analyser l'impact des modifications réalisées sur les formules de béton bas pH. Ces résultats seront aussi comparés avec ceux des bétons classiques à base de ciment CEM I et CEM V. Le volet exploratoire sur la rhéologie des bétons bas pH à l'état frais fera l'objet de la troisième partie. En fin de chapitre, à partir d'une synthèse des résultats, des recommandations de mise en œuvre seront proposées.

III.1. Matériels et méthodes

Un programme expérimental a été établi dans l'optique de pouvoir évaluer les propriétés à l'état frais. Le béton fait l'objet des caractérisations suivantes : la masse volumique, l'air occlus, l'affaissement. Les évolutions de l'affaissement, de l'échauffement et des déformations au jeune âge ont aussi été évaluées sur les premières heures de l'hydratation. Les méthodes de caractérisation des propriétés rhéologiques de ces matériaux sont détaillées dans cette partie. Pour simuler l'acheminement du béton sur site en laboratoire, deux modes de transport ont été considérés : statique et dynamique. Nous avons donc étudié l'impact des modes de transport sur les propriétés à l'état frais et rhéologiques.

III.1.1. Gâchage des bétons

Le béton est confectionné dans un malaxeur à train valseur de capacité 125 L. Pour les essais de caractérisation du comportement à l'état frais, plusieurs gâchées de 25 L ont été réalisées. Les constituants destinés au gâchage ont été conservés dans une salle maintenue à une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ au minimum 24 h à l'avance. Les granulats utilisés ne sont pas saturés en eau (teneur en eau comprise en 0,2 % et 1%) afin d'avoir une quantité d'eau de gâchage suffisante pour assurer une bonne fluidité initiale du mélange. Le protocole de gâchage pour l'ensemble des gâchées réalisées durant la thèse est le suivant :

- Humidification préalable du malaxeur.
- Introduction successive dans le malaxeur des graviers, de la moitié de la quantité du sable, du liant cobroyé et de l'autre moitié de sable. Cet ordre permet de limiter la perte de fines du liant au début du malaxage.
- Malaxage anhydre pendant 1 minute et 30 secondes.
- Introduction de la moitié de la quantité de l'eau d'ajout et malaxage pendant 1 minute. Cette phase est nécessaire pour saturer les granulats en eau et éviter que le superplastifiant introduit soit absorbé par le granulat.
- Introduction de l'autre moitié de l'eau d'ajout mélangée avec le superplastifiant et malaxage pendant 5 minutes. La durée totale du malaxage est de 7 minutes et 30 secondes pour assurer la fluidification du béton.

III.1.2. Simulation des modes de transport

Les propriétés rhéologiques et d'ouvrabilité ont été mesurées dans le temps, depuis la fin du malaxage et jusqu'à deux heures après celui-ci, en accord avec la Durée Pratique d'Utilisation (DPU) définie par l'Andra. Généralement, lorsque des mesures sont réalisées dans le temps, il est implicitement considéré que le matériau est au « repos ». Cependant, dans cette étude, nous avons souhaité reproduire les différents scénarii pour la mise en œuvre in situ des bétons bas pH. Deux modes de transport ont été considérés pour l'acheminement du béton : soit par les puits d'accès (ascenseurs), soit par des camions toupies. Chaque mode de transport implique un historique de cisaillement différent du béton avant sa mise en place dans les coffrages. Dans le premier cas avec l'utilisation de trémies, le béton serait au repos avec un transport dit statique, tandis que dans le cas des camions toupies, le béton serait en permanence cisailé, ce qui correspond à un transport dynamique. L'évolution des propriétés à l'état frais et rhéologiques a été mesurée en fonction de ces deux configurations. Un protocole expérimental a alors été appliqué afin de reproduire les deux conditions de mise en œuvre (Figure III – 1).



Figure III – 1 : Simulation des modes de transport du béton : en transport dynamique à gauche et statique à droite

La simulation d'un transport par camion toupie est réalisée par l'intermédiaire d'une bétonnière comportant un variateur de fréquence. Pendant la période de repos, le malaxeur tourne avec une fréquence de 2 à 3 tours par minute et, juste avant l'essai, la vitesse de rotation est augmentée à 12 tours par minute comme c'est le cas avant le déchargement du béton d'un camion toupie. La simulation d'un transport par trémie consiste à laisser le béton au repos complet dans une brouette jusqu'à l'échéance de l'essai. Dans les deux cas, l'évaporation est limitée en recouvrant le béton d'un tissu humidifié ou d'une bâche (Figure III – 1).

III.1.3. Caractérisation à l'état frais

La mise en œuvre de ces bétons visqueux (en raison de la proportion importante de fumée de silice) devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que leur ouvrabilité diminue, d'autant plus que la durée d'acheminement et de mise en œuvre du béton sur site peut prendre deux heures. Il est indispensable de connaître l'évolution des propriétés à l'état frais pour garantir la bonne mise en œuvre des bétons et également pour évaluer l'impact de modifications apportées sur les formulations de base (E_{eff}/L , G/S, cobroyage...).

III.1.3.1. Essai au cône d'Abrams

L'ouvrabilité du béton frais est caractérisée par la mesure de l'affaissement du béton sous l'effet de son propre poids au cône d'Abrams suivant la norme [NF EN 12350-2]. La valeur de l'affaissement obtenue permet de classer le béton parmi les cinq classes de consistance : S1-ferme (inférieur à 4 cm), S2-plastique (entre 5 et 9 cm), S3-très plastique (entre 10 et 15 cm), S4-fluide (entre 16 et 21 cm) et S5-très fluide (supérieur à 22 cm). L'essai consiste à introduire le béton frais dans un cône sans fond de 30 cm de haut, 20 cm de diamètre en partie inférieure et 10 cm en partie supérieure. Le cône est posé sur une plaque de support préalablement humidifiée. Le remplissage du cône se fait en trois couches d'égales hauteurs. Chaque couche est piquée 25 fois à l'aide d'une tige métallique. Après avoir arasé la partie supérieure, le cône est soulevé verticalement puis l'affaissement du béton est mesuré avec une règle fixée au support. Le point le plus haut du volume de béton affaissé est pris pour définir l'affaissement du béton.

III.1.3.2. Teneur en air occlus

La teneur en air occlus est mesurée avec un aéromètre de 8 L suivant la norme [NF EN 12350-7, 2012]. Le principe de mesure repose sur la compressibilité seule de l'air contenu dans le béton à l'état frais. Le béton est introduit dans le dispositif en deux couches. Si l'affaissement est supérieur à 10 cm, ces couches sont normalement mises en place par piquage mais l'homogénéisation est assurée à la table vibrante. Le béton est ensuite au contact d'un volume d'air en surpression. La mise en communication entre les deux phases permet, par détente isotherme et grâce à la loi de Mariotte, de déterminer le pourcentage d'air occlus. Afin de s'assurer que la cuve de l'aéromètre est bien remplie, nous introduisons de l'eau après la fermeture du couvercle. La teneur en air occlus est ensuite évaluée à l'aide d'un manomètre situé sur le couvercle.

III.1.3.3. Masse volumique apparente à l'état frais

La masse volumique à l'état frais du béton est un bon outil pour contrôler la robustesse de la formulation en comparant celle mesurée expérimentalement avec la valeur théorique. Elle est déterminée après chaque coulage suivant les prescriptions de la norme [NF EN 12350-6, 2012] avec la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{III} - 1)$$

Où :

- ρ est la masse volumique apparente du béton frais en kg/m^3
- m_1 est la masse du récipient vide en kg
- m_2 est la masse du récipient plein de béton frais en kg
- V est le volume du récipient en m^3

III.1.3.4. Essai Langavant

L'échauffement des matériaux bas pH est mesuré par calorimétrie semi-adiabatique appelée méthode Langavant. L'essai est réalisé selon la norme [NF EN 196-9, 2010]. Il consiste à introduire une boîte cylindrique contenant 1575 g de mortier fraîchement préparé dans un calorimètre afin de mesurer l'évolution de la température au cours de l'hydratation. Le dispositif expérimental et les matériaux utilisés sont placés dans une salle d'essais maintenue à $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Une sonde thermique est placée dans la boîte calorifugée, où sont disposés les calorimètres, pour mesurer l'éventuelle variation de température ambiante et pour corriger le flux de chaleur lors des traitements de données.

III.1.3.5. Retrait au jeune âge

Le retrait au jeune âge est réalisé par pesée hydrostatique pour évaluer la variation volumique de l'échantillon. Le dispositif comprend une balance ($\pm 0,01\text{g}$ de précision) et un bain thermostaté. L'essai consiste à mesurer les déformations volumiques de retrait endogène dès le coulage du béton suivant le principe de pesée hydrostatique. Environ $750 \pm 100\text{g}$ de béton frais sont coulés dans une membrane en nitrile sans latex suffisamment souple pour suivre les variations volumiques en comprimant au minimum le matériau. L'échantillon est vibré et la poche d'air située en haut de la membrane est en grande partie évacuée juste avant la fermeture de la membrane ; cette étape doit être réalisée avec soin car elle permet d'assurer une étanchéité et une imperméabilité de qualité. La membrane est ensuite placée dans un bac

rempli d'huile de paraffine maintenue à une température de 20°C. Nous n'avons pas choisi d'y mettre de l'eau car celle-ci s'évaporerait au cours de l'essai et elle pouvait s'infiltrer à travers la membrane. L'acquisition de la masse est effectuée toutes les 2 minutes. Le protocole expérimental est le même que celui qui a été utilisé dans le cadre du projet national CEOS.fr [Division Transfert LMDC, 2011].

La variation de volume du matériau est déduite de la relation de la poussée d'Archimède qui correspond au poids du liquide déplacé (huile de paraffine dans ce cas). Le retrait volumique est calculé à partir de l'expression suivante.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{m_{\text{huile}}(t_0) - m_{\text{huile}}(t_1)}{m_{\text{air}} - m_{\text{huile}}(t_0)} \quad (\text{III} - 2)$$

Où :

- $m_{\text{huile}}(t_0)$ est la masse de l'éprouvette dans l'huile à l'instant t_0 en g
- $m_{\text{huile}}(t_1)$ est la masse de l'éprouvette dans l'huile à l'instant t_1 en g
- m_{air} est la masse initiale de l'éprouvette dans l'air en g

En faisant l'hypothèse que les déformations endogènes sont isotropes, le retrait linéique peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta V}{V_0} \times \frac{1}{3} \quad (\text{III} - 3)$$

III.1.4. Caractérisation de la rhéologie

La rhéologie des bétons bas pH est un des aspects qui n'a jamais été traité dans les études antérieures. L'objectif ici est de mieux comprendre les phénomènes qui régissent l'état frais grâce à la mesure des grandeurs rhéologiques. La méthode de mesure, appliquée à tous les bétons, est décrite par [Mouret et Cyr, 2003 ; [Cyr et al., 2000]. Nous proposons de corréler les propriétés à l'état frais avec celles de la rhéologie.

III.1.4.1. Protocoles expérimentaux

Le dispositif d'essai utilisé pour la campagne expérimentale est le rhéomètre RHEOCAD 200 (CAD instrumentation) présenté en Figure III – 2.

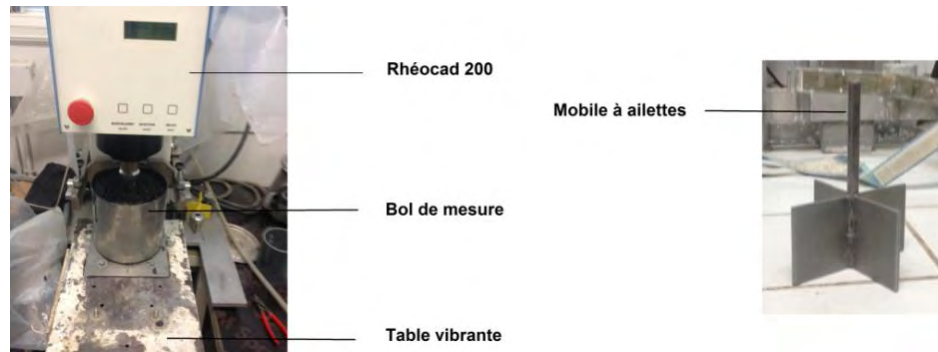


Figure III – 2: Dispositif de mesure des propriétés rhéologiques

Les dimensions du bol cylindrique sont de 18 cm de diamètre pour 18 cm de hauteur. Le mobile est composé de 4 pales perpendiculaires et est soumis à un mouvement de rotation autour de son axe. Le bol est fixé à une table vibrante (fréquence de 50Hz) nécessaire pour assurer l'écoulement du matériau. Le béton est introduit en deux couches à chaque fois vibrées pendant 3 secondes afin d'assurer une bonne mise en place et de mieux remplir le volume du bol. Le rhéomètre RHEOCAD 200 utilisé dans le cadre des manipulations enregistre le couple exercé sur l'ailette et sa vitesse de rotation. Grâce à un ordinateur relié au rhéomètre, nous pouvons imposer une consigne de vitesse de rotation au mobile plongé et centré dans un bol rempli de béton. Il est ensuite possible d'enregistrer et de visualiser en temps réel l'évolution du couple résistant du mobile.

III.1.4.2. Mesure des données expérimentales

L'historique de la vitesse de cisaillement dépend de la mesure du couple enregistrée. Les paramètres rhéologiques que nous souhaitons mesurer sont le seuil statique τ_s et le seuil dynamique τ_d . Dans un premier temps, nous allons appliquer au cours de l'essai deux historiques de cisaillement différents afin d'évaluer les couples résistants (C_s et C_d) associés à ces seuils (τ_s et τ_d). Dans un second temps, nous aborderons l'approche utilisée pour déterminer les valeurs de ces seuils en fonction du couple enregistré.

La Figure III – 3 présente l'historique de la vitesse de cisaillement en fonction du temps et l'enregistrement du couple résistant associé à cet historique est consigné en Figure III – 4. Les deux étapes de mesure correspondent aux deux grandeurs rhéologiques que nous souhaitons déterminer.

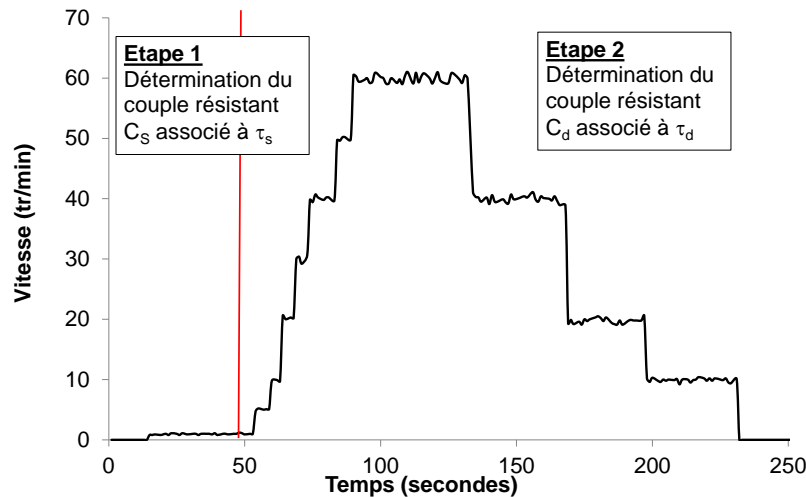


Figure III – 3 : Historique des vitesses du mobile de cisaillement pour le béton T_L (à 83 min)

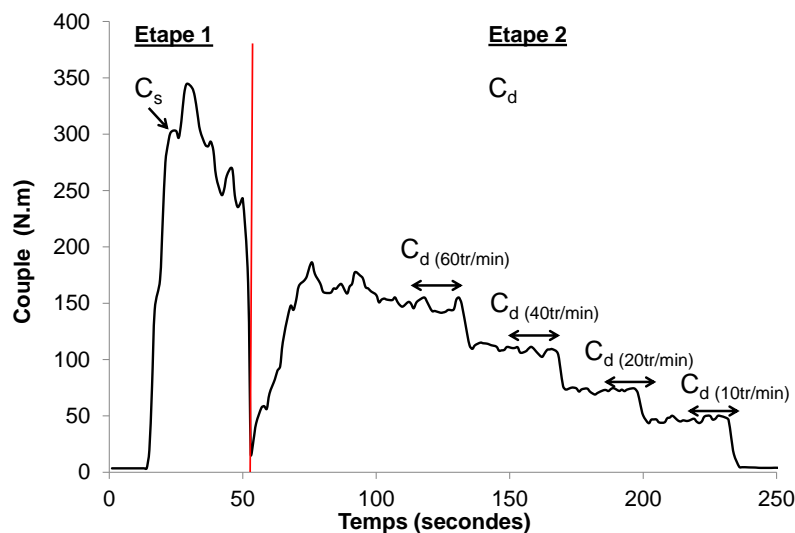


Figure III – 4 : : Enregistrement du couple en fonction du temps pour le béton T_L (à 83 min)

L'étape 1 réalisée juste après la mise en place dans le bol, consiste à mesurer le couple du premier pic (C_s) avec l'application d'une vitesse de rotation de 1 tour par minute (tr/min). Lorsque nous avons relevé cette première valeur, nous procédons à l'étape 2 qui est un essai d'écoulement. Comme son nom l'indique, cet essai permet de déterminer le couple nécessaire pour faire s'écouler le béton. Durant l'essai, une vibration est appliquée (50Hz, 1g) pour simuler les conditions de mise en œuvre. Après une montée progressive jusqu'à 60 tr/min de la vitesse pour éviter d'endommager le matériel, nous pouvons considérer que notre matériau est déstructuré. Le couple résultant est mesuré sur différents paliers de vitesse. La durée des paliers dépend de la stabilisation de la valeur du couple, ce qui correspond à un écoulement en régime permanent. Pour déterminer le couple C_d associé au seuil de cisaillement dynamique (ou seuil d'écoulement), il suffit de tracer le couple C_d (xx tr/min) en fonction de la vitesse de

cisaillement τ . Puis par extrapolation de la courbe à l'origine, nous pouvons déduire la valeur de C_d . Le modèle d'extrapolation dépend du comportement rhéologique du béton étudié (Cf. Synthèse bibliographique).

Remarque : la présence de bruit peut être observée sur l'enregistrement notamment durant la phase de mesure en écoulement. Pour un palier de vitesse donné, les bruits de mesure peuvent être liés à une friction intergranulaire, ponctuelle et aléatoire, ce qui engendre un couple résistant plus important.

III.1.4.3. Exploitation des données brutes

Le comportement rhéologique des bétons bas pH est déterminé à partir des courbes d'écoulement ou rhéogrammes qui représentent la contrainte de cisaillement τ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ exercé. Les mesures réalisées donnent le couple en fonction de la vitesse de rotation. Pour obtenir ces courbes d'écoulement, il faut relier ces deux grandeurs mesurées aux valeurs de contrainte de cisaillement τ et du gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (aussi appelé taux de cisaillement). La relation entre le couple exercé sur l'ailette et la contrainte de cisaillement τ est basée sur le même principe de calcul que dans le cas d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux. Le cylindre extérieur est assimilé à la paroi du bol tandis que le cylindre intérieur peut être assimilé à celui d'un cylindre de matériau mobilisé par le mobile à ailettes et de diamètre correspondant à celui du mobile. L'effet de la tige étant négligé, le moment mesuré est la somme du moment lié à la paroi latérale du cylindre mobilisé et de celui lié aux surfaces inférieure et supérieure des ailettes en raison des cisaillements induits aux extrémités (le mobile est immergé de manière centrée dans le bol). En se basant sur l'hypothèse d'une distribution uniforme des contraintes sur la face latérale et d'une distribution linéaire aux extrémités, [Cyr, 1999] propose la relation suivante pour exprimer la contrainte de cisaillement :

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^2 H + \pi R^3} \quad (\text{III} - 4)$$

Où :

- τ est la contrainte de cisaillement (en Pa)
- M est le couple résistant mesuré au rhéomètre (en N.m)
- H est la hauteur du mobile à ailette (sans la tige) (en m)
- R est le rayon du mobile à ailette (en m)

Le calcul du gradient de vitesse de cisaillement est plus complexe car la grandeur dépend des propriétés rhéologiques du matériau. L'expression générale donnée par [Courraze et al., 1983] permet de relier le gradient de vitesse à la vitesse angulaire, dans un rhéomètre de type Couette à cylindres coaxiaux :

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{d\omega}{dr} \quad (\text{III} - 5)$$

Où $d\omega$ est la vitesse angulaire de déplacement entre deux couches situées à une distance radiale r du mobile et séparées d'une distance dr dans l'entrefer (espaces entre cylindres).

L'acquisition des données expérimentales est insuffisante pour appliquer la relation (III – 5) car la loi de répartition de la vitesse angulaire $\omega(r)$ n'est pas connue dans l'entrefer. Dans le cas d'un cisaillement induisant un écoulement dans la totalité de l'entrefer, état vérifié visuellement dans le contexte expérimental de la présente étude, [Estellé et al., 2008] proposent la relation suivante pour l'expression du gradient de vitesse :

$$\dot{\gamma} = 2 \frac{M \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial M}}{\left(1 - \frac{R_i^2}{R_e^2}\right)} - \frac{\Omega - M \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial M}}{\ln\left(\frac{R_i}{R_e}\right)} \quad (\text{III} - 6)$$

Où :

- $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse de cisaillement en s^{-1}
- M est le couple résistant mesuré au rhéomètre en N.m
- Ω est la vitesse de rotation du mobile en $rad.s^{-1}$
- R_i est le rayon du mobile à ailette en m
- R_e est le rayon du bol contenant le béton en m

Pour pouvoir appliquer la relation (III – 6), il est nécessaire de connaître l'expression $\partial\Omega/\partial M$. Une équation inspirée des travaux de [Cyr, 1999] est proposée : $\Omega = A \times (M - B)^C$ qui permet de relier l'évolution la vitesse de rotation du mobile Ω au couple résistant mesuré M . Les coefficients A , B et C sont ensuite déterminés en calant les points expérimentaux par la méthode des moindres carrés. Une fois calée, la dérivée de cette expression, $\partial\Omega/\partial M$, est utilisée pour déterminer le gradient de vitesse. Un exemple de rhéogramme est donné en Figure III – 5.

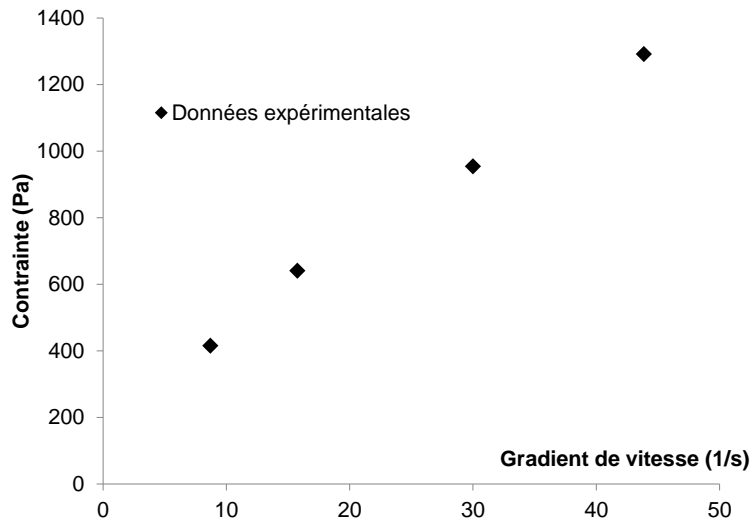


Figure III – 5 : Exemple de rhéogramme du béton bas pH T_L (à 83 min)

Il existe plusieurs modèles dans la littérature (Cf. Chapitre 1) pour caractériser l'écoulement. L'ordonnée à l'origine d'une courbe qui passerait par ces points expérimentaux correspondrait au seuil d'écoulement ou seuil de cisaillement dynamique τ_d .

III.2. Evolution des propriétés des bétons à l'état frais

Dans cette partie, nous exposerons les résultats obtenus lors de la caractérisation des propriétés des bétons bas pH à l'état frais. Les mesures sont réalisées à la sortie du malaxeur (instant initial). Nous présenterons ensuite les affaissements obtenus dans le temps qui permettront de déterminer la durée pratique d'utilisation (DPU) des bétons bas pH et de vérifier le critère Andra : affaissement de 10 cm au bout de 2 heures. Cette étude sur la DPU sera complétée d'une étude de l'impact des temps de mise en œuvre sur les résistances mécaniques. Nous présenterons également les évolutions thermiques et les déformations volumiques au très jeune âge. Ces résultats serviront aussi d'outil d'analyse pour mieux comprendre le comportement à l'état frais.

III.2.1. Propriétés à l'état frais à l'instant initial

Les valeurs d'affaissement au cône d'Abrams, de masse volumique apparente et de teneur en air occlus obtenues sur les bétons T_{CV} et T_L sont données dans le Tableau III – 1. Elles sont comparées avec les valeurs pour du BHP de référence Andra CEM I.

Tableau III – 1 : Propriétés à l'état frais des bétons bas pH comparées à celle du CEM I [Ladaoui, 2010]

	CEM I	T_{CV}	T_L
Affaissement (en cm)	21,5	22 ± 1	23 ± 1
M. vol. app. (kg.m⁻³)	2460	2365 ± 10	2375 ± 15
Air Occlus (%)	1,9	2,2 ± 0,2	2 ± 0,4

Pour obtenir une ouvrabilité plastique deux heures après le malaxage, il faut obtenir un béton initialement très fluide. En effet, comme il est difficile de contrôler la cinétique de perte d'affaissement, il est préférable de partir d'un affaissement très élevé pour une meilleure DPU [Neville, 2000]. Les masses volumiques apparentes à l'état frais des bétons bas pH sont plus faibles que celle d'un béton à base de CEM I car la masse volumique réelle des additions pouzzolaniques est inférieure de 10 à 30% à celle du ciment. Les masses volumiques apparentes mesurées sont proches de celles calculées (2320 kg.m⁻³ pour T_{CV} et 2350 kg.m⁻³ pour T_L). Les valeurs de teneur d'air occlus obtenues sont proches de celles mesurées sur les bétons bas pH de [Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009] sur lesquels nous nous sommes appuyés pour la formulation de nos matériaux. Malgré le fort dosage en fumée de silice qui tend à augmenter la viscosité du mélange par rapport à des bétons plus traditionnels [De Larrard et Ferraris, 1998], la teneur en air occlus est similaire à celle du BHP Andra à base de CEM I.

III.2.2. Durée pratique d'utilisation

La durée pratique d'utilisation est un paramètre important à définir pour éviter les problèmes de mise en œuvre après l'acheminement du béton sur site. En fonction des différentes simulations de transport statique ou dynamique, les affaissements du béton à l'état frais ont été évalués dans le temps avec la méthode du cône d'Abrams pour les formules T_{CV} et T_L, et sont consignés sur la Figure III – 6.

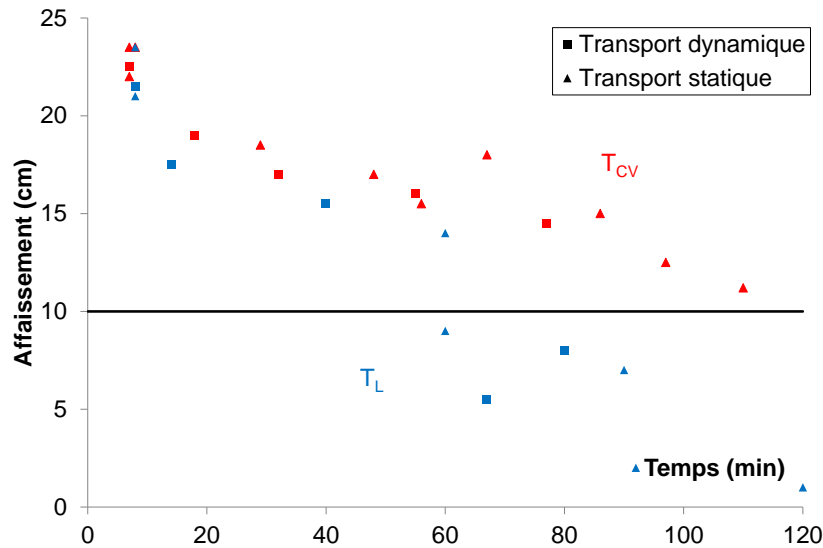


Figure III – 6 : Durée d'utilisation pratique du béton T_{CV} et T_L suivant différents modes de transport : dynamique et statique

A la sortie du malaxeur (aucun impact du mode de transport), les affaissements initiaux mesurés sur les deux formules de bétons sont similaires. Les volumes de béton introduits dans la bétonnière étaient relativement faibles (1/4 de la capacité de la cuve), ce qui peut expliquer des cinétiques de pertes d'affaissement plus importantes que sur de gros volumes. Sur la base des essais menés, le faible cisaillement du matériau en mode dynamique ne permet pas d'améliorer de manière conséquente le maintien de l'affaissement. En effet, les résultats obtenus en condition statique et dynamique sont très similaires.

L'objectif d'un affaissement supérieur à 10 cm à 2 heures est atteint pour T_{CV}, quelque soit le mode de transport. En revanche, pour T_L, cette condition n'est plus respectée après 70 minutes : au-delà de ce temps, la chute d'affaissement de T_L devient plus importante que celle de T_{CV}. Initialement, les deux liants de même rapport E_{eff}/L , ont des affaissements similaires ce qui éliminerait l'hypothèse d'un problème de demande en eau des fines à très court terme. Ces écarts de perte d'affaissement pourraient être liés aux amas. Les amas formés lors du cobroyage (cf. la granulométrie laser présentée dans le Chapitre 2) auraient un agencement de particules différent qui dépendrait de la finesse des constituants. Ainsi les amas formés dans le liant T_L, dont les constituants ont une finesse plus importante que T_{CV}, pourraient avoir une capacité plus importante à piéger l'eau de gâchage dans le temps. Dans l'étude de [Garcia et Verdier, 2009], une formule de béton T_L similaire en termes de quantité de liants et granulats et avec moins de superplastifiant (1,3%), permettait d'avoir une ouvrabilité de 10 cm à 2 heures. L'homogénéisation du liant a pu conduire à l'obtention d'un liant différent d'un point de vue physique, avec un impact important sur la DPU.

Cependant, du fait de l'agencement des tâches dans le programme expérimental de thèse (nécessité de disposer d'échantillons rapidement du fait de la durée des essais), de la disponibilité des constituants, et sur la base des affaissements obtenus initialement (supérieurs à ceux des études précédentes), la formule T_L n'a pas été modifiée. Le suivi de DPU ayant été étudié après la réalisation des éprouvettes de caractérisation, le constat d'un affaissement à 70 minutes inférieur à 10 cm ne s'est fait qu'à postériori.

Néanmoins, une augmentation du rapport E/L en prenant en compte le coefficient d'adsorption des fines permettrait d'obtenir une meilleure DPU. En raison des résistances en compression élevées (~ 90 MPa) à 180 jours largement supérieures à l'ordre de grandeur de 70 MPa fixé par l'Andra, cette augmentation de rapport E/L ne serait pas faite au détriment du critère mécanique du cahier des charges Andra et permettrait d'améliorer le maintien d'affaissement dans le temps sans impacter les autres critères du cahier des charges.

D'autres paramètres influençant la DPU ont été relevés au cours des manipulations. Le volume semble avoir un effet sur l'ouvrabilité. Un premier coulage à l'échelle industrielle (2 m³) réalisé à Bure, a montré qu'avec des formules similaires, les bétons T_{CV} et T_L avait une ouvrabilité satisfaisante, même à 2 heures. Les teneurs en eau du sable et des gravillons affectent aussi les propriétés à l'état frais. En effet, malgré une formule établie en E_{eff}/L , une saturation trop importante en eau des gravillons/sables conduit à une diminution de l'eau d'apport nécessaire à la fluidification initiale du mélange. Or comme le liant a une finesse importante, cette fluidification est indispensable pour garantir à une ouvrabilité convenable. Des essais complémentaires d'affaissement ont été réalisés avec des granulats ayant une teneur en eau de 4,5%. Nous observons une perte d'affaissement d'environ 2~3 cm à l'instant initial (19~20 cm au lieu de 21 ~22 cm) et la chute de l'affaissement dans le temps est aussi plus rapide. Sur la base de ces résultats, il est recommandé d'avoir une teneur en eau du sable et des granulats proche de la valeur de leur coefficient d'absorption pour limiter la quantité d'eau de gâchage qu'ils absorberaient. De plus, nous préconisons d'avoir une température de coulage autour de 20°C pour un bon maintien de DPU dans le temps. En effet, une élévation de température conduit rapidement à une thermo-activation de l'hydratation (cf. Chapitre 4) et donc une prise plus rapide du béton.

III.2.2.1. Impact du temps de mise en œuvre sur les propriétés à l'état durci

Les temps de mise en œuvre seront variables sur site. Il est donc nécessaire de vérifier que les bétons bas pH conservent leurs propriétés en fonction de ce facteur. En laboratoire, le

béton est généralement mis en œuvre à la fin du malaxage, ce qui n'est pas le cas in situ, si l'on considère les délais d'acheminement du béton depuis la surface. Le critère de vérification de l'effet des délais de mise en œuvre sur le comportement à l'état durci sera la résistance en compression à 28 jours du matériau (Figure III – 7). Le béton a été récupéré à la fin de l'essai de rhéologie. Le choix des âges du béton lors de la mise en œuvre a donc été fait en fonction des échéances de mesure des propriétés rhéologiques.

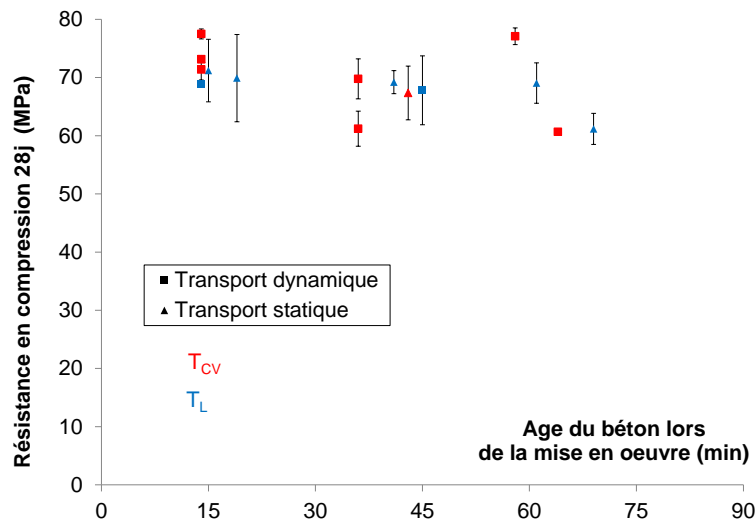


Figure III – 7 : Résistances en compression à 28 jours en fonction du délai de mise en place après malaxage pour les deux modes de transport et les deux bétons bas pH

Pour les deux bétons testés, la chute de résistance est faible, voire négligeable pour T_L. La vibration appliquée pour la mise en place dans les moules était suffisante pour assurer un écoulement correct du béton. En revanche, les écarts types sur les résistances à certaines échéances de mise en œuvre sont assez importants. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre l'amplitude de l'écart type et l'âge du béton. Ces écarts proviendraient d'une hétérogénéité de la mise en œuvre. Les mélanges étant très visqueux, une durée de vibration plus importante que pour les bétons classiques pourrait être une des solutions à préconiser pour éviter cette dispersion.

III.2.3. Echauffement au cours de l'hydratation

Le cahier des charges Andra préconise, à partir d'un essai Langavant sur mortier normalisé, un échauffement inférieur à 20°C durant la prise pour limiter les risques de microfissuration lors du coulage des massifs volumineux. L'élévation de la température au cours de l'hydratation des liants bas pH a donc été mesurée sur des mortiers par

l'intermédiaire d'essais Langavant et a été comparée à celle d'un mortier témoin avec 100% de CEM I (Figure III – 8).

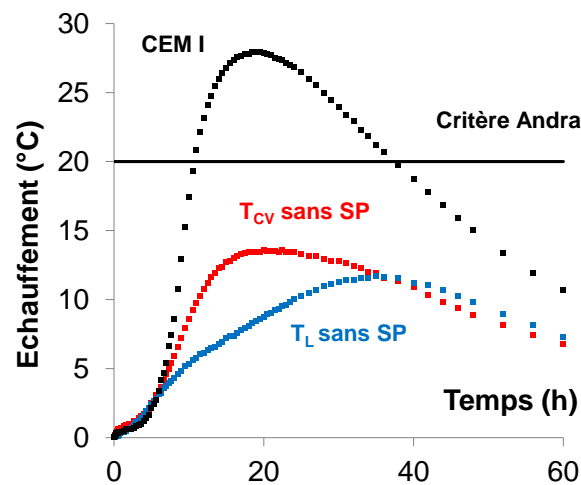


Figure III – 8 : Echauffement des mortiers des liants bas pH sans superplastifiant comparé à un CEM I (a) et comparaison des échauffements avec et sans superplastifiant (b)

Les mortiers bas pH se caractérisent par une élévation de température presque 3 fois plus faible que celle d'un CEM I 52,5. Le cahier des charges qui préconise un échauffement inférieur à 20°C en condition semi-adiabatique est largement respecté. L'échauffement des mortiers est fortement lié à la teneur en clinker du liant. Le liant T_{CV}, avec une teneur en clinker de 37,5%, a un pic de température d'amplitude plus importante et qui est atteint plus rapidement que celui de T_L. La tendance d'évolution des deux mortiers est similaire à celle observée dans les études de [Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009].

Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il est possible de prédire la chaleur d'hydratation et les hydrates formés (portlandite) par ces liants au cours de l'hydratation à partir de l'exploitation des courbes de chaleur (essai Langavant) sur des liants binaires avec le modèle d'hydratation multiphasique présentée dans le chapitre I [Buffo-Lacarrière, 2006 ; Kolani, 2011].

III.2.4. Retrait au jeune âge

Les déformations différées du béton et notamment le retrait est un des facteurs pouvant entraîner la fissuration du matériau. Le retrait est généralement évaluée sur des matériaux durcis, 24 heures après le coulage. Nous proposons ici de mesurer les déformations durant les 24 premières heures après le coulage, notamment dans la phase où le matériau est encore fluide pour connaître l'ensemble de ses déformations. Selon la théorie de la poro-

mécanique, ces mesures pourront servir ultérieurement pour valider la modélisation du retrait endogène [Lassabatère, 1994 ; Souyris, 2012].

Les variations linéiques ont été calculées pour les deux formules de bétons (Figure III – 9) à partir des déformations volumiques mesurées sur 3 échantillons et en considérant ces déformations isotropes. Les mesures expérimentales sont influencées par des phénomènes parasites [Garcia Boivin, 1999 ; Mitani, 2003 ; Baroghel-Bouny et al., 2006 ; Bouasker et al., 2007], ce qui rend les résultats des déformations difficiles à exploiter. Le début de la mesure commence 1 heure après le coulage et correspond au point d'origine sur la Figure III – 10. Les mesures acquises durant la première demi-heure sont moins fiables en raison de la mise en place de l'essai (stabilisation de la mesure, absorption de la paraffine par la membrane...). La mesure est aussi bruitée à cause de la précision de la balance et/ou des changements de température dans le bac d'huile de paraffine (variation $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$).

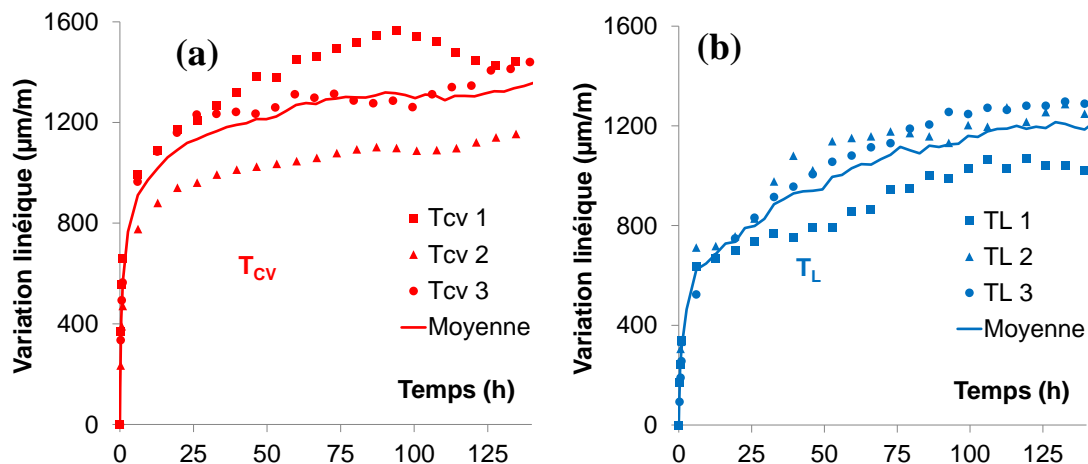


Figure III – 9 : Retrait au jeune âge des bétons bas pH T_{CV} (a) et T_L (b)

Le retrait moyen obtenu pour T_{CV} est d'environ 1100 $\mu\text{m/m}$ et celui de T_L de 800 $\mu\text{m/m}$ à 24 heures. [Codina ; 2007] retrouve des valeurs du même ordre de grandeur avec un autre dispositif de mesure du retrait linéique au jeune âge (méthode de [Bonnet, 2004]). Sur les premières heures, l'amplitude du retrait du liant T_L est plus faible en raison de la plus faible proportion de ciment dans le liant (20 % contre 37,5% dans T_{CV}). La cinétique d'évolution devient plus importante autour de 20 heures, ce qui pourrait être lié à une activation du laitier. Au-delà de 100 heures, on constate que les amplitudes sont proches (écart de l'ordre de 100 $\mu\text{m/m}$ au lieu de 300 $\mu\text{m/m}$ à 24 heures) et que les cinétiques, atténuées, sont équivalentes pour les deux matériaux. Nous retrouvons des ordres de grandeurs similaires à un CEM I de même rapport E/L avec aussi une même quantité de liant [Souyris, 2012].

Par ailleurs, l'évolution des résultats obtenus avec ce dispositif de mesure après 24 heures est différente de celle obtenue par la mesure du retrait linéique sur matériau durci. Le retrait obtenu par pesée hydrostatique est d'un facteur de 2 à 4 fois supérieur. [Charron, 2003] explique ces différences par les propres limites du dispositif de mesure de la pesée hydrostatique (fluage de la membrane ...) qui conduisent à une surestimation des déformations.

III.3. Propriétés rhéologiques des bétons bas pH

Les essais classiques de caractérisation à l'état frais que nous venons d'exploiter restent pratiques puisque, étant réalisables sur chantier, ils permettent ainsi de s'assurer que le béton est bien semblable à celui caractérisé en laboratoire. Cependant, ils ne sont pas satisfaisants pour une étude plus fondamentale du comportement du matériau à l'état frais, car ils ne permettent pas de déterminer les grandeurs rhéologiques caractéristiques. Une étude exploratoire de la rhéologie à l'état frais des bétons bas pH a été menée pour apporter une caractérisation complémentaire et affinée de ces matériaux.

III.3.1. Evolution des propriétés rhéologiques dans le temps

Les essais réalisés permettent d'obtenir le couple résistant en fonction de la vitesse de rotation du mobile. Les grandeurs rhéologiques auxquelles nous nous intéressons, le seuil de cisaillement statique τ_s , le seuil de cisaillement dynamique τ_d , la viscosité apparente μ , sont déterminées par le calcul. Ces trois grandeurs nous permettront d'acquérir une première base de données sur les propriétés rhéologiques des bétons bas pH.

Le seuil de cisaillement statique τ_s est une grandeur qui apporte des informations sur l'état de structure du béton. Le seuil de cisaillement dynamique τ_d rend compte de la contrainte nécessaire à appliquer pour faire s'écouler le béton pour la mise en œuvre. Enfin, la viscosité apparente μ est une grandeur importante pour l'étude de la mise en œuvre des bétons que ce soit par vibration ou pompage. L'évolution de ces paramètres rhéologiques est aussi étudiée en fonction des modes de transport envisagés. Un tableau récapitulatif des données mesurées est présenté en Annexe 5. L'exploitation et l'analyse des essais rhéologiques seront détaillées dans les sections suivantes.

III.3.1.1. Le seuil de cisaillement statique

Le seuil de cisaillement τ_s est la contrainte au-delà de laquelle le matériau initialement au repos s'écoule. Le seuil statique ou au repos est mesuré quand le matériau est structuré et constitue donc un indicateur de l'état de structure du fluide testé. Plus cette structure est « rigide » et plus le seuil de cisaillement sera important. Par la mesure de l'évolution de cette valeur dans le temps, il est possible de connaître la cinétique de structuration du matériau. Cette évolution du seuil de cisaillement statique τ_s est présentée en Figure III – 10 pour les deux formules de béton bas pH et pour les différents modes de transport simulés en fonction du temps.

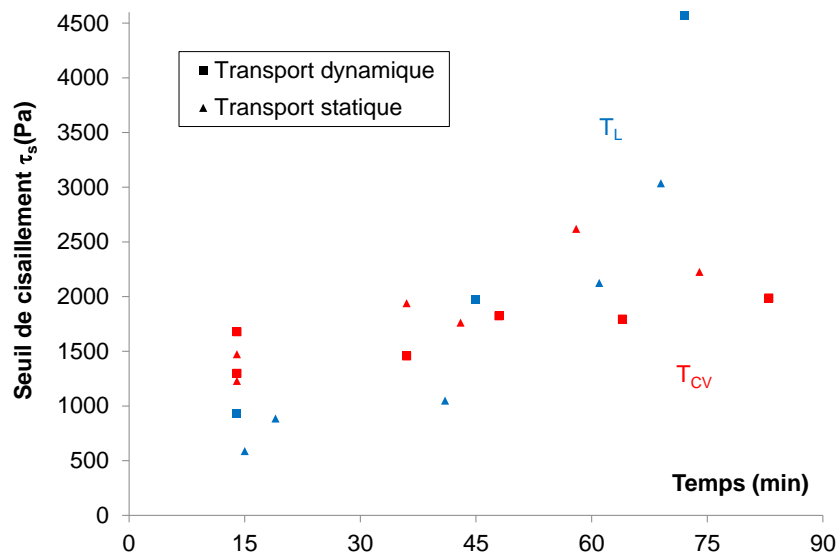


Figure III – 10 : Evolution du seuil de cisaillement statique dans le temps

L'origine du temps correspond ici à la fin du gâchage du béton. Un des problèmes inhérents à ce protocole de mesure est qu'avant chaque échéance de mesure, le matériau peut être partiellement déstructuré pendant le temps d'attente en condition dynamique (cisaillement dans la bétonnière) et au moment de le mettre en place dans le bol pour l'essai en condition statique/dynamique. En revanche, comme les conditions expérimentales sont les mêmes, il est possible de faire une étude comparative entre les deux formules et entre les deux modes de transport. Pour déterminer plus rigoureusement un seuil qui soit intrinsèque au matériau, il faudrait travailler en fonction du temps de repos. C'est ce qui sera présenté dans la partie thixotropie des bas bétons pH.

Le seuil de cisaillement augmente en fonction du temps à cause de la structuration du matériau et de l'avancement de l'hydratation. L'influence de l'historique de transport du béton est relativement faible. Sur les premières 45 minutes, nous notons une faible évolution

du seuil de cisaillement pour les deux formules testées. Au-delà de ce temps, les différences sont plus marquées avec une augmentation du seuil pour le liant T_L . Ce résultat confirme les résultats d'essais obtenus au cône d'Abrams, nous pouvons donc déduire qu'il y a une forte corrélation entre ces deux grandeurs, comme cela a également été montré de manière théorique et expérimentale dans les travaux de [Hu, 1995 ; Pashias et al., 1996]. La Figure III – 11 présente l'évolution de l'affaissement au cône d'Abrams en fonction du seuil de cisaillement. Les points expérimentaux obtenus sur les bétons bas pH ont été comparés aux résultats de la littérature sur des bétons ordinaires à base de CEM I sans superplastifiant (BO), à hautes performances à base de CEM I avec superplastifiant (BHP), et avec une teneur en fumée de silice à 30 % de la masse de liant et du superplastifiant (BFS).

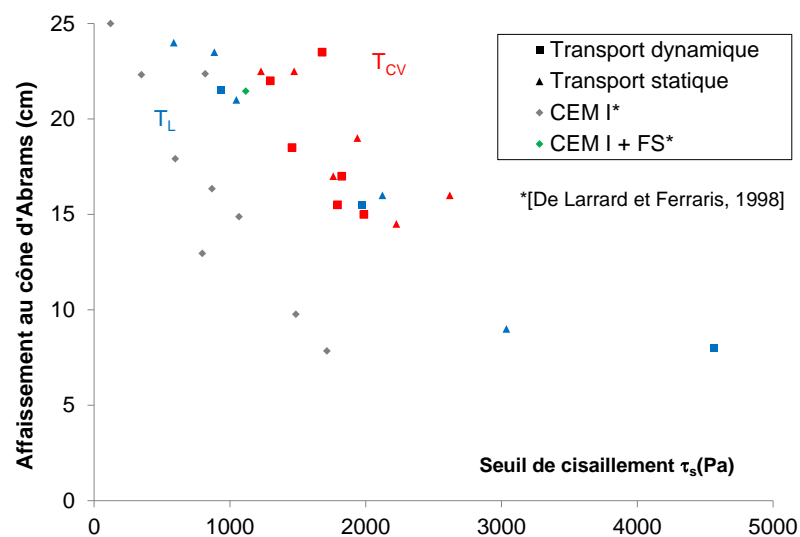


Figure III – 11 : Relation entre contrainte de cisaillement et l'affaissement

Cette confrontation est proposée à titre informatif. En effet, il est difficile de faire une comparaison, sachant que les conditions expérimentales (échéance de la mesure et historique de cisaillement des bétons) peuvent être différentes. L'évolution du seuil de cisaillement en fonction de l'affaissement montre une tendance d'évolution pour les différentes « familles » de bétons présentées sur la Figure III – 11. Pour un même affaissement, on peut observer une variation importante du seuil. A titre d'exemple, les bétons ordinaires et les bétons à hautes performances ont, pour un affaissement de 20 cm, un seuil de cisaillement presque deux fois plus faible que celui des bétons bas pH. Nous remarquons que le béton à base de fumée de silice issu de la même étude se retrouve proche de la courbe de tendance des bétons bas pH. Nous pouvons donc supposer que l'ajout de fumée de silice induit un état de structuration plus important pour un même affaissement.

III.3.1.2. Le seuil de cisaillement dynamique

Le seuil de cisaillement dynamique ou seuil d'écoulement, déterminé à partir des rhéogrammes, correspond à la valeur de la contrainte à gradient de vitesse nul. Il pourrait correspondre à un état de résiduel de la structure du matériau après écoulement. Concernant la mesure de l'écoulement, il s'agit de partir d'un état déstructuré par l'application d'un gradient de vitesse maximal puis la contrainte est mesurée pour des pas de vitesse plus faibles (Figure III – 4). La courbe d'évolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse est ensuite calée sur une équation de rhéologie et le seuil dynamique est déduit par une extrapolation de la courbe à l'origine. Généralement, les équations utilisées pour caler la courbe sont linéaires (modèle de Bingham) ou non-linéaires (modèle de Herschel-Bulkley). Il existe aussi d'autres équations dans la littérature (cf. Chapitre 1).

[Tattersall, 1991], un des pionniers de la rhéologie des bétons, propose de décrire le comportement du béton à l'état frais au moyen du modèle de Bingham sous une forme :

$$\tau = \tau_d + \mu_p \dot{\gamma} \quad (\text{III} - 6)$$

Où :

- τ est la contrainte de cisaillement appliquée au matériau en Pa
- τ_d est le seuil de cisaillement dynamique en Pa
- μ_p est la viscosité plastique en Pa.s
- $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement, aussi appelé gradient de vitesse en s^{-1}

Les paramètres μ et τ_d caractérisent les propriétés d'écoulement du béton et sont obtenus par calage des points expérimentaux sur l'équation avec la méthode des moindres carrés. L'approche linéaire est souvent appliquée pour simplifier l'exploitation des résultats. Cependant, dans la majorité des cas, les rhéogrammes montrent une faible non linéarité. [De Larrard et Ferraris, 1998] observent également que pour des bétons adjuvantés, le modèle de Bingham n'est pas adapté. Ils montrent que cette non-linéarité ne provient pas d'un artefact de mesure, mais bien des caractéristiques intrinsèques du béton. Il est donc nécessaire d'exploiter les essais avec un modèle non linéaire, d'exposant n différent de 1 (III – 7). En se basant sur une approche utilisée pour décrire la rhéologie des laves torrentielles qui présentent des similitudes avec les bétons en tant que matériaux granulaires [Coussot et Piau, 1995], nous avons exploité les résultats à l'aide du modèle de Herschel-Bulkley.

$$\tau = \tau_d + \mu \dot{\gamma}^n \text{ si } \begin{cases} n > 1 : \text{comportement rhéoépaississant} \\ n = 1 : \text{comportement binghamien} \\ n < 1 : \text{comportement rhéofluidifiant} \end{cases} \quad (\text{III} - 7)$$

Où :

- τ est la contrainte de cisaillement appliquée au matériau en Pa
- τ_d est le seuil de cisaillement en Pa
- μ est la viscosité apparente en Pa.s
- $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse en s^{-1}
- n est l'indice qui caractérise le comportement rhéologique

Une illustration de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse obtenu à partir de l'essai réalisé sur la formule T_L à 1 heure après le gâchage en condition dynamique est proposée en Figure III – 12, pour montrer les différences entre les deux approches.

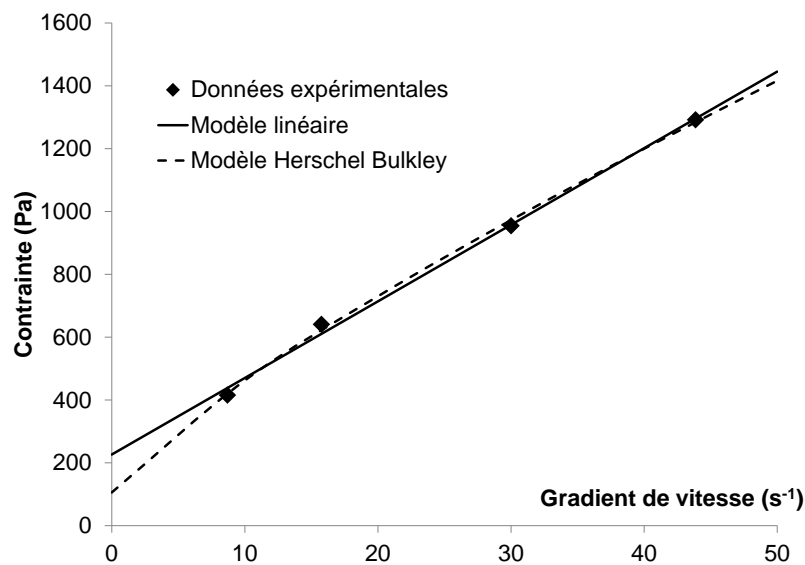


Figure III – 12 : Evolution du seuil de la contrainte de cisaillement τ_d en fonction du gradient de vitesse pour le béton T_L (83 minutes, mode de transport dynamique)

La valeur de l'indice n calée sur l'équation d'Herschel-Bulkley à partir des données expérimentales par la méthode des moindres carrés, permet de caractériser le comportement rhéologique des bétons. L'évolution de la valeur de ce paramètre est présentée en fonction du temps (Figure III – 13) pour les deux mélanges et pour les deux modes de transport.

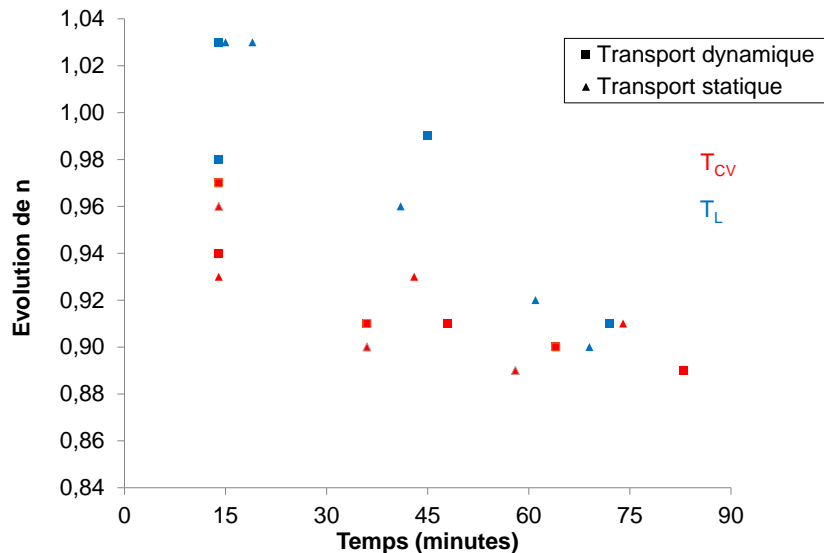


Figure III – 13 : Evolution de n dans le temps

En sortie du malaxeur, les deux mélanges ternaires ont un comportement proche de celui de Bingham, avec une valeur de n proche de 1. Cependant, dans le temps, les deux mélanges tendent vers un comportement de type rhéofluidifiant. Le terme rhéofluidifiant est utilisé pour se référer à la diminution de la viscosité apparente lors de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Les pâtes incorporant de la fumée de silice ont systématiquement un comportement de type rhéofluidifiant [Cyr, 1999]. Ce comportement n'est pas uniquement lié à la forme sphérique des particules, car des données dans la littérature montrent de nombreux exemples de poudres de grains sphériques ayant un comportement rhéoépaississant. Il serait plausible que ce comportement rhéofluidifiant soit lié à l'état des particules en suspension. Des agglomérats de fumée de silice pourraient se structurer dès la fin du malaxage en piégeant une quantité d'eau ; cette eau pourrait ensuite être libérée à plus fort cisaillement par rupture de la structure d'agglomérats (sans pour autant rompre chaque agglomérat) et contribuer à une lubrification et à un plus grand espacement inter-solides, et ainsi réduire la viscosité. La prise en compte de la non-linéarité dans le lissage des courbes permet d'obtenir une évaluation plus rigoureuse du seuil d'écoulement et de la viscosité apparente du matériau.

Le seuil d'écoulement est déterminé pour une échéance donnée en prenant la valeur extrapolée de l'ordonnée à l'origine. Ce traitement est répété pour l'ensemble des échéances et les résultats sont consignés dans la Figure III – 14.

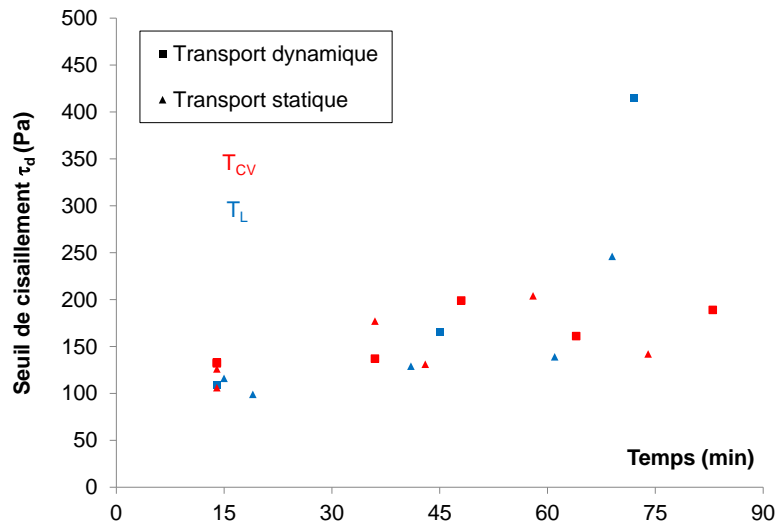


Figure III – 14 : Evolution du seuil dynamique τ_d dans le temps

Les tendances d'évolution sont similaires à celles mesurées pour le seuil statique. Plus l'échéance de mesure est importante, plus le béton est structuré et plus sa structure résiduelle est importante. Le changement de cinétique sur T_L se fait plus tardivement par rapport à ce qui a été observé sur le seuil statique. Ce constat est logique dans la mesure où le seuil dynamique est évalué sur des matériaux plus ou moins déstructurés, ce qui, en ce sens, est moins discriminant. Dans nos conditions expérimentales, pour un affaissement inférieur à 15 cm, une bonne vibration au moment de la mise en œuvre sera suffisante pour regagner de la fluidité. Dans le cas de T_{cv} , le seuil dynamique évolue peu même jusqu'à 80 minutes. En revanche, pour le mélange T_L , lorsque l'affaissement devient plastique (< 10 cm), il faut imposer une contrainte presque deux fois supérieure pour le faire s'écouler.

Comme pour le seuil statique, on constate une corrélation entre l'affaissement et le seuil dynamique (Figure III – 15). Lorsque l'affaissement diminue, le béton devient plus ferme et il faut une contrainte plus élevée pour le faire s'écouler.

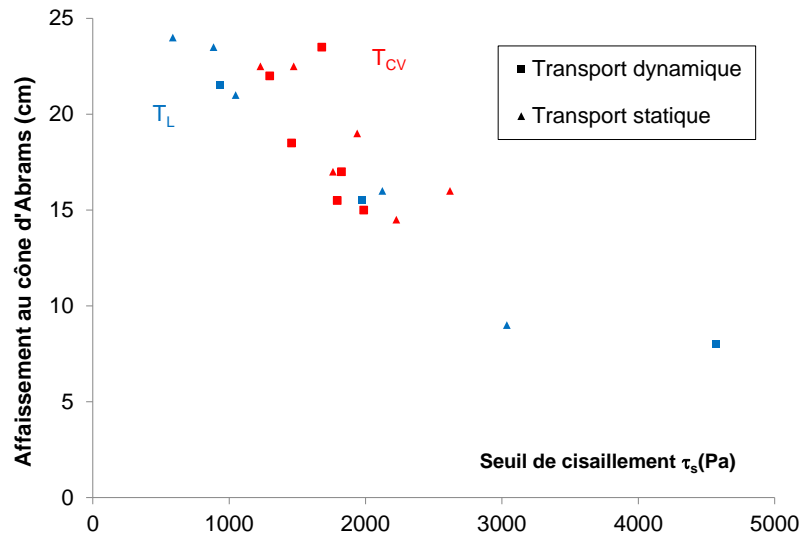


Figure III – 15 : Relation entre contrainte de cisaillement τ_d et l'affaissement

Sur la base des mesures expérimentales, nous remarquons que la contrainte de cisaillement dynamique τ_d des deux bétons bas pH évolue de manière similaire pour des affaissements supérieurs à 15 cm. Nous pourrions retenir que l'application d'une contrainte de 3000 Pa dans nos conditions expérimentales est suffisante pour faire écouler les bétons dont l'affaissement est supérieur à 10 cm. En-deçà d'un affaissement de 10 cm, la contrainte de cisaillement à appliquer devient alors plus élevée.

III.3.1.3. La viscosité apparente

La viscosité apparente μ (Pa.s) d'un béton est un autre paramètre à connaître lors de la phase de mise en œuvre. Elle est définie comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{III} - 8)$$

Elle correspond sur une courbe d'écoulement $\tau - \gamma$, pour un point donné de la courbe, à la pente de la droite joignant l'origine au point considéré. Elle dépend du gradient de cisaillement en comportement non-Newtonien.

Certains auteurs [Khayat et Yahia, 1998] montrent aussi une corrélation entre la viscosité apparente et le seuil statique τ_s . La Figure III – 16 met en avant cette corrélation et montre l'impact du gradient de vitesse sur la viscosité apparente pour deux taux de cisaillement différents. Dans notre cas, il s'agirait plus d'une corrélation apparente dans laquelle l'âge du béton joue un rôle important.

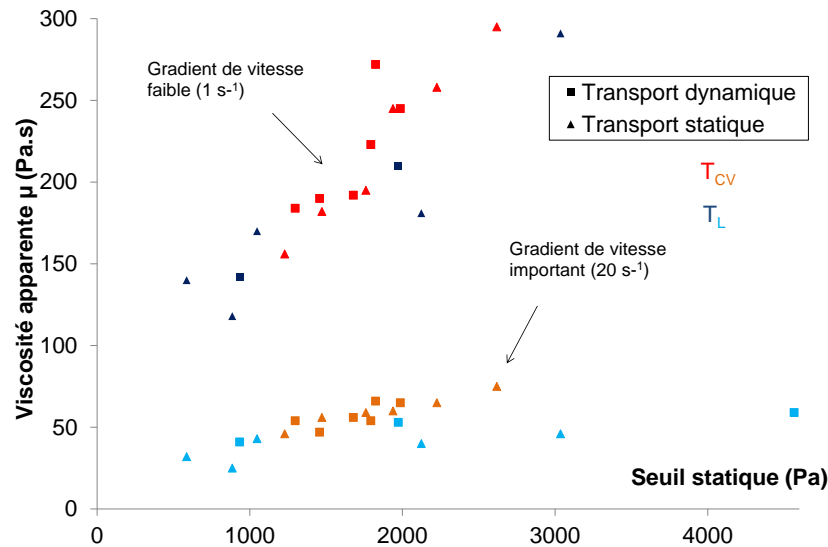


Figure III – 16 : Evolution de la viscosité apparente à faibles et forts taux de cisaillement en fonction du seuil statique

Les bétons T_{CV} et T_L ont des évolutions similaires de viscosité apparente, qui sont de plus peu influencées par le mode de simulation du transport. Pour un fort gradient de vitesse, la viscosité apparente évolue peu en fonction du seuil statique, car les bétons sont dans un état presque complètement déstructuré. Les nuages de points étant peu dispersés, il y a une corrélation quasi linéaire entre la viscosité apparente et le seuil statique pour les deux gradients de vitesse étudiés. Selon [Yonezawa et al., 1992], l'utilisation croissante de fumée de silice densifiée entraîne une augmentation de la demande en eau, une baisse de la consistance des bétons et une viscosité apparente plus faible. Cette observation est confirmée dans la campagne expérimentale menée par [De Larrard et Ferraris, 1998]. En revanche, pour un faible gradient de vitesse, la rotation du mobile ne permet pas une déstructuration importante du béton et, par conséquent, plus le seuil statique est élevé (affaissement faible) et plus il est associé à une viscosité élevée, la relation étant relativement linéaire.

III.3.2. Evaluation de la thixotropie des bétons bas pH

On parle de phénomène de thixotropie dans le cas où, lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée puis maintenue constante après un long temps de repos, la viscosité apparente du matériau diminue avec la durée de l'écoulement, ou bien si le matériau retrouve sa structure initiale après un long temps de repos [GFR, 1990]. La thixotropie peut avoir une influence non négligeable sur la mise en œuvre du béton et la pérennité de l'ouvrage

Tous les essais présentés jusqu'à présent montraient l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction de l'âge du béton et non du temps de repos. En effet, avant chaque

échéance de mesure, le béton était transvasé de la brouette ou de la bétonnière vers le bol pour effectuer l'essai, et sa structure était donc partiellement détruite durant ce processus. Pour pallier ce problème, le béton a été immédiatement introduit dans le bol à la sortie du malaxeur puis l'essai a été effectué après différents temps de repos. Ce protocole expérimental supplémentaire permet ainsi d'évaluer le caractère thixotrope du matériau. Le temps de repos au sens strict du terme étant décompté à partir du moment où le béton est mis en place, une gâchée de 10 L a donc dû être coulée pour chaque échéance testée. La plage de temps étudiée est inférieure à 30 minutes pour s'assurer d'être sur la période dormante du ciment et donc de ne pas coupler les phénomènes de structuration réversible liés à la thixotropie au phénomène irréversible d'hydratation [Legrand, 1971 ; Roussel, 2006]. Sachant que le temps entre la phase d'introduction de l'eau pendant le malaxage et celle d'introduction du béton dans le bol était d'environ 10 minutes, auquel il faut ajouter au temps de repos maximal étudié (16 min) nous pouvons considérer que nous nous affranchissons bien des phénomènes liés à l'hydratation. Le Tableau III – 2 présente les résultats des essais de thixotropie sur les bétons bas pH.

Tableau III – 2 : Résultat des essais de thixotropie sur les bétons bas pH

Mélanges	Temps de repos (s)	Seuil de cisaillement statique t_s (Pa)	Modèle de Bingham	
			Seuil t_d (Pa)	μ_p (Pa.s)
T_{CV}	0	789	104	31
	300	1330	119	36
	630	1341	151	33
	910	1483	171	37
T_L	0	851	92	32
	330	900	128	30
	460	1341	155	30
	950	1611	168	27

Sur la plage de temps étudiée, nous considérons que le comportement est de type Bingham. En effet, nous avons aussi vu que sur la Figure III – 13 qu'initialement (sur les trente premières minutes) le comportement rhéologique est proche de ce modèle ($n=1$) pour les deux bétons bas pH. Cette simplification nous permettra d'utiliser les modèles de [Roussel, 2006b] pour l'estimation des durées critiques de coulage.

La Figure III – 17 montre l'évolution du seuil statique en fonction du temps de repos.

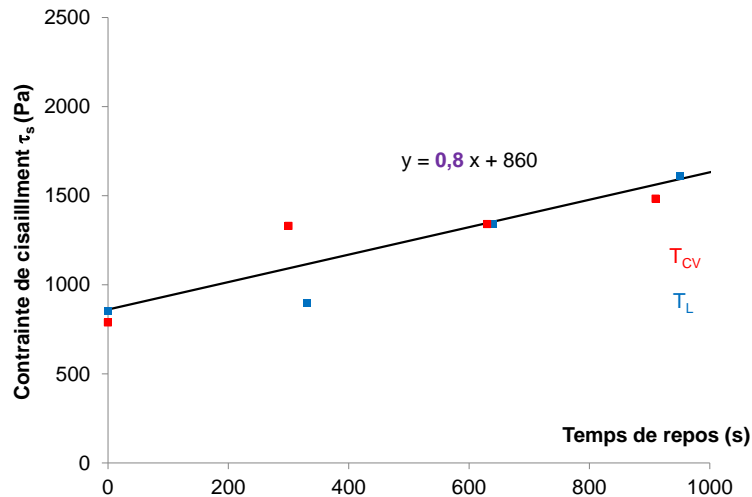


Figure III – 17 : Evolution du seuil de cisaillement en fonction du temps de repos

Tant que la période dormante du ciment prédomine, il semble que la capacité de structuration de T_L soit plus faible que celle de T_{CV} . L'indicateur de la thixotropie du matériau est calculé à partir du coefficient directeur de la droite qui pourrait être associé à un coefficient de structuration noté A_{thix} . Sur la base des mesures obtenues, nous avons fait une première approximation en considérant une évolution linéaire de la contrainte de cisaillement en fonction du temps de repos. Il faudrait néanmoins augmenter le nombre de points de mesure pour affiner la détermination du coefficient A_{thix} .

Tableau III – 3 : Classification des BAP en fonction de la vitesse de restructuration

A_{thix} (Pa.s ⁻¹)	Type de BAP
< 0,1	Non thixotrope
Entre 0,1 et 0,5	Thixotrope
> 0,5	Fortement thixotrope

La valeur du coefficient de structuration obtenue pour les bétons bas pH est environ de 0,8 Pa.s⁻¹. A défaut de pouvoir comparer avec des bétons vibrés, si nous regardons la classification établie pour les BAP (Tableau III – 3) par [Roussel, 2006b], les bétons bas pH sont fortement thixotropes. Les paramètres influençant la thixotropie sont ceux liés à la composition du béton (nature et dosage des constituants), mais aussi les interactions particulières qui sont elles-mêmes modifiées par la présence de superplastifiant. La taille des particules joue le plus grand rôle dans la thixotropie [Yamine, 2007] : la substitution du ciment par de la fumée de silice, addition de très faible dimension, conduit à une augmentation du coefficient A_{thix} tandis que les cendres volantes, de dimensions plus importantes, le réduit. Cependant, il est complexe de contrôler la thixotropie en fonction de l'utilisation d'un constituant en particulier en raison des interactions présentes.

Impact de la thixotropie sur la mise en œuvre

De manière pratique, il est possible de prédire les pressions qui s'exerceraient sur les banches par l'intermédiaire du coefficient A_{thix} [Ovarlez et al, 2006] ou, dans le cas où le massif de support serait coulé en plusieurs couches, de définir le temps critique au-delà duquel les deux couches de béton ne se mélangeront pas [Roussel, 2006b]. Pour mieux illustrer ce que traduit le coefficient A_{thix} , prenons l'exemple d'un coulage en plusieurs couches d'un béton auto-plaçant faiblement thixotrope [Roussel, 2006b] et d'un béton bas pH :

$$\Delta t_c = \frac{\mu_p V}{A_{thix} h} \times 10000 \quad (\text{III} - 9)$$

Où :

- Δt_c est le temps critique en deux coulages en s
- μ_p est la viscosité plastique du béton Pa.s
- V est la vitesse d'écoulement du béton dans le mur en m/s
- h est la hauteur du mur m

Pour le béton bas pH (T_{CV}/T_L), considérons la valeur moyenne de 35 Pa.s pour la viscosité plastique et la valeur A_{thix} de $0,8 \text{ Pa.s}^{-1}$, déterminée à partir de la Figure III – 17. Pour le béton auto-plaçant (BAP) de l'étude de [Roussel, 2006], la viscosité plastique est de 50 Pa.s et le coefficient A_{thix} de 0,1. Pour une même vitesse de coulage et une même hauteur de mur pour les deux bétons, l'application de l'équation (III – 9) montre que le temps critique (sans application d'une vibration) des bétons bas pH est plus faible d'un facteur de 6,7 par rapport au BAP faiblement thixotrope. Comme les bétons bas pH seraient à priori mis en œuvre par vibration, nous nous affranchissons du risque d'une mauvaise reprise de bétonnage.

Conclusions

Le comportement de l'état frais a été investigué dans ce chapitre. Dans l'optique d'une mise en œuvre du béton avec un temps d'acheminement important, il est primordial d'identifier et d'estimer tous les paramètres qui peuvent jouer un rôle prépondérant sur le comportement à l'état frais, afin de proposer des préconisations.

Les résultats des essais sur les propriétés à l'état frais en sortie de malaxeur permettent de mettre en avant la robustesse des deux formules de bétons établies, avec de faibles

dispersions de leur valeur de masse volumique, d'air occlus et d'affaissements. En ce qui concerne la durée pratique d'utilisation, le maintien d'un affaissement supérieur à 10 cm au bout de 2 heures est obtenu pour T_{CV} . Pour la formule T_L (10 cm à 1 heure), il serait nécessaire d'augmenter le rapport E/L pour garantir une bonne maniabilité. En raison des résistances importantes obtenues à long terme, les autres points du cahier des charges ne seraient pas affectés par cette modification, voire pourraient être améliorés.

L'échauffement des mélanges T_{CV} et T_L au cours de l'hydratation reste inférieur à 20°C en condition semi-adiabatique sur mortiers normalisés limitant ainsi les gradients thermiques et les risques de microfissuration. L'analyse de cet essai montre aussi que le cobroyage du liant améliore sa réactivité sans avoir de conséquences importantes sur l'amplitude de son exothermie au cours de l'hydratation.

Les mesures de retrait au jeune âge par pesée hydrostatique confirment les résultats obtenus par [Codina, 2007] sur un dispositif différent. L'association de ces données avec les déformations du matériau à l'état durci permettra de connaître l'ensemble des déformations du matériau et aidera à sa modélisation.

Le volet exploratoire sur la rhéologie des bétons bas pH permet d'établir une première base de données pour les bétons de référence Andra. Un lien a été fait entre les grandeurs rhéologiques et l'affaissement pour faciliter l'interprétation des résultats. A travers l'étude de l'évolution des propriétés rhéologiques dans le temps, nous avons pu mettre en évidence le caractère fortement thixotrope des bétons bas pH. Cette étude a aussi confirmé la faible influence du mode de transport sur le comportement à l'état frais.

Les recommandations pour le coulage sont les suivantes :

- Il est important de contrôler le conditionnement du liant et s'assurer de l'absence d'amas de fumée de silice qui pourrait absorber l'eau et nuire à la durée d'utilisation pratique ou aux résistances sur matériaux durcis. Pour cela il est préconisé d'homogénéiser le liant par cobroyage.
- Une sursaturation en eau des granulats peut conduire à un manque d'eau nécessaire pour la fluidification des mélanges fortement dosés en fines. Une teneur proche du coefficient d'absorption est idéale. Il est également possible de travailler à granulats secs, à condition que le coefficient d'absorption de ces granulats reste relativement faible (< 2%).

- La température de coulage est un des facteurs les plus importants intervenant dans le maintien de la durée pratique d'utilisation. Bien que nous n'ayons pas mené d'étude sur cet effet, une température supérieure à 25°C pourrait conduire à une activation de l'hydratation et donc à une perte significative de la maniabilité du matériau. La température recommandée est de 20°C.
- La durée de malaxage après introduction de l'eau et le superplastifiant doit être d'au moins 5 minutes pour assurer une bonne fluidification du mélange. A la fin de la séquence de malaxage, un aspect luisant, l'absence de laitance et de ségrégation permettent de confirmer visuellement la bonne homogénéité des mélanges.
- Le mode de transport a un faible impact sur l'évolution des propriétés à état frais. L'acheminement du béton par trémie via les puits d'accès ou via les descenderies ne serait pas plus préjudiciable qu'un acheminement particulier où le béton serait cisailé en permanence.
- Les bétons bas pH étant très visqueux, une attention particulière doit être apportée à la vibration du matériau lors de sa mise en place. Cette vibration est d'autant plus importante pour des coulages en plusieurs couches en raison de la forte thixotropie des bas pH.
- Pour un bétonnage par coulage en plusieurs couches, la forte thixotropie des bétons bas pH impose d'appliquer une vibration pour limiter le risque d'une mauvaise reprise de bétonnage entre deux couches.

CHAPITRE 4 :
ETUDE DE L'HYDRATATION DES
LIANTS BAS PH

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons établi les formulations de deux bétons bas pH et nous avons caractérisé leur comportement à l'état frais. Avant d'étudier le comportement à l'état durci, nous allons aborder l'hydratation des bétons bas pH et leur microstructure. Le terme microstructure englobe les proportions de constituants amorphes ou cristallisés, la granulométrie des constituants ainsi que leurs agencements dans l'espace, leur distribution (hétérogénéité ou homogénéité) dans une région définie ou encore le degré de remplissage de l'espace (poreuse ou compacte)

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir être capable de prédire l'hydratation de ces liants et de faire le lien avec l'évolution des propriétés mécaniques. A terme, nous souhaitons disposer d'un outil composé de plusieurs modèles liés entre eux par les mêmes paramètres et qui pourrait à partir de la composition du liant ternaire, prédire l'hydratation puis le comportement mécanique pour connaître la réponse mécanique de l'ouvrage. Nous nous intéressons ici plus à la modélisation de l'hydratation des liants ternaires.

Dans un premier temps, une caractérisation de la microstructure des deux formules T_{CV} et T_L est réalisée pour analyser l'impact des modifications de formulation (cobroyage, arrangement granulaire...) sur la microstructure par comparaison avec les résultats issus des études antérieures. Dans un second temps, nous utiliserons les résultats expérimentaux afin de modéliser l'évolution de l'hydratation de ces liants. La présence de plusieurs additions pouzzolaniques en grande quantité, de nature et de finesse différentes, a un impact significatif sur l'hydratation des liants composés.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie présente les outils de caractérisation utilisés au cours de l'étude. La seconde partie présente les résultats de l'évolution physico-chimique des liants au cours de l'hydratation avec les études du solide et de la solution interstitielle. Les améliorations apportées au modèle d'hydratation multiphasique présenté dans la bibliographie ainsi que la validation du modèle font l'objet de la troisième partie.

IV.1. Matériels et méthodes

Le choix du type d'échantillon pour la caractérisation est important pour avoir une bonne représentativité du matériau bas pH. Dans la mesure où les granulats ne sont pas

réactifs, l'évolution chimique du béton est pilotée par celle de la pâte. Une caractérisation sur pâte permet en outre d'obtenir davantage d'informations car celle-ci n'est pas perturbée par la présence des granulats. En revanche, la réactivité de la pâte dans les bétons peut être différente de celle de la pâte seule en raison d'un meilleur cisaillement des amas de fumée de silice par les granulats [Codina, 2007]. Nous avons donc choisi d'étudier et de comparer la microstructure des matériaux bas pH à différentes échelles : pâtes, mortiers et bétons.

IV.1.1. Programme expérimental

La campagne expérimentale mise au point pour la caractérisation de la microstructure est synthétisée dans le Tableau IV – 1. Le protocole expérimental propre à chaque essai est détaillé dans les sous-parties.

Tableau IV – 1 : Programme expérimental pour la caractérisation de la microstructure

Essais	Échantillons	Échéances	Résultats	Objectifs
Diffractométrie de rayons X (DRX)	Béton / Pâte	12h, 1j, .5j, 7j et 28j	Phases cristallines	Identification des hydrates cristallisés formés
Microscopie électronique à balayage (MEB) / Microsonde	Béton / Pâte	28, 90 et 360j	Quantification des éléments chimiques dans la matrice	Analyse de l'évolution du cortège minéralogiques et comparaison des systèmes béton/pâte
Extraction de la solution interstitielle	Béton / Pâte	7, 28, 90, 240, 600 et 750 j	Mesure du pH	Vérification du critère Andra (pH<11)
Chaleur d'hydratation	Mortier (Langavant) Pâte (isotherme)	0 à 60 h	Température (Langavant)	Exploitation des données pour la modélisation de l'hydratation
Analyse thermogravimétrique (ATG)	Béton / Pâte	12h, 1j, .5j, 7j et 28j	Perte de masse en température	Évaluation de la quantité de portlandite et d'eau lié

IV.1.2. Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une méthode d'analyse qui permet une caractérisation des phases cristallisées du matériau. Les échantillons T_{CV} et T_L ont subi une cure à une humidité relative de 98 ± 2 % et une température de 20°C. Pour caractériser correctement le matériau à une échéance donnée, les échantillons subissent une cryo-sublimation de l'eau (ou lyophilisation) de manière à arrêter l'hydratation. Ils sont ensuite broyés à 80 µm au mortier d'agate avant d'être analysés à la DRX. Pour les échantillons de béton, une attention particulière est apportée pour le prélèvement de la pâte en évitant au maximum les granulats pour obtenir une plus grande précision de mesure. Les caractéristiques microstructurales accessibles avec cette méthode d'analyse sont les suivantes :

- Identification des phases minérales.
- Identification et évaluation semi-quantitative de certains composés hydratés ou anhydres du liant (Ca(OH)₂, C₃S, quartz...)

IV.1.3. Microscopie électronique à balayage et microsonde

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet une microanalyse qualitative des phases observées. Ce type d'analyse est réalisé sur des échantillons de bétons et de pâtes bas pH de sections préalablement polies. De plus, il est possible de coupler l'analyse d'image qualitative à la technique des électrons rétrodiffusés (EDS) pour étudier la pâte et pour quantifier des anhydres résiduels. Les échantillons T_{CV} et T_L ont été lyophilisés pour arrêter l'hydratation, puis mis dans un dessiccateur sous vide afin d'éviter les risques de pollution et/ou de transformation (CO_2 atmosphérique, ...). Les sections polies sont revêtues d'un film conducteur. Il s'agit le plus souvent d'un dépôt de carbone, car il est moins absorbant pour le rayonnement X, et permet de s'affranchir de certaines interférences (Soufre S par exemple) lors de l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie.

Les échantillons de pâtes et de bétons bas pH ont été analysés avec un grossissement de 400. Ce grossissement permet d'avoir une fenêtre représentative des phases présentes (anhydres, hydrates) et de pouvoir distinguer les zones de pâte de celles des granulats. Dans un premier temps, une cartographie de la répartition des éléments majeurs est réalisée pour avoir une idée de la morphologie des grains (anhydres ou hydrates), et également d'observer l'éventuelle influence du cobroyage. Dans un second temps, nous avons effectué cinq à dix analyses chimiques linéiques (100 points par ligne espacés de 4 μm) sur la pâte, en évitant les granulats pour les échantillons de bétons. Comme le volume d'analyse est de 2-3 μm^3 , la quantification des éléments se fait généralement sur un mélange de phases plus que sur des éléments particuliers d'une phase.

La microsonde permet aussi une analyse élémentaire de l'échantillon de pâte. La surface est bombardée par des électrons, et le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation est analysé pour la quantification des éléments. L'utilisation de ce dispositif présente un double avantage ; il permet d'évaluer le degré de remplissage dans le volume analysé et donc de déduire si ce volume correspond à un anhydre (peu poreux) ou un hydrate. Le volume analysé est aussi plus fin (environ 1 μm^3). Ensuite, il est aussi possible de faire une analyse complète automatisée sur tout l'échantillon de pâte, et donc le choix de la ligne à analyser n'est plus biaisé par l'opérateur comme au MEB. Les résultats des deux dispositifs sont comparés dans la suite du chapitre.

IV.1.4. Extraction de la solution interstitielle

L'extraction de la solution interstitielle est un moyen de vérifier que le critère principal du cahier des charges de l'Andra, à savoir un pH inférieur ou égal à 11, est respecté. L'évolution du pH de la solution interstitielle a été suivie dans le temps. Cette grandeur peut aussi être exploitée pour évaluer la réactivité du liant. Plus celui-ci est réactif et plus le pH de la solution interstitielle sera faible en raison de la consommation de la portlandite par les additions pouzzolaniques [Atkinson, 1985]. L'impact du cobroyage préalable du liant pourra être évalué par comparaison avec les résultats des études précédentes. Les extractions ont été réalisées sur des échantillons de bétons (T_{CV} et T_L) conservés dans une salle avec une humidité relative de $98 \pm 2 \%$ et une température de 20°C . La veille de l'essai, trois tranches de bétons de 3 cm de haut et 5,6 cm de rayon ont été sciées sur trois différentes éprouvettes de béton $\Phi 11 \times 22$ cm conservées dans cette salle. Ces tranches sont ensuite concassées en petits morceaux puis introduites dans le dispositif d'essai. L'extraction de la solution interstitielle se fait à l'aide d'une presse par l'enfoncement d'un piston dans une cellule. La force maximale appliquée ne dépasse pas 3000 kN.

IV.1.5. La chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation est un indicateur de l'avancement des réactions l'hydratation. Le dégagement de chaleur est souvent utilisé comme outil pour déterminer le degré d'hydratation du mélange. Dans notre étude, l'exploitation de ces données est indispensable pour la modélisation de l'hydratation.

IV.1.5.1. Essai en condition semi-adiabatique

La chaleur d'hydratation peut être déterminée par calorimétrie semi-adiabatique appelée méthode Langavant. L'essai est réalisé selon la norme [NF EN 196-9, 2012]. Il consiste à introduire une boîte cylindrique contenant 1575 g de mortier fraîchement préparé dans un calorimètre afin de mesurer l'évolution de la température au cours de l'hydratation. Le dispositif expérimental et le matériau sont entreposés dans une salle d'essais maintenue à 20°C . Une sonde est placée dans la boîte calorifugée où sont disposés les calorimètres pour pouvoir corriger d'éventuelles variations de température ambiante. La chaleur d'hydratation est déduite d'un calcul prenant en compte la chaleur accumulée dans le calorimètre et la chaleur dissipée vers le milieu ambiant. Ces pertes sont déterminées grâce à un étalonnage

préalable du calorimètre. Le calcul des pertes n'est considéré comme acceptable que si elles ont une valeur faible par rapport à la quantité de chaleur dégagée.

IV.1.5.2. Essai en condition isotherme

Le flux de chaleur (chaleur d'hydratation) est directement mesuré par calorimétrie isotherme (TAM AIR). Pour l'essai, 5g de pâte à l'état frais sont insérés dans une ampoule de verre qui est ensuite placée dans l'enceinte de calorimétrie. Le flux de chaleur est mesuré à intervalle de 5 minutes. Le maintien de la température à $20^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ est assuré par circulation d'air. La stabilité du thermostat permet le suivi des différentes étapes de l'hydratation avec des pertes de chaleur négligeables à long terme. L'autre avantage est que l'effet de thermoactivation du liant au cours de l'essai est limité, facilitant ainsi l'exploitation de données.

IV.1.6. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'apporter des informations complémentaires à la DRX. Elle fournit des données sur les espèces amorphes et permet, entre autres, de faire une analyse quantitative des teneurs en portlandite, en eau liée et en carbonate de calcium. Le dispositif est constitué d'un four et d'un système d'acquisition de données. La mesure consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une montée en température, de l'ambiante jusqu'à 850°C . Avant l'essai, les échantillons T_{CV} et T_L ont été conservés en cure avec une humidité relative de $98 \pm 2\%$ et une température de 20°C . L'échantillon est lyophilisé, et donc dépourvu d'eau libre, broyé à $80\ \mu\text{m}$ et une masse d'environ 1g est placée dans un creuset cylindrique en acier réfractaire. La courbe de perte de masse (ATG) et sa dérivée (DTG) permettent la quantification d'hydrates à partir des pertes de masse à un instant donné. La courbe de DTG présente des pics nets à chaque inflexion de la courbe d'ATG permettant d'identifier les différentes décompositions des hydrates et les plages de température associées (Annexe 6).

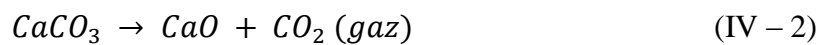
➤ De 20 à 450°C : cette première phase correspond au départ de l'eau libre et de l'eau chimiquement liée à la majorité des types d'hydrates. Les températures de décomposition étant très variables d'un hydrate à un autre, ce pic est la résultante du chevauchement de plusieurs pics de départ d'eau des différents hydrates (C-S-H, ettringite,...).

➤ De 450 à 550 °C : cette plage de température correspond au processus de déshydratation de la portlandite avec la réaction suivante :



Cette perte de masse correspond à un départ d'eau chimiquement liée, dont on doit tenir compte lors du bilan de la quantité totale d'eau liée.

➤ De 550 à 950°C : il s'agit de la dernière perte de masse significative lors de l'essai et elle correspond à la décomposition de la calcite. Le bilan de la réaction s'écrit :



Cette perte de masse engendrée par cette décomposition correspond au départ du CO₂. Cette calcite peut provenir de la teneur en calcaire initialement présente dans le liant et/ou de la carbonatation de certains hydrates.

La teneur massique en portlandite dans l'échantillon est calculée avec l'expression suivante :

$$\%m_{Ca(OH)_2} = |\Delta m_{450 \rightarrow 550^\circ C}| \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \quad (IV - 3)$$

Où :

- $\Delta m_{450 \rightarrow 550^\circ C}$ est la perte de masse de l'échantillon entre 450 et 550°C en %
- $M_{Ca(OH)_2}$ est la masse molaire de la portlandite, soit 74,093 g.mol⁻¹
- M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau, soit 18 g.mol⁻¹

Le calcul du pourcentage massique de calcite se fait de la manière suivante :

$$\%m_{CaCO_3} = |\Delta m_{550 \rightarrow 850^\circ C}| \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (IV - 4)$$

Pour déterminer l'origine de la calcite identifiée lors des mesures réalisées, une comparaison entre la teneur en calcite contenue dans les liants anhydre et hydraté est faite. Si cette dernière est supérieure à la teneur initialement disponible, cela pourrait provenir d'une carbonatation parasite de l'échantillon. Il faut alors corriger la teneur en portlandite estimée en prenant aussi en compte celle qui s'est éventuellement carbonatée. Dans l'exploitation des mesures, la teneur réelle en portlandite est donc corrigée en faisant l'hypothèse que c'est la principale phase qui se carbonate ici :

$$\%m_{Ca(OH)_2} = |\Delta m_{450 \rightarrow 550^\circ C}| \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} + (\%m_{CaCO_3} - \%m_{CaCO_{3ini}})^+ \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaCO_3}} \quad (IV - 5)$$

Où :

- $(X)^+$ est la partie positive de X ; si X est inférieur ou égal à 0 alors X vaut 0
- $\%m_{CaCO_{3ini}}$ est le pourcentage massique de calcite provenant du liant anhydre

Les essais d'ATG étant supposés reproductibles, seuls deux essais ont été réalisés par échéance. Sur l'ensemble des mesures réalisées, la différence de quantité de portlandite et de teneur en eau liée entre deux mesures était inférieure à 0,5 % (en absolue).

IV.2. Résultats expérimentaux

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux. Dans un premier temps, la composition et l'évolution dans le temps du cortège minéralogique sont détaillées. Les résultats de DRX permettent d'identifier les phases cristallisées dans la pâte, et les analyses au MEB d'évaluer l'évolution du cortège dans le temps. Le suivi dans le temps du pH de la solution interstitielle est aussi étudié en parallèle. Ces analyses donnent des informations sur les phénomènes chimiques à plus ou moins long terme. Plusieurs échelles du matériau (béton, pâte, mortier) sont étudiées pour analyser la réactivité du liant. L'impact du cobroyage sur la réactivité du matériau pourra être évalué par comparaison avec les résultats existants sur des bétons bas pH [Codina, 2007 ; Bach, 2011]. Dans un second temps, un suivi est réalisé sur les indicateurs de l'hydratation. Trois grandeurs sont mesurées : la chaleur d'hydratation, la quantité de portlandite et la teneur en eau liée. Ces grandeurs nous serviront pour la modélisation de l'évolution de l'hydratation et sa validation.

IV.2.1. Diffraction des rayons X

Cette analyse permet de vérifier les résultats précédemment obtenus [Codina, 2007 ; Bach, 2011] sur la microstructure de ces matériaux. Les phases cristallisées de la microstructure sont caractérisées par diffraction des rayons X à différentes échéances. Cet essai permet aussi d'avoir des informations sur la présence de portlandite et sa consommation dans le temps.

Afin d'avoir la minéralogie la plus représentative du matériau dans l'ouvrage, une première caractérisation a été réalisée sur des échantillons de bétons. La Figure IV – 1 montre l'évolution de la minéralogie sur des échantillons de T_{CV} et T_L en fonction du temps.

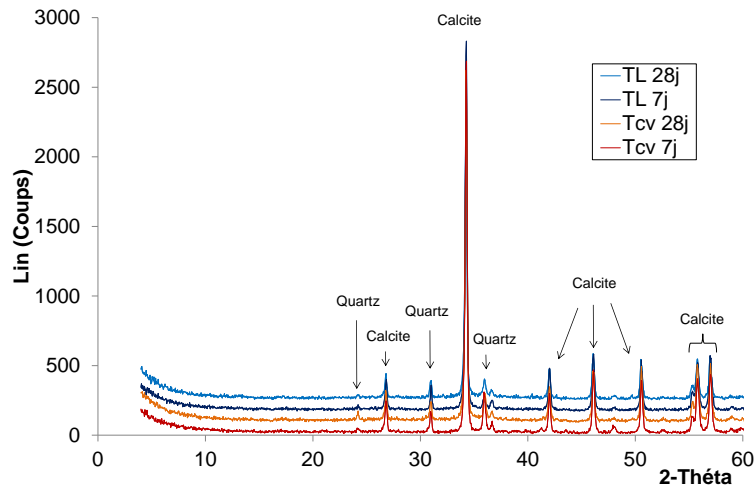


Figure IV – 1 : Evolution de la composition en phases cristallisées des échantillons de béton T_{CV} et T_L à 7 et 28 jours

La présence importante de calcite dans l'échantillon (granulats) rend l'exploitation de l'analyse complexe. En effet, même en prenant la précaution d'éviter les granulats au cours du prélèvement, le sable et ses fines qui constituent plus de 65% du volume de béton, restent difficilement dissociables de la pâte. En conséquence, l'information sur la minéralogie de la pâte est parasitée par la présence de la calcite des granulats calcaire. Une étude sur pâte est donc indispensable pour étudier la microstructure des bas pH avec cette technique.

Des échantillons de pâte avec un rapport E/L de 0,5 ont servi à l'étude de la minéralogie des bas pH. L'évolution de la microstructure en fonction du temps est consignée en Figure IV – 2 et Figure IV – 3 pour chaque formule étudiée. La caractérisation est réalisée au jeune âge pour vérifier la présence de la portlandite qui semble être inexistante sur les échantillons de béton dès 7 jours.

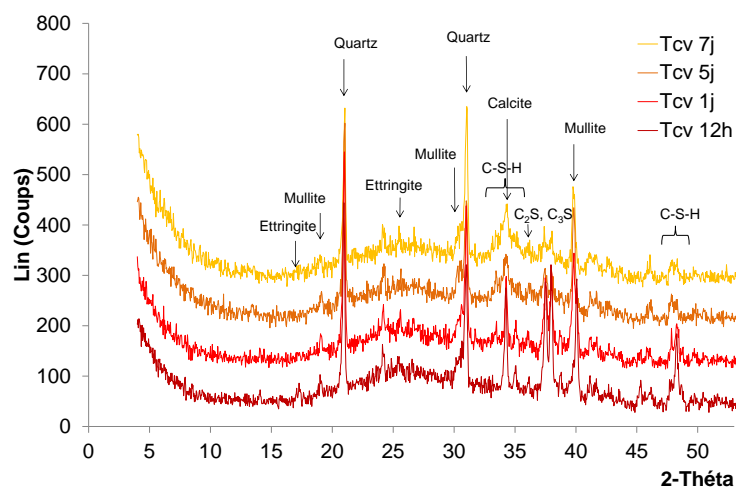


Figure IV – 2 : Evolution de composition en phases cristallisées des échantillons de pâte T_{CV} à différentes échéances

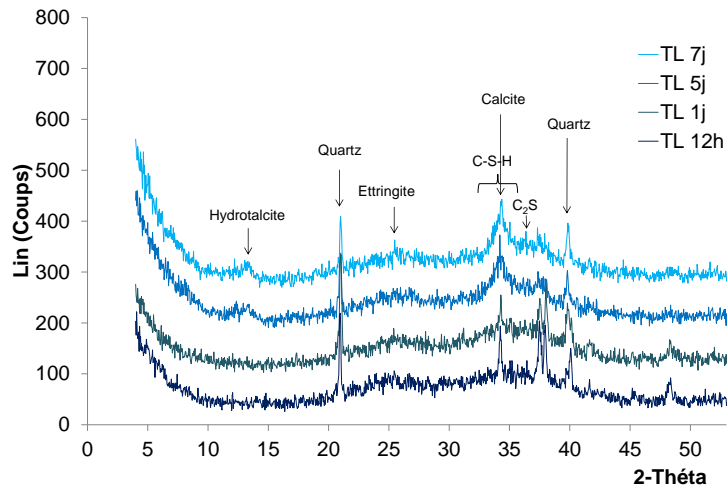


Figure IV – 3 : Evolution de la composition en phases cristallisées des échantillons de pâte T_L à différentes échéances

La caractérisation sur pâte permet d'identifier plus facilement les différentes phases cristallisées. La hauteur de leurs pics peut dépendre de l'orientation des cristaux et de leur quantité en présence. Les phases amorphes comme les silicates de calcium hydratés (C-S-H) produites au cours de l'hydratation sont représentés par une bosse sur les diffractogrammes. L'hydratation du liant et les réactions pouzzolaniques conduisent à la formation des C-S-H, ce qui se traduit par la présence d'une bosse qui devient de plus en plus marquée sur les diffractogrammes au cours du temps. L'intensité des pics de C_2S et C_3S (anhydres) diminue aussi dans le temps pour les mêmes raisons.

Dans la pâte T_{CV} , il y a des C_2S , C_3S et de la calcite provenant du ciment anhydre, du quartz qui provient de la fumée de silice/cendres volantes et de la mullite issue des cendres volantes. La pâte de T_L comprend aussi des phases de C_2S et de calcite provenant du ciment anhydre et du quartz qui provient de la fumée de silice. L'hydrotalcite est présente dans la pâte T_L car le liant est riche en magnésium (47,5% de laitier). La faible présence d'ettringite dans les deux liants est liée au protocole expérimental adopté pour arrêter l'hydratation. En effet, l'ettringite est déstabilisée sous pression [Zhou et Glasser, 2001] et l'est donc aussi sous vide pendant le processus de lyophilisation. [Bach, 2011] a aussi été confrontée à ce phénomène.

Il est aussi important de noter que le pic correspondant à la portlandite n'est pas visible sur les diffractogrammes quelles que soient les échéances étudiées. Ce pic est généralement observé autour de la valeur de 18° sur l'abscisse « 2-Théta ». En considérant la plage de temps étudiée (12h à 7 jours), une consommation totale de la portlandite semble irréaliste. Il est donc probable que la portlandite soit présente en très faible quantité. Une

approche plus précise telle que l'analyse thermogravimétrique permettra d'avoir une quantification plus précise de la portlandite.

La question de la représentativité du matériau étudié (pâte, béton) sera discutée dans la suite de ce chapitre grâce aux essais menés au microscope électronique à balayage. La comparaison du pH des solutions interstitielles (béton, pâte) permettra aussi de confirmer la réponse.

IV.2.2. Microscopie électronique à balayage et microsonde

Pour analyser l'évolution des phases hydratées et des anhydres dans le temps, nous avons étudié des bétons et pâtes de T_{CV} et T_L à différentes échéances : 28, 90 360 et 720 jours. A partir des essais au MEB, une cartographie de l'échantillon est réalisée afin d'obtenir une vision globale de la microstructure. L'analyse élémentaire sur des lignes, donnée par la méthode EDS permet d'avoir une estimation des rapports Ca/Si de la pâte. Le choix des lignes est fait de manière à éviter autant que possible les granulats. L'exploitation de ces données apporte des informations sur l'évolution chimique à long terme. De plus, en comparant les données mesurées, les différences de réactivité entre les liants de la pâte et du béton peuvent être évaluées indirectement. Enfin, l'analyse à la microsonde permet de confirmer les résultats des rapports Ca/Si obtenus au MEB.

IV.2.2.1. Cartographie de la microstructure des bas pH

La cartographie EDS permet de faire une analyse qualitative de la pâte. Elle met en évidence l'hétérogénéité du matériau et/ou la présence d'anhydres. Il existe aussi des techniques pour évaluer le degré d'hydratation à partir de l'analyse des images MEB [Cros, 1996]. Il propose de faire une analyse de la fréquence des niveaux de gris sur l'ensemble de l'image. Puis, il détermine une valeur seuil de gris à partir d'une fonction entropie qui démarque les hydrates des anhydres. Mais, dans le cas des liants bas pH, la présence importante d'additions pouzzolaniques rend la distinction des niveaux de gris pour l'analyse d'images délicate. Par exemple, il est difficile de dissocier une phase C_2S du clinker (blanc) d'un anhydre de laitier (blanc/gris). La cartographie des échantillons de pâtes à 360 jours est présentée en Figure IV – 4 et Figure IV – 5 avec un grossissement de 400. Il s'agit du résultat d'une seule analyse par liant mais il est représentatif de l'ensemble des zones analysées.

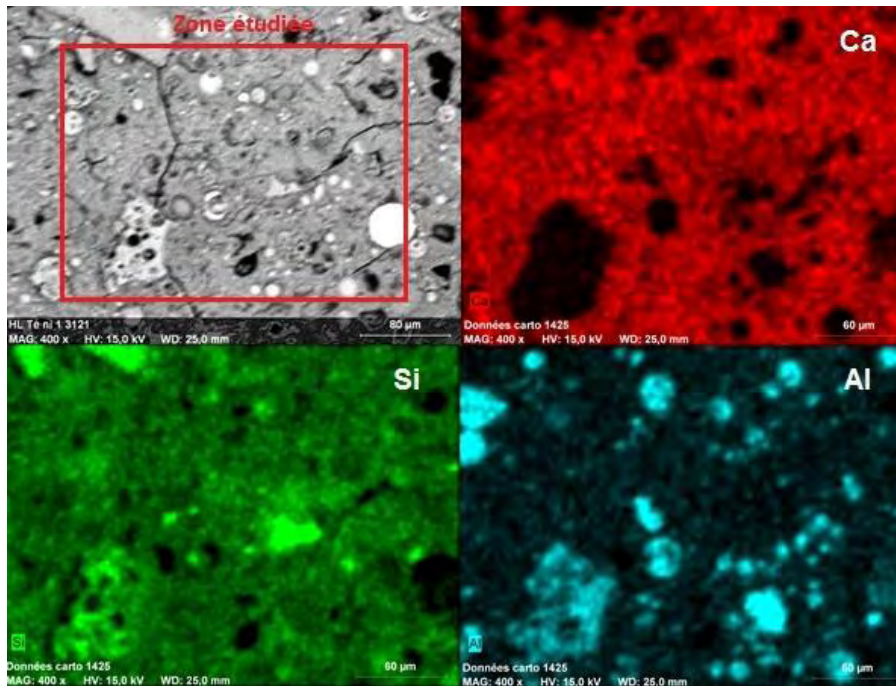


Figure IV – 4 : Cartographie élémentaire de la pâte T_{CV} après 1 an de cure

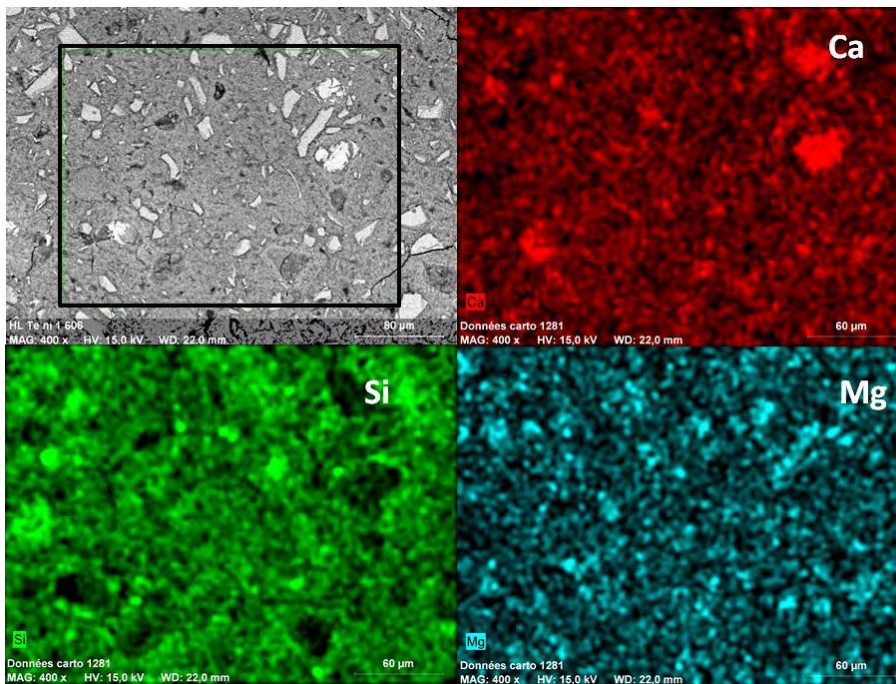


Figure IV – 5 : Cartographie élémentaire de la pâte T_L après 1 an de cure

La morphologie des grains permet de discriminer les liants T_{CV} et T_L. Les cendres volantes ont généralement une forme sphérique tandis que le laitier moulu se distingue par des formes anguleuses. Afin de mieux repérer les anhydres résiduels, trois éléments caractéristiques du liant ont été choisis pour la cartographie. Dans le liant T_{CV}, le calcium permet d'identifier principalement les anhydres de ciment, le silicium les amas de fumée de silice et l'aluminium les cendres volantes. Il est important de travailler avec les trois éléments

en parallèle et d'analyser les contrastes. Par exemple, un anhydre de C_2S qui contient du calcium et du silicium n'apparaîtrait pas sur la cartographie de l'aluminium, et au niveau du contraste serait beaucoup moins clair qu'un amas de fumée de silice. Dans le liant T_L , le calcium et le silicium permettent l'identification respectivement des anhydres du ciment et de la fumée de silice, tandis que le magnésium met en évidence les anhydres du laitier.

Les pâtes de liants bas pH sont constituées majoritairement de silicates et de silico aluminates de calcium qui se distinguent par le contraste important du calcium et du silicium sur les cartographies de l'échantillon. L'aluminium pour T_{CV} et le magnésium pour T_L sont présents dans l'ensemble de l'échantillon. Il est donc difficile à partir de ces données de discriminer les C-S-H de la pâte, des silicates de calcium anhydres, des silico aluminates de calcium ou encore des silicates de magnésium. Il est de plus compliqué pour les analyses élémentaires d'attribuer un point d'analyse à un hydrate particulier d'autant plus que ce point d'analyse correspond en réalité à un volume de quelques micromètres cube.

Malgré les difficultés de l'analyse, nous pouvons constater que les pâtes de liants bas pH possèdent encore une grande quantité de grains anhydres résiduels, même après un an de cure humide. S'il ne semble rester que très peu de ciment anhydre, en revanche, les anhydres d'additions pouzzolaniques qui n'ont pas réagi sont eux nombreux. Cela signifie que le degré d'hydratation des additions pouzzolaniques est relativement faible par rapport à celui du ciment, ce que nous vérifierons par la suite. Une analyse sur 5 cartographies montre que les anhydres de fumée de silice et de laitier ont des dimensions moyennes de 20 μm tandis que les cendres volantes ont une taille d'environ 35 μm . Ces valeurs sont proches du D_{moy} obtenu à la granulométrie laser (Chapitre 2) pour chaque anhydre. Nous retrouvons aussi des amas qui présentent un pourcentage en oxyde de calcium compris entre 10 et 20%, ce qui tendrait à confirmer une réaction partielle en leur sein. [Bach, 2011] les retrouvent aussi dans les échantillons de pâtes de ciment et fumée de silice avec un liant préalablement cobroyé.

IV.2.2.2. Estimation des rapports Ca/Si et Al/Si de la pâte

Les rapports Ca/Si et Al/Si des pâtes et des bétons de liants bas pH T_{CV} et T_L ont été estimés à partir des analyses issues du MEB et de la microsonde sur des sections polies. Dans cette partie, les objectifs sont les suivants :

- Mettre en évidence les familles présentes dans la matrice cimentaire ;
- Montrer les évolutions de ces espèces dans le temps ;

- Comparer les réactivités des liants dans la pâte et dans le béton ;
- Valider les résultats avec différentes techniques d'analyse.

Pour prendre en compte l'hétérogénéité locale des zones étudiées, 500 points de mesures ont été réalisés avec 100 points par zone, soit 5 différentes zones de l'échantillon. Les résultats des microanalyses sont présentés sur un graphique bi-varié pour identifier les grandes familles (groupement de points) et sur un graphique uni-varié afin de mieux visualiser l'évolution de la densité de chaque famille dans le temps et la réactivité des constituants.

En effet, certaines informations telles que le rapport Ca/Si des anhydres de fumée de silice (proche de 0) sont disponibles par l'analyse. On peut donc comparer la densité de points obtenus dans un échantillon de pâte et dans un échantillon de béton. Cela permet d'avoir une idée de la réactivité de la fumée de silice. Enfin, le dernier objectif consiste à valider les résultats obtenus en microscopie électronique. La poire d'interaction du MEB faisant $2-3 \mu\text{m}^3$, la mesure se fait sur un mélange de différents constituants. En utilisant la microsonde de Castaing où la poire d'interaction fait un peu moins de $1 \mu\text{m}^3$, les résultats de l'analyse sont affinés. Bien que l'ordre de grandeur des C-S-H reste plus proche de la dizaine de nanomètres, il est possible d'avoir meilleure définition des groupements de points en éliminant les anhydres dont les dimensions sont de l'ordre du μm .

IV.2.2.2.1. Identification des familles dans la matrice

Pour identifier les différentes familles de la matrice, les références que nous avons choisies sont deux échantillons de pâte ($E/L = 0,5$) âgés de 28 jours qui ont subi une cure humide à $98 \pm 2 \%$ d'humidité relative et à une température de 20°C . La Figure IV – 6 présente les résultats de la microanalyse à l'EDS sur un graphique bi-varié avec le rapport molaire Al/Ca en fonction du rapport molaire Si/Ca. Les valeurs des rapports sur les abscisses et ordonnées sont bornées pour mieux apprécier les mesures sur la partie qui nous intéresse, à savoir les C-S-H/C-A-S-H.

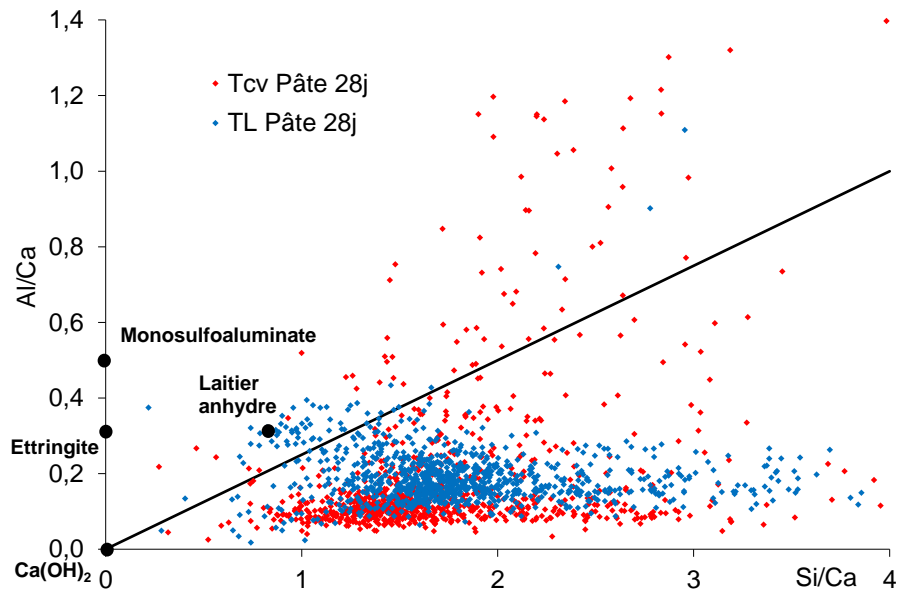


Figure IV – 6 : Résultats de microanalyse EDS dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol)

A partir de leur composition chimique, les valeurs moyennes des rapports Al/Ca et Si/Ca des phases comme l'ettringite ou la portlandite. Dans le Tableau IV – 2, les rapports molaires Si/Ca et Al/Ca des additions pouzzolaniques sont présentés.

Tableau IV – 2 : Rapport molaire des additions pouzzolaniques calculé à partir de leur composition chimique

Rapport	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier moulu
Si/Ca	112,6	9,5	0,8
Al/Ca	0,3	5,4	0,3

La première observation notable sur la Figure IV – 6 est que la majorité des points ont un rapport Si/Ca compris entre 1 et 2. De plus, tous les points ont une faible teneur en aluminium. L'omniprésence de l'aluminium dans les deux pâtes ternaires peut traduire la présence de phases riches en cet élément qui ont précipité [Courault, 2000]. En traçant la droite qui correspond à la limite d'aluminium incorporable dans les C-S-H observée par [Richardson et al., 1993], on constate que la plupart des points se situent sous cette droite, ce qui confirme l'absence de phases aluminates qui auraient précipitées. Une grande proportion de l'aluminium semble donc être incorporée dans les C-S-H et constituer des C-A-S-H [Bach, 2011]. Les points se trouvant au-dessus de cette droite pourraient correspondre à un mélange de différentes phases (C-S-H et/ou anhydres de cendres volantes par exemple). La valeur serait une « moyenne » de ces deux espèces.

Il n'y a aucun groupement de points autour de l'ettringite et de la portlandite. Comme il a été montré sur les résultats de la DRX, l'ettringite est déstabilisée par la lyophilisation de

l'échantillon tandis que la portlandite a été totalement consommée à 28 jours. Les points regroupés autour des coordonnées (0,8 ; 0,3) correspondraient à des anhydres de laitier moulu, mais il est possible qu'il s'agisse d'un mélange de phases comprenant aussi des C-S-H.

Une présentation alternative des résultats est proposée pour tenter d'identifier les différentes familles d'anhydres et/ou d'hydrates (Figure IV – 7).

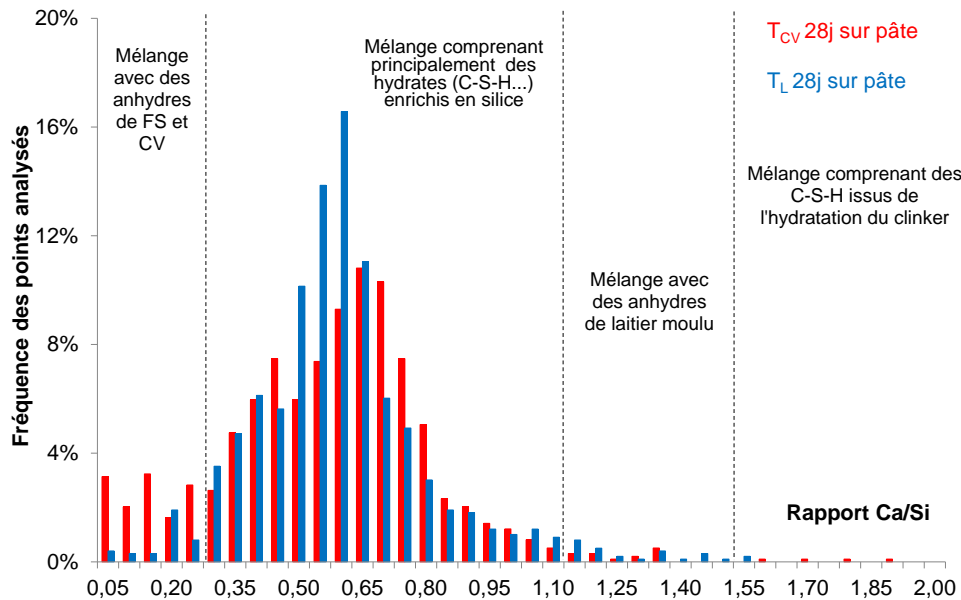


Figure IV – 7 : Rapport Ca/Si des deux pâtes à 28 jours

La représentation de la microanalyse sur un graphique uni-varié avec la densité des points permet en plus de visualiser la dispersion des résultats. Le découpage des différentes familles est montré à titre indicatif pour aider à l'interprétation du graphique. La majorité des points ont un rapport Ca/Si compris entre 0,4 et 0,8 et le Ca/Si moyen de la pâte est de 0,56 pour T_{CV} et 0,60 pour T_L. La poire d'analyse étant de 2-3 μm^3 , il est possible que le pic important sur T_L autour de la valeur de 0,6 corresponde à un mélange d'anhydres de laitier et de particules de fumée de silice. Cela pourrait expliquer la raison pour laquelle les anhydres de laitiers « purs » de rapport Ca/Si autour de 1,3 sont masqués. En revanche, les anhydres de cendres volantes qui ont un faible rapport Ca/Si (autour de 0,1) sont mieux représentés ici. Comme pour le liant T_L, il est possible qu'il s'agisse aussi d'un mélange avec les particules de fumée de silice.

Dans la littérature, [Adenot, 1992 ; Richardson, 2000] s'accordent pour un rapport de Ca/Si des C-S-H du ciment Portland variant entre 1,5 et 2 et [Justnes, 1992 ; Waller, 1999] proposent un rapport C/S compris entre 1,1 et 1,2 pour les C-S-H formés avec des réactions pouzzolaniques. Dans les résultats présentés, le rapport Ca/Si de la pâte constituée

majoritairement de C-S-H est relativement éloigné des valeurs des rapports Ca/Si de la littérature. Deux hypothèses sont émises pour expliquer cette différence : (i) le volume analysé de 2-3 μm^3 à l'EDS pourrait être constitué d'un mélange de phase comprenant des anhydres de fumée de silice (32,5% du liant) qui abaisseraient le rapport C/S réel des C-S-H et/ou (ii) un enrichissement important des C-S-H en silice se produit [Bach, 2011] jusqu'à la valeur Ca/Si d'équilibre de la pâte observée expérimentalement (0,60~0,65).

IV.2.2.2.2. Evolution des rapports Ca/Si dans le temps

L'objectif est d'obtenir des informations sur les phénomènes chimiques qui ont lieu à long terme à travers l'analyse de l'évolution des rapports Ca/Si. Les microanalyses à l'EDS ont été réalisées à 28, 90 et 360 jours sur pâte. Le procédé d'analyse est le même que précédemment. L'estimation du rapport Ca/Si moyen de l'ensemble de la pâte est présentée dans le Tableau IV – 3 pour les trois échéances étudiées.

Tableau IV – 3 : Calcul du C/S moyen de la pâte et du liant anhydre à partir de la composition chimique

	T_{CV}	T_L
Liant anhydre	0,52	0,68
Pâte à 28 j	0,56	0,60
Pâte à 90 j	0,60	0,63
Pâte à 360 j	0,33	0,59

Le rapport moyen est conditionné par celui du liant anhydre et ne devrait pas évoluer de manière significative entre les différentes échéances, même si l'échantillonnage influence le résultat. La pâte T_{CV} préparée à 360 jours a un rapport C/S moyen très faible par rapport aux autres mesures. Cette différence proviendrait soit d'une erreur lors de la manipulation ou d'une contamination de l'échantillon. En effet, la microanalyse à l'EDS réalisée sur le béton T_{CV} à 1 an montre que le rapport Ca/Si moyen reste proche de celui du liant anhydre. Nous avons donc choisi de ne pas inclure cette échéance pour l'interprétation ultérieure des résultats. Les Figure IV – 8 et Figure IV – 9 présentent les évolutions des densités de probabilité des rapports Ca/Si dans le temps.

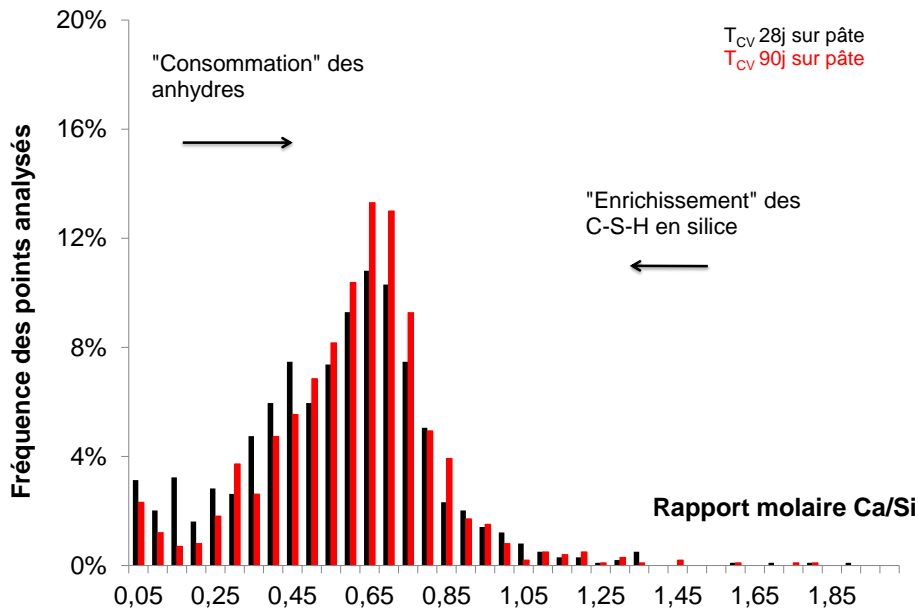


Figure IV – 8 : Densité de probabilité du rapport Ca/Si sur une pâte T_{CV} à 28 et 90 jours

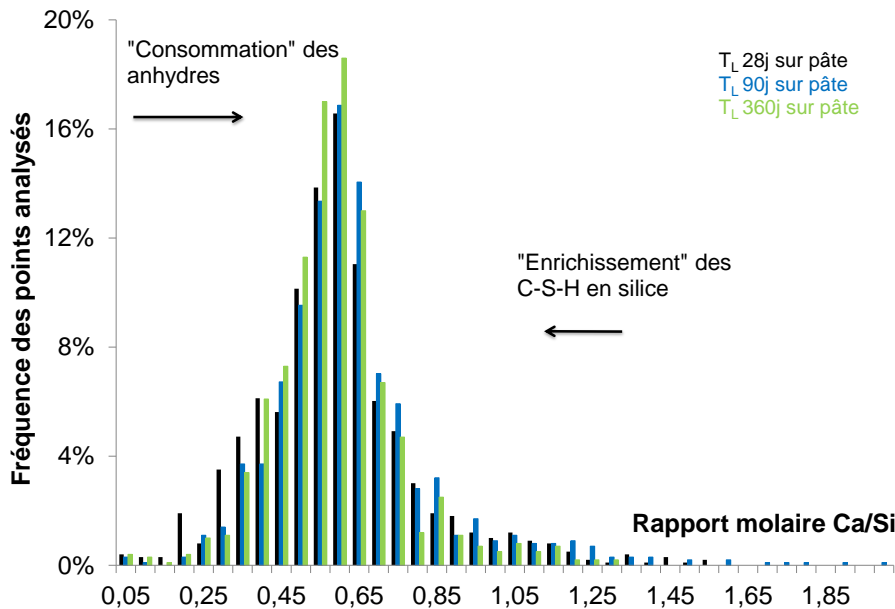


Figure IV – 9 : Densité de probabilité du rapport Ca/Si sur une pâte T_L à 28, 90 et 360 jours

Pour les deux pâtes bas pH, il y a un resserrement de la courbure gaussienne autour du Ca/Si moyen initial du mélange anhydre. Une baisse de la densité des points pour des rapports inférieurs à 0,2 et supérieurs à 1,2 est aussi observée. Par rapport au découpage fictif des différentes plages de variation présenté sur la Figure IV – 7, une évolution de la densité vers les valeurs les plus hautes pourrait être interprétée comme une consommation des anhydres, tandis qu'une évolution vers les valeurs les plus basses serait liée à un enrichissement en silice des C-S-H. En ce qui concerne la cinétique, l'évolution des fréquences est peu significative au-delà de 90 jours, ce qui montre qu'à 3 mois, l'hydratation des liants est relativement bien

avancée. Les phénomènes chimiques à long terme correspondraient plus à un rééquilibrage des différentes phases présentes, qui serait piloté principalement par des échanges de calcium dans la matrice [El Bitouri, 2014].

IV.2.2.2.3. Comparaison des résultats pour des échantillons de béton et de pâte

L'objectif de cette partie est de vérifier que les résultats de la microanalyse des pâtes sont similaires à ceux d'une pâte dans le béton. Jusqu'à présent, les microanalyses présentées étaient réalisées sur pâte car l'évolution physico-chimique est pilotée principalement par celle-ci. Or, [Codina, 2007] avait remarqué que les bétons bas pH avait une réactivité plus importante que celle des pâtes. Il est donc important de s'assurer que les échantillons de pâte analysés sont bien représentatifs des bétons bas pH. Une comparaison des densités de probabilité du rapport Ca/Si des liants T_{CV} et T_L sur des systèmes « pâte » et « béton » (Figure IV – 10 et Figure IV – 11) est proposée. La microanalyse a été réalisée à l'EDS. Dans le choix des lignes d'analyses, nous avons essayé d'éviter autant que possible les granulats pour les échantillons de béton, car ils n'apportaient pas d'informations intéressantes pour l'analyse et peuvent la fausser en partie. Les points dont l'analyse révélait qu'il s'agissait d'un granulats (forte teneur en calcium dans le volume analysé) ont donc été supprimés lors du traitement des données.

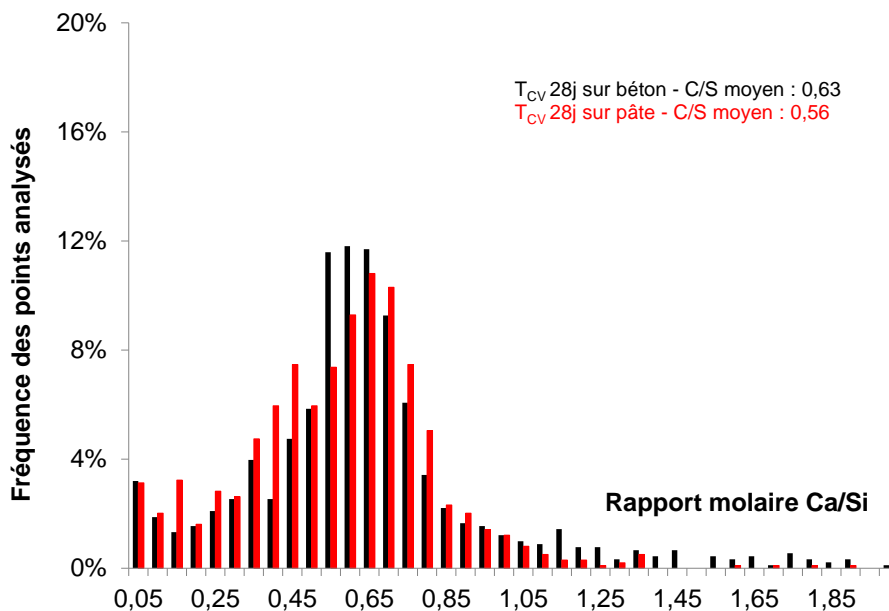


Figure IV – 10 : Densité de probabilité du rapport Ca/Si sur une pâte et un béton T_{CV} à 28 jours

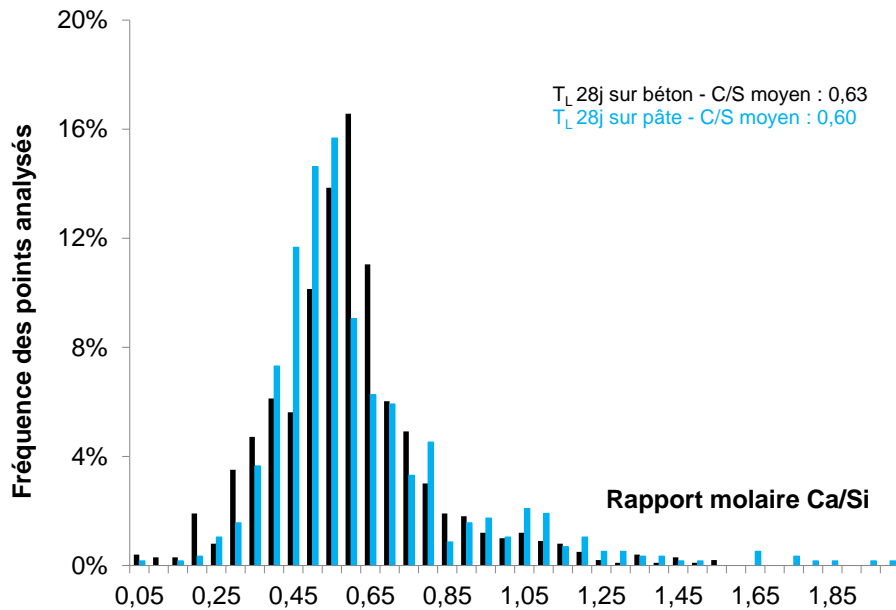


Figure IV – 11 : Densité de probabilité du rapport Ca/Si sur une pâte et un béton T_L à 28 jours

Ce critère de tri permet d'éliminer les points avec des rapports Ca/Si supérieurs à 20. La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est la seule phase qui serait impactée par ce tri, mais comme elle est totalement consommée à cette échéance, on peut considérer que le traitement des données reste fiable et valide.

Les histogrammes de répartition des rapports Ca/Si sont globalement similaires entre le système « pâte » et « béton » pour les deux liants ternaires. La réactivité du liant peut être évaluée indirectement en analysant la densité des points dans la zone où sont situés majoritairement les anhydres : fumée de silice et cendres volantes ($\text{Ca}/\text{Si} < 0,3$) ou laitier de haut fourneau ($1,1 < \text{Ca}/\text{Si} < 1,3$). Une réactivité plus faible de la pâte par rapport au béton se traduirait par une densité de points plus importante dans ces zones. Dans les Figures IV – 10 et IV – 11, il n'y a aucun écart significatif entre les deux systèmes sur les zones mentionnées. Ce résultat renforce l'hypothèse selon laquelle la réactivité de la pâte seule est similaire à celle présente dans le béton. Le processus de cobroyage du liant élimine les amas de fumée de silice et compense aussi le cisaillement du liant induit par les granulats. Dans la suite du chapitre, nous vérifierons cette hypothèse par une comparaison de la mesure du pH. C'est d'ailleurs en comparant les pH de deux types d'échantillon que [Codina, 2007] avait mis en avant les différences de réactivité entre les deux systèmes.

IV.2.2.2.4. Validation des résultats avec des analyses à la microsonde

Cette partie présente une confrontation entre les deux techniques de microanalyses élémentaires. Deux problèmes inhérents à la technique EDS pour l'estimation du rapport

Ca/Si sont la poire d'interaction avec un volume de $2-3 \mu\text{m}^3$ et le choix de la zone analysée manuellement par l'utilisateur qui peut ne pas être représentative de la pâte. Afin de s'affranchir de ces deux problèmes, les mêmes échantillons de pâtes de liants bas pH étudiés au MEB à 28 jours ont été analysés à la microsonde. Le volume analysé à la microsonde est inférieur et l'analyse de la zone peut être automatique. Les Figure IV – 12 et Figure IV – 13 présentent les densités de probabilité du rapport Ca/Si des pâtes bas pH à 28 jours avec une microanalyse au MEB et à la microsonde.

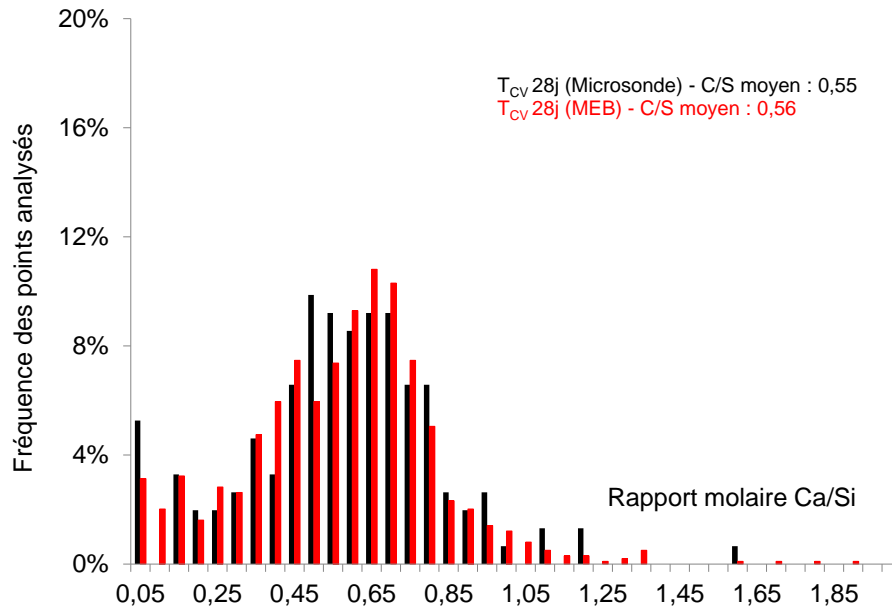


Figure IV – 12 : Densité de probabilité du rapport Ca/Si pour T_{CV} à 28 jours

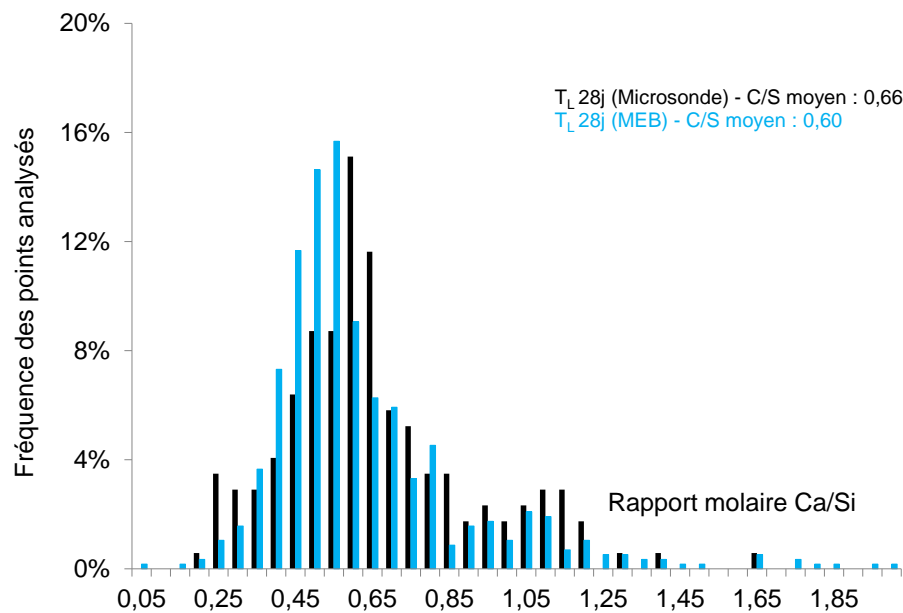


Figure IV – 13 : Densité de probabilité du rapport Ca/Si pour T_L à 28 jours

Les densités sont assez similaires pour les deux mélanges. Dans la microanalyse du mélange T_{CV} au MEB et à la microsonde, il y a un premier groupement à gauche correspondant aux anhydres de la fumée de silice et aux cendres volantes, puis le groupement au centre qui comprend en majorité les C-S-H et C-A-S-H. Dans la microanalyse du mélange T_L, les anhydres du laitier situés autour de la valeur 1,2 de Ca/Si sont présents dans les analyses au MEB et à la microsonde. Le pic principal des C-S-H est légèrement décalé vers la droite dans le cas de la microsonde. Ce décalage peut provenir du choix des lignes d'analyse ou encore de la précision de la mesure qui inclut moins de fumée de silice anhydre dans la poire d'analyse à la microsonde et qui conduit donc à un rapport Ca/Si plus élevé. Ce tri permet d'ailleurs d'observer une fréquence plus importante autour de la valeur 0,25 qui regroupe la fumée de silice.

IV.2.3. Evolution du pH de la solution

Les bétons bas pH doivent présenter un pH de leur solution interstitielle inférieur à 11 à long terme. La Figure IV – 14 présente les évolutions du pH en fonction du temps de la solution interstitielle des bétons et des pâtes bas pH issus des études antérieures [Codina, 2007 ; Garcia, 2009 ; Bach, 2011] et de la présente étude. Les conditions de cure, humidité et température, étant similaires (20°C et 98 ± 2% HR), les résultats sont donc comparables. La méthode de mesure du pH est l'extraction de la solution interstitielle par la presse, sauf pour le point T_{CV} [Bach, 2011] pour lequel la mesure a été réalisée sur des suspensions.

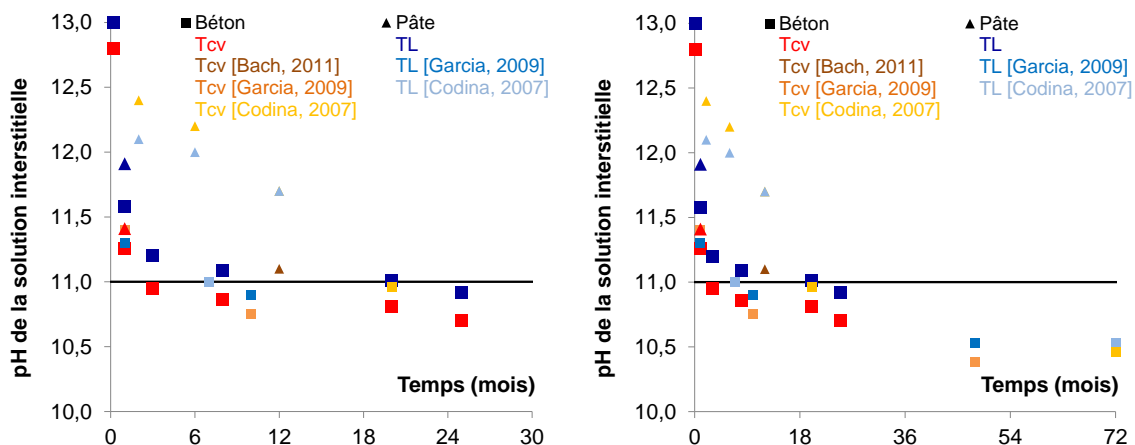


Figure IV – 14 : Evolutions du pH de la solution interstitielle sur béton et sur pâte pour T_{CV} et T_L sur 30 mois (à gauche) et sur 72 mois (à droite)

Le critère est respecté à long terme. Le pH de la solution interstitielle des liants bas pH converge vers la valeur de 10,5 ± 0,1, ce qui correspond au pH du point invariant du système

CaO-SiO₂-H₂O pour lequel du gel de silice coexiste avec les C-S-H [Damidot, 1995]. Les matériaux cimentaires à base du liant T_{CV} ont généralement un pH plus faible que ceux à base de T_L, ce qui confirme les résultats des essais d'hydratation accélérée de [Cau-Dit-Coumes, 2006].

L'évolution du pH de la solution interstitielle apporte des informations sur la réactivité des additions pouzzolaniques dans la pâte. En effet, [Atkinson, 1985] constate sur les essais de lixiviation que la portlandite, phase consommée par les réactions pouzzolaniques, tamponne le pH de la solution interstitielle à 12,5. Bien que les résultats de DRX n'aient pas mis en évidence la présence de portlandite à 7 jours, le pH de la solution est supérieur à 12,5 à 7 jours (12,8 pour T_{CV} et 13,0 pour T_L), ce qui indique que cette phase est bien encore présente à cette échéance. Ce résultat sera confirmé par la suite avec les essais ATG. La réactivité de pâte est aussi évaluée de manière indirecte en analysant l'évolution du pH. En effet, [Codina, 2007] a observé que les valeurs de pH des échantillons de pâte sont plus importantes que celle des échantillons de béton et le justifie par le cisaillement des amas de fumée de silice par les granulats. Cependant, ces écarts sont fortement réduits dans notre étude notamment grâce au cobroyage du liant qui a permis d'éliminer une grande partie de ces amas. Ce résultat vient confirmer les microanalyses au MEB où une faible différence de réactivité a été constatée entre un échantillon de béton et un de pâte.

En terme de cinétique, la comparaison du pH à très long terme des échantillons des études de [Codina, 2007] et [Garcia, 2011] indique qu'une fumée de silice plus réactive permet de réduire plus rapidement le pH. Selon [Cau-dit-Coumes et al., 2006], il existe une corrélation entre la teneur en SiO₂ du liant et le pH de la solution interstitielle. Les deux liants anhydres ont des teneurs en SiO₂ similaires (56% pour T_{CV} et 54% pour T_L) et devraient donc converger vers une même valeur de pH. Cela semble être le cas sur les bétons de [Codina, 2007] après 72 mois de cure humide. Ce résultat renforce aussi l'hypothèse d'un rééquilibrage chimique à long terme des différentes phases [El Bitouri, 2014].

IV.3. Modélisation de l'hydratation

La modélisation du comportement du massif en béton bas pH à long terme passe d'abord par une bonne maîtrise du processus d'hydratation de ce type de liant. En effet, l'avancement de l'hydratation du liant conduit à des déformations d'origine thermique et hydrique. Il est donc nécessaire de pouvoir prédire les chaleurs d'hydratation pour évaluer les

risques de fissuration et les évolutions du degré d'hydratation pour la prédiction des propriétés à long terme.

Nous adapterons et étendrons un modèle d'hydratation existant aux liants ternaires. La mise au point de cette adaptation est détaillée en trois sous-parties. Dans un premier temps, nous faisons un rappel succinct du modèle d'hydratation initial déjà présenté dans le chapitre I, en nous focalisant sur ses limites dans le cas des liants ternaires. Nous abordons ensuite la démarche adoptée pour étendre le modèle à ce type de liants composés. La dernière sous-partie consiste à valider le modèle d'hydratation sur des données expérimentales des liants binaires et ternaires.

IV.3.1. Rappel du modèle initial

Le modèle d'hydratation multiphasique proposé dans ce travail, est une extension aux liants ternaires de celui proposé initialement par [Buffo-Lacarrière, 2007] et par la suite adapté aux liants binaires avec laitiers [Kolani, 2012]. La modélisation de la cinétique d'hydratation est basée sur le principe de gestion simultanée des transferts thermiques, des transferts hydriques et du développement de l'hydratation. Il s'agit d'une résolution couplée de l'équation de conservation de la chaleur pour la gestion des échanges thermiques, de l'équation de conservation de la masse d'eau, pour la prise en compte des transferts hydriques, et des lois de cinétique de réaction des différents constituants du liant, pour le suivi des évolutions des degrés d'hydratation. Nous nous intéressons particulièrement aux lois de cinétique. Le principe du modèle stœchiométrique est de corréler la composition en oxyde de chaque type de constituant à la quantité totale de chaque produit formé à hydratation finale. La prise en compte des conditions isotherme ou endogène est faite de manière à ce que l'hydratation dépende uniquement du temps. En conséquence, les équations sont intégrées par un schéma explicite, ce qui permet de simplifier la gestion du modèle avec l'utilisation d'un tableur.

IV.3.1.1. Loi de cinétique d'hydratation

Les différents phénomènes physico-chimiques sont pris en compte de façon indépendante dans la loi de cinétique d'hydratation des différents anhydres. Cette loi [Buffo-Lacarrière, 2007] est utilisée pour gérer séparément l'hydratation des constituants du liant :

$$\dot{\alpha}_i = A_i \cdot g_i(\alpha, W) \cdot \pi_i(r_k, n) \cdot h_i(T) \cdot S_i \quad (\text{IV} - 6)$$

La fonction g_i , qui dépend du degré d'hydratation α et de la teneur en eau W , rend compte de l'influence du cycle dissolution-sursaturation-précipitation sur l'avancée de l'hydratation. La fonction π_i gère la période de ralentissement de l'hydratation, la fonction h_i décrit l'influence de la température T , et la fonction S_i prend en considération l'activation chimique des additions dans le cas des liants composés. Les paramètres A_i , r_k et n sont des paramètres de calage.

IV.3.1.2. Détermination des paramètres de la loi de cinétique

Les paramètres d'entrée du modèle sont facilement accessibles à l'ingénierie. L'utilisateur du modèle n'aura pas besoin d'une expertise particulière quant à la définition des données ou à leurs déterminations. Les données d'entrée du modèle sont séparées en 4 groupes :

- Le dosage en liant et les proportions de ses constituants qui sont figés par la formulation ;
- La composition chimique, la masse volumique et la granulométrie des constituants qui sont disponibles sur les fiches techniques ;
- Les paramètres A , r_k , n qui sont obtenus par calage des résultats d'un essai Langavant ;
- L'énergie d'activation E_a et la chaleur totale d'hydratation Q_{∞}^T qui sont déterminées par le calcul (formules de Schindler pour le ciment) ou extraites de la littérature (pour les additions pouzzolaniques).

Les trois paramètres de calage contrôlent la forme de la courbe. Le terme A contrôle l'amplitude de la courbe et l'accélération de la cinétique. Les termes r_k et n contrôlent l'inflexion de la courbe et donc par analogie à la physique du modèle, gèrent la période de décélération de l'hydratation (phase (2), cf. Chapitre 1).

La méthode de calage se fait par l'exploitation de l'essai de calorimétrie Langavant. Cet essai permet de disposer de l'évolution du dégagement de chaleur qui est un indicateur fiable de l'avancement de l'hydratation. Les trois paramètres sont calés sur la courbe de dégagement de chaleur avec la méthode des moindres carrés. La vitesse d'avancement des réactions d'hydratation est ainsi calée par le biais de la loi de cinétique. Dans le cas des liants composés, la détermination des paramètres de calage de la loi de cinétique pour les différentes additions se fait par calages successifs. Les paramètres du ciment sont d'abord établis à partir des résultats d'un essai Langavant réalisé avec un liant contenant uniquement du ciment, puis,

en utilisant ce même jeu de paramètre pour le ciment, les paramètres des additions sont déterminés grâce aux données d'un essai Langavant réalisé avec un liant binaire contenant un mélange de ciment et de l'addition concernée.

IV.3.1.3. Calage des paramètres du modèle

Le modèle d'hydratation multiphasique initial a été validé sur des liants binaires avec de la fumée de silice, ou des cendres volantes [Buffo-Lacarrière, 2007], ou encore avec du laitier de haut fourneau [Kolani, 2012]. Dans un premier temps, la démarche appliquée dans les deux études citées précédemment a été reproduites pour simuler l'hydratation des liants ternaires. Les mortiers à base de liants binaires utilisés pour la détermination et validation des paramètres de calage sont présentés dans le Tableau IV – 4.

Tableau IV – 4 : Composition de chaque liant des mortiers binaires étudiés

Mortiers étudiés	Objectifs
100 % CEM I	Déterminer les paramètres de calage du ciment
70% CEM I + 30% FS	Déterminer les paramètres de calage de la fumée de silice
70% CEM I + 30% CV	Détermination des paramètres de calage des cendres volantes
30% CEM I + 70% CV	Valider les paramètres de calage des cendres volantes
30% CEM I + 70% L	Détermination des paramètres de calage du laitier
70% CEM I + 30% L	Valider les paramètres de calage du laitier

Les paramètres de calage sont définis dans le modèle comme étant intrinsèque aux additions. Nous avons donc étudié deux taux substitutions pour chaque addition. Nous utiliserons une des courbes pour le calage et l'autre pour valider la bonne simulation de la chaleur d'hydratation avec ces mêmes paramètres (Tableau IV – 4). En raison de la difficulté de mise en œuvre du mortier avec une forte proportion de fumée de silice, nous avons travaillé uniquement avec 30% de cette addition. Le retour d'expérience de l'étude de [Kolani, 2012] montre que pour mieux voir l'impact de l'hydratation du laitier sur les courbes Langavant, il était préférable de travailler avec des forts taux de substitutions.

L'ensemble des valeurs des paramètres du modèle obtenues par calage est consigné en Tableau IV – 5.

Tableau IV – 5 : Valeurs des paramètres du calage avec le modèle initial

Paramètres	CEM I	FS	CV	L
A_i	4,686	0,444	0,673	4,028
r_k	0,873	2,167	0,011	3,806
n	0,395	0,080	0,169	0,160

Le calage se faisant uniquement sur la courbe de chaleur d'hydratation, il peut exister plusieurs jeux de paramètres qui permettent de reproduire les cinétiques obtenues sur un liant binaire. En revanche, en comparant la quantité d'hydrates calculée par l'intermédiaire du modèle stœchiométrique (par exemple la quantité de portlandite) et celle mesurée, il n'existe souvent qu'un jeu unique de paramètres qui permet de retrouver les bonnes chaleurs d'hydratation et les quantités d'hydrates.

La chaleur d'hydratation totale théorique du ciment est calculée en fonction des phases présentes dans le ciment avec la formule de [Bogue, 1952]. L'énergie d'activation du ciment est calculée à partir de sa teneur en C_3A , C_4AF et de sa finesse [Schindler, 2004]. Les chaleurs Q_∞^T et les énergies d'activation des additions pouzzolaniques (fumée de silice, cendres volantes et laitier) ont été extraites de la littérature. Le diamètre moyen des constituants est noté D (Tableau IV – 6).

Tableau IV – 6 : Données d'entrée du modèle d'hydratation

	CEM I	FS	CV	L
E_a (kJ/mol)	4218 [Schindler, 2004]	11400 [Waller, 1999]	12000 [Waller, 1999]	7000 [Fernández-Jiménez et Puertas, 1997]
			4400-8300 [Biernacki et al., 2001]	
			5000 [Kishi et al., 1994]	
Q_∞^T (J/g)	464 [Schindler, 2004]	860 ± 30 [Waller, 1999]	560 ± 50 [Waller, 1999]	461 [Kishi et Maekawa, 1995]
D (μm)	16	2	24	14

IV.3.1.4. Analyse de la précision du modèle initial

A partir des jeux de paramètres déterminés sur les liants binaires, une simulation de l'hydratation des liants ternaires est proposée. Une confrontation de la prédiction du modèle initial avec les évolutions expérimentales des chaleurs d'hydratation semi adiabatiques mesurées sur mortiers est présentée en Figure IV – 15.

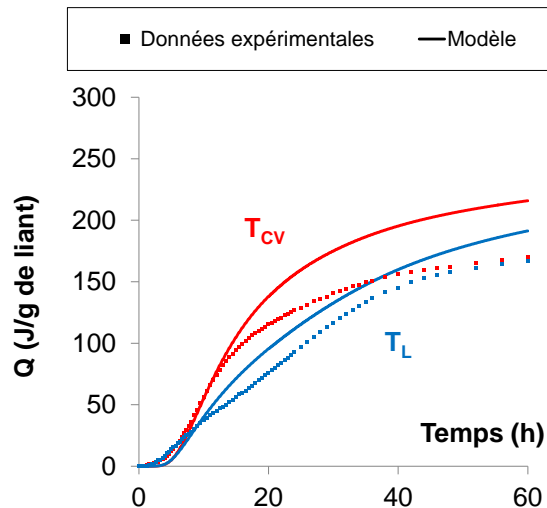


Figure IV – 15 : Comparaison de l'évolution de la chaleur d'hydratation mesurée et celle du modèle pour les mortiers bas pH

La chaleur dégagée sur les premières heures est sous-estimée par le modèle, puis fortement surestimée avec en fin d'essai une erreur relative de 25% pour T_{CV} et 30% pour T_L à 60 heures. Nous analyserons par la suite l'origine de ces écarts.

Le modèle a initialement été conçu pour l'ingénierie et donc pour des taux de substitution du ciment faibles comme c'est le cas dans le domaine du génie civil en raison des normes réglementaires des additions. Une amélioration est nécessaire pour adapter le modèle d'hydratation multiphasique aux liants ternaires. Il est cependant possible de s'affranchir de cette approche et de caler directement les paramètres (A , r_k et n) sur la cinétique du Langavant ternaire. Nous aurons accès ainsi à la chaleur d'hydratation globale du liant. En revanche, il ne sera pas possible de prédire l'hydratation à partir d'une composition de béton et de liant donnée avec cette approche. C'est la raison pour laquelle nous modifierons le modèle afin qu'il puisse prédire uniquement à partir des paramètres des additions minérales et des proportions des constituants du liant.

IV.3.2. Adaptation du modèle aux liants fortement dilués

Nous allons procéder en trois étapes pour adapter le modèle d'hydratation multiphasique aux liants ternaires. Dans un premier temps, les origines de la surestimation de la chaleur d'hydratation par le modèle sont identifiées. Puis, la démarche adoptée pour la modification du modèle est détaillée. Enfin, la dernière étape consiste à valider les changements appliqués sur les liants binaires.

IV.3.2.1. Identification des origines du décalage

Les deux sources d'erreurs principales identifiées sont (i) des hypothèses discutables dans la constitution du modèle et/ou (ii) de mauvaises hypothèses sur certaines données d'entrée propres aux matériaux (énergie d'activation, chaleur d'hydratation total cf. Tableau IV – 6). Dans un premier temps, les hypothèses relatives au modèle (i) sont investiguées. La méthode de calage pour les paramètres associés aux additions se fait en deux étapes, toujours à partir des résultats d'un essai Langavant : Etape 1 (A), puis l'étape 2 avec le modèle initial (B1) et l'étape 2 avec le modèle modifié (B2) (Figure IV – 16)

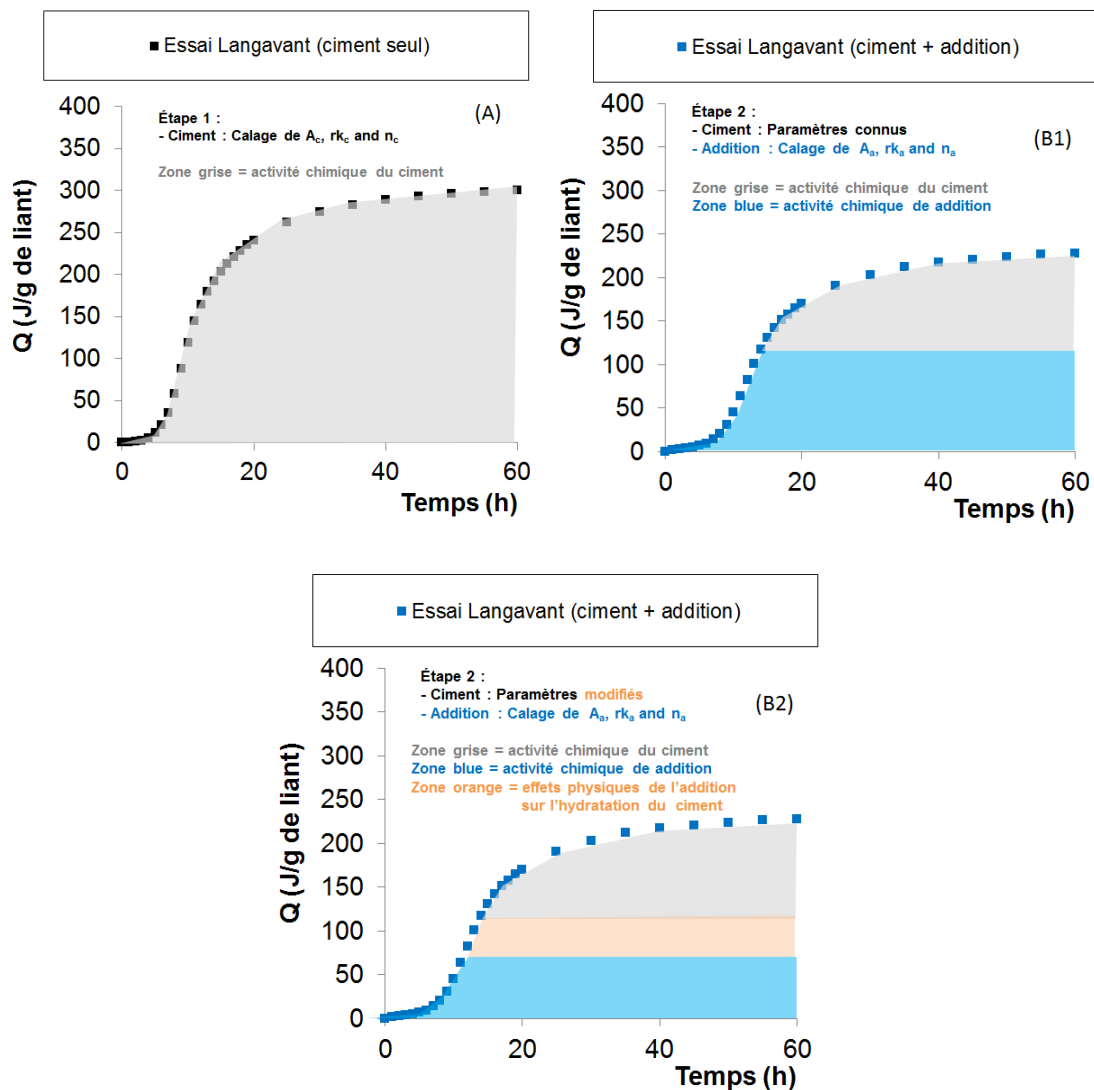


Figure IV – 16 : Principe de la méthode de calage avec l'approche initiale (B1) et l'approche modifiée (B2)

La détermination des paramètres se fait par calages successifs. Après le calage des paramètres du ciment (A) sur un mortier de référence, ceux des additions pouzzolaniques sont obtenus à partir des résultats sur un mortier binaire. La dilution du ciment est gérée dans

l'approche B1 par le terme E/C seuil (variable en fonction du taux de substitution). Il est admis que les additions minérales inertes ou réactives modifient l'hydratation du ciment, particulièrement à court terme (B2) [Jiang et Damme, 1996]. Les additions pouzzolaniques altèrent l'équilibre chimique des ions dans la solution porale du béton et modifient donc l'hydratation du ciment [Kurdowski et Nocuń-Wczelik, 1983]. Il existe aussi d'autres phénomènes qui modifient la cinétique d'hydratation du ciment. En effet, en substituant une partie du ciment par une addition, il découle une dilution du ciment et une modification de la granulométrie de la matrice cimentaire. Si le ciment est dilué, le rapport eau sur ciment devient plus important pour un rapport solide sur liquide fixe. La modification de la granulométrie a un impact sur la porosité du mélange. Il se produit également un effet de nucléation hétérogène qui dépend de la finesse des additions. Il s'agit d'un phénomène physique qui favorise la nucléation à la surface des particules étrangères par une diminution l'énergie de la barrière. Selon [Stumm, 1992], cette diminution d'énergie est d'autant plus importante que le support de nucléation a une structure similaire au cristal qui va se former. Ce phénomène est considéré comme étant indépendant de la réactivité de l'addition, mais d'autres facteurs comme la finesse, la morphologie, la texture de la surface des particules joueraient un rôle important.

Dans le modèle initial, ces effets physiques ne sont pas pris en compte. En conséquence, le calage des paramètres des additions pouzzolaniques se fait exclusivement par rapport à l'activité chimique de l'addition (B1). Dans ce cas, les effets physiques restent limités et il est possible de les négliger. En revanche, dans le cas des liants ternaires, le ciment est remplacé à hauteur de 62,5% pour le liant T_{CV} et de 80% pour le liant T_L . De ce fait, en négligeant les effets physiques, l'activité chimique de l'addition est fortement surestimée dans le calage des paramètres de l'addition pour compenser l'accélération de l'hydratation du ciment.

Il est donc indispensable de quantifier les effets physiques des additions pour une détermination plus précise. Pour cela, il est possible de procéder selon deux méthodes distinctes. Pour des mélanges fortement substitués, [Kolani, 2012] définit une teneur en eau seuil dans la fonction g_i qui agit sur les cycles dissolution-sursaturation-précipitation. En considérant que la sursaturation de la solution interstitielle autour d'un grain de clinker est un phénomène local et ne concerne que le voisinage immédiat du grain, il propose de limiter le volume maximal de liquide interstitiel que peut sursaturer un grain de clinker anhydre par l'introduction d'une valeur de teneur en eau seuil. Lorsque la teneur en eau disponible dans la

pâte dépasse cette valeur, l'hydratation de la pâte est pilotée par la teneur en eau seuil. Cette solution a pour conséquence d'accélérer l'hydratation du ciment. Dans le cas des liants ternaires où le ciment est fortement dilué, la teneur en eau est toujours supérieure à la valeur seuil et donc l'hydratation est pilotée en permanence par cette teneur en eau seuil. La chaleur d'hydratation prédite par le modèle est alors surestimée comme la montre la Figure IV – 15.

La deuxième méthode proposée ici consiste à considérer la teneur en eau réelle. Pour des mélanges fortement substitués, l'effet de dilution du ciment n'est plus considéré à travers le rapport de la teneur en eau seuil sur ciment, mais à travers les paramètres de calage du ciment. En effet, les paramètres du ciment devront être modifiés en fonction des impacts que la dilution du ciment et que la finesse de l'addition ont sur l'hydratation du ciment (B2).

Les essais Langavant permettent d'obtenir uniquement une chaleur d'hydratation globale qui rend compte des trois phénomènes exposés en Figure IV – 16. Pour modifier les paramètres de ciment, il est nécessaire de pouvoir quantifier uniquement les effets physiques de l'addition sur l'hydratation du ciment. Pour cela, nous exploiterons des résultats d'essais de calorimétrie issus d'une étude antérieure menée sur des liants binaires avec des additions inertes dont l'activité chimique est nulle, afin de pouvoir ainsi découpler ces deux effets. Une étude paramétrique est proposée sur les paramètres de calage (A_i , r_k et n) afin de prendre en compte ces phénomènes physiques à travers une loi d'évolution empirique.

IV.3.2.2. Implémentation des effets physiques dans le modèle

Les deux effets physiques étudiés sont l'effet de dilution du ciment et l'effet de nucléation hétérogène. Une étude de [Lawrence et al., 2003] traitant des effets des additions inertes sur l'hydratation du ciment a été exploitée pour déterminer les lois d'évolution empiriques des paramètres de calage du ciment. En raison du manque de données dans la littérature, les modifications appliquées sont basées uniquement sur cette étude. Elles mériteront d'être renforcées ultérieurement par une nouvelle étude expérimentale, notamment pour les très forts taux de substitution.

Dans ces travaux, le liant est un ciment Portland CEM I 42,5 R caractérisé par une surface Blaine de 2800 cm²/g. L'addition inerte utilisée est du quartz broyé avec des grains de forme anguleuse, de densité de 2,65, constitué à 99 % de silice cristallisée, et avec différentes finesses. Pour évaluer l'effet de dilution du ciment sur son hydratation, l'évolution des paramètres de calage a été analysée sur des mélanges avec différents taux de substitution du ciment (Tableau IV – 7).

Tableau IV – 7 : Composition des mortiers testés dans les travaux de [Lawrence et al., 2003] (en g)

	Reference CEM I 42,5	CEMI 42,5 (10% addition)	CEMI 42,5 (25% addition)	CEMI 42,5 (50% addition)	CEMI 42,5 (75% addition)
Ciment	350	315	262,5	175	87,5
Quartz	0	35	87,5	175	262,5
Sable normalisé	1050	1050	1050	1050	1050
Eau	175	175	175	175	175
Rapport Eau/Ciment	0,5	0,56	0,67	1	2
Rapport Eau/Solide	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

La quantification de l'effet de nucléation hétérogène est déterminée à travers l'évolution des paramètres de calage du ciment (par rapport aux paramètres de calage initiaux) sur des mélanges avec un taux de substitution fixe, mais avec des finesses du quartz différentes allant de 2 µm à 215 µm. A partir de cette base de données, ces deux effets physiques ont été implémentés dans le modèle d'hydratation initial. Un support de nucléation différent de par leur morphologie entre notre étude, additions pouzzolaniques, et celle de [Lawrence et al., 2003], quartz broyé, n'entraînera pas forcément un même impact de l'effet de nucléation. Il faudrait donc des données supplémentaires pour étudier la sensibilité des paramètres en fonction du type d'addition, données dont nous ne disposons pas à l'heure actuelle.

IV.3.2.3. Lois d'évolution pour les effets de dilution et nucléation hétérogène

Une quantification des effets de dilution et de nucléation hétérogène sur l'hydratation du ciment à travers les paramètres du clinker est proposée. Dans la campagne d'essais de [Lawrence et al., 2003], une addition inerte est utilisée en substitution du ciment. En déterminant le jeu de paramètres du ciment sur un mortier de référence et en prenant les paramètres de l'addition égaux à zéro puisqu'elle est chimiquement inerte, le modèle ne peut pas reproduire de manière précise les chaleurs d'hydratation du liant avec un taux de remplacement important ou avec des additions très fines (cf. partie 3.2.4). Nous proposons de considérer les effets physiques par l'introduction des lois d'évolution suivantes sur deux des paramètres de calage du ciment :

$$\begin{cases} A_{\text{mod}} = A_{\text{ciment}} (1 + P_{A_{\text{dil}}} \times P_{A_{\text{nuc}}}) \\ r_{k_{\text{mod}}} = r_{k_{\text{ciment}}} (1 + P_{r_{k_{\text{dil}}}} \times P_{r_{k_{\text{nuc}}}}) \end{cases} \quad (\text{IV} - 7)$$

Où :

- A_{ciment} et $r_{k_{\text{ciment}}}$ sont les paramètres de calage du ciment déterminés sur un mortier de référence
- P_{dil} est une fonction qui quantifie l'effet de dilution en fonction du taux de substitution
- P_{nuc} est une fonction qui quantifie l'effet de nucléation hétérogène en fonction de la finesse et du taux de substitution

Les paramètres de calage A et r_k ont été choisis pour cette étude paramétrique, car ils permettent de piloter la courbure de la cinétique d'hydratation. En effet, le terme A contrôle l'amplitude, tandis que r_k contrôle l'inflexion initiale. Le troisième paramètre de calage n étant un terme en puissance dans la fonction g_i , son impact sur la cinétique d'hydratation est important. Pour intégrer la variation de n dans l'étude paramétrique, il aurait été nécessaire de disposer de davantage de données avec des taux de substitution intermédiaires pour mieux appréhender la sensibilité de ce paramètre. En raison du manque de données actuelles, aucune fonction modificatrice n'a été appliquée à ce paramètre de calage.

IV.3.2.4. Détermination des fonctions A_{mod} et $r_{k_{\text{mod}}}$

Dans cette partie, la démarche pour déterminer l'expression des fonctions de dilution P_{dil} et de nucléation hétérogène P_{nuc} est présentée. L'impact de la dilution du ciment sur les paramètres du ciment est traité dans un premier temps et l'impact de la nucléation hétérogène dans un second temps.

IV.3.2.4.1. Détermination de l'expression de la fonction dilution P_{dil}

L'objectif ici est d'établir un lien entre le volume d'addition dans le mélange et les paramètres de calage. La substitution du ciment par une addition implique aussi un effet de nucléation hétérogène par cette addition. Afin de pouvoir découpler les deux phénomènes, les données de calorimétrie sur un mortier avec des additions (Q215) ayant un diamètre moyen (D_{moy}) de 215 μm ont été exploitées [Lawrence et al., 2003]. Selon [Neville, 1996], ce diamètre moyen de grain n'engendre pas d'effets de nucléation sur l'hydratation du ciment, et par conséquent, seuls les effets de dilution sont considérés. Les Figure IV – 17 et Figure IV – 18 présentent une simulation de la chaleur d'hydratation de mortiers avec différents taux de substitution.

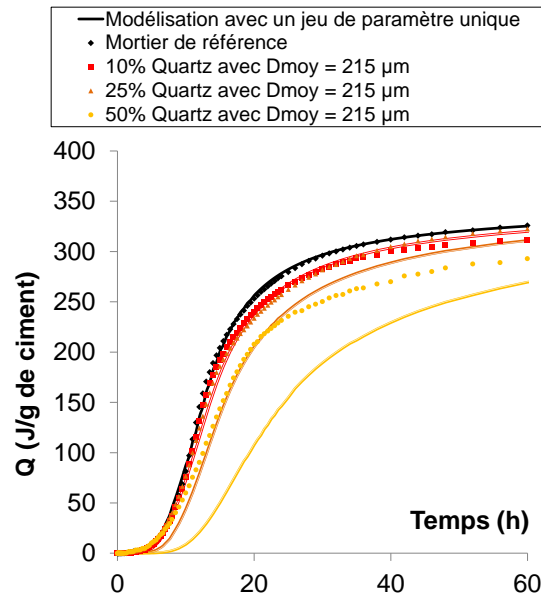


Figure IV – 17 : Simulations des chaleurs d'hydratation en conservant les paramètres de calage à chaque taux de substitution testé

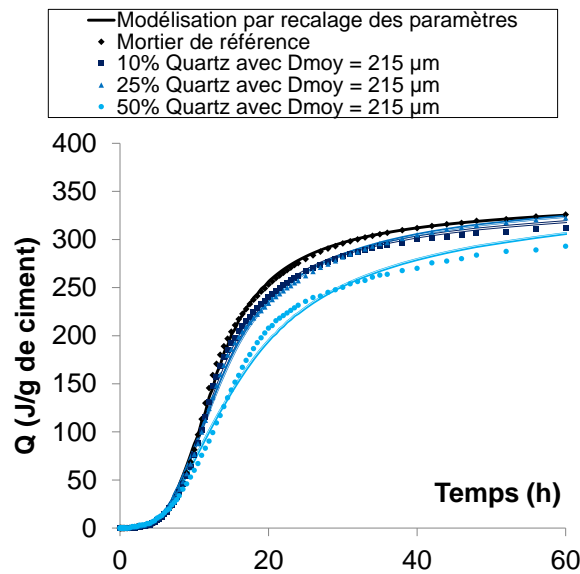


Figure IV – 18 : Simulation des chaleurs d'hydratation en ajustant les paramètres de calage à chaque taux de substitution testé

Sur la Figure IV – 17, le jeu de paramètres déterminé sur le mortier de référence est utilisé pour simuler les différents taux de substitution. Pour les faibles taux de substitution, l'impact de la dilution est négligeable sur l'hydratation du ciment, et donc la simulation de la chaleur sur des liants ayant une teneur en addition inférieure à 20% est correcte. En revanche, pour des taux de substitution plus élevés, le ciment étant en faible quantité, le modèle considère qu'il faut davantage de temps pour sursaturer la solution interstitielle. Par conséquent, on constate un retard de la chaleur d'hydratation simulée par le modèle par

rapport à celle mesurée. Au lieu d'introduire un terme de teneur en eau seuil pour sursaturer la solution, le retard prédit par le modèle est compensé par une modification des paramètres de calage. Sur la Figure IV – 18, pour chaque taux de substitution testé, deux des paramètres du ciment (A et r_k) ont été recalés. Les évolutions de ces deux valeurs en fonction du taux de substitution ont été analysées afin de proposer la loi d'évolution suivante qui dépend des facteurs influents identifiés :

$$\begin{cases} P_{A_{dil}} = fV_a \cdot \frac{6,10}{A_{ciment}} \cdot e^{(1,15 \cdot fV_a)} \\ P_{r_{k_{dil}}} = fV_a \cdot \frac{-0,55}{A_{ciment}} \cdot e^{(-0,30 \cdot fV_a)} \end{cases} \quad (IV - 8)$$

Où :

- fV_a est le pourcentage volumique d'addition dans le liant
- A_{ciment} et $r_{k_{ciment}}$ sont les paramètres de calage du ciment obtenus sur un mortier de référence

La modification des deux paramètres de calage A et r_k en fonction des équations (IV – 5) permet une meilleure simulation pour tous les taux de substitutions testés, comme le montre la Figure IV – 18. Pour les fortes dilutions, la courbe en forme de S devient plus difficile à simuler, puisque nous avons fait le choix de figer le paramètre de calage n qui régit l'inflexion de la courbe.

IV.3.2.4.2. Détermination de l'expression de la fonction de nucléation hétérogène P_{nuc}

L'effet de nucléation hétérogène est prépondérant au début de l'hydratation et est atténué à long terme en raison du manque d'espace disponible pour former des hydrates. Il est nécessaire de prendre en compte cette atténuation dans la fonction de nucléation.

L'expression de la fonction de nucléation hétérogène a été déterminée pour deux taux de substitution (25% et 75%) figés avec des additions de différentes finesses (215, 61, 24, 14, 4 et 2 μm). Les Figure IV – 19 et Figure IV – 20 présentent une confrontation entre les chaleurs d'hydratation mesurées sur des mortiers [Lawrence et al., 2003] et les simulations des chaleurs.

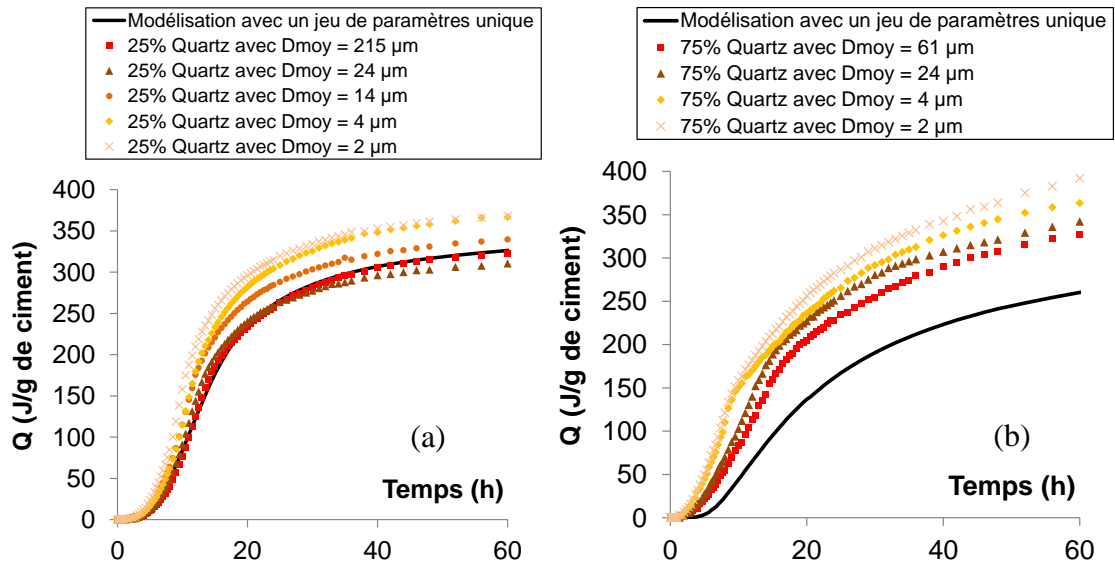


Figure IV – 19 : Simulations des chaleurs d'hydratation en conservant un seul jeu de paramètres de calage pour différentes finesses du quartz et pour des taux de substitution figés à 25 % (a) et à 75 % (b)

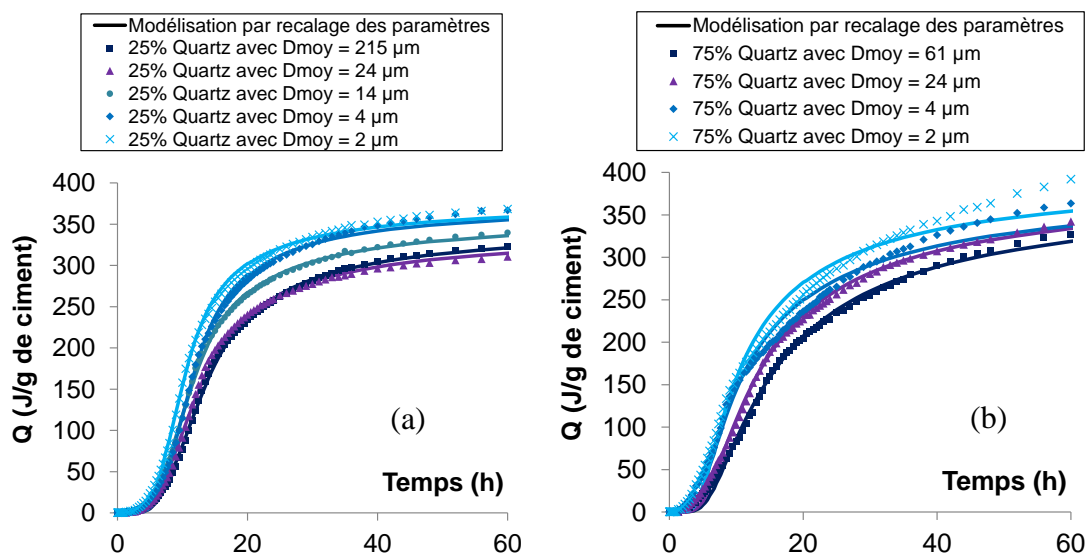


Figure IV – 20 : Simulations des chaleurs d'hydratation avec ajustement des paramètres de calage pour différentes finesses du quartz et pour des taux de substitution figés à 25 % (a) et à 75 % (b)

Contrairement à l'effet de dilution, l'effet de nucléation hétérogène n'était pas pris en compte dans le modèle initial. Sur la Figure IV – 19, la simulation d'un mélange dilué à 25% avec des additions ayant un diamètre moyen de $215 \mu\text{m}$ est réalisée, c'est-à-dire en implémentant uniquement l'effet de nucléation. Lorsque la finesse de quartz est importante, les sites de nucléation sont plus nombreux, ce qui amplifie l'hydratation du ciment et donc augmente la chaleur d'hydratation. Concernant la simulation, l'effet de nucléation n'étant pas pris en compte dans le modèle initial, la chaleur d'hydratation du ciment simulée est plus faible que celle déterminée expérimentalement (Figure IV – 19). En l'absence de données

expérimentales pour la modélisation de la dilution à 75% avec un diamètre de grain de 215 μm , la simulation a été réalisée par extrapolation des coefficients A et r_k du ciment à partir de la loi d'évolution (Eq. IV – 8). Pour les liants avec 75% de quartz, en assumant qu'à 60 heures le point simulé avec la loi d'évolution est proche de la valeur expérimentale, l'augmentation de la chaleur d'hydratation lors du passage d'un diamètre de 215 μm à 24 μm est de 25%. Nous avons fait l'hypothèse que l'effet de nucléation est d'autant plus accentué lorsque la proportion volumique de quartz est élevée (davantage de sites de nucléation). L'effet de nucléation dépend donc du diamètre des additions et également de leur proportion dans le liant.

Sur la Figure IV – 20, pour chaque finesse testée, les paramètres du ciment A et r_k ont été recalés. Aux très forts taux de substitutions (75%) avec des additions très fines (4 et 2 μm), nous remarquons un décrochage entre la simulation et les mesures expérimentales au-delà de 40 heures. Cet écart peut s'expliquer par le fait que le troisième paramètre de calage n'est fixé, ce qui ne nous permet pas d'accéder à des lois d'évolutions suffisamment représentatives. En l'absence de points intermédiaires pour des taux de substitution compris entre 25% et 75%, nous avons fait l'hypothèse que l'évolution des deux paramètres A et r_k en fonction du taux de substitution est linéaire. L'expression de P_{nuc} devient ainsi :

$$\begin{cases} P_{A_{\text{nuc}}} = 1 + (1 - \alpha_c) \times (0.05 fV_a + 2.30) \times \exp^{(-D (-2.90 \cdot fV_a + 2.30) - 1.15 \cdot fV_a)} \\ P_{r_{k_{\text{nuc}}}} = 1 + (5.85 fV_a - 4.40) \times \exp^{(-D (0.85 \cdot fV_a - 0.10) + 0.30 \cdot fV_a)} \end{cases} \quad (\text{IV} - 9)$$

Où :

- fV_a est le pourcentage volumique d'addition dans le liant
- D est le diamètre moyen de l'addition en μm
- $(1 - \alpha_c)$ représente l'atténuation de la nucléation hétérogène dans le temps.

Il est important de préciser que dans cette étude paramétrique, ce sont les effets physiques du quartz sur la chaleur d'hydratation d'un ciment 42,5 R qui ont été évalués. Il est possible qu'en changeant le type de ciment et/ou le type d'addition avec une morphologie différente, l'impact des effets physiques soit légèrement modifié. Pour appliquer ces lois d'évolution au ciment et aux additions de la présente étude, nous avons fait l'hypothèse que le type de ciment et/addition a un impact négligeable sur les lois d'évolution.

IV.3.3. Modèle d'hydratation des liants binaires

Avant d'évaluer l'impact de la modification de la loi de cinétique sur l'hydratation des liants ternaires, il est important de vérifier que la modélisation permet de reproduire correctement les évolutions expérimentales de l'hydratation des liants binaires. Dans cette partie, le calage des paramètres du ciment est mené en appliquant les lois d'évolution proposées (Eq. IV – 7) puis le modèle est validé par une confrontation des mesures expérimentales de quantité de portlandite et d'eau liée avec les prédictions du modèle.

IV.3.3.1. Nouveau calage des additions

La prise en compte des effets physiques sur l'hydratation du ciment à travers les lois d'évolution (Eq. IV – 7) permet une meilleure détermination des paramètres des additions pouzzolaniques. Ils dépendent à présent uniquement de la réactivité, sont intrinsèques à l'addition et ne compensent plus les manques associés au ciment évoqués précédemment. En effet, lorsque le jeu de paramètres est déterminé sur l'essai Langavant, il est possible de simuler l'hydratation des mortiers comprenant cette addition quel que soit le taux de substitution. Les valeurs des paramètres de calage des additions sont présentées dans le Tableau IV – 8.

Tableau IV – 8 : Paramètre de calage des constituants après l'implémentation des lois d'évolutions

	CEM I	FS	CV	L
A_i	4,686 (+ P_A)	1,997	0,572	0,993
r_k	0,873 (+ P_{rk})	1,657	0,023	2,609
n	0,395	0,069	0,122	0,225

Les nouveaux jeux de paramètres FS/CV/L permettent de réduire l'impact des additions pouzzolaniques sur l'hydratation du liant tandis que le terme P qui rend compte des effets de dilution et de nucléation va permettre d'accélérer l'hydratation du ciment. Ce terme P dépend du taux de substitution et de la finesse de l'addition présente dans le mélange.

IV.3.3.2. Chaleur d'hydratation

Dans cette partie, les chaleurs d'hydratation de tous les liants binaires sont présentées. Ces essais Langavant ont servi à la détermination des valeurs des paramètres de calage présentés dans le Tableau IV – 8. La simulation de l'évolution de la chaleur d'hydratation

d'un mortier à base de CEM I 52,5 PM ES est comparée à l'évolution expérimentale sur la Figure IV – 21.

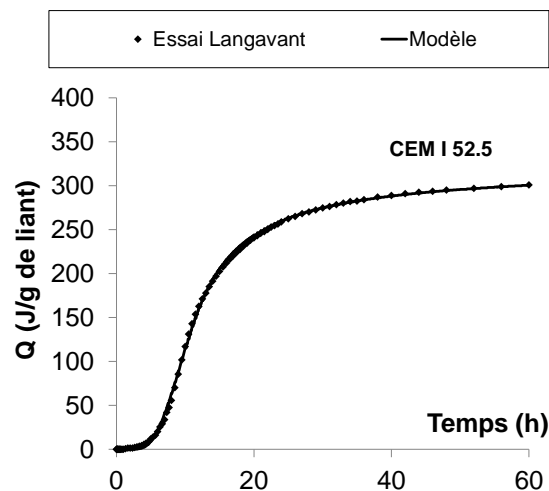


Figure IV – 21 : Modélisation de la chaleur d'hydratation du mortier de référence

La chaleur d'hydratation mesurée sur le CEM I 52,5 est légèrement plus faible que celle mesurée sur le mortier de référence CEM I 42,5 de l'étude de [Lawrence et al., 2003]. En effet, la teneur en C_3A , phase la plus exothermique [Baroghel-Bouny, 1994], est limitée dans les ciments choisis pour composer les liants ternaires. Etant donné que le pourcentage volumique d'additions est nul, les valeurs des paramètres de calage du ciment A_{mod} et r_{kmod} sont les mêmes que celles des paramètres de calage du modèle initial.

L'étape suivante pour la détermination des paramètres des additions pouzzolaniques est le calage de ces paramètres sur un mortier binaire en utilisant les paramètres modifiés du ciment. En Figure IV – 22, une confrontation entre les points expérimentaux et la simulation du modèle est présentée pour chaque mortier binaire : fumée de silice (a), cendres volantes (b) et le laitier (c). Dans le cas des mortiers avec des cendres volantes et du laitier, le calage du paramètres a été réalisé avec un seul taux de substitution et les valeurs obtenues de ces paramètres sont réutilisées pour la simulation de l'autre taux de substitution. En effet, les paramètres de calage sont intrinsèques à l'addition et ne dépendent pas du taux de substitution. En revanche, les paramètres de calage du ciment dépendent du taux de substitution et peuvent être estimés par les lois empiriques déterminées précédemment.

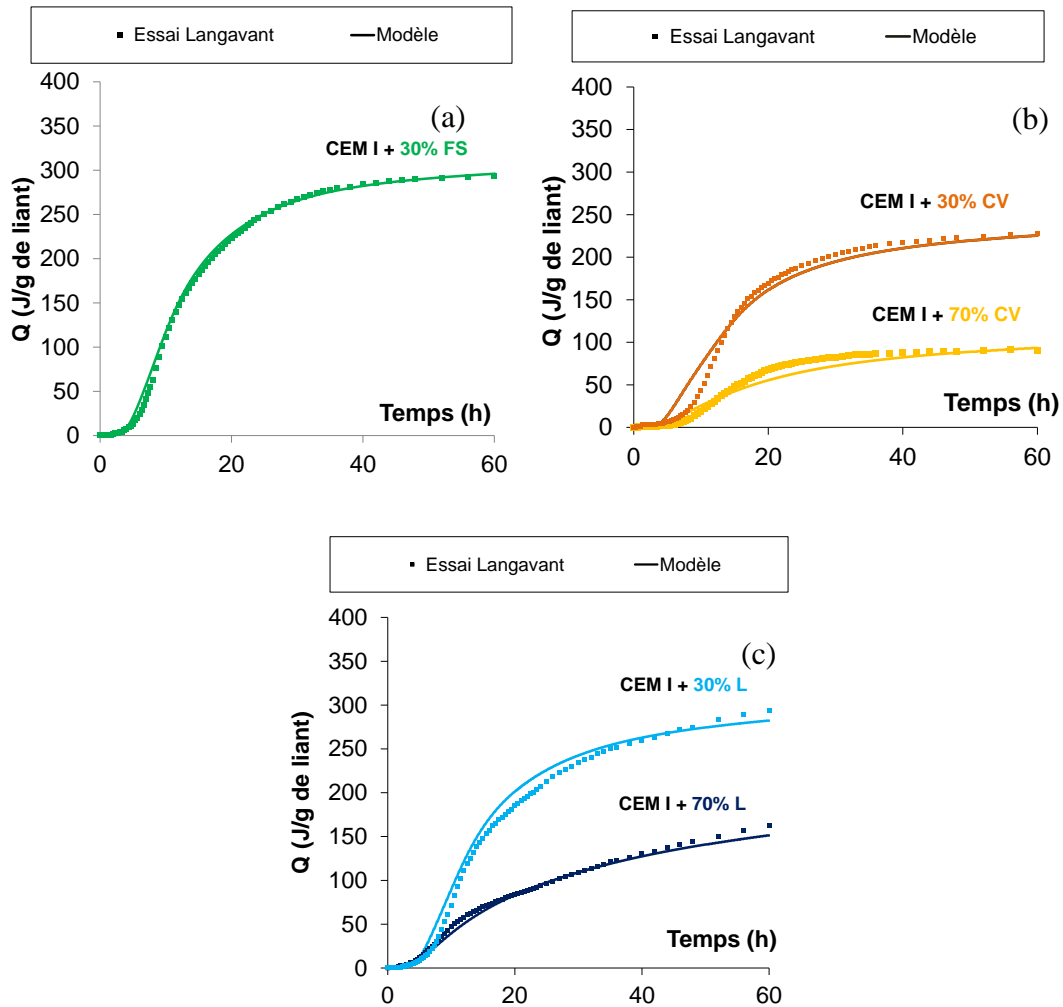


Figure IV – 22 : Confrontation des évolutions de la chaleur d'hydratation mesurées et simulées par le modèle pour les différents mortiers binaires : FS (a), CV (b) et L(c)

De manière générale, le modèle est capable de simuler les chaleurs d'hydratation des différents mortiers binaires testés. Dans le mortier avec la fumée de silice (Figure IV – 22a), bien que celle-ci remplace le ciment à hauteur de 30 %, la chaleur d'hydratation du mortier est aussi importante que celle d'un mortier de référence. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [Sanchez de Rojas et Fras, 1995; Kadrie et Duval, 2009]. Cette chaleur élevée est attribuée à l'exothermicité de la fumée de silice (860 J/g) soit le double de celle du ciment.

La substitution du ciment par les cendres volantes (Figure IV – 22b) permet de réduire la chaleur d'hydratation [Tokyay, 1988]. Le jeu de paramètre pour les cendres volantes a été déterminé sur le mélange avec 30 % de CV, et ce même jeu est utilisé pour valider la simulation de la chaleur d'hydratation du mélange avec 70 % de CV avec les mesures expérimentales. La mesure de la chaleur d'hydratation se fait sur la période dormante (1 semaine) de cette addition et complique donc la détermination des paramètres de calage des cendres volantes au début de l'hydratation. Les différences observées peuvent être liées soit à

une durée d'essai insuffisante pour bien évaluer la réactivité, soit aux effets physiques mal évalués des cendres volantes sur l'hydratation du ciment ou encore aux valeurs des données d'entrée prises dans la littérature (plage très large de valeurs pour l'énergie d'activation et la chaleur théorique infinie).

L'incorporation du laitier de haut fourneau (Figure IV – 22c) dans les mortiers de CEM I conduit à une évolution de la chaleur d'hydratation moins rapide que celle du mortier de référence, car la cinétique d'hydratation du laitier est plus lente que celle du ciment. Ce résultat est confirmé par plusieurs auteurs [Douglas et al., 1990, Glasser, 1991]. Le jeu de paramètre pour le laitier a été déterminé sur le mélange avec 70 % de laitier, et ce même jeu est utilisé pour confronter la simulation de la chaleur d'hydratation du mélange avec 30 % de laitier aux mesures expérimentales. La simulation des chaleurs d'hydratation est satisfaisante. L'hydratation du clinker conduit à un relargage des ions alcalins dans la solution interstitielle qui permet ainsi l'activation des propriétés pouzzolaniques du laitier. Ces phénomènes physiques peuvent justifier les changements de cinétique observés sur les deux courbes. En effet, ce changement intervient plus tardivement sur la courbe avec 30% de laitier, car la cinétique d'hydratation du ciment serait moins amplifiée qu'à 70%.

Nous avons donc cherché à valider les modifications proposées du modèle à l'aide d'autres indicateurs : la quantité de portlandite et la teneur en eau liée. Le modèle d'hydratation est également un modèle stœchiométrique qui permet de corrélérer la composition initiale aux hydrates finaux formés. Il est donc possible, à partir de la chaleur d'hydratation, de simuler l'évolution des quantités de portlandite et de l'eau liée dans le temps. Ces deux indicateurs de l'hydratation ont été mesurés expérimentalement par l'intermédiaire de l'analyse thermogravimétrique. Elle permet une quantification plus précise que la DRX de certains hydrates dont la température de déshydratation est connue comme la portlandite. De plus, comme les échantillons ont été lyophilisés au préalable, c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'eau libre, la perte de masse est directement associée à la quantité d'eau liée des hydrates.

IV.3.3.3. Quantité de portlandite

La portlandite issue de l'hydratation du ciment est principalement consommée par la silice des additions pouzzolaniques pour former des silicates de calcium hydratés. Dans le cas des laitiers, [Kolani, 2012] considère deux sources de calcium possibles pour la silice réactive. Le calcium peut être issu de la dissolution de la portlandite et du laitier anhydre résiduel. Le calcul de la quantité de portlandite est fait en fonction du rapport Ca/Si. Dans le

modèle d'hydratation, le rapport Ca/Si des C-S-H formés initialement avec les réactions pouzzolaniques de la fumée de silice ou des cendres volantes est de 1,15 tandis que pour le laitier, ce rapport est variable et dépend de la quantité de calcium disponible. La consommation de la portlandite dans les liants avec laitier dépend donc du rapport Ca/Si des C-S-H. Ces hypothèses ont déjà été implémentées dans une étude précédente [Kolani, 2012]. La Figure IV – 23 présente les évolutions de la quantité de portlandite en fonction du temps pour les mortiers à base de liants binaires de notre étude et de celle de [Kolani, 2011]. Ces mesures sont comparées avec les simulations du modèle.

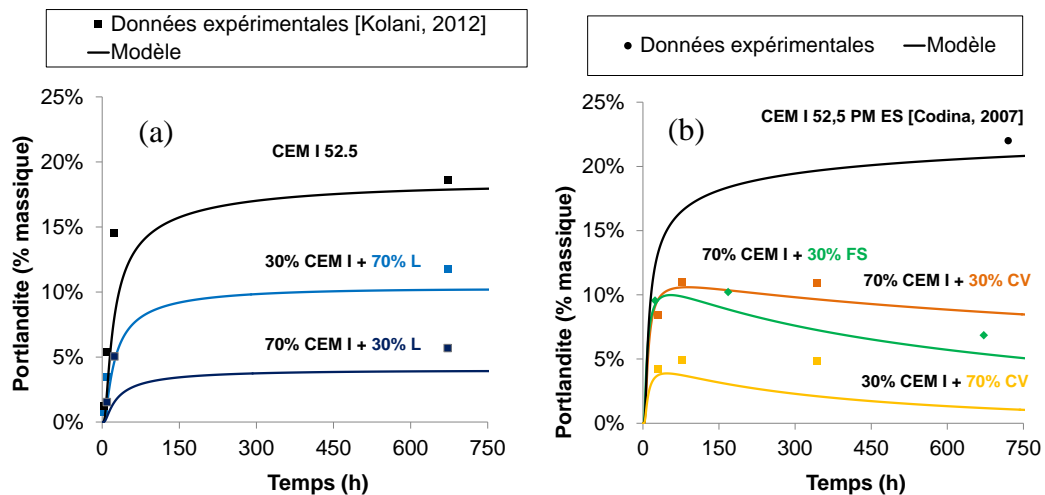


Figure IV – 23 : Confrontation de la simulation de la quantité de portlandite par le modèle avec les données expérimentales de [Kolani, 2012] (a) et de la présente étude (b)

Pour les mortiers contenant uniquement du ciment Portland, la quantité de portlandite formée par l'hydratation du clinker augmente avec le temps. La simulation des quantités de portlandite de mortier avec du laitier a été validée durant l'étude de [Kolani, 2012]. Les écarts entre les valeurs expérimentales et la simulation de la quantité de portlandite sur les mortiers avec du laitier sont les mêmes que ceux constatés par [Kolani, 2012]. Les modifications apportées au modèle initial permettent de retrouver les simulations réalisées par cet auteur. La prise en compte des effets physiques à travers les paramètres de calage du ciment est une solution alternative pertinente pour la modélisation de liants fortement dilués même si ces lois proposés doivent être renforcées par des essais complémentaires. Pour les échantillons contenant de la fumée de silice ou des cendres volantes (Figure IV – 23), la production de portlandite est ralentie après 12 heures et sa quantité commence à diminuer après 72 heures. L'utilisation de la fumée de silice entraîne une consommation plus rapide de la portlandite que les cendres volantes car la proportion de silice réactive est supérieure. Un décalage est observé pour les mortiers contenant 70 % de cendres volantes. L'origine de ce décalage peut

provenir d'une mauvaise estimation des paramètres de calage des cendres volantes en raison de leur faible réactivité sur la durée de l'essai considéré.

IV.3.3.4. Teneur en eau liée

A partir de l'exploitation des données de l'analyse thermogravimétrique, la quantité d'eau liée peut également être déduite. Il s'agit d'un autre indicateur de l'avancement de l'hydratation. L'évaluation de la quantité d'eau liée est proposée ici pour valider le modèle d'hydratation sur les liants binaires. Cette teneur est déterminée à partir du rapport H/S des silicates de calcium hydratés. Ce rapport H/S dépend principalement du rapport C/S [Adenot, 1992 ; Brouwers, 2004]. Dans le cas des laitiers, une équation (Eq. I – 7) proposée dans les travaux de [Kolani, 2012] permet de rendre compte des variations de rapport C/S des C-S-H. La Figure IV – 24 présente les évolutions de la teneur en eau en fonction du temps pour les mortiers à base de liants binaires testés de notre étude et de celle de [Kolani, 2011]. Ces mesures sont comparées avec les simulations du modèle.

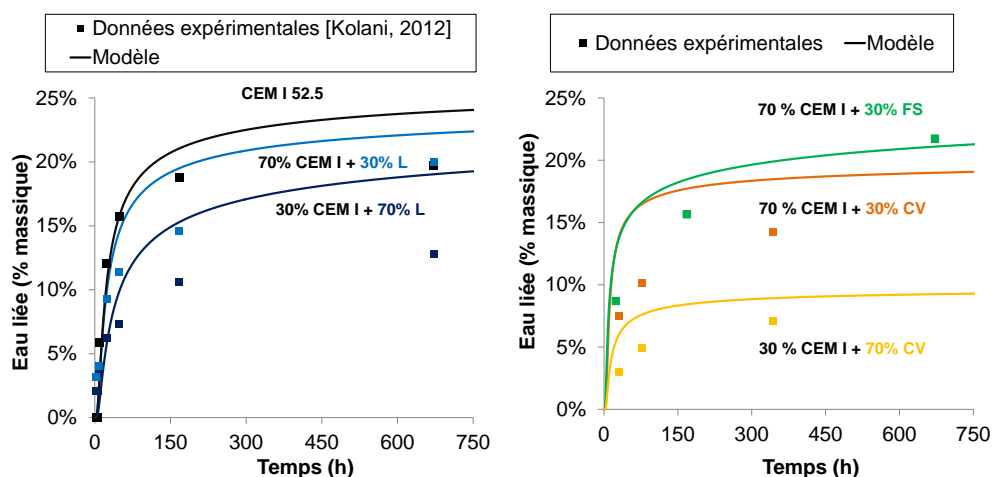


Figure IV – 24 : Confrontation de la simulation de la teneur en eau liée par le modèle avec les données expérimentales (en % massique de pâte) de [Kolani, 2012] (a) et de la présente étude (b)

La formation d'hydrates conduit à une augmentation de la teneur en eau liée dans le temps. L'hydratation est ralentie à long terme car elle est pilotée par les phénomènes de diffusion. La simulation de la teneur en eau liée par le modèle est satisfaisante en termes de tendance, mais il tend à surestimer la quantité d'eau liée réelle à long terme même pour la pâte de ciment seule (Figure IV – 24a). Nous retrouvons ces mêmes écarts sur les simulations des pâtes binaires de notre étude (Figure IV – 24b). Ces valeurs restent cohérentes avec la quantité de portlandite qui est sous-estimée par le modèle, associée à une consommation trop

rapide de la portlandite et donc une production trop importante de C-S-H issus des réactions pouzzolaniques.

Dans la simulation originale de [Kolani, 2012], les écarts sont supérieurs à court terme (7 jours) et plus faibles à long terme. Cette différence est liée aux modifications réalisées notamment au niveau de la fonction qui gère l'eau dans la loi de cinétique. Dans notre approche, nous prenons initialement en compte la quantité d'eau réelle disponible et non la teneur en eau seuil. Il est aussi possible que ce décalage provienne des hypothèses émises pour le calcul de l'eau liée. En effet, la teneur en eau liée est calculée à partir du rapport Ca/Si des C-S-H. L'analyse EDS montre que le rapport Ca/Si de la pâte évolue dans le temps. Par conséquent, le calcul de la teneur de l'eau liée en fonction d'un rapport Ca/Si figé peut être à l'origine des écarts constatés à long terme.

La modélisation de l'hydratation des liants binaires est satisfaisante. En perspective, il serait intéressant de renforcer les lois d'évolution, notamment la fonction d'atténuation (pour la simulation à long terme) et d'améliorer le modèle stœchiométrique pour prendre en compte des C-S-H évolutifs.

IV.3.4. Validation du modèle sur les liants ternaires

Nous avons vu qu'avec l'approche du modèle initial, la chaleur d'hydratation prédite était trop importante par rapport à celle mesurée expérimentalement. Cet écart est attribué aux effets physiques des additions pouzzolaniques sur le ciment qui n'était pas pris en compte dans le modèle. Nous avons implémenté ces effets dans les paramètres de calage du ciment à travers des lois empiriques (Eq. IV – 7) et nous avons ensuite testé la simulation de l'hydratation des liants binaires avec la nouvelle approche. Maintenant, la dernière étape qui est aussi l'objectif de ce chapitre est la prédiction de l'hydratation des liants ternaires.

Contrairement à la partie précédente IV.3.3 où les paramètres ont été calés pour retrouver la chaleur d'hydratation, les jeux de paramètres détaillés dans le Tableau IV – 8 sont conservés. Les évolutions des quantités de portlandite et de teneur en eau liée mesurées sont aussi comparées aux simulations du modèle afin de vérifier sa précision. Nous présenterons également l'évolution du degré d'hydratation à partir de ces mêmes paramètres de calage. En effet, le degré d'hydratation est un paramètre indispensable pour la modélisation THCM de l'ouvrage puisqu'elle conditionne les propriétés mécaniques du matériau.

IV.3.4.1. Chaleur d'hydratation

Les évolutions expérimentales de la chaleur dégagée par les liants ternaires sont comparées à celles calculées avec le modèle initial et avec le modèle modifié qui inclue les lois décrites dans la partie IV.3.2 (Figure IV – 25).

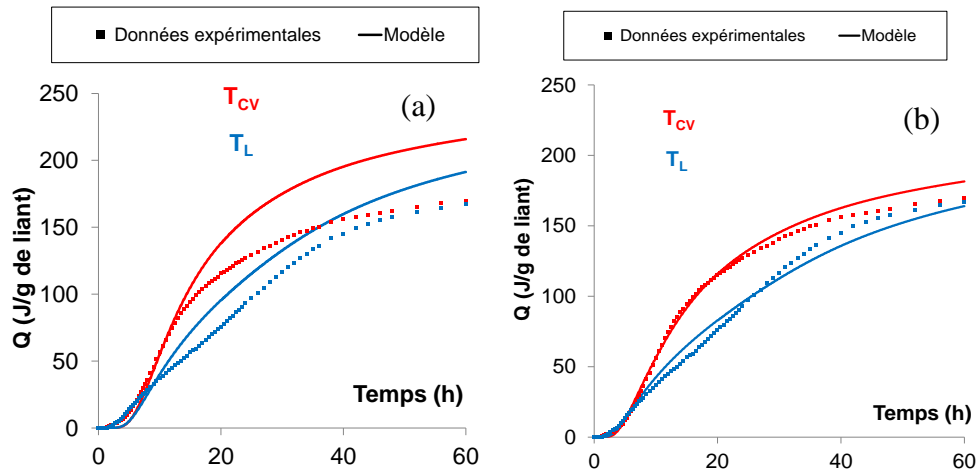


Figure IV – 25 : Confrontation des chaleurs mesurées expérimentalement avec les prédictions du modèle initial (a) et avec le modèle modifié (b.) en condition semi-adiabatique

La chaleur d'hydratation des liants ternaires à 60 h est environ deux fois moindre que celle d'un mortier de référence (300J/g). Cette réduction de chaleur est attribuée à une dilution du ciment qui constitue 37,5% du liant T_{CV} et 20 % du liant T_L . Initialement, la chaleur dégagée par T_{CV} est plus importante que celle de T_L mais à 60 heures, les deux courbes expérimentales de chaleur convergent vers une même valeur.

La prise en compte de ces effets de dilution et de nucléation hétérogène induits par les additions pouzzolaniques, permet une meilleure prédiction du modèle modifié par rapport au modèle initial. Dans la simulation du modèle, les deux courbes convergent à environ 120 heures. Il est possible d'améliorer la fonction d'atténuation $(1 - \alpha_c)$ pour permettre de converger plus rapidement. Par ailleurs, l'hydratation n'étant plus pilotée par la teneur en eau seuil, la simulation est plus précise, notamment sur les 20 premières heures (Figure IV – 26).

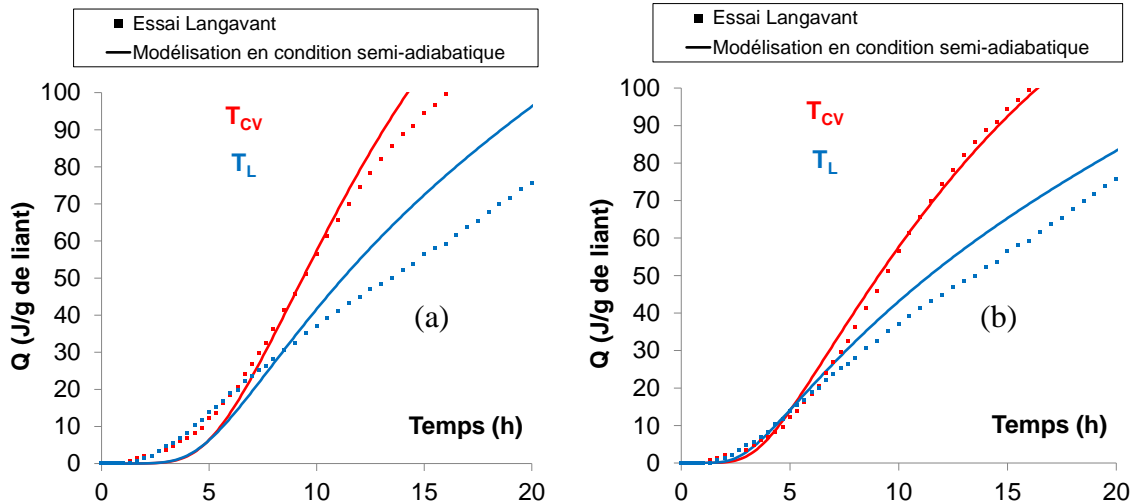


Figure IV – 26 : Confrontation des chaleurs mesurées expérimentalement sur les 20 premières heures avec modèle initial (a) et le modèle amélioré (b) en condition semi-adiabatique

Les écarts observés entre la prédiction du modèle et les données expérimentales, relativement modérés, peuvent avoir plusieurs sources. Tout d'abord, les lois d'évolution sont basées sur une étude où, en raison du manque de données, une extrapolation a été faite pour déduire l'évolution à des très forts taux de dilution. L'impact de la nucléation dépendant du support de nucléation, les additions pouzzolaniques pourraient donc avoir un effet sur l'hydratation du ciment différent de celui du quartz. Cela nécessiterait donc une étude affinée pour estimer l'effet de nucléation propre à chaque addition. Enfin, une autre source d'incertitude proviendrait des données d'entrée pour les additions pouzzolaniques dont la variabilité peut être importante : la granulométrie, l'énergie d'activation et la chaleur d'hydratation théorique à hydratation totale (valeurs de la littérature référencées dans le Tableau IV – 6).

Une simulation de la chaleur d'hydratation en condition isotherme est réalisée en utilisant les mêmes valeurs des paramètres du Tableau IV – 8 et est confrontée avec la mesure expérimentale. L'essai de calorimétrie isotherme présente plusieurs avantages. En contrôlant la température d'hydratation à 20°C, cela permet de limiter l'impact de l'énergie d'activation sur l'hydratation du liant. De plus, en l'absence des déperditions thermiques, les résultats expérimentaux sont fiables même à long terme. Enfin, en travaillant sur une échelle de matériaux différente, la pâte au lieu du mortier, il est possible de vérifier la robustesse du modèle. En revanche, le modèle est conçu principalement pour l'évaluation du risque de fissuration au jeune âge et s'intéresse principalement à l'hydratation dans les premiers jours. Sa pertinence à long terme pourrait donc être améliorée.

Les chaleurs d'hydratation mesurées en condition isotherme pour les deux formules de bétons bas pH sont confrontées à la prédiction du modèle d'hydratation en Figure IV – 27.

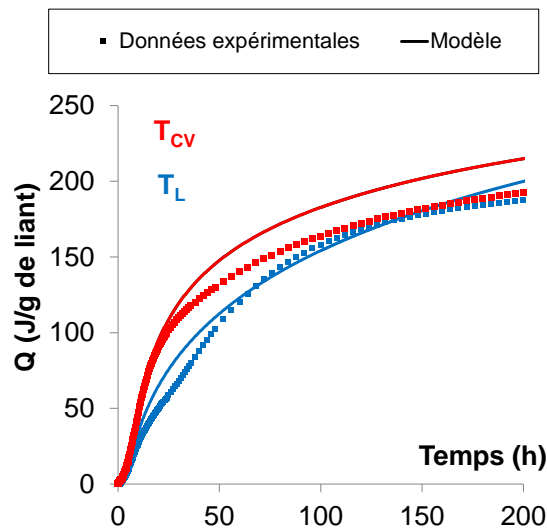


Figure IV – 27 : Confrontation des chaleurs mesurées expérimentalement avec les prédictions du modèle en condition isotherme

L'évolution de la chaleur dégagée en condition isotherme suit la même tendance que celle en condition semi-adiabatique. La chaleur d'hydratation de T_L est initialement la plus faible, mais elle rejoint celle de T_{CV} à long terme. Une chaleur dégagée de 150 J/g de liant est atteinte au bout de 40 heures en condition semi-adiabatique contre 80 heures en condition isotherme. L'impact de l'énergie d'activation est donc important, même si l'élévation de température est inférieure à 10°C durant les essais Langavant. La simulation tend à surestimer les mesures expérimentales. La convergence des deux courbes de chaleur dans le modèle est obtenue à environ 350 h au lieu de 150 heures expérimentalement.

Nous retrouvons cependant par la modélisation des résultats comparables en termes d'ordre de grandeur et de tendance. Les écarts peuvent être expliqués par une estimation légèrement incorrecte des valeurs des paramètres de calage, provenant probablement d'approximations dans les hypothèses de modélisation. En effet, si l'énergie d'activation était mal évaluée initialement, l'erreur serait reportée sur les paramètres de calage et donc sur la simulation isotherme. Dans l'idéal, il faudrait effectuer un calage sur des essais de calorimétries isothermes. Cependant, sans connaître l'impact de ce type de condition, sur les lois d'évolution proposées pour les paramètres de calage du ciment, le calage étant réalisé sur des essais de calorimétrie semi-adiabatique, nous avons décidé de conserver les paramètres du Tableau IV – 8. Cela correspond également à une source d'écarts entre modélisation et expérience.

Le modèle d'hydratation est capable de reproduire les chaleurs d'hydratation des liants ternaires à partir des données d'entrée de chaque constituant du liant. De manière générale, le modèle serait capable de simuler l'hydratation d'un liant (quelle que soit la proportion des constituants de ce liant) dès lors que les paramètres de chaque constituant sont connus. Dans le modèle, il est aussi possible de coupler la loi de cinétique à une loi de conservation de la masse d'eau qui permet de gérer les échanges d'eau avec l'environnement (humidité relative, le vent, la cure) et à une loi de conservation de la chaleur pour décrire les échanges thermiques (convection, ensoleillement) qui ont lieu au cours de l'hydratation pour la modélisation d'une structure dans les conditions réelles de son environnement.

IV.3.4.2. Quantité de portlandite

Une validation supplémentaire du modèle est proposée par l'intermédiaire de la confrontation de la quantité de portlandite prédite par le modèle et les mesures expérimentales. Dans la littérature, les pâtes bas pH à base de liants binaires [Garcia et al., 2007] ou de liants ternaires [Nishiuchi et al., 2007 ; Bach, 2011] ont en commun une absence totale de portlandite à long terme. Le suivi de cette quantité est donc un bon d'indicateur de l'hydratation. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de [Codina, 2007] montrent une faible teneur en portlandite à 28 jours pour T_{CV} tandis que les résultats de diffraction aux rayons X à 7 jours sur les liants de notre étude présentent un pic de portlandite peu significatif. La quantité de portlandite a donc été suivie dès le jeune âge, entre 12h et 28 jours. Son évolution et la confrontation avec les prédictions du modèle sont présentées en Figure IV – 28.

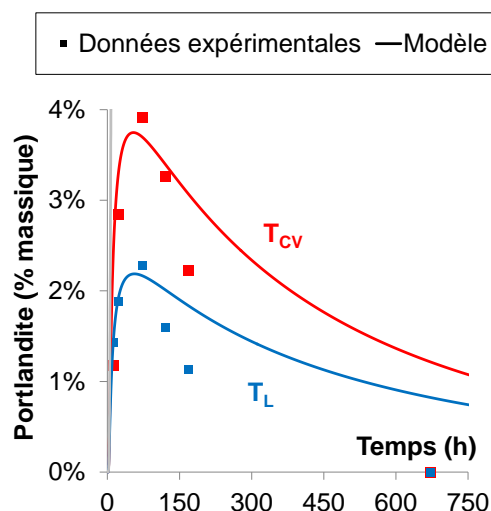


Figure IV – 28 : Confrontation de l'évolution de la quantité de portlandite en % massique de pâte prédite par le modèle avec les données expérimentales

Dans les liants ternaires, la faible teneur en ciment et la quantité importante d'additions pouzzolaniques conduisent à une consommation rapide de la portlandite au jeune âge. La quantité de portlandite maximale est faible par rapport à une pâte de ciment pure pour laquelle la teneur de ce composé peut être comprise entre 20 et 25% [Mindess et al., 2003]. Cette quantité maximale est bien reproduite par le modèle. La proportion de ciment étant supérieure dans le liant T_{CV} (37,5%), la quantité maximale atteinte est plus élevée que celle dans la pâte T_L (20%). La cinétique d'évolution de la portlandite indique que sa production, de par l'hydratation du clinker, est inférieure à la quantité consommée par les additions pouzzolaniques à partir de 48 heures, comme pour les liants binaires. Le cobroyage du liant peut expliquer la réactivité accrue des pouzzolanes qui conduit donc à une consommation totale à 28 jours, contrairement aux résultats de [Codina, 2007].

La tendance d'évolution de la quantité de portlandite est respectée par le modèle en utilisant le même jeu de paramètres que pour la simulation de la chaleur d'hydratation. Les résultats expérimentaux et calculés sont comparables en termes de tendance et d'ordre de grandeur, en particulier jusqu'à 100 heures. Au-delà, le modèle tend à surestimer la quantité de portlandite par une consommation trop lente. Si l'on observe plus attentivement les résultats des essais de chaleur d'hydratation en condition isotherme qui se rapprochent le plus des conditions de température de cure des échantillons de pâte testés, on constate que le modèle tend à surestimer légèrement la chaleur d'hydratation. Cette surestimation pourrait être liée à une hydratation prédite du ciment trop importante en raison d'une atténuation de l'effet de nucléation mal estimée et donc à une production de portlandite supérieure à la réalité.

IV.3.4.3. Teneur en eau liée

Une dernière validation du modèle est proposée avec la confrontation de l'évolution de la teneur en eau liée mesurée et celle calculée. Ces résultats sont présentés pour les deux pâtes de liants ternaires sur la Figure IV – 29.

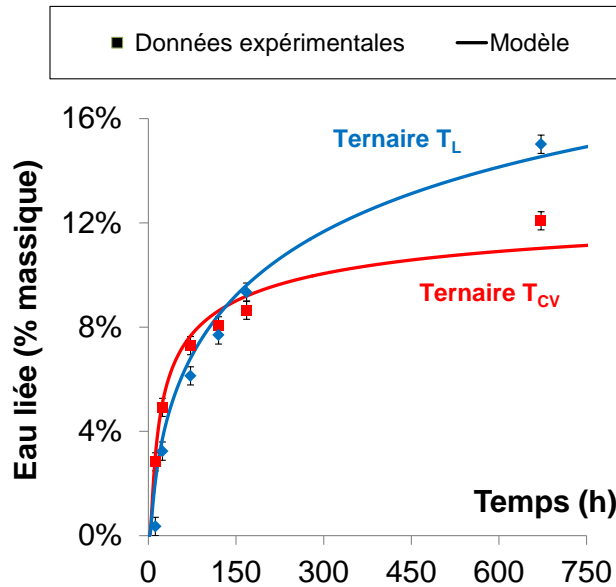


Figure IV – 29 : Confrontation de l'évolution de la teneur en eau liée prédite par le modèle avec les données expérimentales mesurées

La teneur en eau liée augmente avec le temps, car les réactions d'hydratation consomment l'eau. Les liants T_{CV} et T_L ont deux allures relativement distinctes. Le mélange ternaire T_L a une cinétique d'évolution plus lente au jeune âge en raison de la faible teneur en clinker. En revanche, à long terme, les propriétés hydrauliques latentes du laitier conduisent à une production d'hydrates qui continue de se développer de manière plus importante, ce qui conduit à un changement de cinétique entre T_L et T_{CV} . L'évolution prédite par le modèle est assez précise en termes d'amplitude et de cinétique. Ces courbes sont en accord avec les calorimétries isothermes. Entre 0 et 30 heures, pour T_{CV} , la chaleur d'hydratation est bien prédite et donc la teneur en eau liée l'est aussi. Au-delà de 30 heures, comme la chaleur prédite est légèrement surestimée (production d'hydrates), la teneur en eau liée l'est également. Par la suite, le modèle a tendance à sous-estimer la quantité d'eau liée, notamment pour T_{CV} , principalement à cause des incertitudes demeurant sur l'hydratation de la cendre.

La teneur en eau liée est calculée dans le modèle à partir du rapport H/S des silicates de calcium. Ce rapport dépend principalement du rapport C/S et du degré de saturation des C-S-H. Comme pour la portlandite, l'hypothèse du modèle sur la valeur du rapport C/S étant différente de celle estimée expérimentalement, des écarts étaient attendus. Cependant, la prédiction demeure encore correcte à 28 jours.

A partir de la connaissance de la teneur en eau liée dans la pâte, celle de l'eau libre peut être déduite. Nous avons donc cherché à vérifier la teneur en eau libre indirectement par

une confrontation de la porosité de la pâte mesurée expérimentalement à 28 jours et la porosité prédite par le modèle. Les résultats de porosité sont présentés en Tableau IV – 9.

Tableau IV – 9 : Confrontation des mesures expérimentales de la porosité sur pâte à 28 jours avec la prédiction du modèle

	Mesures exp. (en %)	Modèle (en%)
T _{CV}	48,9	47,4
T _L	46,8	45,9

Comme les prédictions des teneurs en eau liée sont assez précises à 28 jours, les porosités accessibles à l'eau (la teneur en eau libre dans le modèle) calculées à partir de ces valeurs sont donc aussi très proches de celles mesurées expérimentalement.

IV.3.4.4. Simulation du degré d'hydratation

Le degré d'hydratation est un paramètre clé pour la modélisation du comportement de la structure à long terme, car il représente l'évolution microstructurale du matériau dans le temps. Par ailleurs, il est possible de coupler cette grandeur avec les propriétés mécaniques [De Schutter, 1995] comme nous le verrons dans le chapitre suivant. L'estimation précise du degré d'hydratation par le modèle est donc primordiale si l'on veut être capable de prédire le comportement mécanique des structures en béton bas pH. La loi de cinétique du modèle d'hydratation est propre à chaque constituant et, par conséquent, l'évolution du degré d'hydratation de chaque anhydre est accessible dans le modèle. En considérant que la chaleur d'hydratation, la quantité de portlandite et la teneur en eau liée calculées à partir du degré d'hydratation sont correctement simulées, la prédiction du degré d'hydratation devrait l'être tout autant. La Figure IV – 30 présente une simulation de l'évolution du degré d'hydratation de chaque constituant pour les pâtes de T_{CV} et de T_L (rapport E/L de 0,4). Nous nous référons à cette courbe pour évaluer le degré d'hydratation des bétons bas pH de l'étude.

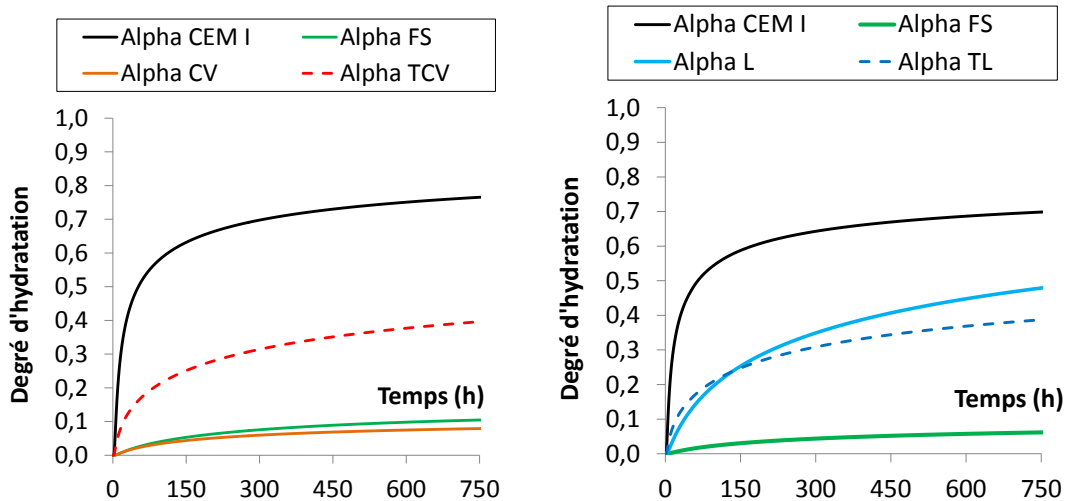


Figure IV – 30 : Evolution du degré d'hydratation dans les pâtes de liants ternaires, pour un $E/L = 0,4$, pour un CEM I, pour T_{CV} (à gauche) et T_L (à droite)

L'évolution du degré d'hydratation des additions pouzzolaniques est faible dans les deux liants étudiés. Les cartographies et analyses au MEB montrent également une grande proportion d'anhydres dans la pâte. Les degrés d'hydratation du ciment et de la fumée de silice évoluent de manière similaire dans les deux liants. La portlandite a été consommée principalement par la silice réactive de la fumée de silice. Dans le cas du liant T_L , le laitier a des propriétés hydrauliques latentes et son hydratation n'est pas limitée par la quantité de portlandite disponible. Le degré d'hydratation du laitier, et donc du liant T_L , ne se stabilise pas comme les autres additions, ce qui traduit le caractère hydraulique latent de cette addition. Une simulation du modèle à 500 ans donne une valeur de degré d'hydratation du liant T_{CV} de 0,45 tandis que celui de T_L serait de 0,70. Les anhydres résiduels devraient participer au rééquilibrage chimique de la matrice cimentaire. Il faudrait dès lors intégrer ce phénomène dans l'évolution du degré d'hydratation pour avoir une meilleure pertinence du modèle à long terme. C'est d'ailleurs l'objet du travail de thèse de [El Bitouri, 2014] portant aussi sur les matériaux bas pH.

Conclusions

L'hydratation des liants bas pH au cours du temps a été traitée dans ce chapitre. Les résultats obtenus sont concordants avec ceux des études précédentes notamment suite aux modifications faites sur la formulation (cobroyage). Les essais de diffraction de rayons X, de microscopie électronique et les extractions ont permis de mettre en évidence que :

- La microstructure des liants bas pH est similaire à celle observée par [Codina, 2007 et Bach, 2011]. Les phases anhydres et hydratés propres des liants bas pH sont identifiables sur les diffractogrammes et sur les images MEB. Nous constatons une présence importante d'anhydres même sur des liants ayant été en cure pendant 1 an.
- Par une comparaison des échantillons de pâtes et de bétons à l'EDS, nous avons mis en évidence que la réactivité de la pâte dans le béton est similaire à celle de la pâte *seule*. Le changement du type de fumée de silice (plus réactive) et le cobroyage des différents composants permet l'obtention d'un mélange homogène et réactif.
- L'analyse à l'EDS du rapport Ca/Si de la pâte permet de mettre en évidence l'existence de plusieurs modes qui correspondent à différentes familles d'espèces (C-S-H, anhydre de ciment, anhydres de fumée de silice...) présentes dans la pâte. Au cours du temps, les différents modes se resserrent autour d'un mode unique dont le rapport Ca/Si moyen est proche de celui du mélange anhydre. Ce résultat renforce l'hypothèse d'un phénomène de rééquilibrage chimique à long terme.
- Les essais d'extraction de solution interstitielle montrent que les liants bas pH atteignent le critère du pH de 11 à 28 jours. La réactivité du liant a un rôle important sur la cinétique d'évolution du pH au cours des deux premières années. A long terme, le pH de nos bétons ainsi que ceux de [Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009] de compositions chimiques des liants similaires, convergent tous vers une même valeur de pH d'équilibre.

Dans la seconde partie du chapitre, une modélisation de l'hydratation des liants ternaires est proposée. Le modèle initial n'étant pas réellement adapté aux liants fortement dilués, des améliorations ont été apportées au modèle. Le modèle d'hydratation multiphasique initial [Buffo-Lacarrière, 2007 et Kolani, 2012] est un modèle stœchiométrique qui rend compte des phénomènes thermiques, hydriques et chimiques au cours de l'hydratation.

Cependant, les effets physiques des additions, dilution et nucléation, sur l'hydratation du ciment n'étaient pas totalement intégrés.

- Pour rendre compte de ces phénomènes, des lois d'évolution empiriques sur les paramètres de calage ont été établies à partir d'une étude réalisée par [Lawrence et al. 2003]. Si l'on synthétise, les effets physiques ont été découplés de l'activité chimique et quantifiés à travers des lois d'évolutions intégrées dans les paramètres de calage du ciment.
- Le modèle a été validé sur des liants binaires avec la simulation de trois indicateurs de la réaction d'hydratation (chaleur d'hydratation, quantité de portlandite et teneur en eau liée). Les résultats obtenus sur les liants binaires permettent de confirmer que les modifications du modèle stœchiométrique apportées par [Kolani, 2012] sont compatibles avec les changements que nous avons apportés. La simulation des liants binaires est ainsi globalement améliorée.
- Ces modifications ont permis de prédire avec une précision satisfaisante l'hydratation, les chaleurs d'hydratation, les quantités de portlandite et les teneurs en eau liée des liants ternaires avec un seul et unique jeu de paramètres propre à chaque addition. Par conséquent, nous utiliserons le degré d'hydratation calculé par le modèle avec ce même jeu de paramètres pour la modélisation des propriétés mécaniques détaillée le chapitre suivant.

Les applications industrielles pour le modèle sont prometteuses. Dans le cadre du développement durable, les liants sont de plus en plus dilués avec des additions qui sont souvent des sous-produits industriels valorisables. Les modifications apportées au modèle visent à améliorer la simulation de l'hydratation de ces liants. A partir d'un essai Langavant, il est donc ainsi possible de connaître le jeu de paramètres d'un constituant, et de simuler l'hydratation tous les liants comprenant ce constituant sans faire d'essais supplémentaires.

CHAPITRE 5 :
COMPORTEMENT A L'ETAT DURCI

Introduction

Les formules de référence des bétons bas pH ont été figées dans le chapitre 2 de la thèse et leur comportement à l'état frais a été étudié dans le chapitre 3. Les résultats expérimentaux et le modèle d'hydratation présentés dans le chapitre 4 fournissent les informations sur la microstructure et sur l'évolution physico-chimique de la pâte au cours de l'hydratation. Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats des propriétés à l'état durci des matériaux de notre étude.

L'objectif est de caractériser le comportement à l'état durci des bétons bas pH. Les résultats obtenus seront comparés à des bétons plus classiques (CEM I ou CEM V) de classe de résistances comparables, puis confrontés avec ceux obtenus précédemment sur des formulations bas pH [Codina, 2010 ; Garcia, 2012 ; Drouet, 2010 ; Ranaïvomanana, 2010]. A travers cette comparaison, l'impact des modifications des formules de bétons bas pH (nouveaux constituants, cobroyage, optimisation du rapport G/S...) sur les propriétés du matériau durci pourra être évalué. L'ensemble des données expérimentales mesurées compléteront la base de données actuelle de l'Andra sur ces bétons et pourra servir à des études ultérieures notamment pour la modélisation thermo-hydro-chemo-mécanique de l'ouvrage de stockage.

Le chapitre sera découpé en trois parties. Dans un premier temps, nous aborderons les méthodes et protocoles expérimentaux utilisés pour l'ensemble de la campagne d'essais menée. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés mécaniques instantanées et différées des bétons bas pH. L'utilisation des bétons bas pH étant pressentie dans le scellement des ouvrages, la caractérisation des propriétés de transfert est indispensable à l'étude. L'évaluation et la modélisation des propriétés de transfert feront l'objet de la troisième partie.

- Les propriétés mécaniques évoluent en fonction de l'avancement de l'hydratation du matériau. Il est possible de coupler la chimie du matériau avec la mécanique [De Schutter et Taerwe, 1996]. Nous utiliserons cette modélisation pour évaluer l'évolution des propriétés mécaniques et simuler la maturométrie du matériau au cours de son hydratation. Nous proposons ensuite de simuler un essai de flexion trois points sur un béton bas pH avec un modèle d'endommagement anisotrope développé au LMDC [Sellier et al., 2013].

- Les déformations différées libres (retrait) et sous charge (fluage) ont été évaluées sur les bétons bas pH. Deux cures, endogène et humide, ont été étudiées pour analyser l'impact de la cure sur les déformations et l'effet du degré de saturation sur le comportement différé sous charge ultérieur, notamment le fluage de dessiccation. Nous avons ensuite simulé le fluage propre avec un modèle rhéologique qui permet de prendre en compte le comportement réversible et irréversible du fluage [Sellier et al, 2012].
- Les grandeurs caractéristiques des propriétés de transfert mesurées sont la porosité à l'eau, le coefficient de diffusion des chlorures, la perméabilité au gaz, la perméabilité au liquide (eau, éthanol) et les isothermes de désorption. Nous avons ensuite utilisé le modèle de réseaux poreux de [Ranaivomanana, 2010] pour retrouver ces isothermes et simuler les perméabilités relatives et les pertes de masses des échantillons de béton.

V.1. Matériels et méthodes

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps le programme expérimental mis en œuvre pour la caractérisation du comportement à l'état durci. Nous aborderons ensuite le principe et le protocole expérimental des essais mécaniques et des essais de transfert. L'ensemble des éprouvettes utilisées pour la caractérisation mécanique est issu d'une même gâchée de 200 litres pour limiter les écarts pouvant provenir de la mise en œuvre. Les échantillons ont été démoulés 24 heures après coulage, puis conservés dans une salle maintenue à 20°C et à une humidité relative de $98 \pm 2\%$. La même procédure (coulage, cure) a été appliquée pour les éprouvettes dédiées à la caractérisation des propriétés de transfert. Les propriétés de transfert ont été déterminées sur des éprouvettes dont l'hydratation est avancée (plus de 6 mois de cure) pour éviter que l'hydratation et les changements microstructuraux au jeune âge ne viennent biaiser les résultats et leurs interprétations.

V.1.1. Programme expérimental

La campagne expérimentale pour la caractérisation de la microstructure est synthétisée dans le Tableau V – 1, avec les objectifs visés et les échéances de mesures. Le protocole expérimental pour chaque essai est détaillé dans les sous-parties.

Tableau V – 1 : Programme expérimental pour la caractérisation des propriétés à l'état durci

	Essai	Échéances	Objectifs
Mécanique	Résistance en compression	1, 3, 5, 7, 10, 14, 28, 90, 180, 395 et 730 j	Etude de la maturométrie des bétons bas pH et simulation de l'évolution des propriétés mécaniques par couplage avec l'hydratation
	Résistance en traction par fendage		
	Module de Young		
	Essai de flexion 3 points	7, 14 et 395 j	Validation du modèle d'endommagement sur les bétons bas pH
	Retrait	de 1 à 420 j	Détermination des déformations différées au cours de l'hydratation et à long terme, et modélisation du fluage propre des bétons bas pH
	Fluage	de 90 à 330 j	
Transfert	Porosité à l'eau	28, 90 et 730 j	Caractérisation des propriétés de transfert. Evaluation de l'impact du changement G/S.
	Coefficient de diffusion aux chlorures	720 j	Fournir des données d'entrée à des modèles de prédiction du comportement des matériaux
	Perméabilité au gaz	180 j	Détermination des propriétés de transfert des bétons bas pH et confrontation avec la prédiction du modèle des réseaux poreux pour les perméabilités relatives et le séchage
	Perméabilité au liquide	180 j	
	Isotherme	de 365 à 730 j	
	Séchage unidirectionnel	de 730 à 810 j	

V.1.2. Mesure des propriétés mécaniques

Nous présentons dans cette partie le principe et le protocole des essais mécaniques réalisés pour déterminer les comportements instantané et différé des bétons bas pH.

V.1.2.1. Comportement mécanique instantané

Au cours de la thèse, nous avons mesuré l'évolution de la résistance en compression, le module d'élasticité de Young, la résistance à la traction par fendage et la résistance à la flexion trois points dans le temps pour obtenir des informations sur la maturométrie des bétons bas pH. Les valeurs des caractéristiques mécaniques correspondent à la valeur moyenne des résultats d'essais sur trois éprouvettes.

V.1.2.1.1. Résistance en compression

La résistance à la compression sur béton durci a été déterminée suivant la norme [NF EN 12390-3, 2003]. Cet essai consiste à appliquer une précharge et à incrémenter la contrainte de façon continue à une vitesse constante de 0,5 MPa/s jusqu'à la rupture (soit dans la plage de 0,2 à 1 MPa/s). Les éprouvettes des essais de résistance en compression sont des cylindres de dimensions $\varnothing 11 \times 22$ cm avec les faces extrêmes rectifiées, planes et parallèles.

Une presse hydraulique de 3000 kN contrôlée en force et conforme à la norme [NF P18-411, 1981] est utilisée pour cet essai.

V.1.2.1.2. Module d'élasticité de Young

Les modules d'élasticité longitudinaux sont déterminés à partir des essais de compression suivant la recommandation RILEM [RILEM CPC8, 1975]. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques Ø11 x22 cm sur lesquelles nous fixons une cage extensométrique à l'aide de vis pointeaux. La cage est centrée à mi-hauteur par rapport à l'éprouvette de manière à éviter la zone des cônes de frettage. Les trois capteurs de déplacement longitudinaux type LVDT de la cage sont disposés suivant trois génératrices espacées de 120°. Ces capteurs sont reliés à une chaîne d'acquisition qui enregistre les évolutions des déplacements en fonction de la force, à partir desquelles on déduit les déformations. Le dispositif associant l'éprouvette et la cage d'extensométrie est ensuite positionné entre les plateaux de la presse hydraulique pour appliquer le chargement. Le principe de chargement préconisé par la recommandation RILEM consiste à effectuer dix cycles de charge et décharge d'une amplitude égale à 1/3 de la charge de rupture mesurée préalablement sur des essais en compression (Figure V – 1).

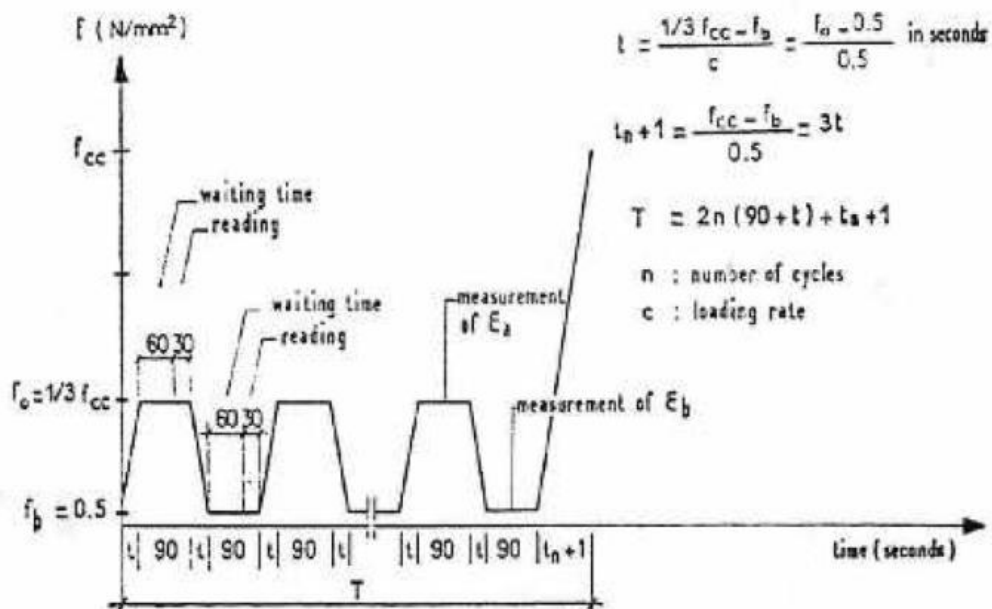


Figure V – 1 : Procédure de l'essai de détermination du module d'élasticité en compression [RILEM CPC8, 1975]

Le module d'élasticité est déterminé lors du dernier cycle de charge et décharge par l'intermédiaire de la formule suivante :

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_c - \sigma_p}{\varepsilon_c - \varepsilon_p} \quad (\text{V} - 1)$$

Où :

- E est le module d'élasticité de Young en MPa
- σ_c est égale à 1/3 de la contrainte en compression à la rupture en MPa
- σ_p est la contrainte de précharge en MPa
- ε_c est la déformation longitudinale mesurée correspondant à la contrainte σ_c
- ε_p est la déformation longitudinale mesurée correspondant à la contrainte σ_p

V.1.2.1.3. Résistance en traction par fendage

La résistance en traction est mesurée par fendage d'une éprouvette cylindrique de béton durci selon la norme [NF EN 12390-6, 2012]. Une éprouvette cylindrique de dimensions $\emptyset 11 \times 22$ cm est soumise sur toute sa longueur à un effort de compression. La rupture est ensuite provoquée par les contraintes de traction orthogonales à l'axe de chargement qui résultent de l'effort de compression. La vitesse de chargement est prise égale à 0,05 MPa/s. Cette vitesse de chargement doit selon la norme être dans la plage de 0,04 à 0,06 MPa/s. La résistance en traction par fendage est calculée à partir de la charge de rupture avec la formule suivante :

$$R_t = \frac{2 \times F}{\pi \times L \times d} \quad (\text{V} - 2)$$

Où :

- R_t est la résistance en traction par fendage en MPa
- F est la charge maximale en N
- L est la longueur de la ligne de contact de l'éprouvette en mm
- d est le diamètre de l'éprouvette en mm

V.1.2.1.4. Essai de flexion trois points

Le comportement à la rupture du béton est caractérisé par les essais de flexion trois points selon la recommandation RILEM [RILEM TC 50 FMC, 1983]. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques de 100 x 100 mm de section et de 500 mm de longueur avec une presse de 100 kN. Les éprouvettes sont entaillées à mi-portée à l'aide d'une scie pour localiser le plan de fissure principale. Les dimensions de l'entaille sont de 10 mm de hauteur et de 5 mm de largeur. L'essai est asservi en déplacement à partir de la mesure de flèche par

un capteur LVDT. Un second capteur enregistre l'évolution de l'ouverture de la fissure. Un schéma du dispositif est consigné en Figure V – 2.

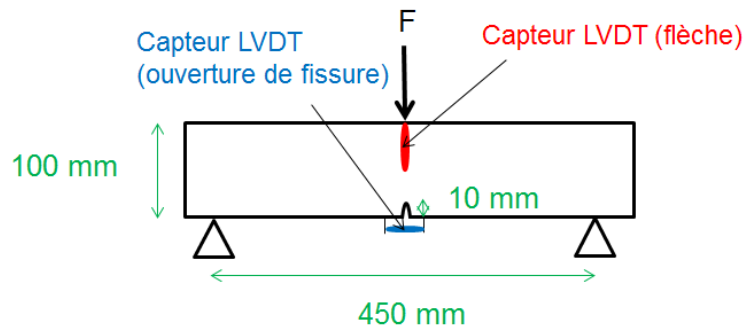


Figure V – 2 : Schéma de l'essai de flexion trois points

Nous avons imposé une vitesse de chargement qui correspond à un déplacement de la flèche de 50 μm par minute jusqu'au pic de rupture puis la vitesse est modifiée à 200 μm par minute jusqu'à la fin de l'essai. La résistance en flexion est calculée classiquement avec la formule en flexion simple de la théorie des poutres. L'énergie de fissuration est donnée par l'aire sous la courbe de force-déformation mesurée.

V.1.2.2. Comportement mécanique différé

Nous décrivons dans cette partie la procédure expérimentale pour la détermination des évolutions des déformations différées à 20°C. Pour rappel, le comportement différé du béton est caractérisé par les variations dimensionnelles qui sont classées en deux catégories : les déformations différées libres de retrait et les déformations différées sous charge. La déformation sous charge est de manière conventionnelle définie comme étant la somme de la déformation instantanée ($\varepsilon_{\text{instantanée}}$) due à l'application de la contrainte, et la déformation différée, qui se décompose en une part de retrait ($\varepsilon_{\text{retrait}}$) et une part de fluage ($\varepsilon_{\text{fluage}}$). La déformation de fluage n'est donc pas une grandeur mesurée directement, mais une valeur déduite en retranchant de la déformation totale mesurée sous charge, la déformation instantanée et la déformation de retrait mesurée en parallèle aux mêmes échéances et dans les mêmes conditions thermo-hydriques. La recouvrance correspond à la déformation obtenue au déchargement. Elle se décompose également en une part instantanée et une part différée. La Figure V – 3 présente la séparation conventionnelle des déformations.

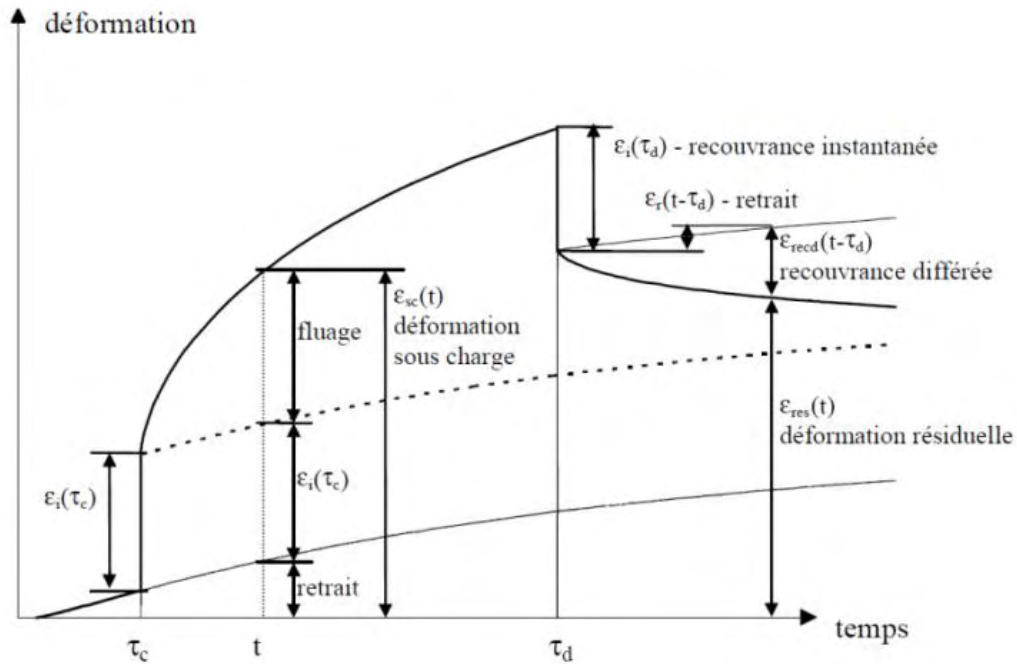


Figure V – 3 : Séparation conventionnelle des déformations différées avec τ_c instant d'application de la charge de fluage et τ_d instant de déchargement [Proust 2003]

La Figure V – 4 résume les différents modes de cure et les conditions de stockage des éprouvettes pour une formule de béton. Le terme de cure désigne les conditions de stockage avant les essais de fluage. La durée de la cure est d'environ 90 jours, échéance à laquelle nous avons considéré que les résistances mécaniques sont stabilisées.

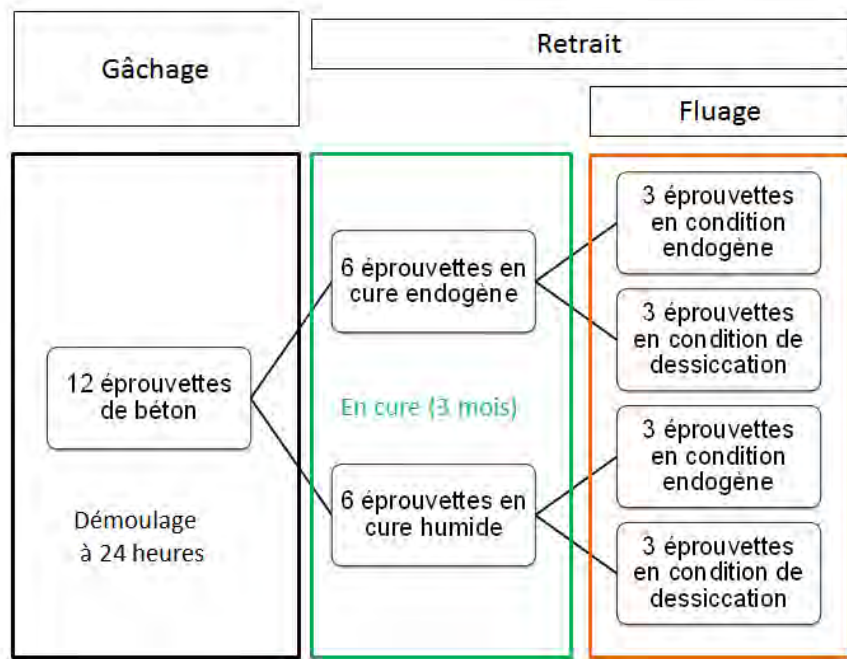


Figure V – 4 : Organigramme des conditions de cure avant l'essai de fluage et de conservation pendant les essais de retrait et de fluage des éprouvettes de béton pour une formule donnée

La durée de la cure est de 3 mois afin de caractériser le fluage sur des matériaux à maturité avancée, et de limiter un couplage fort avec l'hydratation qui complexifierait les analyses. En outre, deux modes de conservation avant l'essai de fluage ont été étudiés pour évaluer l'impact de la cure et du degré de saturation initial sur la déformation à long terme des deux formules de bétons. La conservation en cure endogène avant la mise en charge est représentative de l'état du matériau in situ, au cœur de l'ouvrage. Les éprouvettes soumises à ce type de cure sont enveloppées de deux couches de papier aluminium autocollant sur toute leur surface pour empêcher les échanges hydriques puis entreposées dans la salle de mesure du retrait (température de 20°C). La conservation en cure humide a pour objectif de limiter le couplage entre le retrait d'auto-dessiccation et le fluage pendant la phase sous charge. En effet, même si l'on considère de façon conventionnelle que les déformations différées sont la somme arithmétique du retrait et du fluage, des couplages se produisent. Dans le cas d'une cure humide préalable aux essais, le retrait d'auto-dessiccation étant limité puisque la porosité est saturée, on peut dès lors considérer que la déformation différée mesurée représente le fluage du matériau. Pour la cure humide, les éprouvettes sont simplement stockées dans la salle humide (température de 20°C et humidité relative de 98 ± 2 %).

Durant la phase de cure de 3 mois, les déformations libres de retrait sont relevées. A l'issue de cette phase, les éprouvettes sont scindées en deux groupes. Les mesures de retrait sont poursuivies sur un premier groupe et le deuxième groupe est mis sous charge.

Durant la période d'essai, deux conditions hydriques sont étudiées aussi bien pour le retrait que pour le comportement sous charge. Des éprouvettes sont conservées en condition endogène pour estimer le retrait endogène et le fluage propre et d'autres sont soumises au séchage dans une salle maintenue à 20 °C et à 50 % d'humidité relative pour évaluer le retrait total et le fluage total. Dans ce cas, seules les extrémités supérieures et inférieures sont isolées par les 2 couches de papier aluminium autocollant pour obtenir un échange hydrique uniquement dans le sens radial pour le retrait comme pour le fluage (puisque les parties supérieures et inférieures au contact des plateaux du bâti de fluage ont un séchage empêché).

V.1.2.2.1. Déformations de retrait

Cet essai consiste à mesurer la variation de longueur d'une éprouvette de béton due aux effets de l'hydratation (retrait endogène ou d'auto-dessiccation) et du séchage (retrait de dessiccation) au cours du temps. Les essais sont conduits dès 24 heures après le coulage sur des éprouvettes cylindriques de dimensions $\emptyset 11 \times 22$ cm identiques à celles de fluage, avec des

faces extrêmes planes et parallèles. Deux plots sont fixés au centre de chaque face. Le premier est placé lors du coulage au fond du moule et le second est collé sur l'autre face après la rectification selon la norme [NF P18-427, 1996]. Ces plots assurent le contact entre l'éprouvette et les billes de l'appareil de mesure, appelé « Retractomètre », qui permet de mesurer la variation de longueur au droit de l'axe de rotation de l'éprouvette.

La variation de longueur est évaluée par rapport à la mesure de référence réalisée 24 heures après le coulage. La fréquence de mesure suit la cinétique du retrait, c'est-à-dire que les mesures sont rapprochées durant la première semaine, puis plus espacées lorsque la cinétique ralentit. Avant chaque mesure, un zéro mécanique de l'appareil est effectué à l'aide d'une tige d'étalonnage en invar, matériau de très faible coefficient de dilatation thermique, et les plots sont nettoyés pour éliminer toute particule. La base de mesure qui correspond à la hauteur de béton de l'éprouvette est de 22,5 cm. En parallèle de la mesure du retrait, les pertes de masses des échantillons sont aussi relevées. Ce suivi permet d'estimer le séchage pour les éprouvettes soumises à la dessiccation et est aussi un moyen de vérifier l'étanchéité des échantillons en condition endogène. Dans la pratique, le retrait endogène est donc directement mesuré sur les éprouvettes isolées des échanges hydriques et le retrait total est mesuré sur celles libres de sécher. Le retrait de dessiccation correspond à la différence entre retrait total et retrait endogène.

V.1.2.2.2. Déformations différées sous charge de compression uniaxiale

L'essai de fluage en compression uniaxiale consiste à mesurer la déformation d'une éprouvette de béton soumise à un effort de compression centré maintenu durant une longue durée à une atmosphère régulée en température à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et en hygrométrie relative $50\% \pm 5\%$ HR suivant les recommandations de [RILEM TC 107-CSP, 1998 ; ASTM C 512-02, 2005]. Les dispositifs de mesure de fluage sont entreposés dans une salle climatisée dédiée à cet effet. Les bâtis de fluage sont munis de vérins reliés à un groupe hydraulique par un circuit aller-retour qui permet de charger ou décharger chaque bâti indépendamment des autres. Le montage hydraulique est présenté sur la Figure V – 5.

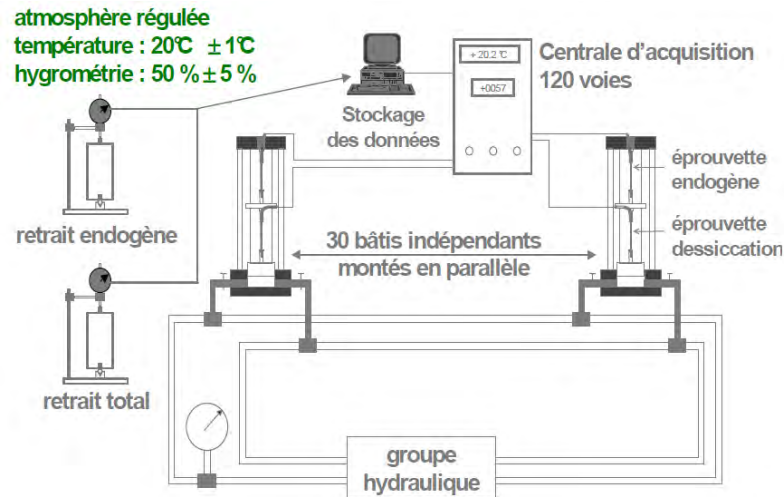


Figure V – 5 : Principe d'étude du comportement différé en compression uniaxiale [Muñoz, 2000]

Un couple d'éprouvettes (une en endogène et l'autre en dessiccation) est installé sur chaque bâti. La Figure V – 6 détaille la disposition des éprouvettes et celle du capteur à l'intérieur d'une éprouvette de fluage.

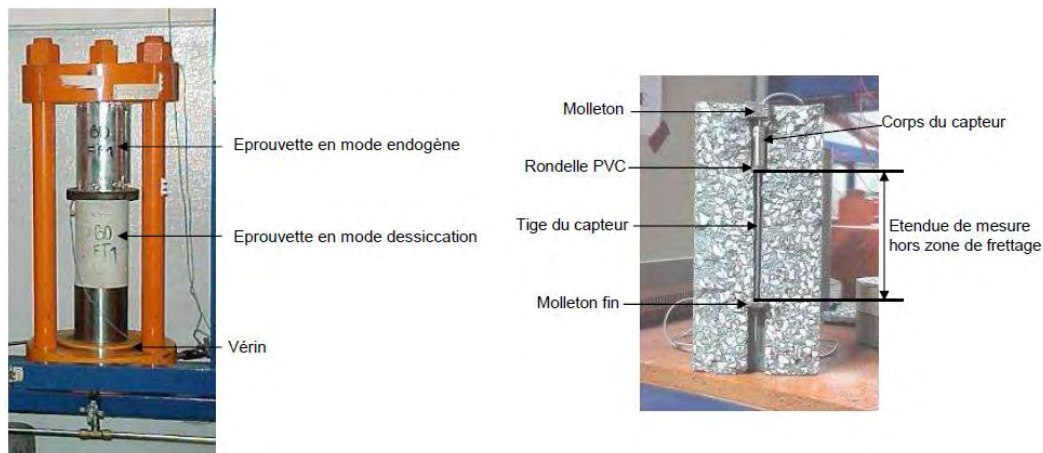


Figure V – 6 : Dispositions et instrumentation des éprouvettes de fluage [Proust, 2003]

Le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur LVDT analogique placé suivant l'axe longitudinal de l'éprouvette, qui est aussi celui du chargement, à l'intérieur d'une réservation créée lors du coulage grâce à un insert métallique amovible. Comme le montre la Figure V – 5, les capteurs sont reliés à une centrale d'acquisition qui permet de lire le déplacement en μm . Leur plage de mesure est égale à $2\text{ mm} (\pm 1\text{ mm})$ avec une incertitude de $0,2\%$ selon la fiche technique. Ces capteurs sont étalonnés au préalable avec un capteur numérique. Ceci permet de définir la plage de variation optimale quasi-linéaire du capteur (généralement entre $-500\ \mu\text{m}$ et $+500\ \mu\text{m}$) qui sera utilisée durant l'essai, et de corriger les valeurs lues en utilisant une régression linéaire. L'incertitude de mesure est estimée à $\pm 2,5\ \mu\text{m}$.

Le taux de contrainte appliqué correspond à la valeur conventionnelle des essais de fluage, à savoir 30 %, de la résistance en compression du béton mesurée à la date de mise en fluage. Cette résistance a été estimée à partir des essais mécaniques sur trois éprouvettes issues de la même gâchée. Comme indiqué précédemment, l'échéance de chargement à 90 jours est choisie pour limiter le couplage entre l'hydratation et le fluage.

V.1.3. Mesure des propriétés de transfert

Les principes et protocoles des mesures des propriétés de transfert sont abordés dans cette partie. Les bétons bas pH étant envisagés comme matériau potentiel pour l'ouvrage de stockage, une aptitude à fortement limiter les phénomènes de transfert est donc recherchée afin d'assurer la bonne pérennité de la structure. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la microstructure de ces matrices cimentaires est singulière par rapport aux matériaux à base cimentaire plus courants, notamment de par leur fort dosage en additions pouzzolaniques. Il était donc nécessaire d'adapter certains protocoles expérimentaux à notre matériau. Au cours de notre étude, nous avons caractérisé : la porosité à l'eau, le coefficient de diffusion des chlorures, la perméabilité au gaz, la perméabilité au liquide et les isothermes de désorption d'eau. Afin de simuler le séchage isotherme des bétons bas pH, nous avons aussi effectué des mesures de perte de masse dans une ambiance contrôlée en température et en humidité. A l'exception de la mesure de porosité accessible à l'eau, les essais ont été menés sur des échantillons à hydratation stabilisée (plus de 6 mois en cure) pour s'affranchir de l'hydratation du liant qui pourrait modifier la microstructure des bétons. Les échantillons sont saturés sous vide avant les essais. En effet, l'auto-dessiccation associée à l'hydratation peut dans certains cas conduire à une sous-estimation de la saturation réelle du matériau selon les conditions de cure.

V.1.3.1. Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau est déterminée selon la procédure de la recommandation [AFPC-AFREM, 1997]. Les essais sont menés sur des découpes de dimensions Ø11x3 cm d'éprouvettes cylindriques. Les tranches situées dans le quart supérieur et inférieur de l'éprouvette cylindrique ont été exclues par mesure de sécurité, pour éliminer tout effet de bord. Les échantillons sont placés dans un dessiccateur sous vide durant 4 heures au minimum, puis saturés en eau sous vide pendant au moins 24 heures. Ils sont ensuite soumis à

une pesée hydrostatique puis à une pesée à l'air. Leur volume apparent est calculé avec la formule suivante :

$$V_{app} = \frac{m_{air}^{sat} - m_{hyd}^{sat}}{\rho_e} \quad (V - 3)$$

Où :

- V_{app} est le volume apparent en m^3
- m_{air}^{sat} est la masse saturée mesurée par pesée à l'air en kg
- m_{hyd}^{sat} est la masse saturée mesurée par pesée hydrostatique en kg
- ρ_e est la masse volumique de l'eau en kg/m^3

L'étape suivante consiste en l'étuvage des échantillons. Il est préconisé d'effectuer immédiatement un séchage à $105^\circ C$ jusqu'à stabilisation de la masse (deux pesées successives espacées de 24 heures ne diffèrent pas de plus de 0,05%). Cependant, pour limiter l'endommagement des matériaux causé par des gradients thermiques élevés au sein de l'échantillon, un séchage à $50^\circ C$ et à $80^\circ C$ est réalisé pendant 24 heures pour chaque température intermédiaire. Cette opération permet d'obtenir le volume des vides ouverts initialement occupé par l'eau. Ce protocole de montée en température sera utilisé pour l'ensemble des préconditionnements réalisés. Nous pouvons ensuite déduire la porosité accessible à l'eau :

$$\emptyset = \frac{V_v}{V_{app}} = \frac{m_{air}^{sat} - m_s}{m_{air}^{sat} - m_{sat}^{hyd}} \quad (V - 4)$$

Où :

- \emptyset est la porosité accessible à l'eau en %
- m_s est la masse sèche de l'échantillon en kg

V.1.3.2. Coefficient de diffusion aux chlorures

Le coefficient de diffusion est un paramètre qui permet de décrire le transport d'une espèce à travers un matériau poreux lorsqu'une différence de concentration d'une espèce donnée existe entre deux points du matériau. Il s'agit d'un paramètre indispensable pour la modélisation des transferts ioniques au sein d'un milieu et donc pour la prédiction du comportement de l'ouvrage à long terme. Dans les études précédentes sur les bétons bas pH [Codina, 2007 ; Garcia et Verdier, 2009], l'évaluation du coefficient de diffusion selon deux méthodes, LMDC Test [Nugue, 2002] ou recommandation de Nordtest [NTBuild 492, 1999]

s'est avérée difficile à cause de la forte résistivité des bétons bas pH. Dans un premier temps, un essai de migration de chlorures est réalisé pour vérifier cette tendance. Nous utiliserons ensuite une technique alternative avec la méthode par spectroscopie d'impédance électrochimique qui permet de remonter au coefficient de diffusion par la mesure de la résistivité du matériau [Mercado, 2012].

V.1.3.2.1. Recommandation Nordtest NTBuild 492

Les essais de migration des chlorures ont été développés dans le but d'accélérer le transport des chlorures et d'obtenir des mesures rapides de cette grandeur. Les essais de migration de chlorure réalisés sont ceux préconisés par la recommandation [NTBuild 492, 1999]. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel de part et d'autre d'un échantillon de béton par l'intermédiaire d'électrodes, afin de faire pénétrer le traceur (indicateur) dans l'échantillon pour ensuite évaluer sa profondeur de pénétration. C'est cette profondeur de pénétration, fonction du type de béton et de la différence de potentiel appliquée qui permet ensuite le calcul du coefficient de diffusion. Les essais sont conduits sur des coupes d'échantillons de dimensions $\varnothing 11 \times 5$ cm. Comme pour la porosité accessible à l'eau, les tranches ont été prises à mi-hauteur. Dans la recommandation, il est préconisé que le compartiment amont contienne une solution d'hydroxyde de sodium (concentration de NaOH de 12g/l), avec une concentration de chlorure de sodium à environ 110 g/l, et en aval une solution d'hydroxyde de sodium, de même concentration que la solution aval, mais dépourvue de chlorures. Cependant, en raison du faible pH de la solution interstitielle de nos matériaux, la concentration de la solution en amont (NaOH) a été modifiée de sorte à obtenir un pH voisin de 11 pour minimiser les gradients de pH entre la solution et l'échantillon. L'échantillon de béton est préalablement saturé sous vide avec cette solution support avant l'essai. Un schéma de principe de l'essai de migration est consigné en Figure V – 7.

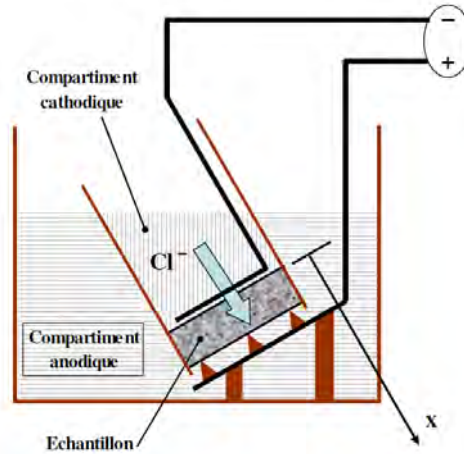


Figure V – 7 : Schéma de principe de l'essai de migration des chlorures [Mercado, 2012]

Une différence de potentiel de 30 V est appliquée entre la cathode et l'anode au début de l'essai. La tension est ensuite ajustée en fonction de l'intensité mesurée (Annexe 2 de la [NTBuild 192, 1999]) de sorte qu'à la fin de la durée de l'essai, le front de pénétration n'atteigne pas l'extrémité de sortie de l'éprouvette mais se situe environ à mi-profondeur. L'échantillon de béton est rompu par fendage à la fin de l'essai et la profondeur de pénétration des chlorures est mesurée par pulvérisation d'un indicateur (nitrate d'argent) qui réagit avec les ions chlorure pour former un précipité blanc (chlorure d'argent) qui noircit à la lumière. La valeur moyenne de la profondeur du front de pénétration est calculée à partir de la mesure sur plusieurs points.

Pour l'exploitation du résultat, le coefficient de migration des chlorures J_e est calculé à partir de la relation de Nernst-Planck sur le flux de chlorures :

$$J_e = -D_e \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{zF}{RT} c \frac{\partial \varphi}{\partial x} + x \frac{\partial \ln \chi}{\partial x} \right) \quad (\text{V} - 5)$$

Où :

- D_e est le coefficient de diffusion effectif en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- c la concentration en chlorures libres en mol/m^3
- R est la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T est la température en Kelvin
- z est la valeur de la valence de l'ion chlorure $z = 1$
- F est la constante de Faraday $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- φ est le potentiel électrique en V
- χ est le coefficient d'activité chimique des ions chlorure
- x est le front d'avancement des chlorures en m

On considère que les réactions chimiques et les chlorures fixés sont négligés. Le champ électrique appliqué atténue l'influence de ces réactions et rend la vitesse de transport des chlorures très élevée. De plus, comme l'hydratation est relativement stabilisée au moment des essais, nous pouvons considérer que la porosité reste constante dans le temps. En faisant l'hypothèse d'un champ électrique suffisamment fort pour que l'activité chimique et le couplage électrochimique entre les différents ions soient négligés, nous pouvons prendre en compte une variation linéaire du potentiel électrique de manière à ce que son gradient soit constant. L'équation bilan devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{nssm} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{zFE}{RT} c \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (V-6)$$

La résolution de l'équation (V-6) dont les détails et hypothèses peuvent être trouvés dans [Deby, 2008] conduit à la formule suivante pour le calcul du coefficient de diffusion apparent ou de migration en régime transitoire D_{nssm} (**n**on **s**teady **s**tate **m**igration) :

$$D_{nssm} = \frac{RTL}{zFE} \times \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (V-7)$$

Avec :

$$E = \frac{U-2}{L} \text{ et } \alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE}} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right)$$

Où :

- D_{nssm} est le coefficient de migration en $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
- T est la température de la solution en K
- U est la tension appliquée en V
- L est l'épaisseur moyenne de la section de l'échantillon en mm
- x_d est la profondeur du front de pénétration des chlorures en mm
- t est la durée de l'essai en h
- erf^{-1} est l'inverse de la fonction erreur
- c_d est la concentration de chlorure à laquelle la couleur change pour un béton ordinaire $c_d \approx 0,07$ en mol.L^{-1}
- c_0 est la concentration de chlorure dans le compartiment cathodique soit une valeur de $c_d \approx 2$ en mol.L^{-1}

L'équation (V-7) peut être ainsi simplifiée à :

$$D_{nssm} = \frac{0,0239 (273+T) \times L}{(U-2) \times t} \times (x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273+T) \times L \times x_d}{U-2}}) \quad (V-8)$$

Où :

- D_{nssm} est le coefficient de migration en $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
- T est la température de la solution en $^{\circ}\text{C}$
- L est l'épaisseur moyenne de la section de l'échantillon en mm
- x_d est la profondeur du front de pénétration des chlorures en mm
- U est la tension appliquée en V
- t est la durée de l'essai en h

Le coefficient de diffusion effectif, unique, qui caractérise l'ensemble matériau poreux et espèce diffusante, et qui n'est fonction ni des conditions initiales (concentration, composition de la solution porale), ni des conditions limites (différence de potentiel de la membrane) est relié au coefficient de migration par la relation suivante :

$$D_{nssm} = \frac{D_e}{\phi} \quad (\text{V} - 9)$$

Où :

- D_e est le coefficient de diffusion effectif de en $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
- ϕ est la porosité du matériau en %

V.1.3.2.2. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) proposée pour la détermination du coefficient de diffusion effectif des chlorures a été développée au LMDC par [Mercado, 2012] pour étudier la diffusion ionique à travers les matériaux poreux. Pour déterminer le coefficient de diffusion effectif des chlorures, il est nécessaire de connaître la constante du matériau poreux, appelée coefficient de forme F_f défini comme étant le ratio entre la diffusivité d'une espèce ionique au travers du matériau et celle de la même espèce au travers de la seule solution porale contenue dans le matériau poreux [Mercado, 2012]. En effet, la diffusion des espèces ioniques se fait à travers le réseau poreux. Le ratio entre la quantité d'espèces ioniques transférée par diffusion à travers un milieu poreux donné et la quantité de la même espèce diffusée dans une solution infiniment diluée dépend de la tortuosité, de la constrictivité et de la connectivité de la structure poreuse. Du fait que la phase solide de ce milieu poreux peut être considérée comme un diélectrique et que la dissipation d'énergie est négligeable (effet de relaxation diélectrique), le ratio entre la quantité d'espèce ionique transférée par conduction électrique et la quantité de cette même espèce mobilisée

(par conduction électrique) en solution infiniment diluée devrait être égal au ratio précédent, en raison des caractéristiques inhérentes à la structure poreuse.

En prenant aussi en compte la relation de Nerst-Einstein [Streicher et Alexander, 1995 ; Snyder, 2001] qui relie la mobilité électrochimique de l'espèce ionique au coefficient de diffusion de l'espèce ionique en solution infiniment diluée, l'expression du coefficient de forme devient :

$$F_f = \frac{D_o}{D_e} = \frac{\sigma_o}{\sigma_{mat}} \quad (V - 10)$$

Où :

- F_f est le coefficient de facteur de forme
- D_o est le coefficient de diffusion en solution infiniment diluée en $m^2.s^{-1}$
- D_e est le coefficient de diffusion effectif au travers du milieu poreux en $m^2.s^{-1}$
- σ_o est la conductivité de la solution porale en $S.m^{-1}$
- σ_{mat} est la conductivité du matériau en $S.m^{-1}$

La procédure expérimentale a pour objectif de mesurer la valeur des paramètres qui permettront d'évaluer le facteur de forme F_f . Ce facteur est calculé avec la deuxième égalité de l'équation (V – 10). La conductivité de la solution interstitielle du béton extraite par la presse est mesurée avec un conductimètre (Cf. Chapitre 4). La conductivité du matériau est déterminée sur des échantillons de dimensions $\emptyset 11 \times 3$ cm avec la formule suivante :

$$\sigma_{mat} = \frac{1}{\rho_{mat}} = \frac{L}{A \times R_{mat}} \quad (V - 11)$$

Où :

- ρ_{mat} est la résistivité du matériau en $\Omega.m$
- L est l'épaisseur de l'échantillon en m
- R_{mat} est la résistance ohmique du matériau en Ω
- A est l'aire de la section transversale de l'échantillon en m^2

La méthode d'EIS permet de déterminer de manière précise la résistance ohmique du matériau poreux étudié et donc la conductivité électrique en vue de l'exploitation de l'équation (V – 11). La spectroscopie d'impédance permet de caractériser l'impédance d'une cellule d'essai correspondant à une large plage de fréquence donnée. L'essai consiste à imposer un signal perturbateur de tension ou d'intensité du courant alternatif à amplitude et fréquence fixes, puis à mesurer le déphasage et l'amplitude du signal. Pour chaque fréquence

testée lors du balayage, le signal défini est la tension ; nous parlons donc de spectroscopie d'électrochimie potentiostatique. A la fin de l'essai, nous obtenons l'impédance Z_ω (ne faisant pas intervenir la fréquence ω mais dépendante de celle-ci) qui est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z_\omega = Z_o (\cos \theta + i \sin \theta) \quad (V - 12)$$

Où :

- $Z_o = |Z|$ est le module d'impédance en Ω
- $\theta = \arg(Z)$ est l'angle correspondant au déphasage entre les signaux en rad

En représentant la partie réelle, $\text{Re}Z$ ($Z_o \times \cos\theta$) qui correspond à la résistance du matériau, en fonction de la partie imaginaire $\text{Im}Z$ ($Z_o \times \sin \theta$) dans un repère cartésien, nous obtenons le diagramme de Nyquist (d'un circuit électrique composé d'une résistance et d'une capacitance idéales et connectées en parallèle) (Figure V – 8) du spectre d'impédance sur lequel nous pouvons déterminer la résistance ohmique R_{mat} du matériau qui correspond à la valeur de $\text{Re}Z$ pour la valeur minimale de $|\text{Im}Z|$.

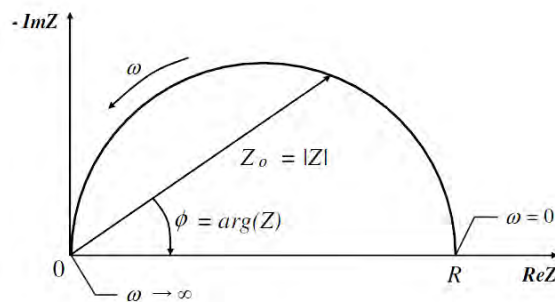


Figure V – 8 : Diagramme de Nyquist type - résistance et capacitance en parallèle [Mercado, 2012]

La dernière étape consiste à utiliser la première égalité de l'équation V – 10 pour déduire le coefficient de diffusion effectif des chlorures D_e sachant que le coefficient de diffusion des chlorures en solution infiniment diluée D_o vaut $2,03 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkins, 1998]. Les détails sur l'instrumentation de l'essai sont disponibles dans la thèse de [Mercado, 2012].

V.1.3.3. Mesure de la perméabilité

La perméabilité d'un matériau correspond à sa capacité à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Cette grandeur est souvent utilisée comme référence pour évaluer l'étanchéité d'un matériau. Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré la perméabilité à l'oxygène et la perméabilité au liquide, à l'eau et à l'éthanol.

V.1.3.3.1. La perméabilité à l'oxygène

Le principe de l'essai consiste à soumettre une éprouvette cylindrique à un gradient constant de pression de gaz, l'oxygène en l'occurrence. Les essais sont menés sur des échantillons de bétons $\text{Ø}15 \times 3 \text{ cm}$ et $\text{Ø}15 \times 5 \text{ cm}$ positionnés dans un perméamètre à charge constante de type Cembureau [Kollek, 1989]. Nous avons mesuré la perméabilité à l'oxygène des échantillons à différents états de saturation (70%, 50%, 30% et 0%). Pour cela, les éprouvettes ont été séchées progressivement à l'étuve à 50°C pour arriver aux états de saturation de 70% et 50%, puis à 80°C pour atteindre 30% et enfin à 105°C pour arriver à l'état sec. L'état de saturation est estimé par rapport à la perte de masse et à la porosité accessible à l'eau moyenne mesurée en amont de l'essai. Lorsque la perte de masse correspondait à l'état de saturation désirée, nous avons procédé à un rééquilibrage des gradients hydriques au sein du matériau avant de lancer l'essai. Pour cela, l'échantillon a été recouvert de deux couches de film cellophane et mis en sac étanche pour limiter les échanges avec l'extérieur, puis a été conservé dans l'étuve pendant une durée au moins égale à celle de séchage [Carcassès et al., 2002].

Avant le lancement de l'essai, le sac contenant l'échantillon est placé dans une salle à température ambiante. L'échantillon est ensuite mis en place dans un manchon en polyuréthane autour duquel est exercée une pression de confinement d'au moins une fois et demie la pression d'injection, à l'aide d'une chambre à air gonflable en caoutchouc. La cellule utilisée pour les essais est présentée sur la Figure V – 9.

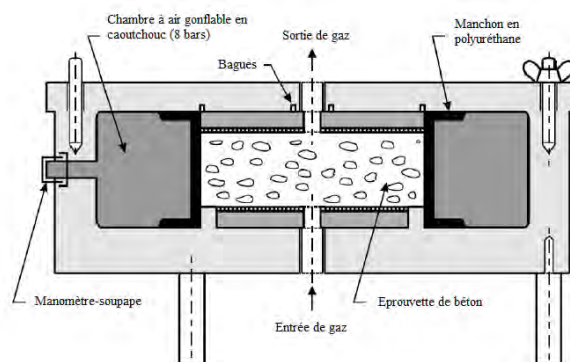


Figure V – 9 : Cellule pour les essais de perméabilité au gaz [Kollek, 1989]

Lorsque la pression d'essai est appliquée, le débit en sortie de cellule est alors mesuré grâce à un débitmètre massique. Le suivi du débit est effectué jusqu'à l'obtention du régime permanent. La perméabilité est obtenue pour 4 pressions d'essai : 1, 2, 3, et 4 bars relatifs. La

perméabilité pour une pression d'essai donnée est ensuite calculée avec la formule suivante, obtenue à partir de la loi de Poiseuille et en considérant la compressibilité du gaz :

$$K_g = \frac{2 \times \mu \times L \times P_s \times Q}{S \times (P_e^2 - P_{atm}^2)} \quad (V - 14)$$

Où :

- K_g est la perméabilité à l'air en m^2
- μ est la viscosité dynamique de l'oxygène soit $2,02 \times 10^{-5}$ Pa.s à $20^\circ C$
- L est l'épaisseur de l'échantillon en m
- P_s est la pression en sortie en Pa
- P_e est la pression d'injection plus la pression atmosphérique en Pa
- Q est le débit massique en $m^3 \cdot s^{-1}$
- S est l'aire de la section de l'éprouvette en m^2
- P_{atm} est la pression atmosphérique en Pa

Dans la percolation de gaz à travers le béton, la faible taille de certaines familles de pores du réseau conduit à une contribution moléculaire à l'écoulement laminaire (chocs des molécules aux parois quand le libre parcours moyen devient supérieur à la taille des pores). Il est nécessaire de distinguer la part d'écoulement laminaire de la part d'écoulement moléculaire qui évolue de façon linéaire avec l'inverse de la pression moyenne selon le modèle proposé par [Klinkenberg, 1941]. En représentant la perméabilité mesurée en fonction de l'inverse de la pression moyenne pour les 4 différentes pressions d'essai, nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à la perméabilité intrinsèque lorsque le matériau est totalement accessible au gaz, c'est-à-dire sec. Dans ce cas, le libre parcours moyen du gaz et donc la contribution moléculaire à l'écoulement sont nuls. La pente de cette droite correspond au coefficient de Klinkenberg qui rend compte de la part d'écoulement moléculaire.

V.1.3.3.2. La perméabilité au liquide

Le principe de l'essai est le même que celui de la perméabilité à l'oxygène décrit précédemment. L'eau présente l'inconvénient de pouvoir réagir avec le milieu, ce qui peut modifier la microstructure du matériau et donc sa perméabilité. La perméabilité à l'eau est cependant celle qui pilote les transferts hydriques et c'est pourquoi sa mesure est réalisée. L'éthanol lui est inerte vis-à-vis des matériaux cimentaires, ce qui rend l'expérience plus rapide, mais la mesure de la perméabilité à ce fluide conduit généralement à un pré

conditionnement préalable ayant pour but de drainer le milieu de son eau résiduelle. Ce séchage peut endommager le matériau et donc modifier sa perméabilité. La mesure de la perméabilité à l'éthanol est réalisée dans le but d'essayer de mettre en évidence cet endommagement. Les essais sont donc menés sur des échantillons de dimensions $\varnothing 11 \times 3$ cm qui ont été séchés avec des paliers de température intermédiaires de séchage (comme pour l'essai de porosité accessible à l'eau) et sur des échantillons sortis de cure et saturés sous vide avant l'essai. Le perméamètre utilisé est présenté en Figure V – 10.



Figure V – 10 : Perméamètre au liquide développé au LMDC

L'accumulateur à membrane alimenté par une bouteille d'azote pour le maintien de la pression de liquide dans le circuit. Cet accumulateur est relié à la cellule d'essai par un circuit de distribution sur lequel un manomètre est monté pour permettre de mesurer la pression d'injection, régulée par le détendeur placé en amont. L'étanchéité latérale de l'éprouvette est assurée par un manchon en latex sur lequel est appliquée une pression de confinement à l'aide d'un circuit pneumatique. Comme pour la perméabilité à l'air, cette pression est 1,5 fois supérieure à la pression d'injection. L'évolution du débit sortant de la cellule de percolation est mesurée par une balance (précise à $\pm 0,001$ g près) reliée à un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition. La perméabilité intrinsèque est déterminée à partir de la mesure du débit en régime permanent avec la formule suivante :

$$K_l = \frac{Q \times \mu \times L}{S \times \Delta P} \quad (V - 15)$$

Où :

- K_l est la perméabilité au liquide en m^2
- μ est la viscosité dynamique du liquide soit $1,00 \times 10^{-3}$ Pa.s à 20°C pour l'eau et $1,20 \times 10^{-3}$ Pa.s à 20°C pour l'éthanol

- L est l'épaisseur de l'échantillon en m
- ΔP est la différence de pression entre l'amont et l'aval en Pa
- Q est le débit volumique en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- S est la section apparente de l'éprouvette en m^2

Comme dit précédemment, la perméabilité à l'éthanol a été mesurée notamment pour obtenir plus rapidement des résultats par rapport à la perméabilité à l'eau (pas d'interaction chimique avec le matériau). Les différents conditionnements des éprouvettes (sec ou saturé) permettront d'obtenir des informations complémentaires sur l'endommagement éventuel du matériau associé au séchage.

V.1.3.3.4. Isotherme de désorption

Les isothermes de sorption-désorption d'eau sont caractéristiques de la microstructure des matériaux à travers la rétention d'eau, car ils donnent l'état de saturation du milieu en équilibre avec une humidité relative d'ambiance. L'analyse des isothermes permet d'en extraire des informations telles que les pressions capillaires développées au cours du séchage. Mais ces isothermes peuvent être exploitées pour évaluer d'autres grandeurs comme par exemple la perméabilité relative à un état de saturation donné. Les isothermes expérimentales peuvent aussi servir à la validation de modèles de réseaux poreux représentatifs des matériaux cimentaires. Durant la thèse, nous nous sommes focalisés sur l'isotherme de première désorption dans l'optique de simuler le séchage. L'essai consiste à mesurer la perte des masses des échantillons conservés dans des cellules étanches à température et humidité contrôlées. Les essais sont menés à 20°C sur 12 échantillons de dimensions de 7 x 3,5 x 0,5 cm. Cette faible épaisseur permet d'atteindre l'équilibre hydrique plus rapidement que sur des épaisseurs supérieures. Cinq paliers d'humidité relative sont étudiés : 97%, 86%, 76%, 55% et 44%. Avant le début des essais, les échantillons sortis de cure, ont été saturés en eau sous vide pour s'assurer d'être à 100 % de saturation. Le dispositif d'essai est présenté sur la Figure V – 11.



Figure V – 11 : Dispositif pour les isothermes à 20 °C

Pour réduire le temps d'obtention des isothermes, deux paliers d'humidité ont été réalisés en parallèle. Pour un palier donné, 6 des 12 échantillons sont placés dans une enceinte climatique dans laquelle il est possible d'imposer une consigne de température et d'humidité (Figure V – 11). En parallèle, pour le deuxième palier, les 6 autres échantillons sont disposés dans des cellules d'essai étanches où la température est pilotée par celle de l'enceinte et où l'humidité est régulée au moyen de solutions salines sursaturées disposées dans des coupelles, les conditions étant contrôlées via des thermo-hygromètres. Les sels utilisés sont : le sulfate de potassium (97%), le chlorure de sodium (76%) et le carbonate de potassium (44%). Un balayage d'azote est réalisé régulièrement (les cellules d'essai sont temporairement ouvertes) pour protéger les échantillons de la carbonatation et le taux de CO₂ dans l'enceinte est contrôlé par un capteur CO₂. Le contrôle de l'équilibre se fait par un suivi régulier de l'évolution de la masse des échantillons. Lorsque la masse du matériau ne varie pas plus de 0,01% entre deux pesées successives espacées d'au moins une semaine, nous considérons que l'équilibre est atteint. A la fin de l'essai, les échantillons sont séchés à l'étuve (50°C, puis 80°C et enfin 105°C) pour déterminer la porosité des échantillons et déduire leur état de saturation pour chaque palier d'humidité étudié.

V.2. Comportement mécanique des bétons bas pH

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux du comportement mécanique des bétons bas pH. Premièrement, les propriétés mécaniques instantanées sont abordées. L'objectif est de vérifier que le critère Andra sur la résistance en compression est respecté à 90 jours et de proposer des relations empiriques permettant de prédire l'évolution des propriétés mécaniques. Pour cela, nous nous baserons sur des lois

existantes [De Schutter et Taerwe, 1996] pour relier l'évolution du degré de l'hydratation à celles des propriétés mécaniques. Dans un second temps, le comportement mécanique différé des matériaux bas pH sera étudié. Les résultats expérimentaux de retrait et de fluage seront complétés d'une analyse comparative avec les données obtenues lors de précédentes thèses [Camps, 2008 ; Ladaoui, 2010] sur des BHP Andra à base de ciments CEM I et CEM V et d'une modélisation du fluage propre à 20°C [Sellier et al., 2012 ; Ladaoui, 2010].

V.2.1. Mesures des propriétés mécaniques instantanées

Les caractéristiques mécaniques instantanées étudiées sont la résistance en compression, le module de Young en compression, la résistance en traction par fendage et la résistance à la flexion 3 points. Pour chacune de ces propriétés, les mesures ont été réalisées à chaque échéance sur trois éprouvettes de béton selon les modes opératoire normalisés présentés dans la partie 1.2.1. Rappelons que les bétons suivent une cure humide avant les essais.

V.2.1.1. Résistance en compression

En ce qui concerne les performances mécaniques instantanées des bétons bas pH, un seul critère est imposé dans le cahier des charges Andra : une résistance en compression supérieure à 70 MPa à terme. Nous considérons que cette résistance seuil devra être obtenue à 90 jours comme cela est généralement considéré dans le cas des liants composés. Cette résistance élevée est représentative des bétons à hautes performances qui sont réputés pour leur bonne durabilité. La résistance mécanique donne une première information puisqu'elle est fortement liée à la densité de la matrice qui régit également les propriétés de transfert. L'ensemble des valeurs moyennes des résistances en compression R_c mesurées sur 3 éprouvettes aux différentes échéances est présenté dans le Tableau V – 2 pour les deux bétons.

Tableau V – 2 : Valeurs des résistances en compression en fonction du temps

Temps (jours)	T_{CV}		T_L	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
1	16,8	1,3	7,2	1,1
3	29,1	1,6	30,9	1,2
5	33,6	0,9	41,0	2,8
7	44,9	3,3	48,4	2,4
10	51,9	2,7	52,7	4,3
14	56,0	2,6	57,7	1,9
28	63,7	4,3	69,5	0,6
90	71,2	5,1	79,7	1,7
180	83,6	0,8	86,3	5,8
395	81,1	1,7	86,6	1,3
760	82,2	3,5	86,3	1,3

L'analyse globale des résistances en compression montre que les résistances des deux bétons atteignent le critère Andra de 70 MPa à 90 jours. Les résistances tendent à se stabiliser à partir de 180 jours autour de 82 MPa pour T_{CV} et 86 MPa pour T_L. Nous pouvons donc considérer que, à terme, les résistances obtenues sont largement supérieures au critère Andra. Malgré leur faible teneur en ciment (37,5% de ciment dans T_{CV} et 20% dans T_L), les additions et les réactions pouzzolaniques permettent d'atteindre des résistances élevées. Les C-S-H formés au cours de l'hydratation peuvent avoir un volume jusqu'à deux fois plus grand que celui de la portlandite qui comme nous l'avons dit est consommé rapidement dans ces liants. Il y a donc une densification de la matrice cimentaire qui conduit à cette augmentation de résistance. De plus, contrairement à la portlandite, les hydrates de C-S-H sont connus pour leur contribution à la résistance du béton. Ces hautes performances mécaniques peuvent aussi être attribuées à l'arrangement granulaire optimisé, et à l'affinité chimique entre la pâte et les granulats calcaire qui procurent une auréole de transition (ITZ) de qualité. [Makani, 2011] montre à travers le MEB que les CEM I Andra contenant des granulats du Boulonnais présentent des fissures très fines à l'ITZ par rapport à d'autres granulats (ex. siliceux).

La Figure V – 12 présente l'évolution des résistances en compression des bétons bas pH en fonction du temps. Celles-ci sont comparées à celles obtenues par [Ladaoui, 2010] sur des bétons à base de CEM I 52,5 et de CEM V/A 42,5 conservés en cure eau. Le ciment CEM V utilisé est constitué de 56% de CEM I, 22% de cendres volantes et 22% de laitier. La

quantité de liant pour le CEM I et le CEM V était respectivement de 400 kg (avec un rapport E/L de 0,43) et 450 kg (avec un E/L de 0,39) par mètre cube de béton. Pour mieux apprécier l'évolution des résistances à court terme et à plus long terme, les graphiques sont présentés avec deux échelles de temps différentes.

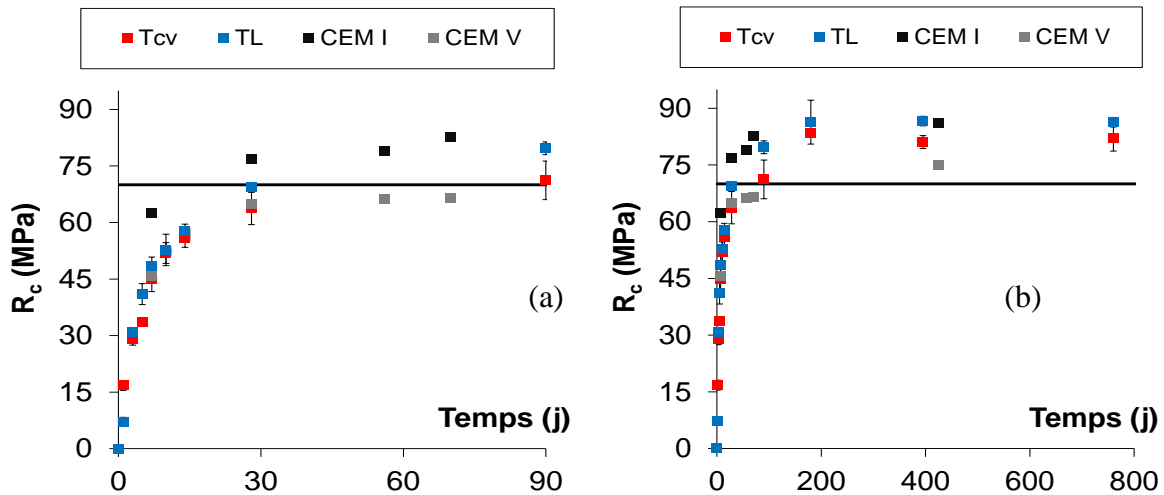


Figure V – 12 : Evolution des résistances en compression R_c en fonction du temps jusqu'à 28 jours (a) et jusqu'à 2,5 ans (b) des bétons bas pH en cure humide de notre étude et des bétons CEM I et CEM V de [Ladaoui, 2010]

Les courbes d'évolution de T_{CV} et T_L ont la même tendance d'évolution que celles de la teneur en eau liée (cf. Figure IV – 29). Au très jeune âge (1 à 3 jours), le liant T_{CV} a une teneur en eau liée plus élevée ce qui implique une plus grande production d'hydrates synonyme de meilleures résistances. A partir de 7 jours, la teneur en eau liée de T_L devient plus importante que celle de T_{CV} et les résistances s'inversent. A 28 jours, nous constatons qu'un écart plus conséquent apparaît entre les deux formules de béton, tout cela en accord avec l'hydratation.

La confrontation des résultats montre que, pour une quantité de liant et un rapport E/L similaires, les résistances en compression des bétons bas pH tendent vers celles des BHP CEM I et CEM V. Malgré la quantité de ciment plus importante dans le liant CEM V, la classe de résistance du ciment (42,5) et l'absence de fumée de silice qui contribue fortement aux performances mécaniques [Sellevord et Radjy, 1983] conduisent à l'obtention de résistances plus faibles que celles des bétons bas pH.

La Figure V – 13 présente les cinétiques d'évolution des résistances en compression des bétons bas pH en fonction du temps, les résistances étant normées par rapport à la valeur à 760 jours. Celles-ci sont comparées à celles obtenues par [Ladaoui, 2010]

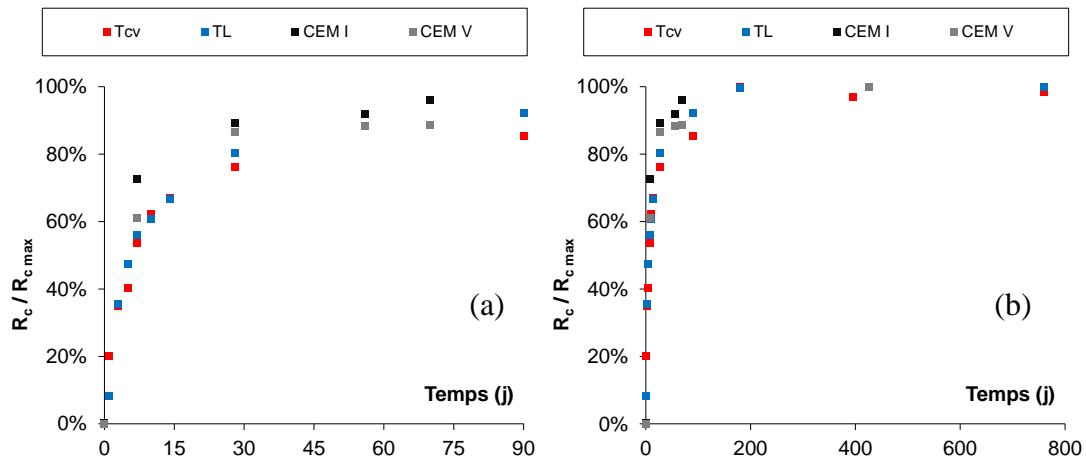


Figure V – 13 : Cinétique de l'évolution des résistances en compression R_c en fonction du temps jusqu'à 28 jours (a) et jusqu'à 2,5 ans (b) des bétons bas pH en cure humide de notre étude et des bétons CEM I et CEM V de [Ladaoui, 2010]

Le gain de résistance initial à 1 jour est piloté principalement par la quantité de clinker dans le liant, d'où les cinétiques plus intenses pour le BHP CEM I au jeune âge. D'autres facteurs tels que l'effet du superplastifiant qui peut retarder la prise (Cf. Chapitre 2) joue aussi un rôle important. Jusqu'à 3 jours, nous avons un gain important de résistance qui correspond à une hydratation importante du ciment dans le liant. En effet, le pic de portlandite (issue de l'hydratation du ciment) a lieu à 3 jours ce qui est aussi en accord avec la simulation du degré d'hydratation du ciment dans le liant qui atteint à cette échéance environ 66% de sa valeur de degré d'hydratation à 90 jours. Ensuite entre 3 et 28 jours, se produit la consommation très rapide de la portlandite (Figure IV – 28) qui conduit à une densification de la matrice cimentaire avec la formation des C-S-H, entraînant un gain de 40 % de la valeur de $R_{c,max}$. Au-delà de 28 jours, l'hydratation des anhydres se poursuit mais beaucoup plus lentement (Phase 4 : décélération de l'hydratation).

V.2.1.2. Module d'élasticité de Young

La rigidité des bétons est caractérisée par le module de Young. Les mesures des modules d'élasticité ont été réalisées à chaque échéance sur trois éprouvettes selon la recommandation [RILEM CPC8, 1975]. Le Tableau V – 3 présente les résultats de module de Young des bétons bas pH aux différentes échéances.

Tableau V – 3 : Valeurs en GPa des modules de Young des bétons bas pH en fonction du temps

Temps (en jours)	T _{CV}		T _L	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
1	24,3	1,8	18,1	2,6
3	31,9	2,6	30,3	1,5
5	34,3	1,6	32,9	2,8
7	36,3	1,7	36,1	0,8
10	37,4	1,3	36,2	0,9
14	37,7	0,1	35,9	2,5
28	41,0	1,1	39,4	1,5
90	41,3	1,8	40,3	1,3
180	40,4	0,5	41,7	1,0
395	40,7	0,7	41,8	0,1
760	41,2	0,4	41,4	0,4

La Figure V – 14 présente l'évolution des modules d'élasticité des bétons bas pH en fonction du temps et sont comparées avec celles obtenues par [Camps, 2007] sur des bétons à base de CEM I 52,5 et de CEM V/A 42,5. Deux échelles sont proposées pour mieux visualiser l'évolution du module à court et long terme.

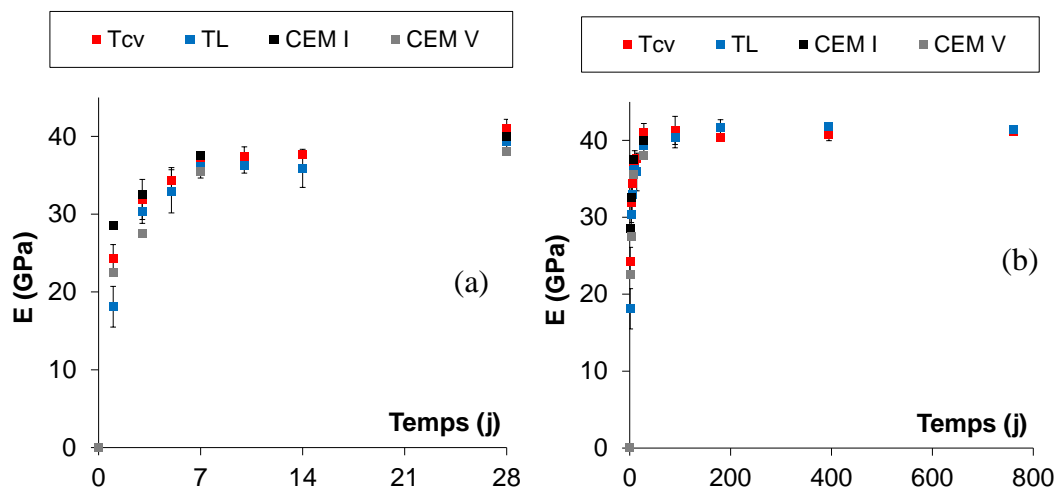


Figure V – 14 : Cinétique de l'évolution du module de Young E en fonction du temps jusqu'à 28 jours (a) et jusqu'à 2,5 ans (b) des bétons bas pH en cure humide de notre étude et des bétons CEM I et CEM V de [Camps, 2008]

Les valeurs de module de Young des bétons bas pH sont toutes comprises entre 40 et 45 GPa à terme (760 jours). Cette valeur élevée est caractéristique des bétons à hautes performances. L'évolution du module de Young des bétons bas pH est similaire à celle du béton à base de CEM V. Au très jeune âge (1 jour), les modules de Young des bétons avec

additions sont relativement faibles par rapport à un béton CEM I (facteur de 2 avec le béton T_L). A 5 jours, avec l'hydratation importante du ciment (comme pour la résistance en compression), les bétons bas pH présentent des modules d'élasticité similaires à ceux des bétons CEM I. Contrairement à la résistance en compression, le module de Young n'augmente pas significativement entre 7 et 28 jours : nous passons de 85% à 91 % de la valeur maximale du module. Or, nous avons vu que cette période correspond à la disparition totale de portlandite et donc à une production importante de C-S-H. Cela implique que la rigidité du matériau est moins impactée que la résistance en compression par les changements microstructuraux (réactions pouzzolaniques, rééquilibrages chimiques à long terme). En effet, à 90 jours les valeurs de module d'élasticité atteignent presque 98 % de leur module d'élasticité à 760 jours.

V.2.1.3. Résistance en traction par fendage

La résistance en traction des bétons bas pH est évaluée indirectement à travers l'essai de fendage. Le Tableau V – 4 récapitule les valeurs moyennes de résistances en traction par fendage obtenues sur 3 essais en fonction de l'échéance de la mesure.

Tableau V – 4 : Valeurs en MPa des résistances en traction par fendage en fonction du temps

Temps (en jours)	T_{CV}		T_L	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
1	1,6	0,1	0,8	0,1
3	2,3	0,2	1,8	0,2
5	2,3	0,1	2,6	0,4
7	3,0	0,4	2,9	0,5
14	3,0	0,3	3,3	0,7
28	3,3	0,3	3,8	0,5
90	3,7	0,4	3,6	0,6
180	3,6	0,3	3,8	0,3
760	3,9	0,2	4,0	0,2

La Figure V – 14 présente les évolutions des résistances en traction par fendage des bétons bas pH en fonction du temps. Comme précédemment, nous présentons les résultats avec deux échelles pour mieux distinguer l'évolution des résistances.

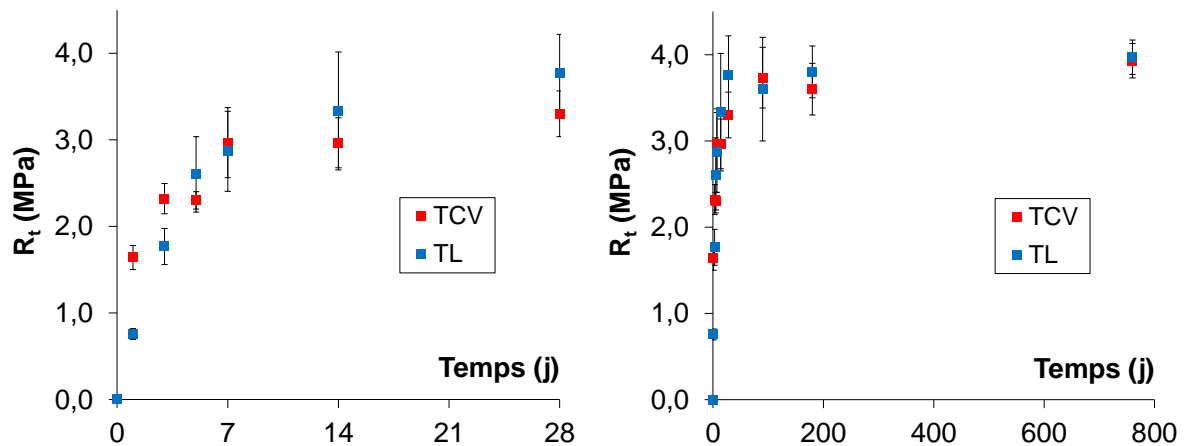


Figure V – 15 : Cinétique de l'évolution de la résistance en traction par fendage R_t en fonction du temps jusqu'à 28 jours (a) et jusqu'à 2,5 ans (b) des bétons bas pH en cure humide

L'évolution des résistances en traction est similaire à celle des résistances en compression jusqu'à 28 jours. Nous pouvons supposer que cette propriété mécanique est impactée par la densification de la matrice cimentaire (C-S-H issus des réactions pouzzolaniques). En revanche, comme pour le module de Young, les résistances n'augmentent pas significativement au-delà 28 jours (90% de la résistance à 800 jours), nous pouvons alors supposer que les modifications structurales liées à la poursuite des réactions d'hydratation (et rééquilibrage) ont également un impact modéré sur cette propriété mécanique.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer aussi que les écart-types sont beaucoup plus importants que ceux obtenus sur la résistance en compression ou sur le module de Young. En fendage, une surface importante de l'éprouvette est sollicitée, et donc statistiquement, il est possible avoir davantage d'hétérogénéités (défauts) d'une éprouvette à l'autre.

V.2.1.4. Résistance en traction par flexion trois points

Le comportement à la rupture du béton est caractérisé par un essai de flexion trois points. Les déformations sont enregistrées par des capteurs LVDT. Lors de l'essai, la flèche et l'ouverture de fissure ont été mesurées en fonction de l'effort appliqué (Figure V – 16) pour différentes échéances. Nous avons préparé 3 éprouvettes par échéance de mesure, cependant en raison de problèmes techniques avec la presse, pour certains échéances (T_L 7 jours et T_{CV} 14 jours) uniquement deux essais étaient exploitables.

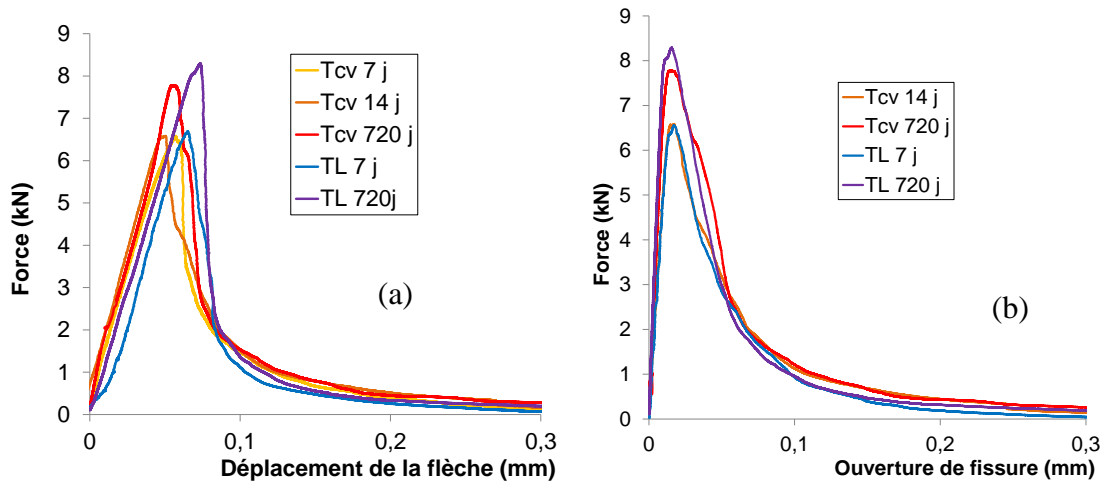


Figure V – 16 : Evolution de la flèche (a) et de l'ouverture de fissure (b) en fonction de la force

Les valeurs de la contrainte associée à la force maximale enregistrée et l'énergie de fissuration sont données dans le Tableau V – 5.

Tableau V – 5 : Evolution de la résistance en flexion et de l'énergie de fissuration en fonction du temps

Temps (en jours)	Résistance en flexion		Energie de fissuration	
	T _{CV}	T _L	T _{CV}	T _L
7	4,87 MPa	4,97 MPa	0,59.10 ⁻⁴ MJ/m ²	0,53.10 ⁻⁴ MJ/m ²
14	4,94 MPa	-	0,53.10 ⁻⁴ MJ/m ²	-
760	5,76 MPa	6,14 MPa	0,83.10 ⁻⁴ MJ/m ²	0,62.10 ⁻⁴ MJ/m ²

*Problème de presse pour T_L à 14 jours

Nous observons des tendances d'évolution de résistance similaires avec celle de la résistance en traction, à savoir que la résistance évolue peu entre 7 et 14 jours sur T_{CV}. Le gain de résistance entre 7 et 760 jours d'environ 25%. Les valeurs mesurées sont supérieures à celles obtenues par l'essai de fendage brésilien. On peut en partie corrélérer cela au fait que, la zone sollicitée étant moins étendue par rapport à celle dans le cas de l'essai par fendage, la probabilité est moindre d'avoir des défauts qui peuvent entraîner une rupture prématurée pour des charges plus faibles. Ces deux méthodes permettent d'évaluer indirectement la résistance en traction intrinsèque du matériau.

L'énergie de fissuration du béton est une grandeur importante pour évaluer le risque de fissuration des bétons et pour la prédiction du comportement structural de l'ouvrage par des modèles mécaniques. Elle correspond à l'aire sous la courbe de la Figure V – 16a. Outre l'évaluation de la résistance en traction par flexion, les courbes de force-déformation et les propriétés mécaniques instantanées serviront d'outils de validation du modèle d'endommagement de [Sellier et al., 2013] sur les bétons bas pH.

V.2.2. Modélisation des propriétés mécaniques instantanées

L'objectif est d'établir des lois empiriques avec lesquelles une estimation des caractéristiques mécaniques à partir du degré d'hydratation prédit par le modèle d'hydratation (cf. Chapitre 4) serait possible. La prédiction de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation se fera à partir de la loi empirique de [De Schutter et Taerwe, 1996]. Nous modéliserons également l'essai de flexion trois points avec le modèle d'endommagement de [Sellier et al., 2013] afin d'évaluer l'énergie de fissuration des bétons bas pH par analyse inverse.

V.2.2.1. Simulation de l'évolution des propriétés mécaniques

[De Schutter et Taerwe, 1996] propose de décrire l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation du béton. Cette relation a été validée sur des bétons à base de CEM I, mais aussi sur des bétons à base de laitier [Kolani, 2011]. Nous proposons ici de vérifier sa validité sur les bétons à base de liants ternaires T_{CV} et T_L de notre étude. La loi empirique est la suivante :

$$X_{\alpha} = X_{i\infty} \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)^{n_i} \quad (V - 12)$$

Où :

- X désigne la propriété mécanique considérée (en MPa)
- α est le degré d'hydratation
- X_{α} est la valeur de la propriété mécanique considérée à un degré d'hydratation α
- $X_{i\infty}$ est la valeur de calage de la propriété mécanique considérée à hydratation totale ($\alpha = 1$)
- α_0 est un paramètre intrinsèque au matériau qui correspond au degré d'hydratation au seuil de percolation
- n_i contrôle la morphologie de l'évolution dans le temps.

Pour appliquer cette relation avec les données expérimentales disponibles, il est important de connaître le degré d'hydratation des éprouvettes à chaque échéance de mesure. Pour cela, nous avons simulé l'hydratation des éprouvettes à l'aide du modèle d'hydratation

pour déterminer la valeur du degré d'hydratation α correspondant à chaque mesure de propriété mécanique (cf. Chapitre 4, Figure IV – 30).

En l'absence de moyen de vérification pour s'assurer que le degré d'hydratation prédit par le modèle soit correct, nous avons décidé d'utiliser deux approches différentes pour appliquer la relation de [De Schutter et Taerwe, 1996]. L'objectif est de disposer d'un outil simple capable de prédire l'évolution des résistances à partir des quelques uniques points de mesure réalisés au jeune âge. Dans un premier temps, comme ce modèle a été conçu pour le jeune âge, nous avons réalisé le calage des paramètres de la loi sur les données expérimentales obtenues sur les 7 premiers jours (calage partiel sur la base des données obtenues à 1, 3, 5 et 7 jours). Nous avons ensuite confronté les résultats expérimentaux obtenus au-delà de la première semaine avec les valeurs prédites par le modèle pour vérifier que nous obtenons une bonne tendance. Cette comparaison nous permet de valider la prédiction du degré d'hydratation par le modèle d'hydratation si les résultats à long terme concordent. L'autre approche consiste à effectuer le calage sur l'ensemble des points expérimentaux, notamment ceux à plus long terme (calage global), pour vérifier que les paramètres de calage entre les deux approches sont similaires, ce qui permettrait ainsi de valider la prédiction des deux modèles utilisés. Sur la Figure V – 17, la confrontation entre la simulation et les données expérimentales des évolutions de la résistance en compression, du module de Young et de la résistance en traction par fendage en fonction du degré d'hydratation est présentée avec les deux différentes approches.

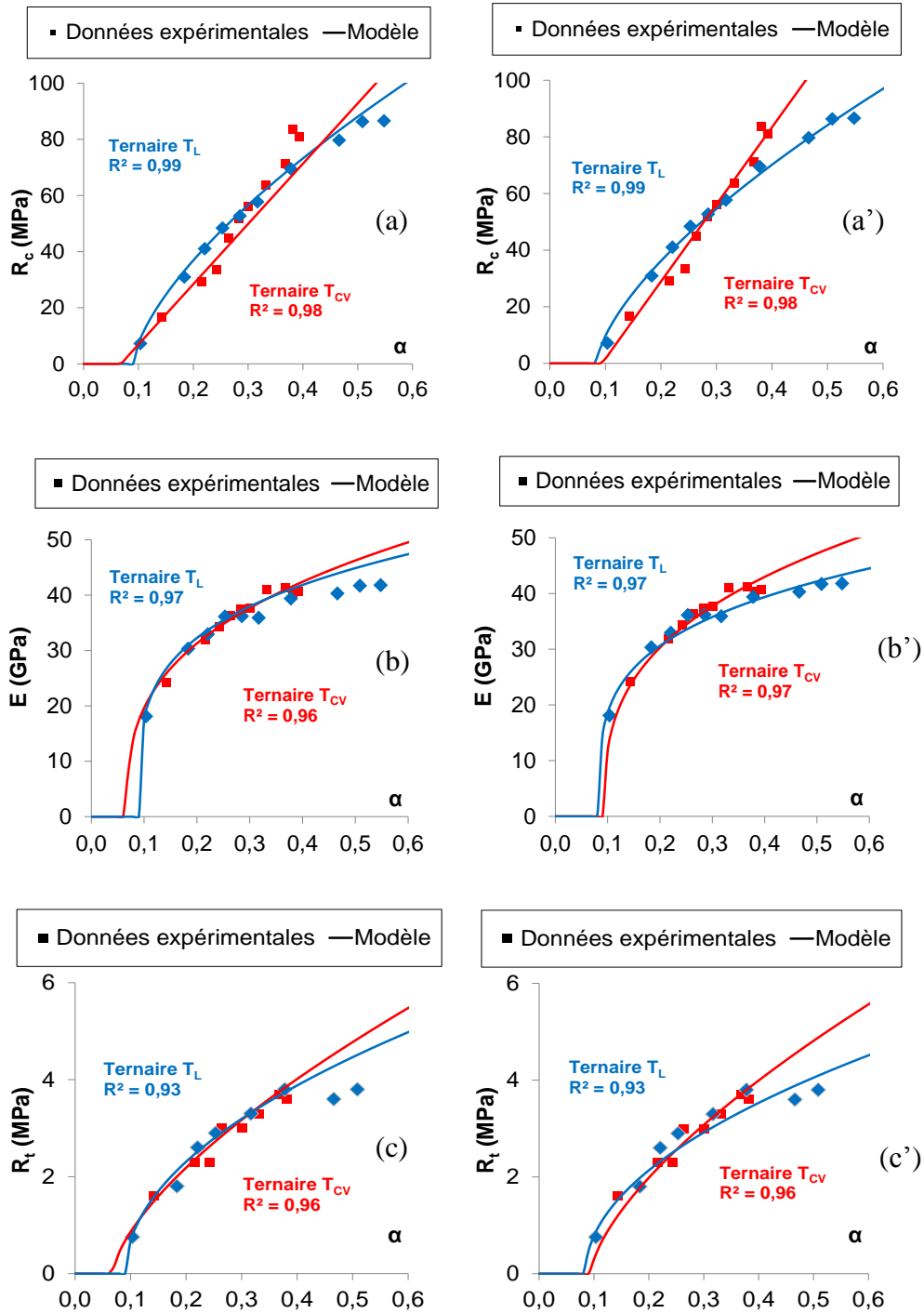


Figure V – 17 : Confrontation des évolutions des propriétés mécaniques expérimentales et simulées en fonction du degré d'hydratation avec l'approche « calage partiel » (a, b et c) et l'approche « calage global » (a', b' et c')

Le Tableau V – 6 présente les valeurs des paramètres de calage utilisés pour les deux approches considérées.

Tableau V – 6 : Paramètre de calage de la loi de [De Schutter et Taerwe, 1996]

	T_{CV}						T_L					
	Calage partiel			Calage global			Calage partiel			Calage global		
	X_∞	n	α_0	X_∞	n	α_0	X_∞	n	α_0	X_∞	n	α_0
R_c (MPa)	200	1,00	0,07	247	1	0,09	149	0,66	0,09	141	0,66	0,08
E (GPa)	60	0,66		62	0,7		55	0,50		51	0,50	
R_t (MPa)	7,9	0,33		8,2	0,3		6,7	0,25		6,0	0,25	

Dans le calage, le seuil de percolation mécanique est imposé comme étant unique pour toutes les propriétés mécaniques considérées, et propre à chaque béton. Pour le liant T_{CV} , un seuil de percolation de 0,07 correspond à une durée d'hydratation prédite par le modèle de 9 heures et 20 minutes, temps pour lequel le flux de chaleur est maximal sur les calorimétries. L'étude de [Bentz et al. 2015] montre qu'il existe une forte corrélation entre le flux de chaleur maximal et le temps de prise. Selon [Garrault-Gauffinet, 1998], le temps associé au flux de chaleur maximal correspondrait au début de la coalescence des hydrates. Dans le cas du liant T_L , un seuil de percolation de 0,09 est atteint à 19 heures, toujours selon le modèle, alors que le flux de chaleur expérimental est maximal à 7 heures. Cet écart peut être expliqué par une sous-estimation dans le modèle de l'avancement du degré d'hydratation au jeune âge (activation du laitier). L'utilisation de superplastifiant peut aussi décaler le temps de prise et donc ce seuil de percolation.

L'approche par calage partiel décroche des valeurs expérimentales au-delà de 28 jours pour la résistance en compression de T_{CV} ($\alpha = 0,33$) (a). La raison de ce décalage provient de la prédiction du degré d'hydratation qui se stabilise assez rapidement à 28 jours, alors que les changements microstructuraux se poursuivent et font évoluer les résistances mécaniques (Figure V – 13). L'approche du calage global permet de compenser cet écart à long terme.

Nous proposons de définir le terme X_{prob} pour donner une valeur de la propriété mécanique considérée, à hydratation quasi-totale selon les prédictions du modèle, que l'on pourrait noter « probable » et plus réaliste du point de vue mécanique que celle de X_∞ , en particulier dans le cas de nos matériaux. En effet, les valeurs de X_∞ sont les valeurs de calage obtenues par extrapolation pour un degré d'hydratation total, soit $\alpha = 1$, qui reste inaccessible. Nous avons en effet constaté que la proportion d'anhydres résiduels (fumée de silice, cendres volantes) des bétons bas pH demeure élevée à long terme et que, par conséquent, il est impossible d'atteindre un degré d'hydratation égal à 1 par manque de clinker. La simulation de l'hydratation des bétons bas pH avec le modèle d'hydratation sur 300 ans montre que le

degré d'hydratation du liant T_{CV} est de 0,40 et celui de T_L de 0,65. Ce degré d'hydratation évolue très faiblement au-delà de ce temps. Nous pouvons alors considérer ces valeurs comme étant les degrés d'hydratation à hydratation « quasi-totale ». Les valeurs de X_{prob} sont données dans le Tableau V – 7.

Tableau V – 7 : Propriétés mécaniques calculées à hydratation quasi-totale

	T_{CV}	T_L
	X_{prob}	X_{prob}
R_c (MPa)	86	97
E (GPa)	43	45
R_t (MPa)	4,1	4,5

A l'échéance de deux ans, les propriétés mécaniques mesurées expérimentalement sur T_{CV} sont proches de celles à hydratation quasi-totale. En revanche dans le cas des bétons T_L , cette différence est plus marquée notamment pour la résistance en compression (86,3 contre 97 MPa) car l'hydratation du laitier, très lente, demeure encore peu avancée à cette échéance.

[El Bitouri, 2014] propose de faire évoluer le degré d'hydratation en prenant en compte les changements microstructuraux dus à des échanges de calcium entre les différentes phases présentes dans la matrice cimentaire pour mieux reproduire l'évolution des résistances en compression à long terme sur la base d'un calage à court terme.

Au-delà de pouvoir prédire l'évolution des résistances à partir de quelques essais mécaniques au jeune âge, la connaissance de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation permettra d'alimenter les modèles mécaniques pour simuler le comportement THCM de l'ouvrage.

V.2.2.2. Modélisation de l'essai flexion 3 points

A partir de l'ensemble des propriétés mécaniques mesurées, nous simulons dans cette partie l'essai de flexion 3 points avec le modèle d'endommagement de [Sellier et al., 2013]. L'objectif est de pouvoir valider le modèle sur les bétons bas pH et donc de vérifier s'il est capable de simuler la propagation de fissures dans ces matériaux. Le modèle d'endommagement [Sellier et al., 2013] nécessite comme paramètres d'entrée les données présentées dans le Tableau V – 8.

Tableau V – 8 : Données d'entrée du modèle d'endommagement [Sellier, 2013]

Paramètres	Désignation
R_c	Résistance en compression
R_t	Résistance en traction directe
E	Module de Young
ν	Coefficient de Poisson
G_f^t	Energie de fissuration en traction
ε^{pic^t}	Déformation associée au pic de traction
ε^{pic^c}	Déformation associée au pic de compression

Nous avons fait des hypothèses sur certains paramètres que nous n'avons pas mesurés expérimentalement. Pour la résistance en traction directe, nous avons estimé sa valeur en multipliant la résistance en traction par fendage par 1,4 [Narayanan et Green, 1981]. Un coefficient de Poisson de 0,2 (comme pour les bétons classiques) a été pris pour la modélisation. La déformation associée au pic de compression considérée dans le modèle est de 2‰, et celle associée au pic de traction est approchée par le rapport de la résistance en traction avec le module de Young en considérant que le comportement est linéaire jusqu'à la résistance au pic. Le maillage éléments finis utilisé pour l'éprouvette est présenté sur la Figure V – 18. Pour avoir un maximum de précision, le maillage est affiné au niveau de l'entaille.

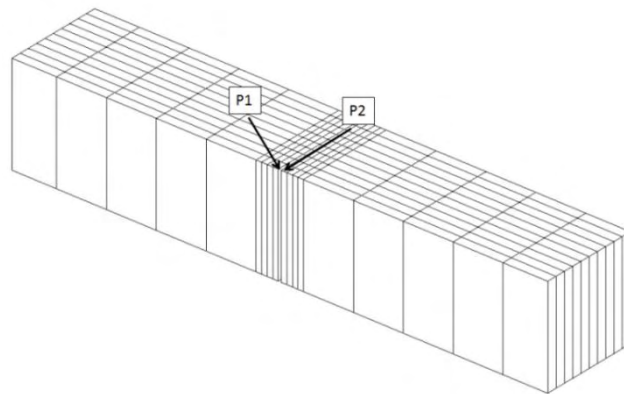


Figure V – 18 : Maillage éléments finis des éprouvettes de flexion trois points

Une confrontation de la simulation de l'essai calculé avec le modèle d'endommagement et des résultats expérimentaux est présentée sur la Figure V – 19 pour l'éprouvette de béton T_{CV} à 14 jours et sur la Figure V – 20 pour celle de béton T_L à 7 jours.

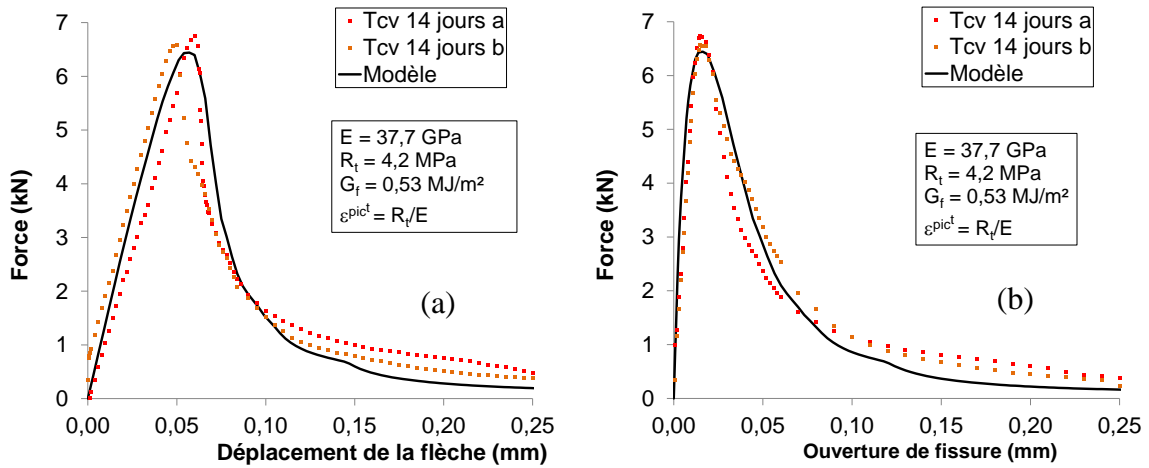


Figure V – 19 : Confrontation des simulations du déplacement de la flèche (a) et de l'ouverture de fissure (b) avec les résultats expérimentaux du béton T_{CV}

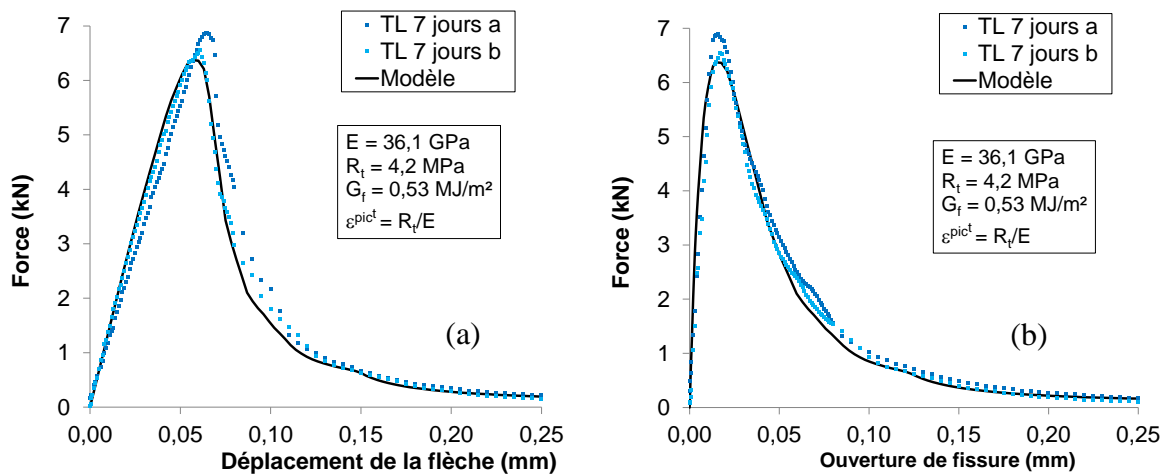


Figure V – 20 : Confrontation des simulations du déplacement de la flèche (a) et de l'ouverture de fissure (b) avec les résultats expérimentaux du béton T_L

Les valeurs des principaux paramètres de calage sont affichées sur la Figure V – 19 et Figure V – 20. Le module de Young permet de gérer la pente de la courbe pré-pic, la résistance en traction contrôle la force de rupture et l'énergie de fissuration pilote la partie post-pic de la courbe. Nous retrouvons par le modèle des résultats similaires en termes d'ordre de grandeur, de tendance et d'amplitude.

Un même jeu de paramètre permet de retrouver par la modélisation une bonne concordance pour la courbe force-flèche mais aussi pour la courbe force-ouverture de la fissure. Dans la simulation du modèle, cette ouverture de la fissure correspond à la variation de l'espacement entre les points P1 et P2 du maillage présenté sur la Figure V – 18 afin de reproduire le dispositif expérimental utilisé pour l'essai.

V.3. Comportement différée des bétons bas pH

La caractérisation du comportement différé du matériau est indispensable pour permettre une simulation correcte de la tenue mécanique des ouvrages en phase exploitation. Les phénomènes de retrait et de fluage du béton peuvent en effet avoir des effets néfastes sur les structures, comme des redistributions de contraintes et, des déformations excessives à l'origine de la formation de fissures. Les objectifs sont de caractériser le retrait et le fluage des bétons bas pH dans des conditions de laboratoire car ces données, notamment pour le fluage, font défaut dans la littérature. L'autre aspect de cette étude est également d'analyser la phénoménologie de ces mécanismes en tentant de corrélérer la microstructure singulière de ces matériaux avec des évolutions de déformations différées potentiellement différentes de celles de formulations de bétons plus traditionnelles. En outre, nous rappelons que l'Andra a défini un critère vis-à-vis du retrait total avec une valeur comprise entre 500 $\mu\text{m/m}$ et 600 $\mu\text{m/m}$ pour réduire le risque de fissuration. Pour cela, les conditions d'essais ont été définies avec précision, afin de répondre à nos interrogations tout en évitant un trop grand nombre de configurations d'essais :

- Deux modes de « cure », terme utilisé dans ce document pour exprimer les conditions environnementales avant la mise en charge de fluage ont été testés. Le mode endogène sans échange hydrique est représentatif du béton au cœur de la structure. La cure humide permet de limiter les contractions d'auto-dessiccation et de limiter le couplage entre retrait endogène et fluage durant l'essai sous charge.
- La mise en charge de fluage est appliquée au bout de 90 jours, afin d'analyser le fluage sur matériau à hydratation avancée et limiter tout couplage chemo-mécanique.
- Le fluage en mode endogène, dit fluage propre, et le fluage en mode dessiccation, dit fluage total sont déterminés en retranchant respectivement le retrait endogène et le retrait total, mesurés sur des éprouvettes ayant subi le même mode de cure (humide ou endogène) des déformations différées sous charge. Le fluage de dessiccation correspond, quant à lui, à la différence entre le fluage total et le fluage propre. Il est primordial que ces analyses soient menées sur des éprouvettes soumis à une cure identique et ayant ainsi un degré de saturation relativement proche, afin d'estimer correctement l'effet du séchage sur le retrait et le fluage.

Nous étudierons successivement les déformations libres et les déformations sous charge des bétons bas pH en fonction des différentes cures et conditions de stockage étudiées

(Figure V – 4). Puis, nous simulerons les déformations différées de ces bétons avec un modèle rhéologique [Sellier et al, 2009].

Dans cette partie du chapitre, pour les présentations des graphiques, nous adopterons les conventions et codifications suivantes :

Les déformations de contraction sont positives et celles de gonflement négatives.

- Les mesures expérimentales sont représentées par des marqueurs ; celles réalisées sur des éprouvettes soumises à une cure endogène sont désignées par un marqueur plein et les éprouvettes soumises à une cure humide par un marqueur vide.
- La couleur noire est utilisée pour symboliser les déformations qui ont eu lieu pendant la période de cure. La couleur violet désigne les déformations mesurées en condition de dessiccation (déformations totales), la couleur rouge est utilisée pour la condition endogène (déformations d'auto-dessiccation) et la couleur bleue représente la part de déformation liée à la dessiccation (déformations de dessiccation).
- Les lissages avec les formules de l'Eurocode 2 [EN 1992-2, 2006] (pour effacer les imprécisions de mesure sur le retrait et obtenir des courbes de fluage plus lisses) ainsi que les simulations du modèle rhéologique sont représentés par un trait continu.

V.3.1. Les déformations libres de retrait

Les déformations de retrait en cure humide et endogène sont mesurées pendant les 90 premiers jours. Au bout de 90 jours, date de mise en charge de fluage, une partie des échantillons est mis en séchage et l'autre isolé hydriquement afin de suivre respectivement le retrait total et endogène. Un lissage des points expérimentaux a été réalisé avec la procédure d'identification expérimentale décrite dans la section B.104 de Eurocode 2 [EN 1992-2, 2006]. Ce lissage permet de pouvoir interpoler et extrapoler les valeurs de retrait pour ensuite calculer les valeurs déformations de fluage.

La Figure V – 21 donne les évolutions du retrait des bétons bas pH pendant et après cure endogène qui peuvent être comparées à celui des bétons plus classiques CEM I et CEM V sur la Figure V – 22 [Ladaoui, 2010]. La Figure V – 23 donne les évolutions des retraits des bétons bas pH pendant et après cure humide. L'origine des temps pour l'ensemble des graphiques correspond au début de la mesure soit 24 heures après le coulage.

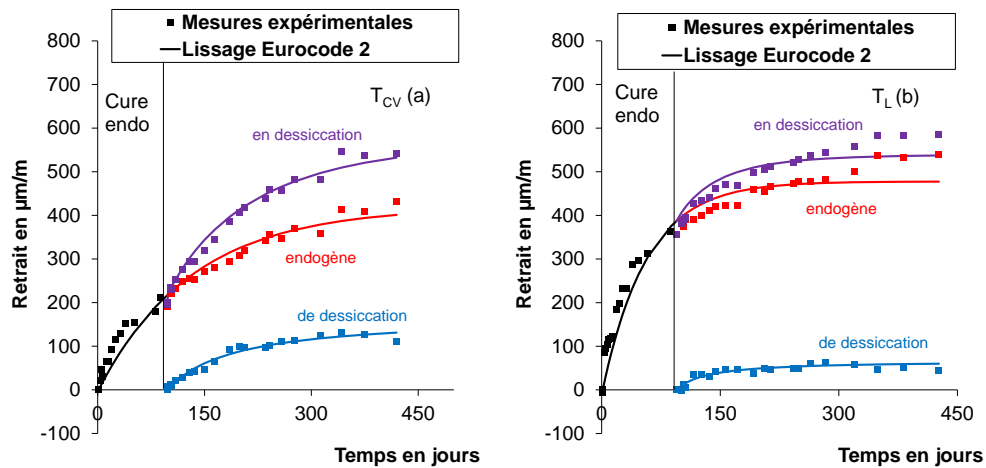


Figure V – 21 : Evolution des retraits endogène, total et de dessiccation du béton T_{CV} (a) et T_L (b) avec un lissage Eurocode 2 après une cure endogène de 3 mois

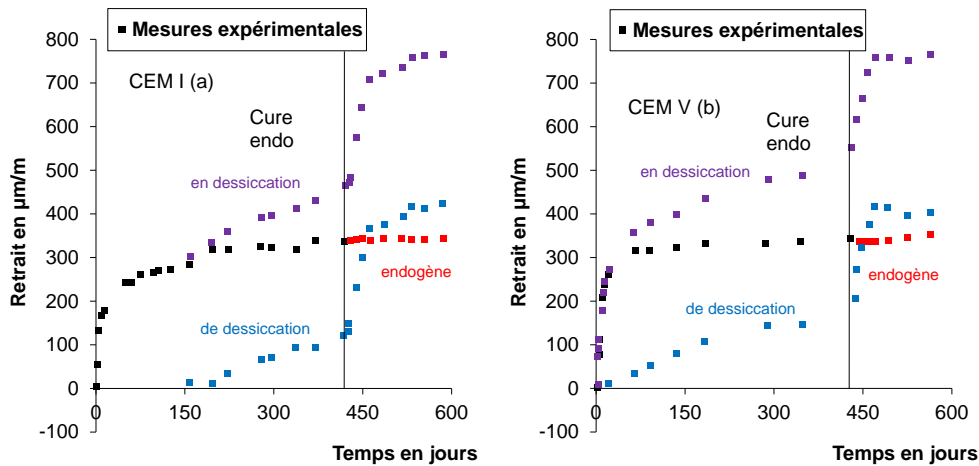


Figure V – 22 : Evolution des retraits endogène, total et de dessiccation du béton CEM I (a) et CEM V (b) après cure endogène de 1 an et 3 mois [Ladaoui, 2010]

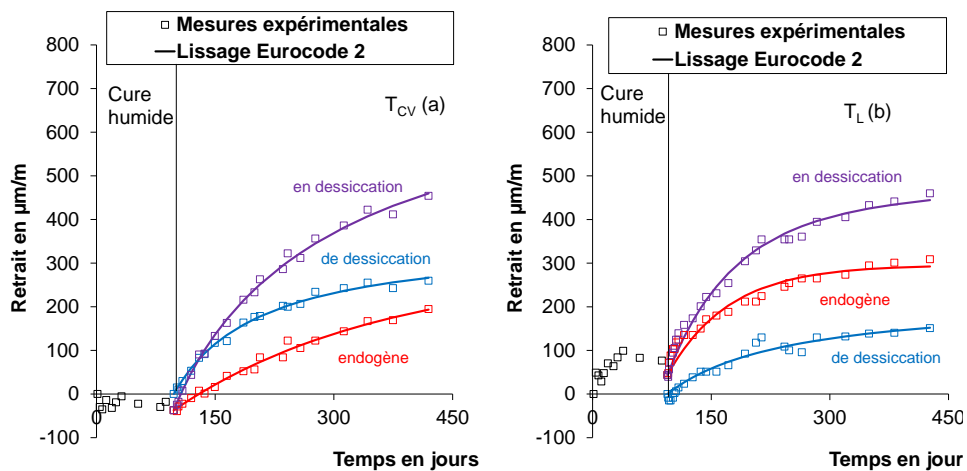


Figure V – 23 : Evolution des retraits endogène, total et de dessiccation du béton T_{CV} (a) et T_L (b) avec un lissage Eurocode 2 après une cure humide de 3 mois

Le modèle proposé dans l'Eurocode 2 pour simuler les déformations de retrait permet un lissage correct des points expérimentaux sauf pour la formule de béton T_L en cure endogène. Ces écarts pourraient être dus soit à un problème expérimental ou à une hydratation lente du laitier qui se poursuit et que le modèle réglementaire ne peut retranscrire malgré les paramètres de calage.

L'amplitude du retrait total des éprouvettes ayant subi une cure endogène est, à 420 jours, de 540 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T_{CV} et de 600 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T_L . Les éprouvettes ayant été en cure humide développent à la même échéance un retrait de 450 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T_{CV} et 480 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T_L . Les cinétiques sont encore non négligeables à cette échéance et laissent augurer des amplitudes supérieures à la valeur limite de 500-600 $\mu\text{m}/\text{m}$ à très long terme. De manière globale, le béton T_L développe des amplitudes de retrait légèrement plus importantes, quel que soit le mode de cure ou le mode de conservation postérieur à la cure. En effet, le liant T_L possède davantage de liant hydraulique (20% de CEM I et 47,5 % de laitier) que T_{CV} (37,5 % de CEM I) et il est possible qu'il comporte une plus grande quantité de C-S-H et que sa porosité soit donc affinée. Ce qui expliquerait le retrait endogène plus intense lié à de plus fortes pressions capillaires, mais également un retrait de dessiccation a contrario plus limité que celui de T_{CV} .

La confrontation avec les résultats de [Ladaoui, 2010] montre que les bétons bas pH, après une cure endogène, présentent à 420 jours un retrait endogène plus important que celui des bétons à hautes performances CEM I / CEM V (80 $\mu\text{m}/\text{m}$ de plus pour T_{CV} et 180 μm de plus pour T_L). Ces déformations sensiblement supérieures à celles de BHP de formulations plus usuelles sont associables à un réseau poreux plus fin. En effet, les C-S-H des bétons bas pH possèdent des C-S-H avec de faibles rapports Ca/Si (cf. Chapitre 4) qui selon [Bach, 2010] a pour conséquence un allongement des chaînes de silicate. Les pores capillaires sont donc réduits et les pressions capillaires plus élevées. A long terme, après la mise en dessiccation à 20°C et 50% d'humidité relative, les bétons CEM I et CEM V développent respectivement des retraits totaux de 764 $\mu\text{m}/\text{m}$ et de 814 $\mu\text{m}/\text{m}$ à 560 jours tandis que les prévisions à partir du lissage de l'Eurocode 2 à cette même échéance donnent un retrait de 560 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T_{CV} et 590 $\mu\text{m}/\text{m}$ pour T_L . Nous obtenons donc des retraits totaux similaires, voire plus faibles que ceux de bétons de même classe de résistances. Il serait compliqué de réduire davantage le retrait. Une des solutions serait l'utilisation d'agent réducteur de retrait dans la formule de béton. Cependant, comme la quantité de superplastifiant est à 1,5% de la masse de liant, il

faudrait revoir la limite imposée sur la quantité d'agent organique fixée à 1,5% par l'Andra pour cette étude.

Le type de cure joue un rôle important sur la cinétique d'évolution du retrait pour les deux types de bétons. L'amplitude de retrait endogène est ainsi fortement réduite après une cure humide du fait de la saturation des pores qui limitent les tensions capillaires. En revanche, lorsque les éprouvettes sont soumises au séchage après leur cure, on constate que le retrait de dessiccation des éprouvettes qui ont subi une cure humide est quasiment doublé par rapport à celles qui ont suivi la cure endogène. Ceci peut s'expliquer par un degré de saturation et donc un gradient hydrique avec l'ambiance supérieurs de ces éprouvettes en fin de cure. En effet, l'auto-dessiccation en cure endogène n'est pas compensée par l'apport d'eau du milieu extérieur dans ce cas. En terme de retrait total (endogène et de dessiccation), il semble que, à long terme, les évolutions se rapprochent. Il semblerait donc que les déformations libres des bétons convergent indépendamment de l'histoire hydrique dès lors que leurs degrés de saturation deviennent équivalents.

La variation de masse des échantillons a aussi été mesurée afin (i) de vérifier l'étanchéité des éprouvettes en condition endogène et (ii) d'analyser le lien avec le retrait de dessiccation. Les variations de masse en fonction du temps sont présentées sur la Figure V – 24.

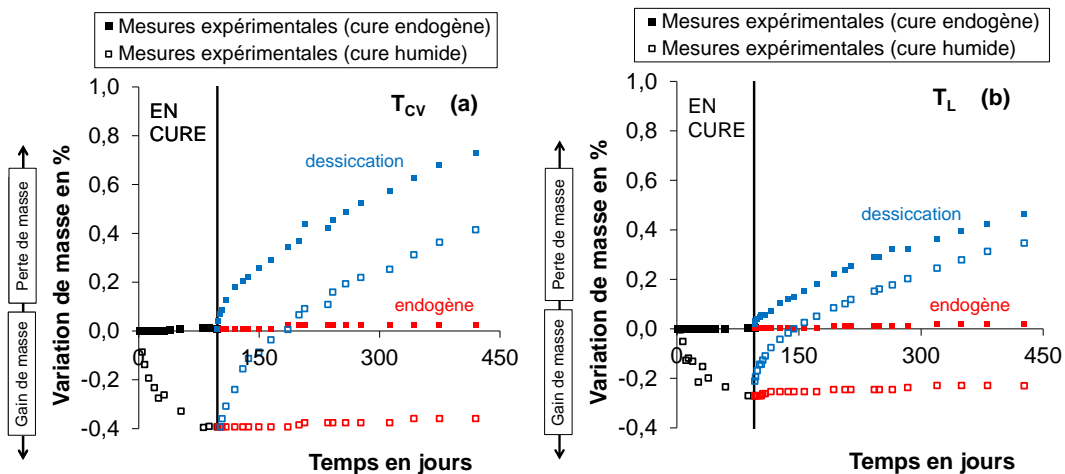


Figure V – 24 : Perte de masse en fonction du temps des bétons T_{CV} et T_L

Durant la cure humide, on constate une prise de masse, pouvant être attribuée à une diffusion de l'eau dans la microporosité et peut-être entre les feuillettes de C-S-H. Dès la mise en dessiccation, les pertes de masse augmentent avec des cinétiques plus importantes après une cure humide du fait d'un gradient hydrique élevé. A plus long terme, il semble que les

évolutions tendent à converger, ce qui confirmerait l'hypothèse émise précédemment selon laquelle ce phénomène serait lié à des états hydriques des matériaux qui deviendraient très proches. Cet effet est particulièrement prononcé dans le cas de T_L .

En condition endogène, les pertes de masse sont inférieures à 0,03% sur l'ensemble des éprouvettes. Cette variation de masse très faible confirme que les déformations mesurées sur ces éprouvettes correspondent bien à du retrait endogène et que la proportion de retrait de dessiccation parasite est négligeable.

La Figure V – 25 illustre le lien entre le retrait de dessiccation et la perte de masse.

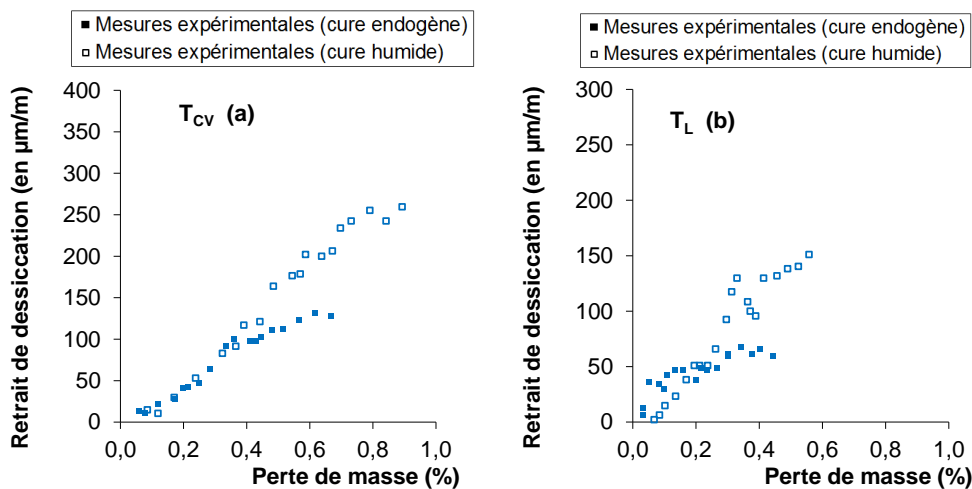


Figure V – 25 : Evolution du retrait de dessiccation en fonction de la perte de masse, après les deux modes de cure, pour les bétons T_{CV} (a) et T_L (b)

L'analyse permet de mettre en évidence l'existence de trois phases entre le retrait de dessiccation et la perte de masse [Yurtdas, 2006]. La première phase est une perte de masse sans déformation. Cette phase est quasiment inexistante dans le cas de la cure endogène et est n'est visible dans le cas des échantillons ayant subi une cure humide. Il s'agit probablement de l'évaporation d'excès d'eau en surface ou de macropores n'induisant pas de contractions capillaires. Après cette phase, l'évolution du retrait de dessiccation est linéaire en fonction de la perte de masse. Cette relation linéaire est aussi confirmée dans les travaux de Torrenti et al à 20°C [Torrenti et al., 1997]. Durant la dernière phase, une perte de masse est enregistrée mais avec une évolution très légère voire nulle du retrait. L'absence de la déformation associée à la dessiccation peut s'expliquer par le fait que la contraction de la matrice cimentaire devient infime par épuisement de l'eau évaporable ou bien par le passage d'un comportement linéaire à un comportement non linéaire sous contrainte hydrique [Meftah, 2000 ; Benboudjema, 2002]. Ce phénomène peut être aussi attribué à l'apparition de

microfissures supplémentaires générées par la dessiccation. En effet, les microfissures formées facilitent la dessiccation tout en s'opposant au retrait par relaxation des tensions capillaires [Bazant et al., 1986 ; Khelidj ,1998 ; Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009].

La confrontation entre les données des deux bétons met en évidence de plus fortes pertes de masses de la part de T_{CV} , qui explique très clairement le retrait de dessiccation supérieur de ce béton. On peut également remarquer que pour une même cure, les pentes de la relation retrait-dessiccation-perte de masse sont quasiment identiques pour les deux bétons. Si l'on étudie l'influence du mode de cure, on peut constater que ces pentes sont semblables pour des pertes de masses modérées mais tendent à diverger pour des pertes plus élevées. Une même perte de masse induit ainsi un retrait de dessiccation plus intense dans le cas de la cure humide. Ceci s'explique par le fait que le retrait de dessiccation est mesuré sur des matériaux de degré de saturation initial différent à l'issue des deux types de cure. On peut donc supposer que le retrait de dessiccation mesuré après cure endogène correspond à l'allure du retrait de dessiccation qui sera mesuré sur le béton après cure humide pour des pertes de masses supérieures, lorsque son degré de saturation convergera vers celui du matériau après cure endogène.

V.3.2. Les déformations sous charge

Après la période de cure approximativement de 3 mois, les éprouvettes destinées à l'étude du fluage sont mises sous charge, avec une contrainte de compression uniaxiale correspondant à 30% de la résistance en compression à 90 jours, soit 22,2 MPa et 23,8 MPa, respectivement pour T_{CV} et T_L . L'ensemble des valeurs des contraintes de chargement appliquées, déformations instantanées longitudinales ainsi que les modules d'élasticité sont récapitulées en Annexe 4.

Dans le cas des bétons T_{CV} , l'impact de la cure est relativement faible sur la déformation instantanée et sur le module d'élasticité. A l'inverse, pour les bétons T_L , nous observons un écart important sur le module de Young entre les deux modes de cure. Les éprouvettes en cure endogène ont une rigidité plus importante. Il est difficile d'attribuer ce résultat à une maturation différente de ces éprouvettes. En revanche, il se peut que cela soit révélateur d'un problème expérimental, comme par exemple un frottement parasite au niveau du capteur interne qui entrainerait une plus faible déformation instantanée mesurée mais qui pourrait s'étaler dans le temps. Cette hypothèse sera évoquée par la suite lors de l'analyse des déformations différées. Les Figure V – 26 et Figure V – 27 présentent respectivement les

déformations différées sous charge des bétons T_{CV} et T_L . Ces déformations sont comparées aux mesures expérimentales réalisées par [Ladaoui, 2010] sur des bétons à base de CEM I et CEM V après cure endogène. L'origine des temps correspond à la date de mise en charge de fluage, soit 98 jours pour les bétons T_{CV} et 95 jours pour les bétons T_L .

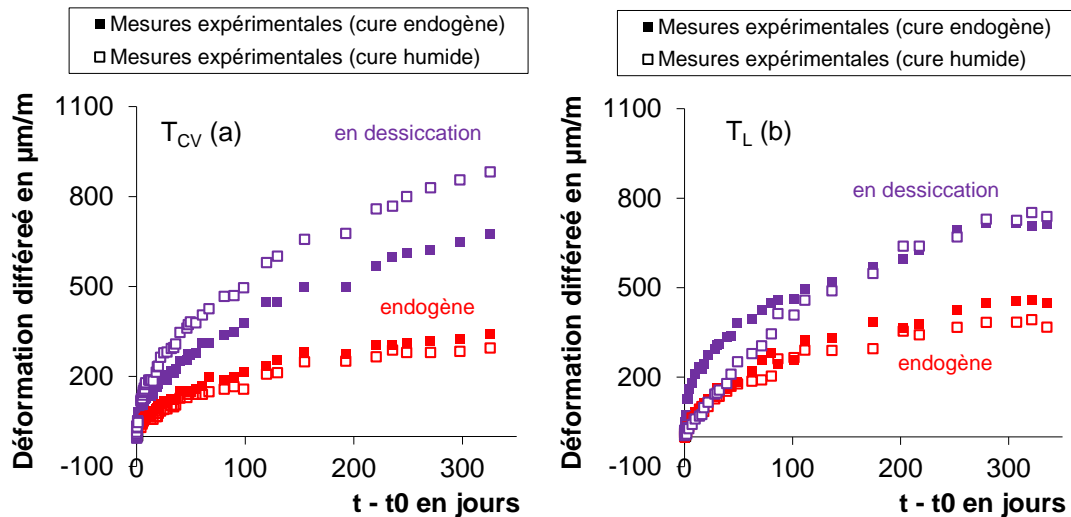


Figure V – 26 : Evolution des déformations différées sous charge (t_0 : mise en charge à 3 mois) en modes endogène et dessiccation à 50%HR (violet) des bétons T_{CV} (a) et T_L (b) à 20°C

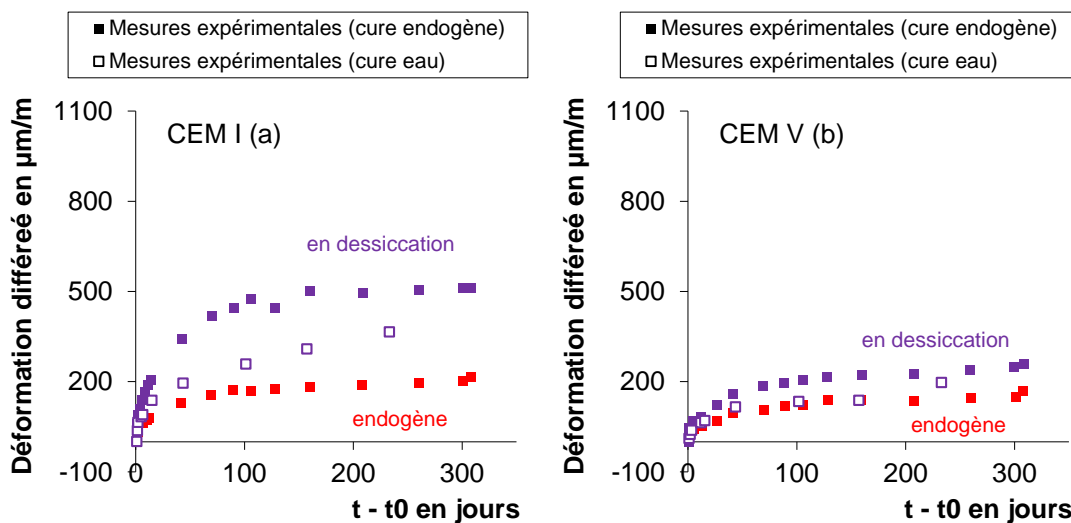


Figure V – 27 : Evolution des déformations différées sous charge (t_0 : mise en charge à 420 jours) en modes endogène (rouge) et dessiccation à 50%HR (violet) des bétons CEM I (a) et CEM V (b) à 20°C [Ladaoui, 2010]

Dans le cas de la cure humide, les déformations différées sous charge sont supérieures ou égales à celles après cure endogène à 320 jours. Ce phénomène, assez similaire à celui constaté pour le retrait total, pourrait avoir la même origine, à savoir un gradient hydrique plus intense du fait d'un degré de saturation initial supérieur à l'issue de la cure humide. Ce qui est particulièrement visible pour les déformations différées sous charge en dessiccation de

T_{CV} avec des valeurs supérieures après cure humide, par rapport à la cure endogène. Pour T_L , ce comportement est moins marqué, mais on constate que les cinétiques à long terme après cure humide sont supérieures à celles après cure endogène. L'analyse comparative des évolutions des déformations différées des bétons bas pH montre que les déformations sont supérieures à celles des bétons classiques car ces derniers ont été chargés bien plus tard que les bétons bas pH. Pour mieux les comparer, la Figure V – 28 présente l'historique des déformations différées pendant la cure et pendant l'essai de fluage en condition de séchage des bétons bas pH (seules les déformations instantanées sont retranchées). A titre d'information, celles mesurées dans les conditions comparables par [Ladaoui, 2010] sont présentées en Figure V – 29. Le temps t_0 correspond au début de la mesure du retrait soit 24 heures après le coulage.

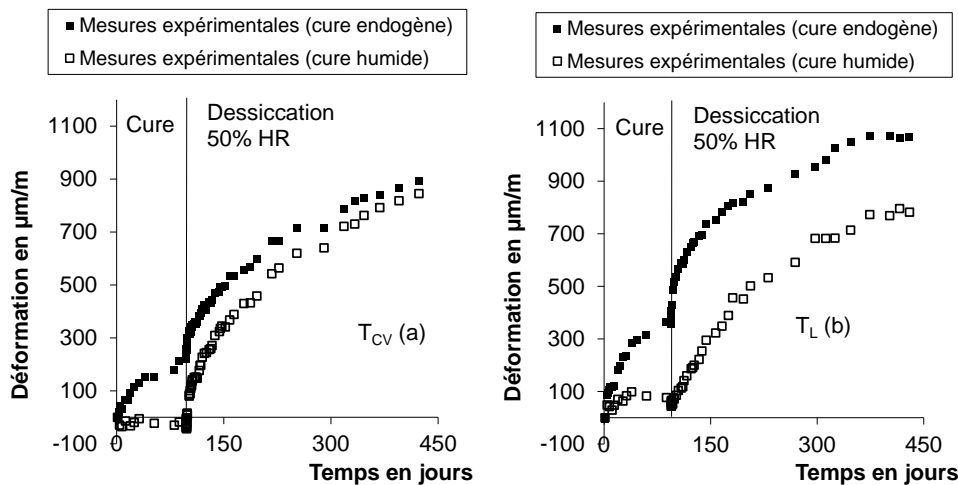


Figure V – 28 : Historique des déformations différées libres et sous charges en fonction du temps des bétons T_{CV} (a) et T_L (b) conservés en modes endogène et dessiccation (50%HR) à 20°C

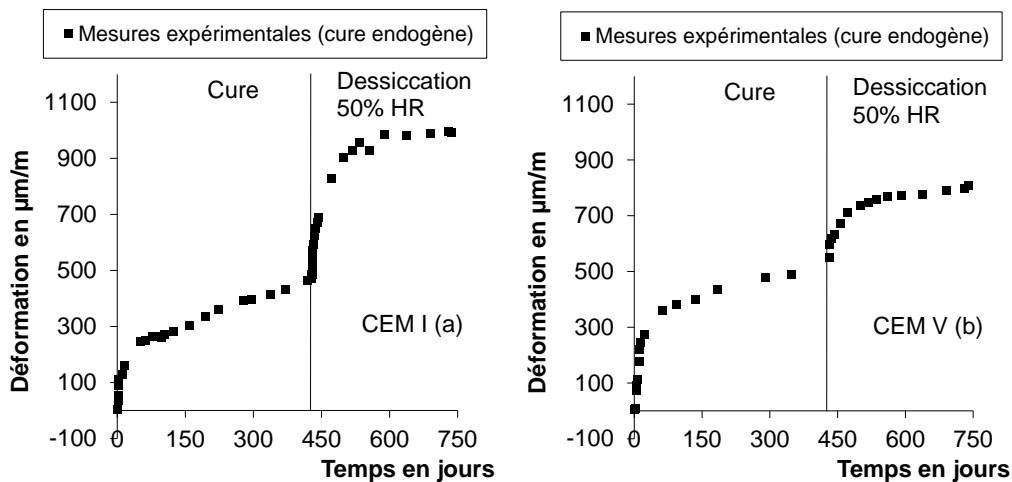


Figure V – 29 : Historique des déformations différées libres et sous charges en fonction du temps des bétons CEM I (a) et CEM V (b) conservés en modes endogène et dessiccation (50%HR) à 20°C [Ladaoui, 2010]

Nous observons que les ordres de grandeurs en termes de déformations différées totales sont similaires entre les bétons bas pH et les bétons CEM I et CEM V de même résistance, bien que les durées de cure diffèrent. Sur les bétons bas pH et particulièrement sur T_{CV} , nous constatons que les déformations différées développées durant toute l'histoire des bétons, avant et pendant l'essai de fluage sont quasiment identiques et semblent donc indépendante du type de cure, dès lors que leur degré de saturation converge. Ce résultat permet de mettre en évidence l'existence d'un potentiel de consolidation propre au matériau, hypothèse déjà émise dans des études antérieures [Acker, 2001].

Sur le béton T_L , l'écart entre les deux cures sur la déformation différée à 400 jours est peut être dû à un problème de mesure expérimentale. L'origine de cet écart pourrait provenir d'un artefact de mesure (hypothèse avancée précédemment, comme un frottement parasite ou une déstabilisation du capteur lors de la mise en charge qui reviendrait à une position correcte au fil du temps) ce qui impliquerait qu'une partie de la déformation instantanée se retrouve « différée » dans le temps pour l'évolution après cure endogène.

Pour étudier plus particulièrement le fluage, on exprime les évolutions des fluages spécifiques propres, totaux et de dessiccation, en divisant les déformations de fluage par la contrainte appliquée, afin de comparer les résultats de matériaux soumis à des chargements de fluage et/ou de classe de résistance différentes (Figure V – 30) pour la cure endogène et Figure V – 31 pour la cure humide pour T_{CV} et T_L). Elles sont aussi comparées à celles mesurées par [Ladaoui, 2010] sur les BHP CEM I et CEM V sur la Figure V – 32. Pour rappel : la couleur rouge désigne le fluage spécifique propre, la couleur bleu représente le fluage spécifique de dessiccation et la couleur violette le fluage spécifique total.

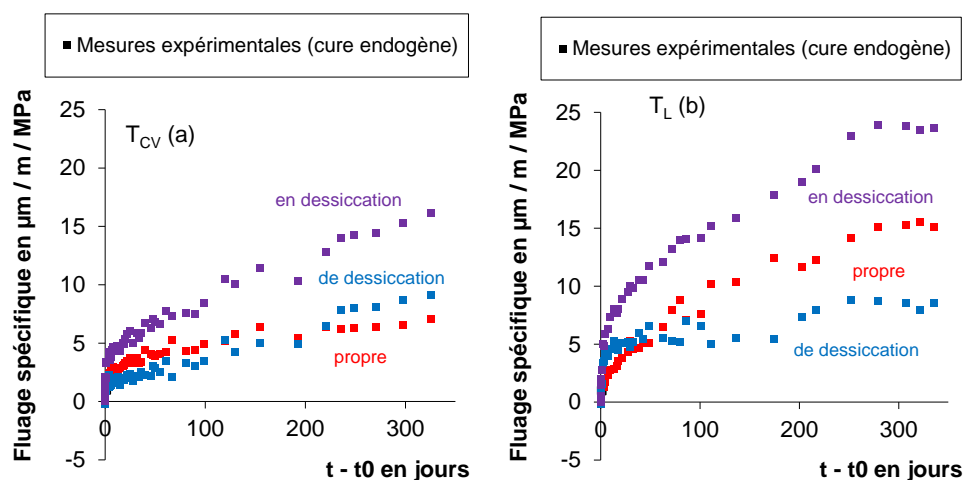


Figure V – 30 : Déformations de fluage spécifique propre, total et de dessiccation des bétons T_{CV} (a) et T_L (b) à 20°C et 50% HR ayant subi une cure endogène

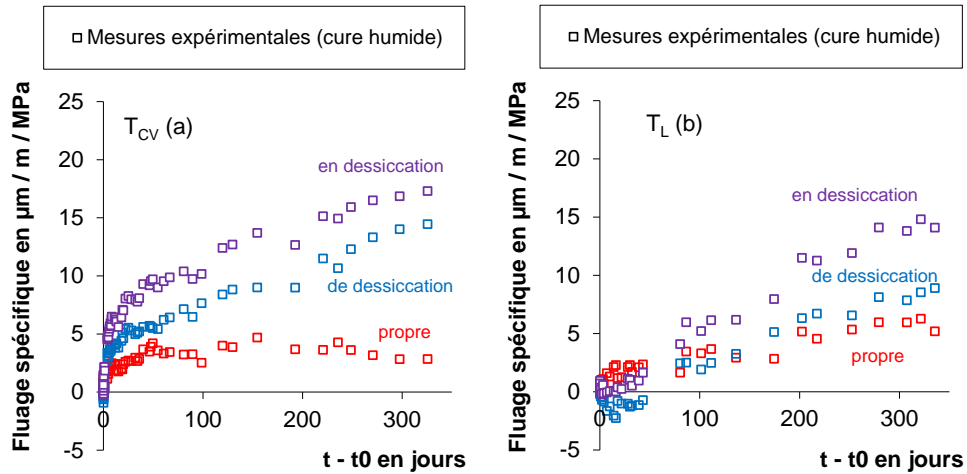


Figure V – 31 : Déformations de fluage spécifique propre, total et de dessiccation des bétons $T_{CV}(a)$ et $T_L(b)$ à 20°C et 50% HR ayant subi une cure humide

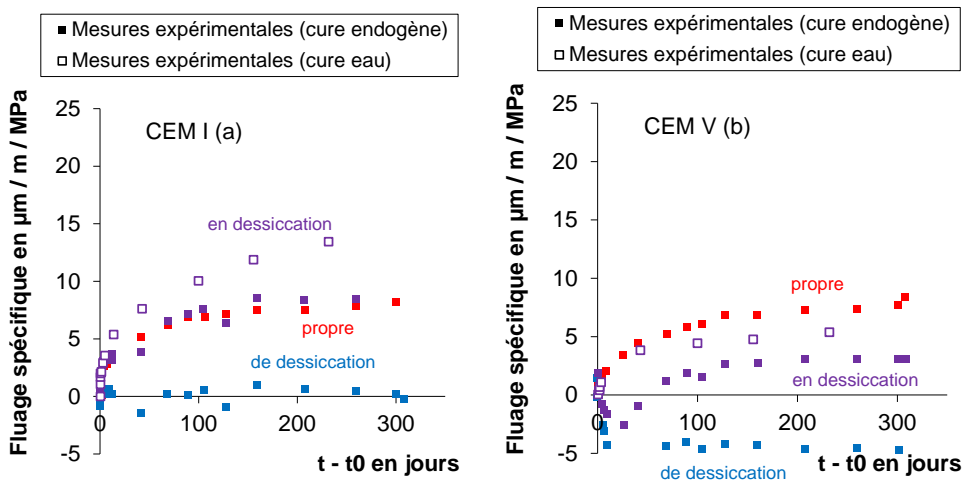


Figure V – 32 : Déformations de fluage spécifique propre, total et de dessiccation du béton CEM I(a) et CEM V (b) à 20°C et 50% HR [Ladaoui, 2010]

A l'exception du béton T_L en cure endogène, l'amplitude de déformation de fluage spécifique en condition de dessiccation (courbe en violet) est comprise entre 15 et 20 $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$ pour l'ensemble des bétons bas pH, ce qui est plus sensiblement plus élevé que ceux des BHP. Cette différence peut être attribuée à une présence de C-S-H plus importante dans les liants bas pH ou à la nature et une affinité avec l'eau différentes des C-S-H, qui pourraient conduire à une plus grande capacité de glissements de feuilletts et donc à une déformation de contraction plus élevée. Nous remarquons que dans le cas du béton T_L après cure endogène, la différence de 9 $\mu\text{m}/\text{m}/\text{MPa}$ sur le fluage spécifique total entre les deux cures correspond aussi à la différence d'amplitude entre les déformations instantanées spécifiques. Cela expliquerait aussi pourquoi sur la Figure V – 28b, les déformations de T_L

issue d'une cure endogène sont surestimées et restent toujours supérieures aux déformations des éprouvettes après cure humide.

Les bétons T_{CV} ayant subi une cure humide présente un fluage spécifique de dessiccation plus élevé que les bétons en cure endogène comme nous avons aussi observé précédemment dans le cas des déformations libres. Dans l'étude de [Ladaoui, 2010], le fluage spécifique de dessiccation est négligeable à cause des pertes de masses d'eau parasite pendant la cure endogène. Par conséquent, le potentiel de déformation lié à la dessiccation a été en partie entamé. Les pertes de masse pendant la cure étant faible dans la présente étude, nous pouvons mieux observé la contribution du fluage spécifique de dessiccation qui est aussi important que le fluage spécifique propre pour T_{CV} .

La Figure V – 33 représente la relation existante entre retrait et fluage de dessiccation pour les bétons T_{CV} et T_L .

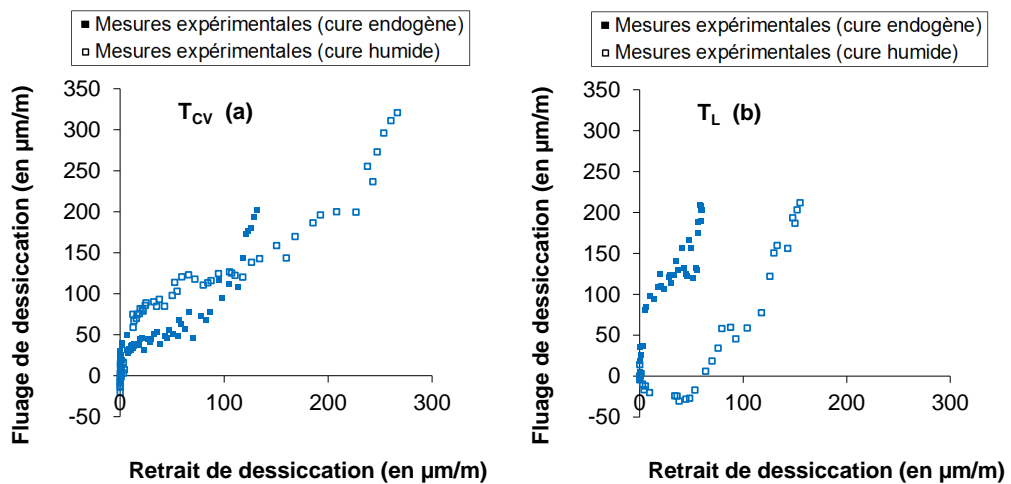


Figure V – 33 : Evolution du fluage de dessiccation en fonction du retrait de dessiccation pour les bétons T_{CV} (a) et T_L (b)

L'analyse de ces courbes permet de déceler deux phases distinctes. La première phase concerne la zone proche de l'origine du graphe. On y distingue deux comportements. Le premier type de comportement (courbe T_{CV} en cure humide et T_L cure endogène) se caractérise par une déformation de fluage de dessiccation prépondérante par rapport à celle du retrait de dessiccation qui demeure très faible. Toutefois, il faut rappeler qu'il se peut qu'une part de déformation instantanée se produise de manière différée, ce qui surestimerait les déformations de fluage de dessiccation dans cette phase.. Le deuxième comportement dans cette même phase est celui de T_L en cure humide qui est singulier puisqu'il est caractérisé par retrait de dessiccation qui se développe sans variation du fluage de dessiccation avant la phase

d'évolution est linéaire. Ce résultat surprenant peut être lié à un problème de dispositif expérimental au début de l'essai de fluage. La deuxième phase est plus classique puisqu'elle correspond à l'évolution linéaire du fluage de dessiccation en fonction du retrait de dessiccation tel qu'observé à 20°C par [Gamble et Parrott, 1978]. Ce comportement conforte l'hypothèse selon laquelle le fluage de dessiccation constitue une part complémentaire de retrait de dessiccation qui serait mobilisé grâce à la sollicitation mécanique de compression [Sellier et al., 2009].

V.3.3. Modélisation des déformations différées

Nous proposons dans cette partie de modéliser les déformations de fluage propre des bétons bas pH avec le modèle rhéologique [Sellier et al., 2009] présenté dans le Chapitre 1. Les simulations de ces déformations, avec la part instantanée sont présentées sur la Figure V – 34 et sont confrontées aux mesures expérimentales.

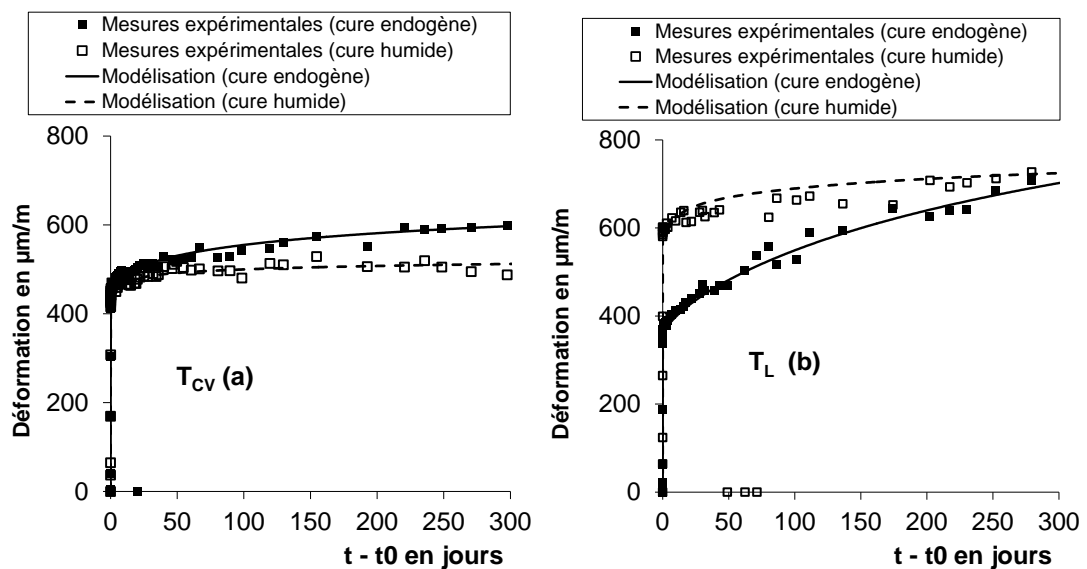


Figure V – 34 : Confrontation des mesures expérimentales et de la simulation des déformations instantanées et de fluage propre rapportés à la contrainte de fluage des bétons T_{CV} (a) et T_L (b)

Les valeurs des paramètres de calage utilisés pour la modélisation sont comparées dans le Tableau V – 9 à celles proposées dans la thèse de [Ladaoui, 2010].

Tableau V – 9 : Paramètres de calage pour le modèle rhéologique comparés aux valeurs de [Ladaoui, 2010] pour des CEM I et CEM V

Paramètre pour le fluage	Symbole	Valeur					
		T_{CV}		T_L		CEM I	CEM V
		Endogène	Humide	Endogène	Humide	Endogène	Endogène
Rapport du module de fluage réversible sur le module	E_{kv}/E_0	20	20	20	20	4	4
Temps caractéristique du fluage réversible (en j)	η^{kv}/E_{kv}	10	10	10	10	12	15
Temps caractéristique du fluage irréversible (en j)	η^{M0}/E_0	160	40	140	250	592	1394
Déformation caractéristique de consolidation (10^{-4})	ε^k	2,6	0,7	11	2	57,5	45,0

Le modèle rhéologique permet un calage satisfaisant des résultats expérimentaux en termes de cinétique et d'amplitudes. Les différences les plus marquées apparaissent au niveau des paramètres η^{M0}/E^0 et ε^k . Le premier paramètre contrôle la cinétique initiale ; plus il est grand et plus la vitesse initiale de fluage est faible. La déformation caractéristique de consolidation ε^k , en lien avec la notion de potentiel de déformation différée, régit la cinétique finale c'est-à-dire la vitesse à long terme. Plus ce terme est faible et plus la consolidation sera rapide et entraînant une augmentation des viscosités et une diminution des cinétiques. . Les paramètres utilisés pour simuler les déformations des bétons CEM I et CEM V de [Ladaoui, 2010] indiquent que ces bétons ont une déformation de fluage plus importante à court terme et une cinétique d'évolution plus faible à long terme que les bas pH. Ce résultat est confirmé sur les courbes de la Figure V – 30. Le paramètre qui caractérise le potentiel de déformation différée semble être impacté par l'historique des déformations du matériau. Plus le matériau aura subi de déformation avant sa mise en charge et plus son potentiel de déformation différée sera entamée et sa part résiduelle faible.

En perspective, les paramètres de calage pourront être utilisés pour modéliser plus finement le comportement structurel des bouchons de scellement. Ces paramètres constituent par conséquent une base de données pour compléter les travaux de [El Bitouri, 2014].

V.4. Propriétés de transfert des bétons bas pH

Le dernier aspect qu'il nous reste à aborder pour compléter ce travail de caractérisation des bétons bas pH concerne les propriétés de transfert qui régissent la durabilité des matériaux cimentaires. Dans l'optique de pouvoir prédire la durée de vie de l'ouvrage, la connaissance des facteurs de résistance au transfert que sont notamment les perméabilités relatives est

indispensable. Les perméabilités relatives rendent compte de l'évolution des flux de fluides en fonction de la saturation du milieu.

L'objectif principal de cette partie de thèse est l'acquisition des données d'entrée qui pourront être utilisées pour les divers modèles de transfert. Parmi les modèles de réseau poreux, celui de [Ranaivomanana, 2010] permet de simuler les isothermes des bétons. Il est possible d'étendre ce modèle à la prédiction de la porosité au mercure, des perméabilités relatives au liquide et au gaz et d'utiliser les paramètres obtenus en sortie pour la simulation du séchage isotherme du matériau. Ces paramètres d'entrée comprennent la porosité accessible à l'eau \emptyset , les perméabilités au liquide K_l , au gaz K_g et la perméabilité relative au gaz K_{rg} . Le coefficient de diffusion des chlorures D_{cl} est aussi mesuré car la connaissance de la diffusion en milieu est aussi utile à la modélisation (entre autres de corrosion du béton armé [Sleiman et al., 2012]). Cette partie sera divisée en trois sous-parties. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus lors de la mesure des paramètres d'entrée et du coefficient de diffusion pour les deux formules de bétons bas pH. Comme nous avons peu de recul sur les propriétés de transfert des bétons bas pH, les résultats seront confrontés à ceux des bétons de référence Andra de type CEM I et CEM V.

Dans un second temps, nous discuterons de la pertinence des méthodes de mesure pour l'évaluation de la perméabilité intrinsèque au gaz et au liquide. En effet, au cours de ce travail, les essais de perméabilité au gaz ont été réalisés sur des échantillons cylindriques de différentes épaisseurs pour détecter la présence d'un effet d'échelle. Les mesures de perméabilité ont été réalisées à l'eau comme il est assez courant de le voir dans la littérature. Cependant, pour s'affranchir des interactions entre la matrice cimentaire et le liquide, des mesures de perméabilité à l'éthanol (liquide inerte par rapport à la matrice) ont été enregistrées. Cette méthode soulève des questions notamment par rapport au préconditionnement du matériau avant l'essai. Nous essaierons d'y apporter des éléments de réponses.

L'utilisation du modèle de réseau poreux fera l'objet de la troisième sous-partie. Le modèle a été validé sur un certain nombre de liants (CEM I, CEM V) et à différentes échelles (pâte, mortier et béton). Nous étendrons sa validité aux bétons bas pH de notre étude. Pour cela, nous confronterons les prédictions du modèle avec les mesures expérimentales d'isothermes et de perméabilités relatives au gaz. Nous procéderons ensuite à la simulation du séchage à partir des sorties du modèle : la perméabilité relative au liquide et la résistance du

milieu poreux à la diffusion des gaz Cette simulation sera comparée aux données expérimentales mesurées.

V.4.1. Acquisition des données d'entrée pour la modélisation

Cette partie donne les résultats des mesures de porosité accessible à l'eau, de coefficient de diffusion effectif des chlorures et des perméabilités au liquide et au gaz.

V.4.1.1. Porosité accessible à l'eau

Les valeurs de porosité accessible à l'eau mesurées sur les bétons bas pH T_{CV} et T_L sont consignées dans le Tableau V – 10. Ces valeurs sont confrontées aux bétons à base de CEM I et CEM V de l'étude de [Ranaïvomanana, 2010].

Tableau V – 10 : Porosités accessibles à l'eau des bétons bas pH à différentes échéances

Temps (jours)	Porosité (%)			
	T_{CV}	T_L	CEM I	CEM V
28	14,1 ± 0,2	14,1 ± 0,5	-	-
90	13,0 ± 0,4	13,5 ± 0,4	12,1 ± 0,4	13,5 ± 0,3
730	12,0 ± 0,2	12,5 ± 0,3	-	-

Le Tableau V – 10 montre que la porosité des bétons bas pH évolue au-delà de 28 jours, ce qui n'est généralement pas le cas pour les matériaux à base de CEM I. Comme pour le développement des résistances mécaniques, les réactions pouzzolaniques génèrent une densification de la matrice qui, par conséquent, conduit à l'obtention d'une porosité plus faible du matériau dans le temps. Le béton T_{CV} présente une porosité inférieure à celle de T_L . La porosité étant un indicateur de la résistance en compression du matériau, les faibles écarts relevés sur les mesures de porosité corroborent les faibles écarts observés sur les valeurs de résistance en compression.

La confrontation avec les matériaux de l'étude de [Ranaïvomanana, 2010] montre que les bétons bas pH ont des porosités légèrement supérieures à celle du béton CEM I. De tels résultats ont déjà été observés sur des bétons contenant une grande quantité d'ajouts [Carcasses et al., 2005]. Plus la teneur en clinker initiale du mélange est importante et plus la porosité du mélange est faible. Le travail réalisé en amont sur la formulation des bétons bas pH avec le cobroyage du liant et l'optimisation du squelette granulaire a permis de réduire la

porosité à 90 jours de 14,8% pour T_{CV} et 15,4% pour T_L [Garcia et Verdier, 2009] à une porosité de 13,0% pour T_{CV} et 13,5% pour T_L , soit une diminution relative de 12%

V.4.1.2. Coefficient de diffusion aux chlorures

Nous avons été conduits à utiliser deux méthodes pour la mesure du coefficient de diffusion des ions chlorure : l'essai de migration des chlorures selon les recommandations Nordtest NTBuild 492 et la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimie. En effet, comme la méthode Nordtest ne permettait pas d'obtenir des résultats fiables, du fait de la très faible diffusivité des bétons bas pH, il a été nécessaire d'utiliser une méthode alternative. Les essais ont été menés sur des découpes échantillons de dimensions $\varnothing 11 \times 5 \text{ cm}$ pour l'essai de migration et des découpes échantillons de dimensions $\varnothing 11 \times 3 \text{ cm}$ pour la méthode EIS.

L'obtention d'un coefficient de diffusion avec la première méthode s'avère difficile, car un courant très faible (de l'ordre du microampère) est mesuré malgré l'application de la tension maximale de 60 V préconisée dans la norme. L'effet du champ électrique pour accélérer la migration des chlorures est donc fortement réduit en raison de la haute résistivité du matériau. Nous observons un front de pénétration inférieur à 1 millimètre pour un échantillon ayant été soumis à l'essai pendant 96 heures. Le calcul du coefficient de migration des chlorures avec l'équation (V – 8) donne donc des valeurs de D_{nssm} très faibles. Les ordres de grandeurs obtenus indiquent que la méthode de mesure n'est pas adaptée pour une mesure précise du coefficient de diffusion pour ce type de matériaux. Elle permet néanmoins de montrer que les matériaux bas pH semblent peu perméables aux ions chlorure. Ce résultat a aussi été observé par [Codina, 2007] qui montre qu'aucune diminution de la concentration des ions chlorure dans le compartiment amont n'est notée durant 28 jours d'expériences lors d'un essai LMDC-test [Nugue, 2002]). Elle montre aussi à travers le dosage de la quantité de chlorures en fonction de la profondeur du béton que la teneur dans les bétons bas pH est 10 fois inférieure à celle d'un béton classique. Selon [Lorente et al., 2001], ce phénomène peut être expliqué par les possibles interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire. Cette interaction peut être chimique avec la formation de sel de Friedel (réaction avec les C_3A) en surface qui boucherait la porosité et empêcherait la migration, ou cette interaction peut être physique avec l'adsorption des ions chlorure sur les C-S-H. Les surfaces de pâtes bas pH, immergées pendant une semaine dans une solution saturée en NaCl, ont été analysées à la DRX. Nous n'avons pas constaté la présence de sel de Friedel.

Une méthode alternative est proposée pour mesurer le coefficient de diffusion. Elle consiste à déterminer la résistivité du matériau par électro-impédance, puis d'en déduire le coefficient de diffusion à partir des relations (V – 9 et V – 10). Les spectres d'impédance mesurés sur les bétons bas pH sont consignés en Figure V – 35 et sont comparés à ceux du béton à base de CEM I de l'étude de [Mercado, 2012].

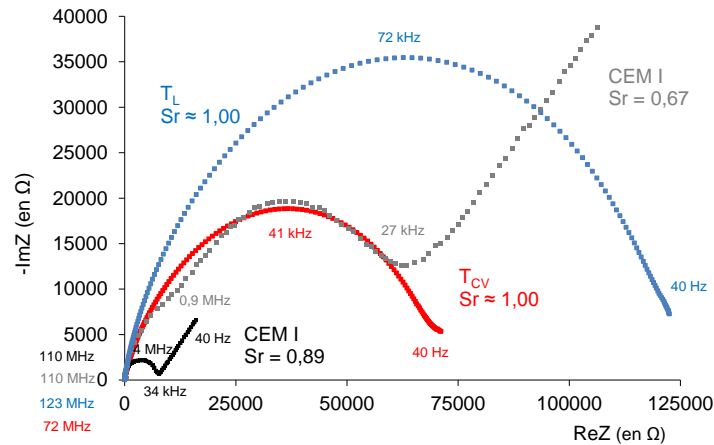


Figure V – 35 : Spectres d'impédance mesurés sur les bétons bas pH et comparés avec les résultats expérimentaux d'un béton à base de CEM I de [Mercado, 2012]

[Mercado, 2012] propose un modèle électrique basé sur les travaux de [Song, 2000] qui permet d'interpréter la réponse d'un matériau cimentaire donnée sous la forme du spectre d'impédance (Figure V – 36).

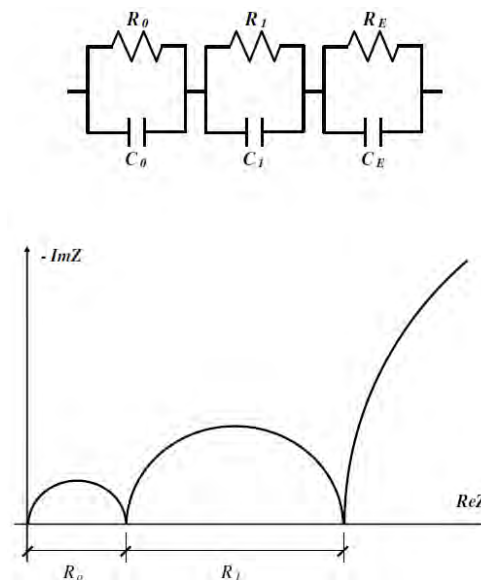


Figure V – 36 : Modèle électrique conventionnel (a) [Mercado, 2012] pour interpréter la réponse du matériau cimentaire sous forme de spectre d'impédance (b)

Le premier bloc du modèle électrique avec la résistance R_o correspond selon [Christensen et al., 1994] à une résistance de compensation pour des fins d'ajustement au spectre expérimental, sans signification physique. En pratique, il peut arriver que l'arc de R_o correspondant aux hautes fréquences (à gauche) soit peu visible en raison des limitations propres à l'appareil de mesure, à l'impédance du câblage de la cellule d'essai ou à la configuration de la cellule. Les deux autres blocs correspondent au matériau électrolytique lui-même (R_i, C_i) et l'interface électrode-matériau électrolytique (R_e, C_e). Succinctement, le bloc 2 contient les éléments principaux qui nous intéressent : la résistance ohmique des voies de conduction continue [Song, 2000], c'est-à-dire les pores interconnectés. Le troisième bloc est relatif à la structure interface électrode-matériau électrolytique, cette interface est présente à cause des espèces dont les charges pour des raisons énergétiques ne sont pas transférées aux atomes dans les électrodes mais qui demeurent adsorbées d'une manière permanente sur la surface de celles-ci.

La boucle principale que nous pouvons observer sur les bétons bas pH correspondent au bloc 2 du modèle électrique présenté. La valeur de la résistance ohmique R_{mat} d'un matériau poreux correspond à la valeur minimale de $|-ImZ|$ (point d'inflexion bornant la région des basses fréquences). Pour les bétons bas pH, nous prendrons donc l'abscisse de l'extrémité droite de la courbe (Figure V – 35) pour déterminer la résistivité du matériau. Les bétons T_{CV} présentent une résistivité plus faible ($\sim 72 \text{ k}\Omega$) que les bétons T_L et ($\sim 120 \text{ k}\Omega$). En comparaison, la résistivité des bétons CEM I avec un degré de saturation de 0,9 est d'environ de $7,5 \text{ k}\Omega$ soit 10 à 16 fois plus faible que les bétons bas pH. Pour avoir un béton CEM I avec une aussi bonne résistivité que les bétons bas pH, il faudrait que son degré de saturation soit de 0,67, ce qui impliquerait une continuité de phase aqueuse moins importante.

A partir de la détermination de la résistivité du matériau et de la mesure de la conductivité de la solution porale, il est possible de calculer le facteur de forme et d'en déduire le coefficient de diffusion effectif. Le Tableau V – 11 récapitule les valeurs de conductivité de la solution porale, de facteur de forme et de coefficient de diffusion effectif des bétons bas pH comparés à celles des bétons CEM I et CEM V [Mercado, 2012].

Tableau V – 11 : Valeurs de conductivité de la solution porale, de facteur de forme et de coefficient de diffusion effectif des bétons bas pH comparés à ceux des bétons CEM I et CEM V [Mercado, 2012]

Bétons	Conductivité de la solution porale (en $S.m^{-1}$)		Facteur de forme		Coefficient de diffusion effectif (en $m^2.s^{-1}$)	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
T_{CV}	0,429	0,015	10306	402	1,97E-13	0,08E-13
T_L	0,331	0,017	13535	496	1,50E-13	0,05E-13
CEM I	3,400	-	506	73	4,10E-12	-
CEM V	5,500	-	1384	56	1,50E-12	-

La conductivité de la solution porale d'un béton CEM I est plus de 8 à 10 fois supérieure à celles des bétons bas pH. Leur faible conductivité s'expliquerait par une présence moins importante d'ions en solution [Codina, 2007 ; Bach, 2010]. Ce résultat confirme aussi les résultats de la NTBuild 492 où un très faible courant a été mesuré. Les porosités des bétons de Mercado (11% pour le CEM I et 12 % pour le CEM V) sont sensiblement équivalentes à nos bétons, ce qui signifie qu'il existe un même volume relatif disponible à l'intrusion d'eau. La différence se fait donc au niveau de la microstructure. Les bétons CEM V possède une quantité supérieure de pores très petits que les bétons CEM I avec un réseau poreux enchevêtré, c'est-à-dire avec une tortuosité et une constrictivité plus développées mais avec moins de connectivité. Dans le cas des bétons bas pH composés essentiellement d'hydrates de type C-S-H, ce constat est encore plus vrai, ce qui est mis en évidence à travers un facteur de forme bien plus élevé.

Les bétons bas pH ont un coefficient de diffusion inférieur à celui des bétons CEM I et CEM V. Entre les deux formules de bétons étudiées, les bétons T_L sont moins diffusifs que les bétons T_{CV} . Sur le même principe que celui évoqué, il est possible de calculer le coefficient de diffusion des autres espèces chimiques (Ca^+ , OH^- , Na^+ , K^+) à partir du facteur de forme. Dans l'équation V – 10, il suffit de modifier la valeur de D_o qui est le coefficient de diffusion de l'espèce concernée en solution infiniment diluée (en $m^2.s^{-1}$). Ces valeurs sont disponibles dans [Atkins, 1998]. En perspective, il serait intéressant de valider les différentes valeurs de coefficient de diffusion obtenues par une confrontation expérimentale.

V.4.1.3. Mesure de la perméabilité

La perméabilité est une grandeur essentielle pour caractériser l'étanchéité d'un matériau et des essais sont indispensables pour fournir des données en vue de la modélisation des transferts hydriques. Nous présentons ici les résultats des mesures de la perméabilité à l'oxygène et de la perméabilité à l'eau. Les essais ont été menés sur des découpes

d'échantillons de dimensions Ø11x5cm pour la perméabilité à l'oxygène et Ø11x3cm pour la perméabilité au liquide.

V.4.1.3.1. Perméabilité à l'oxygène

Les valeurs de perméabilité à l'oxygène des bétons bas pH T_{CV} et T_L séchés jusqu'à masse constante sont données dans le Tableau V – 12. Elles sont comparées aux résultats obtenus par [Ranaïvomanana, 2010] sur les bétons références CEM I et CEM V de l'Andra.

Tableau V – 12 : Perméabilités à l'oxygène des bétons bas pH confrontées aux bétons CEM I et CEM V [Ranaïvomanana, 2010]

Bétons	Température de séchage (°C)	K _g intrinsèque (en 10 ⁻¹⁷ m ²)	K _g apparent (1 bar) (en 10 ⁻¹⁷ m ²)
T _{CV}	105°C	2,19 ± 0,08	3,24 ± 0,006
T _L	105°C	3,63 ± 0,08	5,96 ± 0,003
CEM I	105°C	0,43 ± 0,06	-
CEM V	105°C	3,00 ± 0,30	-

Ces valeurs de perméabilité à l'oxygène sont extrapolées (Figure V – 37) pour une pression d'essai infinie (origine des abscisses du graphe), comme le préconise [Klinkenberg, 1941], pour s'affranchir de la contribution non visqueuse à l'écoulement. Le coefficient de Klinkenberg dépend du parcours moléculaire moyen ainsi que de la morphologie et de la topologie du réseau poreux. Plus le rayon moyen des pores percolants est faible et plus le coefficient de Klinkenberg sera élevé. La perméabilité apparente sera donc plus importante.

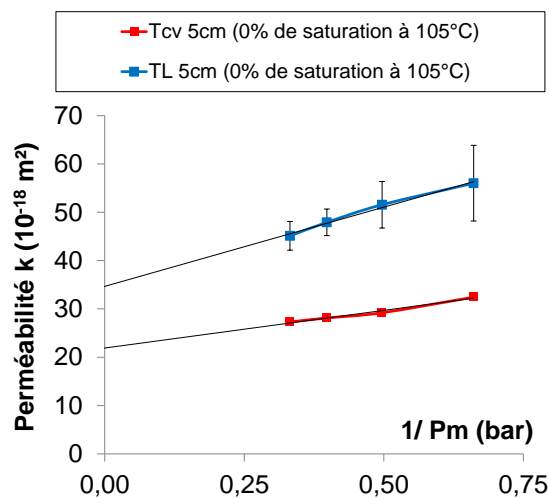


Figure V – 37 : Evolution de la perméabilité à l'oxygène en fonction de l'inverse de la pression moyenne d'entrée et de sortie

Pour un séchage jusqu'à masse constante à 105°C, les échantillons de béton T_{CV} présente une perméabilité à l'oxygène qui est 1,5 fois plus faible que le béton T_L. Les perméabilités mesurées sur les bétons bas pH sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur des échantillons de béton CEM V. Malgré le fait que les bétons bas pH et CEM V aient un réseau poreux plus fin que celui du béton CEM I, leur perméabilité est supérieure. Une des explications possible serait un endommagement par microfissuration plus important des bétons avec une forte proportion de pouzzolanes qui se produirait pendant le séchage à 105°C en raison d'un réseau poreux plus fin et donc de pressions capillaires plus intenses. Ce point sera développé dans la suite du chapitre.

V.4.1.3.2. Perméabilité à l'eau

Les mesures de perméabilité à l'eau sont présentées dans cette partie. Les résultats pourront être comparés avec les données de référence Andra et utilisés pour alimenter le modèle de transfert. Les essais ont été réalisés sur des matériaux sortis de cure humide (et saturés ensuite sous eau). Les essais de perméabilité à l'eau des bétons bas pH T_{CV} et T_L n'ont pu être réalisés que sur un seul échantillon en raison des durées des manipulations très longues (1 mois). Les valeurs de perméabilité à l'eau calculées à partir des débits massiques sont comparées à celles des bétons de référence Andra [Andra, 2001] dans le Tableau V – 13.

Tableau V – 13 : Perméabilités à l'eau des bétons bas pH confrontées à celles des bétons CEM I et CEM V [Andra, 2001]

Bétons	Perméabilité à l'eau (en 10 ⁻²⁰ m ²)
T _{CV}	2,3
T _L	1,6
CEM I	9,5 ± 2,4
CEM V	13,7 ± 3,1

Si l'essai réalisé est représentatif du béton, nous constatons que la tendance semble être inversée par rapport à la perméabilité à l'oxygène avec T_L moins perméable que T_{CV}. Les matériaux bas pH présenteraient donc des propriétés de transfert différentes selon leur état de saturation (saturé et sec) et selon les conditions d'essais. L'eau utilisée étant de l'eau du réseau, les interactions avec des matrices réactives sont inévitables surtout sur la durée des essais (carbonatation, reprise d'hydratation, colmatage...)

Les bétons bas pH présentent des perméabilités à l'eau presque 5 à 10 fois plus faibles que celles des bétons de référence Andra. Cette différence est liée essentiellement à la

différence entre les réseaux poreux de ces matériaux. Pour les bétons bas pH, le réseau poreux est peu connecté et tortueux avec une proportion de pores fins plus élevée car la matrice est constituée essentiellement de C-S-H.

Pour s'affranchir des interactions mises en jeu au cours d'un essai de perméabilité à l'eau, des essais de perméabilité à l'éthanol ont été réalisés pour essayer de déterminer une perméabilité réellement intrinsèque. Les résultats seront présentés dans la suite du chapitre.

V.4.2. Evaluation des méthodes de mesure

Cette partie sort un peu du cadre de l'étude, mais concerne plus généralement la problématique de la mesure des coefficients de perméabilité. Son objectif est de mieux comprendre et d'analyser les grandeurs mesurées, en fonction du préconditionnement des échantillons lors d'essais de perméabilités au gaz et au liquide. Plusieurs questions peuvent être soulevées au regard des précédents résultats. Les perméabilités obtenues sont-elles bien intrinsèques au matériau ou dépendent-elles d'autres paramètres? Le préconditionnement des échantillons, notamment le séchage des échantillons, peut-il endommager le matériau et par conséquent impacter la mesure ?

Dans l'optique d'apporter des éléments de réponses à ces questions, nous avons réalisé une campagne de mesures complémentaires. La mesure de la perméabilité à l'oxygène a été réalisée sur des échantillons de deux épaisseurs différentes pour différents états de saturation. Nous avons pu ainsi étudier l'impact de l'épaisseur de l'échantillon sur la mesure. Pour la perméabilité au liquide, l'éthanol a été utilisé pour éviter les interactions liquide-matrice. Ces essais ont été menés sur des échantillons initialement saturés en eau et des échantillons séchés préalablement à 105°C, pour étudier l'impact du préconditionnement sur la mesure.

V.4.2.1. Influence de l'échelle et du taux de saturation des échantillons sur la perméabilité au gaz

La mesure de la perméabilité relative au gaz nécessite de travailler sur des échantillons à différents états de saturation. Le protocole expérimental utilisé pour atteindre ces états de saturation est décrit dans la partie V.1.3.3.1. Pour essayer de mettre en évidence un effet d'échelle nous avons travaillé sur des échantillons de 3 cm d'épaisseur qui correspondent à un peu plus de 2,4 fois le diamètre maximal des granulats. Nous nous affranchissons ainsi du cas le plus défavorable où le chemin de percolation du gaz pourrait se faire à travers l'auréole de transition de deux granulats superposés dans le sens du flux sur l'épaisseur. t. Les mesures ont

également été menées sur des échantillons de 5 cm, épaisseur recommandée pour les mesures de perméabilité [AFPC-AFREM, 1997]. La mesure de la perméabilité au gaz pour différents états de saturation est présentée sur la Figure V – 38 pour les bétons T_{CV} et T_L .

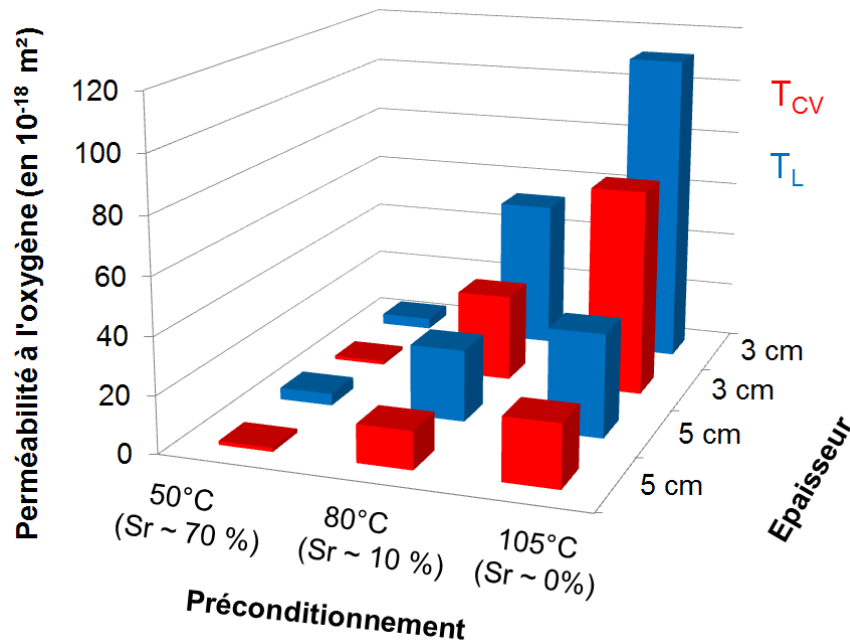


Figure V – 38 : Perméabilité au gaz des bétons bas pH pour différents états de saturation

La perméabilité au gaz a été calculée comme indiquée dans la partie V.4.1.3.1, pour une pression d'essai infinie d'après Klinkenberg pour s'affranchir de la contribution non visqueuse à l'écoulement. En premier constat, nous pouvons noter que la perméabilité « intrinsèque » obtenue par l'approche de [Klinkenberg, 1941] est différente en fonction du degré de saturation de l'échantillon.

Si des écarts sont observés entre les échantillons de différentes épaisseurs, ils peuvent être associés à un effet d'échelle et/ou à l'éventuel endommagement du matériau. L'endommagement serait lié au séchage. Un séchage prolongé à 105°C peut déstabiliser une partie de l'eau liée des C-S-H et peut également engendrer de la microfissuration due aux déformations thermiques différentielles entre la pâte et le granulat.

Pour un taux de saturation proche de 70%, nous pouvons imaginer un endommagement faible car le gradient hydrique et donc les pressions capillaires liées au séchage sont moins importants que pour l'état sec à 105 °C. Les écarts observés entre les perméabilités à l'oxygène sont ainsi relativement faibles. Aucun effet d'échelle n'est donc remarqué pour cet état de saturation sur les deux épaisseurs considérées.

Lorsque la stabilisation de la masse des échantillons est atteinte pour un séchage à 80°C, on constate que les perméabilités obtenues pour les échantillons de 3 cm correspondent au double de celles obtenues pour une épaisseur de 5 cm. Ce facteur multiplicateur passe à 3-4 pour un séchage à 105°C. On peut ainsi constater un effet couplé de l'endommagement et de l'effet d'échelle aux faibles taux de saturation. L'étude de [Wu et al., 2015] confirme que l'endommagement dépend fortement de la taille des échantillons. Dans leur étude, des échantillons de CEM I de différentes tailles ont été séchés à 105°C (0% de HR), 50°C (7% de HR) et à 21°C (55% de HR) puis la densité de microfissures ainsi que leur distributivité en fonction de leur largeur ont été évaluées (Figure V – 39).

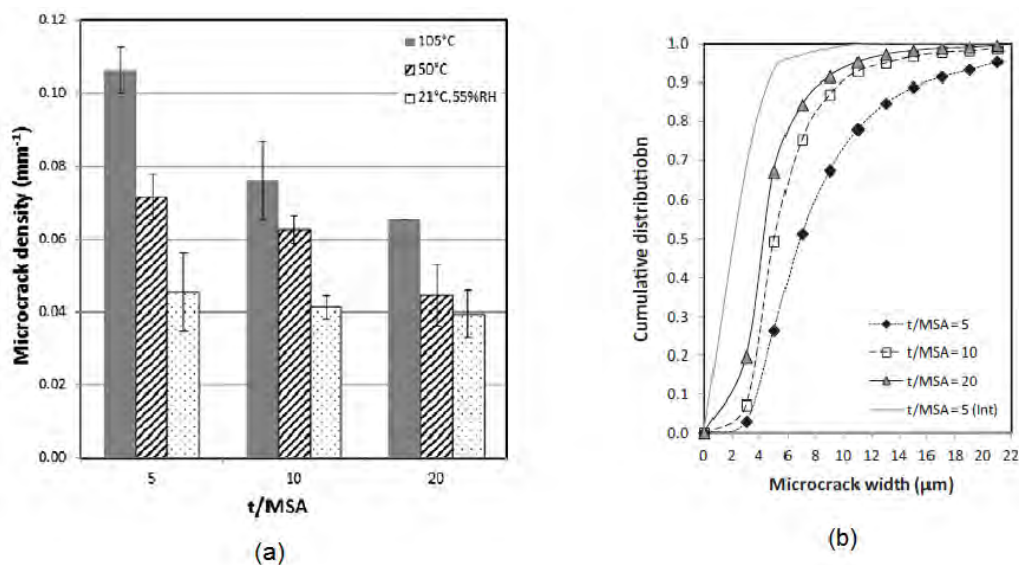


Figure V – 39 : Densité de microfissures en fonction du rapport de l'épaisseur de l'échantillon sur la taille du granulad maximal pour différents état de saturation (a) et distribution des microfissures en fonction de leur largeur pour un séchage à 105°C (b)

Pour un taux de saturation de 55% de HR, l'effet d'échelle est faible comme dans notre étude. En revanche, les échantillons séchés à 105°C ont une densité de microfissures plus forte lorsque le rapport t/MSA (épaisseur/diamètre maximale du granulad) diminue (Figure V – 39a). Ils constatent que la proportion de microfissures de grand diamètre augmente aussi (Figure V – 39b). Dans notre étude, nous avons des rapports t/MSA de 2,4 et de 4,0 ; selon la tendance affichée, nous pouvons supposer que l'endommagement sur notre échantillon est d'autant plus important. Ces auteurs notent que les fissures apparaissent préférentiellement à l'interface pâte/granulads. En d'autres termes, sur des échantillons de petites tailles, la formation de fissures entre et autour des auréoles de transition (ITZ) créerait plus facilement un chemin percolant pour le fluide d'où les écarts importants de perméabilité.

V.4.2.2. Etude de l'impact d'un préconditionnement sur la perméabilité à l'éthanol

Les mesures ont été réalisées avec deux différents états de saturation en eau au moment de l'essai : l'état sec à 0% de saturation (S_r) après un séchage à 105°C (analogue au protocole adopté dans la majorité des études) et l'état saturé ($S_r = 1$) afin de travailler sur un matériau sain et de s'affranchir de l'endommagement constaté préalablement. Les résultats sont présentés dans le Tableau V – 14 et sont comparés à ceux de [Ranaïvomanana, 2010].

Tableau V – 14 : Perméabilités à l'éthanol des bétons bas pH en fonction du l'état de saturation comparées à celles des bétons CEM I et CEM V [Ranaïvomanana, 2010]

Bétons	Préconditionnement	Perméabilité à l'éthanol (en 10^{-18} m^2)
T_{CV}	0% S_r	$7,24 \pm 1,22$
	100% S_r	0,14
T_L	0% S_r	$13,65 \pm 0,37$
	100% S_r	$0,20 \pm 0,01$
CEM I	0% S_r	$5,10 \pm 1,00$
CEM V	0% S_r	$13,0 \pm 0,70$

En premier constat, pour une même formule de bétons bas pH donnée, la perméabilité à l'éthanol sur matériau séché à 105°C est presque 50 (pour T_{CV}) à 60 (pour T_L) fois supérieure à la perméabilité à l'éthanol sur matériau saturé. Ce résultat corrobore les conclusions émises précédemment, à savoir que le séchage du matériau induit un endommagement important de la microstructure par la création de microfissures coalescentes. Lorsque les mesures sont réalisées sur des matériaux secs, les perméabilités à l'éthanol sont du même ordre de grandeur que les perméabilités à l'oxygène obtenues dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, la mesure de la perméabilité est « intrinsèque » à un matériau endommagé.

Entre les deux formules de béton, nous obtenons des valeurs de perméabilité très proches lorsqu'ils sont saturés. Cependant, comme une seule mesure a été réalisée pour T_{CV} , il existe donc une incertitude sur sa valeur. Sur les échantillons séchés, les résultats sont proches de ceux obtenus par [Ranaïvomanana, 2010] sur les bétons à hautes performances CEM I et CEM V.

En confrontant les valeurs des Tableau V – 13 et Tableau V – 14, on constate des différences de perméabilité pouvant aller jusqu'à 2 ordres de grandeur entre la perméabilité mesurée à l'eau et celle mesurée à l'éthanol après séchage, conformément aux observations de

[Loosveldt et al., 2002]. Afin de s'assurer de la mesure de la perméabilité à l'éthanol sur échantillons préalablement saturés, une vérification a été réalisée. Dans la mesure où, expérimentalement, l'eau contenue dans le réseau poreux est complètement drainée au cours de l'essai, la perméabilité au liquide obtenue par la mesure est donc une perméabilité à l'éthanol. En connaissant la porosité du matériau, la quantité d'eau initialement disponible dans le matériau est connue. Par un dosage de l'éthanol dans le liquide récupéré en sortie de l'essai (chromatographie en phase liquide à haute performance) nous avons pu vérifier que toute l'eau a bien été drainée en régime permanent et que le fluide percolant à l'aval était aussi concentré que celui injecté en amont. Pour expliquer les écarts entre la perméabilité liquide et celle à l'éthanol, l'hypothèse d'un colmatage et/ou d'une carbonatation peut être avancée. Ces deux phénomènes contribueraient à diminuer le débit et donc à sous-estimer la perméabilité au liquide. Pour obtenir la perméabilité intrinsèque réelle du matériau, il pourrait être intéressant de faire percoler une solution proche de la composition de la solution interstitielle.

V.4.3. Modélisation des transferts hydriques

Cette partie concerne la modélisation des transferts hydriques. Dans le cadre de la thèse, nous utiliserons un modèle de réseau poreux [Ranaivomanana, 2010], qui permet de simuler les isothermes, et de prédire les perméabilités relatives au liquide et au gaz pour simuler le séchage d'un échantillon en condition isotherme. Ce modèle a été validé sur des pâtes, mortiers et bétons à base de CEM I et CEM V. Nous proposons de vérifier sa validité sur des matériaux bas pH. Dans un premier temps, nous discuterons des résultats des isothermes de désorption et de leur modélisation. Nous procéderons ensuite à la modélisation de la perméabilité relative aux gaz et au liquide. La simulation du séchage fera l'objet de la dernière sous-partie.

V.4.3.1. Les isothermes de désorption

V.4.3.1.1. Résultats expérimentaux

Nous nous intéressons ici aux isothermes de désorption. Ils constituent, avec la perméabilité intrinsèque et les perméabilités relatives à l'eau et au gaz, un des paramètres d'entrée essentiel à la prédiction du comportement hydrique.

Les courbes de pertes de masse à 20°C au cours de la première désorption sont données en Figure V – 40 pour chaque palier d'humidité relative effectué. Nous rappelons que deux séries de mesure ont été lancées simultanément afin de limiter les temps de manipulation.

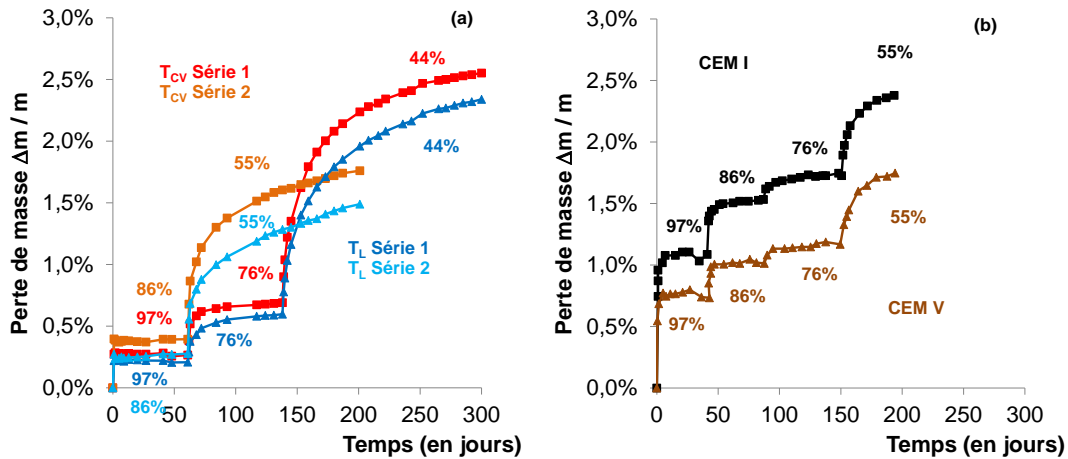


Figure V – 40 : Pertes de masse des échantillons de bétons bas pH (a) comparées à celles obtenues par [Ranaïvomanana, 2012] (b) sur des bétons CEM I et CEM V

Le béton de référence CEM I présente au palier à 55% HR de la désorption davantage de perte de masse que les deux bétons bas pH. Cette perte supérieure traduit une porosité capillaire plus développée, associée à une plus forte connectivité des pores rendant leur accessibilité facile. Les bétons bas pH ont des porosités légèrement plus élevées (12,5% T_{CV} et 13,0% T_L) que celles des bétons CEM I (12,1%) mais avec un réseau probablement plus fin, un volume de macropores limité et une plus faible connectivité. Leurs pertes de masse sont donc trois fois moindres à 76% par rapport au béton CEM I. La perte de masse initiale de ces bétons entre l'état saturé et le palier à 97% est deux fois plus faible que celle du béton CEM I. Le réseau poreux des bétons CEM I et CEM V paraît essentiellement drainé à des humidités plus importantes, et donc une partie non négligeable de l'eau libre est accessible dès les forts paliers d'humidité.

La Figure V – 41 présente les isothermes de désorption déduites des pertes de masse au cours de la première désorption.

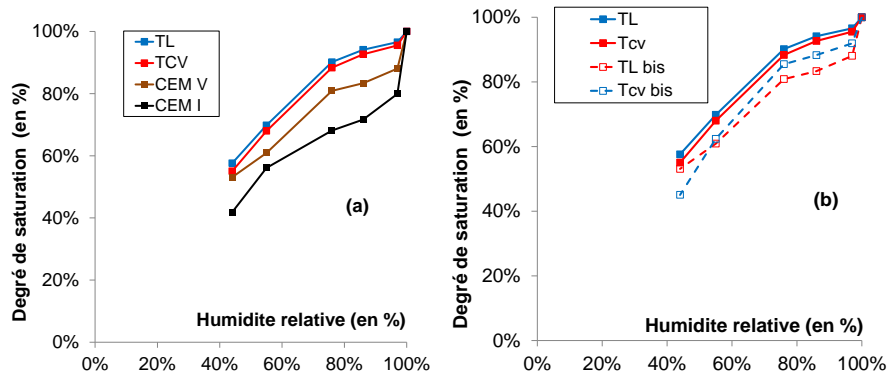


Figure V – 41 : Isothermes de désorption d'eau à 20°C des bétons bas pH comparés aux bétons CEM I/CEM V (a) et bétons bas pH de [Ranaïvomanana, 2010], notés ici bis (b)

Aux hautes humidités et jusqu'à 76%, les bétons bas pH ont une capacité de rétention d'eau beaucoup plus importante que les bétons classiques CEM I et CEM V. La chute importante entre l'état saturé et le palier à 97 % sur le béton CEM I serait due à un réseau percolant se drainant très rapidement dès que l'humidité baisse (Figure V – 41a). Le réseau poreux des bétons CEM I pourrait être constitué d'une plus grande proportion de larges pores capillaires interconnectés ou encore de pores capillaires connectés entre eux par une éventuelle microfissuration diffuse. La présence d'auréoles de transition accessibles depuis la surface du fait de la fine épaisseur des échantillons pourrait aussi justifier cette chute, qui serait atténuée sur les bétons bas pH et le béton CEM V en raison d'une meilleure interface. Par exemple, il est connu que la portlandite précipite préférentiellement aux interfaces pâtes granulat et sa consommation entrainerait une densification de la matrice dans ces zones.

La comparaison des résultats des bétons bas pH de la présente étude et de celle de [Ranaïvomanana, 2010] met en évidence deux différences majeures. Les bétons bas pH de la présente étude ont une chute initiale du degré de saturation plus faible (Figure V – 41b). Cette différence peut provenir d'une meilleure auréole de transition et/ou (ii) un état de saturation à 100% d'HR qui serait sous-estimé dans notre étude. Cette sous-estimation pourrait s'expliquer par une absorption trop importante d'eau par le papier absorbant lors de la pesée des échantillons en sortie de la saturation sous eau. La deuxième différence majeure est la tendance d'évolution en deçà de 55 % d'humidité relative. En effet, dans la présente étude, les évolutions des isothermes de désorption de T_{CV} et T_L suggèrent que ces bétons présentent un réseau poreux similaire avec une porosité accessible à l'eau semblable. Les bétons de l'étude de [Ranaïvomanana, 2012] présentaient une différence de porosité accessible à l'eau plus marquée (1,5~2,0%) entre les deux formules de béton et cette différence pourrait conduire à

des écarts de connectivité au palier considéré. Par conséquent, le béton T_L de son étude étant plus poreux, retiendrait moins d'eau que son béton T_{CV} aux humidités intermédiaires.

V.4.3.1.2. Modélisation des isothermes de désorption

Les valeurs des différents paramètres du modèle pour chacun des 4 matériaux considérés sont présentées dans le Tableau V – 15.

Tableau V – 15 : Valeurs des paramètres du modèle pour les bétons bas pH comparées à celles des BHP CEM I et CEM V [Ranaïvomanana et al., 2011]

Bétons	\emptyset (%)	r_{C-S-H} (nm)	\emptyset_{C-S-H} (%)	r_{moyen} (nm)	\emptyset_{moyen} (%)	r_{large} (nm)	\emptyset_{large} (%)	δ	r_{cr} (nm)
T_{CV}	12,0	1,5	3,2	9,5	6,2	300	4,3	0,4	2,0
T_L	12,5		3,5		6,6	300	2,4		
CEM I	12,3		2,7		6,5	300	3,1		1,6
CEM V	14,7		3,0		9,3	300	2,2		

Pour la valeur de la porosité accessible à l'eau \emptyset , nous avons utilisé les valeurs mesurées expérimentalement. La porosité des capillaires larges (\emptyset_{large}) est déterminée à partir de la chute initiale de l'isotherme de désorption aux fortes humidités. L'évaluation de la fraction de C-S-H et de leur porosité s'avère difficile en raison des C-S-H secondaires formés par les réactions pouzzolaniques. Dans un premier temps, nous avons déterminé la quantité de C-S-H formée à hydratation totale avec le modèle stœchiométrique présenté dans le Chapitre 4. Nous avons ensuite pondéré cette quantité de C-S-H par le degré d'hydratation prédit par le modèle d'hydratation à l'instant du début de la mesure. Par ailleurs, cette valeur peut également être approchée à partir de l'isotherme de première adsorption par une approche simplifiée. La porosité des C-S-H (\emptyset_{C-S-H}) correspond environ au volume d'eau présent dans le matériau à l'équilibre avec une hygrométrie de 44% HR. Cette valeur d'humidité relative est en réalité très proche de celle correspondant à r_{C-S-H} (rayon moyen du mode poreux associé aux pores des C-S-H) à 42%. Avec cette approche, nous trouvons un \emptyset_{C-S-H} de 2,8. Nous avons conservé la première approche car elle permet une meilleure simulation de l'isotherme. Enfin, la porosité des petits capillaires (\emptyset_{moyen}) est le complément des deux porosités mentionnées pour atteindre la porosité totale accessible à l'eau. Afin d'améliorer la représentativité des pores des hydrates, une valeur limite a été introduite dans le terme A_p (coefficient d'aplatissement des pores). Ensuite, par analyse inverse sur différents matériaux cimentaires, [Ranaïvomanana et al., 2013] ont déterminé une valeur du rayon critique r_c optimale à 2 nm (cf. Chapitre I).

Pour les rayons des différentes familles de pores, nous avons conservé les valeurs initiales du modèle. Ces hypothèses sont basées sur la classification proposée par [Mindess et al., 2002] à laquelle le modèle fait référence. Les valeurs suivantes sont proposées : une valeur pour δ (l'amplitude des modes de pores) de 0,4 qui est associée aux valeurs des différents rayons figés à 1,5 nm pour le mode relatif aux pores des C-S-H (r_{C-S-H}) et à 9,5 nm pour le mode relatif aux pores capillaires moyens (r_{moyen}). Ces valeurs modales des rayons poreux sont à peu près équivalentes à celles identifiées par [Baroghel-Bouny, 1994]. Pour les gros pores fortement connectés, l'impact du paramètre r_{large} est assez faible dans le modèle. Nous avons donc choisi pour la modélisation de prendre la valeur r_{large} de 300 nm [Ranaïvomanana et al., 2013]. La valeur du rayon critique r_{cr} qui définit la dimension de transition entre les pores cylindriques et oblongs est figée à 2 nm.

La Figure V – 42 montre la confrontation de la simulation de l'isotherme de désorption à partir des données d'entrée avec les données expérimentales. A titre informatif, la simulation de courbe d'adsorption y figure aussi.

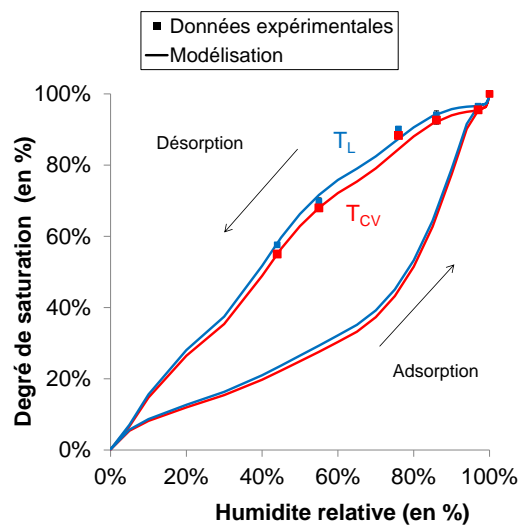


Figure V – 42 : Confrontation des simulations d'isotherme de désorption calculées par le modèle avec les données expérimentales

Le modèle permet de retrouver les isothermes mesurés expérimentalement. Cette étude permet de valider la distribution de tailles des pores idéalisée du modèle de réseau poreux sur les bétons bas pH.

V.4.3.2. Prédiction des perméabilités relatives

Dans cette partie, nous présentons les différentes extensions du modèle de réseau poreux. Les transferts hydriques sont pilotés dans un milieu poreux par les contributions

convectives des phases liquide et gaz (perméabilités relatives au liquide et au gaz) et par la contribution diffusive de la phase de vapeur d'eau. Il est donc nécessaire dans la modélisation de considérer également l'atténuation du flux diffusif de vapeur (R_d) pour corriger l'écoulement de vapeur d'eau en fonction de l'évolution de l'état de saturation du matériau. Les hypothèses et expressions de calcul de ces 3 paramètres sont présentées dans la synthèse bibliographique.

Pour déterminer le coefficient K_{rg} expérimentalement, nous avons mesuré la perméabilité apparente au gaz pour divers paliers de saturation. Le coefficient K_{rg} est ensuite déterminé par rapport à la perméabilité mesurée sur le matériau séché à 105°C. Ce calcul intègre donc l'endommagement évolutif du matériau associé au séchage, faible aux hautes saturations et croissant au fur et à mesure de la désaturation.

La simulation de la perméabilité au gaz des bétons bas pH et CEM I [Ranaïvomanana et al., 2013] est confrontée aux données expérimentales sur la Figure V – 43.

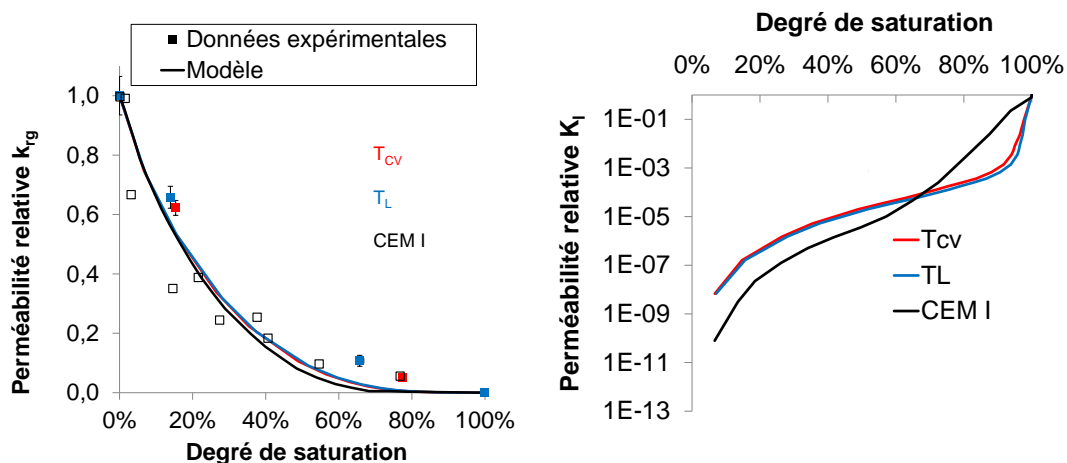


Figure V – 43 : Confrontation de la prédiction de la perméabilité relative au gaz aux données expérimentales (a) et simulations de la perméabilité relative liquide (b)

La simulation des perméabilités relatives au liquide et au gaz pour les deux formules de béton bas pH donne deux courbes qui sont quasiment superposées. Cela est lié à une distribution modale très similaire pour les deux liants hydratés, c'est-à-dire que d'un point de vue de la modélisation, les bétons bas pH présentent des réseaux poreux semblables. Les écarts observés sur la perméabilité relative au gaz entre les données expérimentales et la modélisation (Figure V – 43a), notamment aux fortes saturations, pourraient s'expliquer par les hypothèses établies pour la connectivité des pores à la phase gazeuse, F_g , qui serait plus importante que celle supposée.

Pour la perméabilité relative au liquide et les simulations proposées, nous constatons que sur les bétons bas pH, la chute initiale est plus brutale, mais qu'il y a par la suite une forte atténuation de cette chute. Dans ces matériaux, la proportion de pores fins est plus importante en raison de sa microstructure constituée essentiellement de C-S-H. La segmentation du réseau poreux en surface (faible connectivité entre les gros pores et les pores fins) serait responsable de la chute initiale importante (drainage des gros pores). La continuité de la phase liquide est ensuite assurée par des pores plus fins qui se drainent progressivement. Dans le CEM I, cette segmentation est moins prononcée, ce qui assure une certaine continuité du réseau percolant et une chute moins rapide aux fortes humidités. Cela reste des hypothèses car il n'est pas possible d'avoir une validation expérimentale pour la perméabilité relative au liquide puisque, d'un point de vue pratique, la perméabilité liquide ne peut être déterminée directement que sur matériau totalement saturé.

Pour des taux de saturations où la phase liquide devient discontinue dans le réseau poreux, la contribution de la perméabilité liquide baisse fortement. Dans ce cas, la contribution diffusive de vapeur prend une part croissante dans les flux hydriques quittant le matériau. Le modèle de réseau poreux permet d'évaluer la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz R_d . Cette évaluation de R_d est présentée en Figure V – 44.

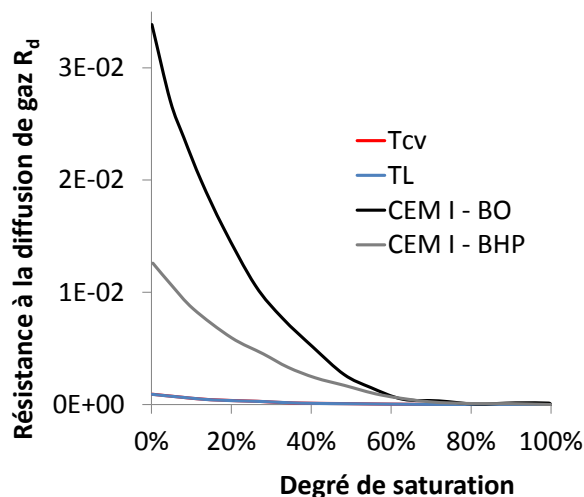


Figure V – 44 : Simulation de l'évolution de la résistance à la diffusion de gaz en fonction du degré de saturation pour les bétons bas pH et des CEM I, BHP ou Béton Ordinaire (BO) de l'étude de [Ranaivomanana et al., 2013]

Aux fortes humidités, la contribution de la diffusion de gaz est quasi-nulle car les transferts hydriques sont pilotés par la perméabilité liquide. Aux moyennes humidités, nous pouvons constater des différences entre les bétons bas pH et les bétons CEM I (BO/ BHP). Il existe un facteur allant de 20 à 30 entre les bétons bas pH et les bétons CEM I pour un même taux de saturation de 50%. En effet, pour cette gamme de saturation, les bétons bas pH ont

une contribution liquide de 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs à celle obtenue sur CEM I (Figure V – 43b). La diffusion à la vapeur est donc plus importante sur le CEM I que sur les bas pH où réside un plus grand potentiel pour le transport de liquide. Par ailleurs, sur les essais EIS, nous avons montré que les bétons bas pH sont beaucoup moins diffusifs que les bétons CEM I ce qui est en accord avec le fait que la contribution à la diffusion de gaz est plus faible pour les bas pH.

En combinant les propriétés de transfert déterminées dans la partie V.4.1. avec les évolutions en fonction du degré de saturation présentée dans cette partie, il est possible de simuler le séchage des bétons bas pH avec le modèle de réseau poreux.

V.4.3.3. Modélisation du séchage

Pour valider les différents paramètres obtenus soit expérimentalement soit numériquement et présentés plus haut, nous terminerons cette partie sur les propriétés de transfert par une modélisation du séchage en condition isotherme à 20°C pour les deux bétons bas pH. Les valeurs de perméabilités relatives et de résistances à la diffusion au gaz extraites du modèle sont utilisées pour la modélisation.

L'approche la plus complète pour la modélisation des transferts hydrique est celle qui prend en compte les différentes phases présentes dans le milieu poreux (phase liquide, l'air sec et la vapeur d'eau). Une approche simplifiée considérant une pression totale de gaz constante peut être adoptée [Thiery et al., 2007]. Les transferts hydriques sont alors exprimés par une seule loi de conservation de la masse d'eau dans laquelle les phases liquide et vapeur sont prises en compte simultanément. Le processus de séchage est piloté par une contribution de l'écoulement liquide de l'eau et par la diffusion de la vapeur d'eau. L'expression donnée par [Ranaivomanana et al., 2013] pour la loi de conservation est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_e \emptyset S_r + \frac{\rho_v M_v}{RT} \emptyset (1 - S_r) \right] = \text{div} \left(\rho_e \frac{K_e}{\eta_e} K_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} \rho_l + \frac{M_v}{RT} R_d D_{v_0} \overrightarrow{\text{grad}} \rho_v \right) \quad (V - 12)$$

Où :

- ρ_e est la masse volumique de l'eau en kg/m^3
- \emptyset est la porosité en %
- S_r est le degré de saturation en %
- ρ_v est la pression de vapeur partielle en kPa
- R est la constante des gaz parfait

- T est la température en K
- K_e est la perméabilité à l'eau en m^2
- η_e est la viscosité de l'eau $1,002 \cdot 10^{-3}$ Pa.s
- K_{rl} est la perméabilité relative liquide
- ρ_l est la pression de liquide en kPa
- M_v est la masse molaire de la vapeur d'eau en $kg \cdot mol^{-1}$
- R_d est la résistance du milieu à la diffusion de gaz
- Dv_0 est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'eau $2,48 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$

Dans le modèle, la variable principale est l'humidité relative. Les autres variables (S_r, ρ_l, ρ_v) sont exprimées en fonction de l'humidité relative.

Pour les deux bétons bas pH, le séchage unidirectionnel à 55 % HR d'un bloc de 7x7 cm de section et avec une épaisseur de 5 cm a été simulé. Après une cure humide de plus de 2 ans, un échantillon de chaque formule a été saturé en eau avant le début de l'essai. La résolution du modèle est faite sur le logiciel COMSOL Multiphysics. La Figure V – 45 présente une confrontation de la simulation du séchage avec les points expérimentaux mesurés sur une durée de 200 jours.

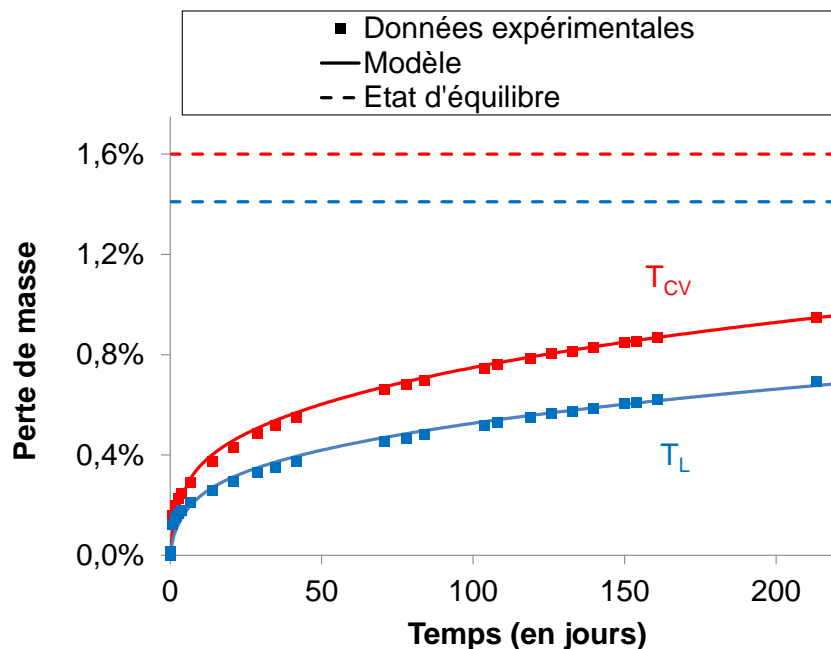


Figure V – 45 : Confrontation de la simulation du séchage des bétons bas pH avec les données expérimentales

Nous avons une bonne concordance de la simulation du séchage avec les points expérimentaux. L'utilisation des valeurs de K_{rl} et R_d calculées par le modèle permet de retrouver par analyse inverse la valeur de la perméabilité à l'eau. Nous trouvons par le calage

des valeurs de perméabilité à l'eau de $1,4 \cdot 10^{-20}$ m² pour les bétons T_{CV} et $0,7 \cdot 10^{-20}$ m² pour T_L. Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées expérimentalement ($2,3 \cdot 10^{-20}$ m pour T_{CV} et $1,6 \cdot 10^{-20}$ m² pour T_L), mais restent relativement proches en terme d'ordre de grandeur. L'hypothèse avancée pour expliquer ces écarts est la suivante. Les cinétiques de séchage pour un même béton sur différents échantillons peuvent être relativement dispersées. Or dans notre cas, les pertes de masse ayant été suivies sur un seul échantillon, un doute subsiste quant à la validité de la cinétique obtenue. La valeur de perméabilité liquide découlant du calage sur la courbe expérimentale peut dans ce cas être discutable car une autre cinétique (amplitude différente plus qu'allure) conduit inévitablement à des perméabilités liquides différentes.

En ce qui concerne la comparaison des bétons T_{CV} avec T_L, la courbe de perte de masse en Figure V – 45 concorde avec celle du retrait de la Figure V – 24. La perte de masse des bétons T_{CV} est plus importante que celle des bétons T_L.

Nous avons vu que, initialement aux fortes humidités, le séchage est piloté par la perméabilité relative liquide mais en raison du nombre d'essais réalisés, une incertitude demeure et nous ne pouvons pas conclure sur la valeur réelle de perméabilité à l'eau de ces bétons et sur leur agencement. Cependant, le modèle donne des perméabilités liquide proches de celles obtenues expérimentalement et l'agencement entre les deux bétons est respecté (cf. Tableau V – 13). Les deux bétons présentent quoi qu'il en soit des perméabilités liquides très proches. En revanche, aux taux de saturation plus faibles, la contribution diffusive devient importante. On remarque sur la Figure V – 45 que la cinétique de séchage du béton T_L est amortie par rapport à celle de T_{CV}. Cela signifie que T_L est moins diffusif que T_{CV} et cela rejoint les observations réalisées lors des mesures de coefficient de diffusion aux chlorures.

Le modèle de réseaux poreux est adapté pour simuler les équilibres hydriques et fournit des paramètres pertinents pour la simulation des transferts de masse dans les liants bas pH.

Conclusions

Le comportement à l'état durci des liants bas pH au cours de l'hydratation a été abordé dans ce chapitre. Les résultats obtenus ont permis de compléter la base de données actuelle de l'Andra sur ces matériaux récents. Concernant les propriétés mécaniques de ces bétons, l'étude de la maturométrie de ces bétons a mis en évidence que :

- Le critère de résistance en compression de 70 MPa est atteint à 90 jours et, à terme, les résistances en compression se stabilisent autour 85 MPa. L'optimisation de l'arrangement granulaire et le cobroyage du liant permettent d'obtenir de meilleures résistances en compression. La faible teneur en clinker des liants bas pH impacte uniquement la cinétique initiale d'évolution des résistances mécaniques.
- L'utilisation de la loi de [De Schutter et Taerwe, 1996] avec le degré d'hydratation prédit par le modèle d'hydratation adapté aux liants ternaires, permet d'avoir une simulation satisfaisante de l'évolution des propriétés mécaniques dans le temps. Le modèle d'endommagement proposé par [Sellier et al., 2013] a été utilisé et a permis de simuler correctement les résultats des essais de flexion 3 points.

Les déformations différées de ces bétons ont aussi été mesurées dans l'optique de réaliser une modélisation du comportement T-H-C-M à long terme de l'ouvrage. Cette étude montre que :

- Le retrait total dépasse les 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ tout comme pour les bétons de formulations plus traditionnelles à base de CEM I et CEM V et de classes de résistance équivalentes. Cependant les retraits tendent vers les mêmes valeurs à terme quelque soient les bétons. Un retrait inférieur à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ paraît difficile à atteindre si l'on veut respecter les autres points du cahier des charges. Néanmoins, une diminution du dosage en liant peut encore être envisagée pour tenter de limiter le retrait endogène qui est le plus développé pour les liants bas pH.
- Les bétons T_L développent un retrait endogène et un retrait total plus élevés que les bétons T_{CV} , mais avec un retrait de dessiccation est plus faible. Le réseau poreux de T_L semble plus fin que celui de T_{CV} . Les différents modes de cures étudiés montrent que les déformations libres des bétons convergent indépendamment de l'histoire hydrique dès lors que leurs états de saturation se rapprochent.
- Les déformations sous charges des bétons bas pH sont similaires à celle des bétons classiques à base de CEM I et CEM V. L'historique des déformations totales permet de mettre en évidence la notion de potentiel de déformation différée [Acker, 2001]. En effet, les déformations différées sous charge des bétons bas pH sont supérieures à celles des bétons classiques, car ces derniers avaient subi préalablement au chargement de fluage des déformations de retrait sur une période plus longue qui avaient consolidé le matériau et entamé une part de leur potentiel de déformation différée.

- Le fluage propre spécifique des bétons bas pH a été simulé avec une bonne précision avec le modèle rhéologique de [Sellier et al., 2009]. Nous disposons ainsi d'un jeu de paramètre réaliste pour chaque formule de béton qui pourrait être utilisé pour simuler de la réponse structurelle de l'ouvrage.

L'évaluation des propriétés de transfert est nécessaire pour alimenter les modèles de transferts hydriques. Dans un premier temps, les données d'entrée du modèle ont été mesurées expérimentalement et les méthodes d'évaluation de la perméabilité ont été discutées. Nous avons ensuite utilisé le modèle de réseau poreux [Ranaïvomanana, 2013] pour simuler l'évolution des propriétés de transfert en fonction du degré de saturation et les transferts hydriques au sein du matériau. Les points à retenir de cette partie sont que :

- La porosité accessible à l'eau des bétons bas pH est comparable à celle des bétons à hautes performances à base de CEM I. L'étude sur l'optimisation de l'arrangement granulaire et le cobroyage du liant ont permis de réduire la porosité de plus de 10% par rapport aux résultats obtenus dans les études antérieures.
- La méthode EIS est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion de ces matériaux très résistifs. Les résultats montrent que les bétons bas pH sont moins diffusifs d'un ordre de grandeur par rapport aux bétons classiques. Le béton T_L est moins diffusif que le béton T_{CV} .
- Les valeurs de perméabilités intrinsèques à l'eau et au gaz donnent des résultats comparables aux bétons classiques en terme d'ordre de grandeur. Les perméabilités mesurées au gaz sur matériau sec montrent que T_{CV} est moins perméable que T_L , ce qui pourrait traduire un endommagement plus important pour T_L surtout que concernant les perméabilités à l'eau, les valeurs mesurées sur les deux bétons sont très similaires et que l'agencement semble inversé. Des essais supplémentaires nous permettraient de confirmer une tendance.
- Concernant la discussion des méthodes de mesure, les différences de perméabilité mesurées entre l'état sec et l'état saturé indiquent que les propriétés de transfert du matériau dépendent fortement du degré de saturation de l'éprouvette. Les essais de perméabilité au gaz ont montré que ces différences sont principalement dues à un endommagement du matériau lors du séchage. Cet endommagement est lié à la taille des échantillons et à celle du plus gros granulat : plus l'épaisseur de l'échantillon est

faible et le diamètre du granulat grand, et plus l'amplitude de l'endommagement est importante.

- La validation du modèle de réseau poreux de [Ranaïvomanana, 2010] sur les bétons bas pH a été faite par une confrontation des résultats de l'isotherme de désorption et des perméabilités relatives au gaz. Une bonne concordance entre la simulation et les mesures expérimentales a été mise en avant. A partir de l'isotherme de désorption, de la perméabilité relative au liquide et de la résistance du milieu à la diffusion au gaz calculées par le modèle, nous avons pu simuler le séchage d'une éprouvette de chaque formule de béton. Le modèle de réseau poreux est donc adapté pour modéliser les transferts hydriques des bétons bas pH.

CONCLUSION GENERALE

La connaissance du comportement des matériaux cimentaires bas pH destinés aux futures structures de stockage des déchets radioactifs de type MAVL est nécessaire pour s'assurer d'une bonne mise en œuvre à l'état frais, d'une bonne tenue chimique, mécanique et d'un confinement performant dans les conditions d'exploitation. Ces conditions se caractérisent par une longue durée d'acheminement entre la fabrication et la mise en œuvre du fait de l'étendue du site, par une exothermie potentiellement importante lors de leur hydratation au jeune âge du fait des pièces massives à couler, par des interactions chimiques dans le temps entre le béton et l'argile ainsi que par des déformations différées à long terme pouvant être excessives compte tenu des conditions Thermo-Hydro-Mécaniques et donc préjudiciables. Pour disposer d'un matériau idoine, un programme expérimental a été établi entre l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC). Les objectifs de ce programme étaient d'établir des formulations de bétons bas pH pertinentes respectant un cahier des charges prédéfini et de mieux appréhender la phénoménologie de leur comportement à l'état frais, leur évolution physico-chimique dans le temps ainsi que leur comportement à l'état durci, mécanique et vis-vis des transferts. Ces objectifs ont été en partie atteints.

Le Chapitre 1 consacré à la revue bibliographique a permis de dresser un bilan de l'état des connaissances actuelles sur les liants et bétons bas pH qui montre que ces matériaux récents restent encore peu étudiés. Parmi les bétons bas pH qui ont été développés à l'Andra, les deux formules les plus prometteuses sont celles à base de liant ternaire, T_{CV} (CEM I, fumée de silice, cendres volantes) pour le ternaire aux cendres volantes et T_L (CEM I, fumée de silice, laitier de Haut Fourneau) pour le ternaire au laitier. La littérature met en avant le fait que la microstructure de ces matériaux est particulière en raison de leur forte teneur en additions. Les hydrates formés sont bien distincts de ceux formés par l'hydratation du ciment Portland, ce qui implique que le comportement du matériau à l'échelle macroscopique pourrait aussi être différent de celui rencontré sur des liants classiques. Quant au comportement à l'état frais et à l'état durci, peu de données sont disponibles pour les bétons bas pH et les rares études menées ne concernent généralement que les essais les plus communs comme la mesure de l'affaissement, la résistance en compression ou le retrait. Ces données sont insuffisantes pour garantir une bonne mise en œuvre et permettre une modélisation Thermo-Hydro-Chemo-Mécanique (THCM) de la structure.

Nous avons donc établi un programme expérimental permettant de combler ce manque de données. Les diverses solutions de mise en œuvre des bétons bas pH in-situ ont été recensées pour pouvoir proposer par la suite un programme expérimental adapté à la réalisation in situ. Le travail de caractérisation à l'état frais mené durant cette étude a permis de proposer des préconisations pour la mise en œuvre de ces bétons. Il est essentiel de d'étudier l'hydratation des liants hydratés pour avoir accès au degré d'hydratation et faire le lien avec la modélisation hydromécanique. Une caractérisation de la microstructure ainsi que le suivi des indicateurs de l'hydratation ont donc été réalisés sur les pâtes bas pH. La connaissance de leur comportement à l'état durci permettant la prédiction de la durée de vie de la structure a conduit à étudier leur maturométrie, leurs déformations différées et les transferts de masse au sein de la matrice.

Le travail de formulation des bétons bas pH fait l'objet du Chapitre 2. Le retour d'expérience des études réalisés sur les bétons bas pH depuis 2004 à l'Andra a permis de dresser un inventaire des paramètres ajustables. Les paramètres qui ont été modifiés dans notre étude sont multiples : le préconditionnement du liant, la quantité de liant, la quantité de superplastifiant, le rapport eau efficace sur liant et le squelette granulaire. La caractérisation physico-chimique des constituants du liant a mis en évidence un problème d'amas de fumée de silice. Les constituants du liant ont donc été cobroyés pour assurer une meilleure reproductibilité des formules. L'arrangement granulaire a aussi été optimisé dans le but d'améliorer la compacité. A l'issue du travail présenté dans ce chapitre, les deux formules de béton bas pH ont été figées. Leur composition est quasi identique, la principale différence entre les deux formules réside dans la nature du liant. Ainsi en comparant les deux bétons entre eux, nous analysons plus particulièrement les différences de liant.

Le comportement à l'état frais des bétons bas pH a été investigué dans le Chapitre 3. L'objectif principal était de vérifier la durée pratique d'utilisation (DPU) des bétons bas pH puis de caractériser les bétons à l'état frais dans l'optique de proposer des préconisations pour leur coulage et leur mise en œuvre (avec un temps d'acheminement évalué à 2 heures). Pour cela deux modes de transport ont été simulés, l'un dynamique et l'autre statique. En sortie de malaxeur, les deux formules de bétons présentent quelles que soient les gâchées des propriétés similaires et faiblement dispersées, ce qui traduit une bonne robustesse des formules. L'affaissement requis de 10 cm à 2 heures est obtenu pour T_{CV} mais pas pour T_L . Pour ce dernier, il serait nécessaire d'augmenter le rapport E/L pour maintenir l'ouvrabilité dans le temps, cela est envisageable au vu des résistances en compression obtenues sur ces bétons. Le

critère d'un échauffement inférieur à 20°C au cours de l'hydratation en condition semi-adiabatique sur mortiers normalisés est respecté pour les deux mélanges T_{CV} et T_L . L'impact de cobroyage sur l'exothermie de la réaction est relativement faible. Concernant, l'étude rhéologique des bétons bas pH, des liens entre les grandeurs rhéologiques et les propriétés à l'état frais ont été établis lors de l'interprétation des résultats. Les bétons bas pH présentent a priori un caractère fortement thixotrope comparés à des bétons auto-plaçants classiques. Cependant comme les bétons bas pH doivent être vibrés, les risques liés à une forte thixotropie (reprise de bétonnage...) sont limités. Pour les préconisations de coulage et de mise en œuvre, nous recommandons d'homogénéiser le liant au préalable, de ne pas travailler avec des granulats sursaturés en eau, de gâcher à des températures avoisinants les 20 °C, de malaxer au moins 5 minutes pour fluidifier le mélange et de vibrer pour la mise en œuvre.

Le Chapitre 4 présente l'étude sur l'hydratation des liants bas pH au cours de du temps. Les objectifs de ce chapitre étaient de réaliser une caractérisation fine de l'évolution de la microstructure et de modéliser l'hydratation des liants ternaires. En parallèle, les résultats obtenus ont été comparés avec ceux issus d'études précédentes (microstructure, pH...), afin de mettre en évidence l'impact des modifications apportées aux formulations bas pH, notamment l'effet du cobroyage sur la réactivité du liant. La microstructure des liants bas pH hydratés est similaire à celle observée par [Bach, 2010]. Elle est composée essentiellement de C-S-H et C-A-S-H avec une présence importante d'anhydres même après des durées de cure importantes. L'étude du rapport Ca/Si de la pâte montre une distribution multimodale qui correspond à différents familles d'espèces (C-S-H, anhydres...). A long terme, les courbes de densité affichent une distribution unimodale ce qui pourrait révéler un rééquilibrage chimique au sein des différents hydrates. En ce qui concerne l'étude de la solution interstitielle, le critère du pH autour de la valeur de 11 est atteint dès 28 jours. La réactivité du liant conditionne l'évolution du pH sur les deux premières années. Les essais réalisés sur des matériaux âgés de 7 ans montrent que le pH converge vers une valeur d'équilibre qui est comprise entre 10 et 10,5, valeur qui peut être approchée en amont à partir de la teneur en silice réactive des liants.

La seconde partie du Chapitre 4 est consacrée à la modélisation de l'hydratation des liants ternaires. Des modifications ont été apportées au modèle d'hydratation multiphasique utilisé [Buffo-Lacarrière, 2007 et Kolani, 2012] pour l'adapter à des liants fortement dilués. Ces modifications consistent à prendre en compte les phénomènes de dilution et de nucléation sur l'hydratation du ciment. Pour cela, l'étude réalisée par [Lawrence et al. 2003] est utilisée

pour établir des lois d'évolution de l'activation d'hydratation du ciment par les additions. Le modèle a ensuite été calibré sur des liants binaires. En utilisant un seul jeu de paramètres propre à chaque addition, l'hydratation des liants ternaires est correctement prédite pour divers indicateurs que sont : la chaleur d'hydratation, la quantité de portlandite et la teneur en eau liée.

Le Chapitre 5 est consacré au comportement des bétons bas pH à l'état durci. Les objectifs de ce chapitre étaient d'acquérir les propriétés mécaniques, les déformations différées et les propriétés de transferts, pour fournir des données d'entrée dans l'optique d'une modélisation T-H-C-M de l'ouvrage. Ces données expérimentales ont servi à la modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques, de l'endommagement sous contraintes et des transferts hydriques. Elles ont aussi permis de vérifier la compatibilité des modèles utilisés avec les liants ternaires. Concernant les propriétés mécaniques, le critère de résistance en compression de 70 MPa est respecté à 90 jours pour les deux formules de béton. La simulation de l'évolution des propriétés mécaniques [De Schutter et Taerwe, 1996] en fonction du degré d'hydratation prédit par le modèle d'hydratation adapté aux liants ternaires est satisfaisante. La simulation d'un essai de flexion trois points sur éprouvette entaillée permet de retrouver les courbes contrainte-déformation et les ouvertures de fissures. Le modèle d'endommagement de [Sellier et al., 2013] est donc bien adapté aux bétons bas pH. L'étude sur les déformations de retrait de ces bétons montre que le retrait total est compris entre 500 et 600 μm comme pour les bétons classiques de même classe de résistance (CEM I ou CEM V référencés Andra). Elles sont donc respectueuses du critère défini dans le cahier des charges. Les déformations libres des bétons convergent indépendamment de leur histoire hydrique (i.e. mode de cure) lorsque leur degré de saturations devient équivalent. Les déformations sous charges des bétons bas pH sont du même ordre de grandeur que celles des bétons classique de CEM I et CEM V. La modèle rhéologique de [Sellier et al., 2009] permet d'avoir une bonne simulation du fluage propre des bétons bas pH. Le calage permet de disposer d'un jeu de paramètres réalistes qui pourrait être réutilisé pour simuler la réponse structurelle de l'ouvrage.

Concernant les propriétés de transferts, les bétons bas pH présente une porosité accessible à l'eau comparable à celle des bétons CEM I et CEMV mais avec une structure poreuse plus affinée. En effet, la mesure du coefficient de diffusion aux chlorures montre que les bétons bas pH sont moins diffusifs d'un ordre de grandeur par rapport aux bétons classiques. De même, les valeurs de perméabilité à l'eau montrent que les bétons bas pH sont

5 fois moins perméables que les bétons classiques. En revanche, pour la perméabilité au gaz sur matériau sec, les valeurs obtenues sont très proches des bétons CEM I et CEM V. Une discussion sur les méthodes de mesure a permis de mettre en évidence que les propriétés de transferts dépendent fortement du degré de saturation. En effet, les évolutions de perméabilité entre l'état sec et un état partiellement saturé sont liées en partie à un endommagement du matériau lors du séchage, qui dépend de la taille de l'échantillon. Le modèle de réseau poreux de [Ranaïvomanana, 2010] utilisé dans le cadre de l'étude a été validé sur les bétons bas pH par une confrontation des résultats de l'isotherme de désorption et des perméabilités relatives au gaz. La simulation du séchage d'une éprouvette de chaque formule de béton est réalisée à partir de l'isotherme de désorption, de la perméabilité relative au liquide et de la résistance du milieu à la diffusion au gaz calculées par le modèle. Une bonne concordance entre l'expérience et la modélisation est obtenue.

Pour terminer ce mémoire, nous proposons dans un tableau de synthèse récapitulatif des résultats principaux obtenus au cours de la thèse. En vert sont rappelés les critères du cahier des charge respectés, en rouge ceux qui ne le sont pas. Les valeurs soulignées sont celles qui apparaissent les plus favorables aux conditions d'exploitation de ces bétons in-situ.

Tableau C – 1 : Tableau récapitulatif des résultats de thèse pour T_{CV} et T_L

		T _{CV}	T _L	Commentaires
FORMULE	Quantité de liant (kg/m ₃)	375	380	Même rapport E _{eff} /L étudié pour limiter les différences entre les deux formules à la nature du liant
	Rapport E _{eff} /L	0,4	0,4	
ETAT FRAIS	Affaissement à T ₀ (en cm)	22	23	Critère Andra sur l'affaissement de 10 cm à 2 heures respecté pour T _{CV} - Rapport E/L à modifier pour T _L
	Affaissement à 2 heures (en cm)	10	2	
	Echauffement maximal (°C)	13,6	11,7	Critère Andra sur la température < 20 °C respecté
	Déformation au jeune âge à 24h (µm/m)	1150	785	Déformations analogues à celles obtenues par [Codina, 2007]
	Coefficient de thixotropie (Pa/s)	0,8	0,8	Coefficient à confronter à des bétons vibrés, seuls des résultats sur BAP sont disponibles dans la littérature
HYDRATATION	Rapport Ca/Si moyen à 90 j	0,60	0,60	Distribution modale plus resserré pour T _L . Valeurs en accord avec celles trouvées par [Bach, 2010]
	Rapport Ca/Si de la densité la plus importante à 90 j	0,65	0,60	
	pH à 28j	11	11,2	Critère Andra sur le pH de 11 respecté Critère atteint plus rapidement pour T _{CV}
	pH à 2 ans	10,7	10,8	
	Quantité de portlandite à 28 jours (% massique de pâte)	0	0	Validation des résultats de pH
	Teneur en eau liée (% massique de pâte)	12%	15%	Production d'hydrates plus importante pour T _L du fait de la nature du liant (présence de laitier)
ETAT DURCI	Résistance en compression à 180 jours (MPa)	83,6	86,3	Critère Andra sur la résistance à 70 MPa respecté
	Retrait endogène (après cure endogène) à 360 j (µm/m)	410	530	Critère Andra sur un retrait analogue à ceux des BHP respecté
	Retrait total (après cure endogène) à 360 j (µm/m)	530	580	
	Fluage propre (après cure endogène) à 360 j (µm/m)	340	450	Déformations sous charges analogues à ceux des BHP
	Fluage total (après cure endogène) à 360 j (µm/m)	675	720	
	Porosité accessible à l'eau à 730j (%)	12,0	12,5	Amélioration de la compacité par modification du G/S et cobroyage du liant
	Coefficient de diffusion aux chlorures (10 ⁻¹³ m ² /s)	2,0	1,5	Très faible coefficient de diffusion
	Perméabilité au gaz Sr = 0% (10 ⁻¹⁹ m ²)	220	360	Perméabilités similaires lorsque que le Sr = 100 % - Endommagement plus important pour T _L lors du séchage
	Perméabilité à l'éthanol Sr = 0% (10 ⁻¹⁹ m ²)	72	137	
	Perméabilité à l'éthanol à Sr = 100% (10 ⁻¹⁹ m ²)	1,4	2,0	
	Perméabilité à l'eau (10 ⁻¹⁹ m ²)	0,23	0,16	

PERSPECTIVES

De nombreuses perspectives s'inscrivent dans la continuité de ce travail pluridisciplinaire.

A l'état frais, le critère d'affaissement de 10 cm à 2 heures n'est pas respecté pour T_L. Pour obtenir cet affaissement, nous pourrions dans un premier temps envisager de modifier le rapport E/L de la formule de béton, de diminuer la quantité de liant ou d'augmenter celle de super plastifiant. Nous avons vu que plusieurs paramètres impactent la durée pratique d'utilisation. Il serait intéressant d'étudier et d'évaluer l'influence du volume de béton, de la teneur en eau des granulats et aussi de la température sur la DPU pour assurer une mise en œuvre adaptée à l'échelle industrielle. En ce qui concerne la rhéologie, la thixotropie des bétons bas pH a été évaluée avec un protocole conçu à la base pour les bétons auto-plaçants, ce qui nous a conduits à limiter la comparaison à ce type matériau. Une confrontation des résultats avec les bétons vibrés de type CEM I et CEM V sur lesquelles l'Andra a plus de recul, permettrait d'avoir une meilleure idée sur la pertinence des grandeurs mesurées.

Concernant l'hydratation des liants ternaires, la réponse du modèle d'hydratation multiphasique pourrait être améliorée. Plusieurs pistes ont été proposées pour améliorer les prédictions du modèle. A court terme, il serait intéressant de valider les lois d'évolution empiriques proposées avec une autre campagne expérimentale bien plus étendue. En effet, en raison du manque de données, la sensibilité des paramètres de calage n'a pas pu être étudiée de manière plus précise. La prise en compte de l'effet du superplastifiant sur l'hydratation à court terme dans la modélisation nous permettrait aussi d'avoir une simulation plus réaliste. A long terme, l'étude de la microstructure des liants bas pH au cours de l'hydratation montre que les rapports Ca/Si sont plus proche de 0,6 que de l'hypothèse de 1,1 faite dans le modèle. La prise en compte des phénomènes de rééquilibrages chimiques dans la modélisation de l'hydratation serait aussi très importante pour mieux prédire l'évolution du durcissement du béton dans le temps.

Les données de fluage, notamment le fluage de dessiccation, doivent être exploitées de manière approfondie et être confrontées aux simulations de modèle. Alors que l'on aurait pu s'attendre à des comportements différés singuliers par rapport à ceux des BHP à base de CEM I, il s'est avéré qu'ils n'étaient globalement pas si différents dans les configurations d'essais réalisés. Néanmoins, compte tenu de leur microstructure particulière, notamment au niveau des C-S-H dont les glissements de feuillets sont à l'origine du fluage, il se pourrait que leur

réponse mécanique se distingue des bétons traditionnels dans des conditions thermo-hydriques variables. Une campagne d'essais adaptée pourrait être menée afin de mieux comprendre le rôle des C-S-H (en fonction du type et de leur quantité) et de le relier aux paramètres des modèles, comme par exemple la déformation caractéristique du modèle de [Sellier et al., 2012], qui est à l'heure actuelle calé sur des données expérimentales. Ces essais permettront également de fournir des informations sur les déformations différées dans des configurations Thermo-Hydro-Mécaniques représentatives de celles in situ.

La discussion sur les méthodes de mesure a permis de mettre en évidence que les propriétés de transfert dépendent de l'état de saturation du matériau. Une campagne d'essai plus étendue (notamment sur les perméabilités liquides) permettrait de confirmer les tendances dégagées dans notre étude. L'analyse de la fissuration engendrée par le séchage à différents états de saturation permettrait de connaître l'amorce de l'endommagement du matériau et de quantifier cet endommagement. Il reste aussi à étudier le comportement en carbonatation et en lixiviation (avec les formules de la thèse) pour connaître l'ensemble des propriétés de transfert du matériau.

La caractérisation des bétons bas pH a été faite à l'échelle du matériau. Il serait intéressant de changer d'échelle et de travailler par exemple sur des éléments de structure. Au cours de la thèse, nous avons réalisé plusieurs simulations à partir de la modélisation de l'hydratation, du comportement mécanique et des transferts hydriques. Le dernier paramètre essentiel à prendre en compte pour avoir une modélisation **Thermo-Hydro-Chemo-Mécanique** fiable de la structure est la température. En effet, [El Bitouri, 2014] montre que la température à cœur dans les massifs de bétons bas pH peut atteindre plus de 50°C. Or [Bach, 2010] met en évidence des évolutions importantes de propriétés pour ces bétons en température. L'acquisition des propriétés des bétons bas pH en température s'impose donc comme une perspective à ce travail. L'objectif in fine serait de pouvoir lier l'ensemble des modèles entre eux avec un jeu de paramètres de calage et un jeu de données d'entrée obtenu en faisant un minimum de mesures caractéristiques au jeune âge. Nous disposerons alors d'un outil capable de prédire le comportement de l'ouvrage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ACI 211.3-75, 1987] American Concrete Institute, "*Standard Practice for Selecting Proportions for No-slump Concrete*".

[Acker, 1988] Acker P., "*Comportement mécanique des bétons: Apports de l'approche physicochimique*", Thèse de Doctorat, ENPC, Paris, Rapport de recherche du Laboratoire des Ponts et Chaussées, 152p.

[Acker et al., 1990] Acker P., Mamillan M., Miao B., "*Drying and shrinkage of concrete: the case of massive parts*", Suprenant, B.A. (Ed.), Serviceability and Durability of Construction Materials. ASCE, New York, pp.1072-1081.

[Acker, 2001] Acker P., "*Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanism*", Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi Brittle Materials, Proc. of Sixth International Conference CONCREEP6, UK.

[Acker et Ulm, 2001] Acker P., Ulm F.J., "*Creep and shrinkage of concrete: physical origins and practical measurements*", Nuclear Engineering and Design, vol. 203, pp.143-158.

[Adenot, 1992] Adenot F., "*Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*", Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

[AFPC-AFREM, 1997] AFPC-AFREM, "*Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité*", Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Toulouse.

[Ahmed et al, 2008] Ahmed M.S., Kayali O., Anderson W., "*Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes as measured by two different rapid methods*", Cement and Concrete Composites, vol. 30, pp.576-582.

[Alexandre et Sebileau, 1988] Alexandre J., Sebileau J. L. "*Le laitier de haut fourneau*". C.T.P.L., ISBN 2-9503049-0.

[Alexander et Magee, 1999] Alexander M.G., Magee B.J., "*Durability performance of concrete containing condensed silica fume*", Cement and Concrete Research, vol. 29, pp.917-922.

[Alexander et al. 2005] Alexander W.R., Kickmaier W., Frieg B. and McKinley I.G., "*Studies of hyperalkaline effects on clays in the near and far field - present status and future requirements*", In Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, International Meeting, Tours, France.

[Ali Reza et al., 2012]. Ali Reza B., Hamed Z., Mohamad M.M., "*Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag*", Cement and Concrete Composites, vol. 34, pp.663-670.

[Andersson et al., 1989] Andersson K., Allard B., Bengtsson M., Magnusson B., "*Chemical composition of cement pore solutions*", Cement and Concrete Research, vol.19, pp.327-332.

[Andra, 2001] Andra "*Choix des formulations des bétons de référence*", Rapport CR P 0 LER 01-004/A

[Andra, 2005] Andra, "*Dossier Argile 2005*". Collection «Les Rapports», p.240.

- [Arrhenius, 1915] Arrhenius, "*Quantitative laws in biological chemistry*", G. Bell and Sons, London.
- [ASTM C 512-02, 2005] Norme "*Standard test method for creep of concrete in compression*"
- [Atkins, 1998] Atkins P.W., "*Physical Chemistry*". 5th ed., Oxford University press, Oxford
- [Atkinson, 1985] Atkinson A., "*The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal*", AERE-R 11777.
- [Bach, 2010] Bach T.T.H., "*Evolution physico-chimique des liants bas pH hydrates - Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins*", Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 236p.
- [Bache, 1981] Bache H.H., "*Densified cement/ultra fine particule-based materials*", 2^e Conférence internationale sur les superplastifiants dans le béton, 11-12 juin, Ottawa, Canada, publié par Aalborg Cement, Aalborg, B.P 163, DK-9100 Aalborg, Danemark, 12p.
- [Bägel, 1998] Bägel L., "*Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume*", Cement and Concrete Research, vol. 28, pp.1011-1020.
- [Barbarulo et al., 2007] Barbarulo R., Peycelon H., Leclercq S., "*Chemical equilibria between C-S-H and ettringite at 20 and 85 °C*", Cement and Concrete Research, vol. 37, pp.1176-1181.
- [Barcelo et al., 1999] Barcelo, S. Boivin, S. Rigaud, P. Acker, B. Clavaud, C. Boulay, "*Linear vs. volumetric autogenous shrinkage measurement: Material behaviour or experimental artefact?*" Proceedings of Self-dessiccation and its importance in concrete technology.
- [Barnes, 1997] Barnes H.A., "*Thixotropy - a review*", Journal of non-Newtonian fluid mechanics, vol. 70, pp.1-33.
- [Baroghel-Bouny, 1994] Baroghel-Bouny V., "*Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, interprétation*", Thèse de doctorat, ENPC, Paris, 468p.
- [Baroghel-Bouny et al., 2006] Baroghel-Bouny V., Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Rafai N. "Autogenous deformations of cement pastes. Part II W/C effects, micro-macro correlations and threshold values" Cement and Concrete Research, vol. 36; pp123-136.
- [Bažant et Chern, 1985] Bažant Z.P., Chern J.C., "*Concrete creep at variable humidity: constitutive law and mechanism*", Materials and Structures, vol. 18, pp.1-20.
- [Bažant et al., 1986] Bažant Z.P., Sener S., Kim J.K., "*Effect of cracking on drying permeability and diffusivity of concrete*", ACI Materials Journal, vol. 7, pp351-357.
- [Bažant et Xi, 1994] Bažant Z.P., Xi Y., "*Drying creep of concrete: constitutive model and new experiments separating its mechanisms*", Materials and Structures, vol. 27, pp.3-14.
- [Bažant et al., 1997] Bažant Z.P., Hauggaard A.B., Baweja S., Ulm F.J., "*Microprestress-solidification theory for concrete creep. I. Aging and drying effect*", Journal of Engineering Mechanics, vol. 123, pp.1188-1194.
- [Benboudjema 02] Benboudjema F., "*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, 258p.

- [Bentur et al., 1979] Bentur A., Berger R.L., Lawrence F.V., Milestone N.B., Mindess S., Young J.F., “*Creep and Drying Shrinkage of Calcium Silicate Pastes: III. A Hypothesis of Irreversible Strains*”, Cement and Concrete Research, vol. 9, pp.83-96.
- [Bentz et Garboczi, 1991] Bentz D. P., Garboczi E. J., “*A digitized simulation model for microstructure development*”. Advances in Cementitious Materials, American Ceramic Society, vol. 16, pp.365-380.
- [Bentz et Remond, 1997] Bentz D. P., Remond S., “*Incorporation of fly ash into a 3-D cement hydration microstructure model*”. National Institute of Standards and Technology BFRI, NISTIR 6050.
- [Bentz, 2000] Bentz D.P., “*CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package*”. Version 2.0. NISTIR 6485, U.S. Department of Commerce.
- [Bentz et al., 2000] Bentz D.P., Jensen O.M, Coats A.M., Glasser F.P., “*Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials - I - Experimental and computer modelling studies on cements pastes*”, Cement and Concrete Research, vol. 2, pp.835-872.
- [Bentz et al., 2015] Bentz, D., Snyder, K., and Ahmed, A. (2015). “*Anticipating the Setting Time of High-Volume Fly Ash Concretes Using Electrical Measurements: Feasibility Studies Using Pastes.*” J. Mater. Civ. Eng., vol. 27(3).
- [Berry et Malhotra, 1987] Berry E. E., Malhotra V.M., “*Fly ash in concrete. Supplementary cementing materials for concrete*”, Canadian Government Publishing Centre, Supply and Services Canada Ltd., Ottawa, Canada, pp.37-163.
- [Billberg, 2006] Billberg P., “*Form pressure generated by self-compacting concrete: influence of thixotropy and structural behaviour at rest.*” Thèse de Doctorat.
- [Bissonnette et Pigeon, 1995] Bissonnette B., Pigeon M., “*Tensile creep at early ages of ordinary, silica fume and fiber reinforced concrete*”,. Cement and Concrete Research, vol.25, pp.1075-1085.
- [Bogue et Lerch, 1934] Bogue R. H., Lerch W., Hydration of Portland cement compounds, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 26, pp.837-47.
- [Bogue, 1952] Bogue , “*La chimie du ciment Portland*”. Eyrolles, Paris, 586p
- [Bonnet, 2004] Bonnet S., “*Matériaux cimentaires à haute déformabilité par incorporation de granulats issus de pneus usagés*”, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [Bouasker et al., 2007] Bouasker M., Mounanga P. et Khelidj A. “*Déformation endogène des pâtes de ciment au très jeune âge: Analyse critique et développement métrologique* ».25^{ème} rencontre de l’AUGC, Bordeaux.
- [Bouzoubaâ et al., 2004] Bouzoubaâ N, Bilodeau A, Sivasundaram V, Fournier B, Golden DM, “*Development of ternary blends for high-performance concrete*”. ACI Mater J 2004;101(1):19-29.
- [Breysse et Gérard, 1997] “*Breysse D, Gerard B, Modelling of permeability of cement based materials, Part I: Uncracked medium*”, Cement and Concrete Research, vol. 27, pp761-775.

- [Brooks, 2001] Brooks J.J. , “*The influence of pore stress on creep of hardened cement paste*” Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete and other Quasi-Brittle Materials”, édité par F.J. Ulm, Z.P. Bazant and F.H. Wittmann, Elsevier, Cambridge, pp.61-66.
- [Brouwers et Eijk, 2003] Brouwers H.J.H., Eijk R.J.V., “*Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC*”, Cement and Concrete Research, vol. 33, pp.191-196.
- [Brouwers, 2004] Brouwers, H. J. H., “*The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1*”, Cement and Concrete Research, vol. 34, pp.1697-1716.
- [Brown et al, 1984] Brown P.W., Frantz E., Frohnsdorff G., Taylor H.F.W., “*Analysis of the aqueous phase during early C₃S hydration*”, Cement and Concrete Research, vol. 14, pp.257-262.
- [Brunauer et al., 1958] Brunauer, S., Kantro, D.L. and Copeland, L.E., “*The stoichiometry of the hydration of beta-dicalcium silicate and tricalcium silicate at room temperature*”, Reprinted from J. Am. Chem. Soc., vol. 80, p. 761-776.
- [Buffo-Lacarrière, 2007] Buffo-Lacarrière L., “*Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton*”, Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, 246p.
- [Bullard et al., 2011] Bullard JW, Jennings HM, Livingston RA, Nonat A, Scherer GW, Schweitzer J.S. , “*Mechanisms of cement hydration*”, Cement and Concrete Research, vol. 41, pp.1208-23.
- [Burdine, 1953] Burdine N.T, “*Relative permeability calculations from pore size distribution data, Trans AIME*”, vol.198, n°7.
- [Burlion et al., 2007] Burlion N., Rougelot T., Bernrad D., Skoczylas F. (2007), “*Apport de la microtomographie pour l'étude de la fissuration des matériaux cimentaires sous lixiviation*”, 25ème rencontres de l’AUGC, 23-25 mai, Bordeaux.
- [Camps, 2008] Camps G., “*Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d’un élément de stockage en béton*”. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 282p.
- [Carcassès et al., 2002]. Carcassès M., A. Abbas, J.-P. Ollivier, J. Verdier; “*An optimised preconditioning procedure for gas permeability measurement*”, Materials and Structures, vol. 35, pp.22-37
- [Carcasses et al., 2005] Carcasses M., Julien S., Schiettekatte M., “*Conclusions on the performance of materials based on chlortest project*”, European Project Chlortest, Alicante, 1-2.
- [Cariou et al., 2012] Cariou S., Skoczylas F, Dormieux F., “*Experimental measurements and water transfer models for the drying of argillite*” International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, vol. 54, pp.56-69.
- [Cariou et al., 2013] Cariou S., Dormieux F., Skoczylas F “*An original constitutive law for Callovo-Oxfordian argillite, a two-scale double-porosity material*” Applied Clay Science, vol. 81, pp.18-30.
- [Cau-dit-Coumes et al., 2006] Cau-dit-Coumes C., Courtois S., Nectoux D., Leclercq S., Bourbon X., “*Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories*”, Cement and Concrete Research, vol. 36, pp.2152-2163.

- [Charron et al., 2003] Charron J.P., Marchand J., Bissonnette B., "*Early age deformations of hydrating cement systems: comparison of linear and volumetric Shrinkage measurements*", Proceeding International RILEM Conference on Early Age Cracking in Cementitious Systems, pp.245-256.
- [Charron et al., 2003] Charron J.P., Marchand J., Bissonnette B., "*Early age deformations of hydrating cement systems: comparison of linear and volumetric shrinkage measurements*", Proceeding International RILEM Conference on Early Age Cracking in Cementitious Systems, pp.245-256.
- [Chen, 2007] Chen W., "*Hydration of slag cement: Theory, Modeling and Application*". Thèse de Doctorat, University of Twente.
- [Cheyrezy et Behloul, 2001] Cheyrezy M., Behloul M., *Creep and shrinkage of ultra-high performance concrete*, dans « Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete and other Quasi-Brittle Materials », Ed. By. Ulm F.J., Bažant Z.P. and Witmann F.H., Elsevier, Cambridge, p 527-538.
- [Christensen et al. 1994] Christensen, B. J., Coverdale, T., Olson, R. A., Ford, S. J., Garboczi, E. J., Jennings, H. M. & Mason, T. O., "*Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application*". Journal of the American Ceramic Society, vol. 77, pp.2789-2804
- [Codina, 2007] Codina M., "*Les bétons bas pH: formulation, caractérisation et étude à long terme*", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse.
- [Copeland, 1967] Copeland. L.E., "*Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates*", Journal of the PCA Research Development Laboratories, pp.61-67.
- [Couarraze et Grossiord, 1983] Couarraze G., Grossiord J.L., "*Initiation à la Rhéologie*", Lavoisier, Paris.
- [Courault, 2000] Courault A.C., "*Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes: étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans les milieux complexes*", Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 201 p.
- [Coussot et Piau, 1995] Coussot P., Piau J.-M., "*A large-scale field coaxial cylinder rheometer for the study of the rheology of natural coarse suspension*", Journal of Rheology, vol. 39, pp.104-123.
- [Cyr, 1999] Cyr M. (1999). "*Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires*", Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 1999.
- [Cyr et al., 2000] Cyr M., Legrand C., Mouret M., "*Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives*", Cement and Concrete Research, vol. 30, pp.1477-1483.
- [Damidot et al., 1990] Damidot D, Nonat A, Barret P., "*Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions by microcalorimetric measurements*". Journal American Ceramic Society, vol. 73, pp.3319-3322.
- [Dauzère, 2010] Dauzère A., "*Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs*", Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 249 p.

- [Day et Gamble, 1983] Day R.L., Gamble B.R., "*The effect of changes in structure on the activation energy for the creep of concrete*", Cement and Concrete Research, vol.13, pp.529-540.
- [De Larrard et Acker, 1992] De Larrard F., Acker P. (1992), « *Déformations libres des bétons hautes performances* », dans *Les bétons à hautes performances, caractérisation, durabilité, applications*, Ed. By. Yves Malier, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, pp.157-163.
- [De Larrard et Ferraris, 1998] De Larrard F., Ferraris C.F. (1998), "*Rhéologie du béton frais remanié I : Plan expérimental et dépouillement des résultats*", Bulletin des Laboratoire des Ponts et Chaussées, vol. 213, pp.73 - 89.
- [De Larrard, 2000] De Larrard F., "*Structures granulaires et formulation des bétons*", Etudes et Recherches des Laboratoires des Pons et Chaussées, traduit de l'anglais par A. Lecomte, No OA 34, 420p.
- [De Schutter et Taerwe, 1996] De Schutter G., Taerwe L., "*Degree of hydration-based description of mechanical properties of early age concrete*", Materials and Structures, vol. 29, pp.335-344.
- [Deby, 2008] Deby F., "*Approche probabiliste de la durabilité des bétons en environnement marin*", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse.
- [Diamond et Sahu, 2006] Diamond S., Sahu S., "*Densified silica fume : particles sizes and dispersion in concrete*", Materials and Structures, vol. 39, pp.849-859.
- [Dias et al., 1987] Dias W.P.S., Khoury G.A., Sullivan P.J.E., "*An activation approach for the temperature dependence of basic creep of hardened cement paste*", Cement and Concrete Research, vol. 39, pp.141-147.
- [Division Transfert LMDC, 2011] Division Transfert LMDC, "*Variations dimensionnelles et propriétés hydriques*". Rapport d'essai pour le projet national CEOS
- [Dodson, 1990] Dodson V., "*Concrete Admixtures*", ed. Van Nostrand Reinhold 211p.
- [Dole et Mattus, 2007] Dole L.R., Mattus C.H., "*Low pH concrete for use in the US high level waste repository: Part I Overview*", Proceeding 2nd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Madrid, Spain, June 15-16.
- [Domone, 1974] Domone P.L., "*Uniaxial tensile creep and failure of concrete*", Cement and Concrete Research, vol.26, pp.144-152.
- [Dossier CSTC, 2004] CSTC "*La cure des bétons*" - Cahier n° 4 - 1er trimestre 2004
- [Douglas et al., 1990] Douglas E., Eola A., Malhotra V.M., "*Characterization of ground granulated blast furnace slags and fly ashes and their hydration in Portland cement blends*", Cement and Concrete Aggregates, vol. 12, pp.38-46.
- [Dreux et Festa, 1995] Dreux G., Festa J., "*Nouveau guide du béton*", Edition Eyrolles.
- [Dron, 1984] Dron R., "*Structure et réactivité des laitiers vitreux*", Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI.

- [Drouet, 2010] Drouet E., "*Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques*", Thèse de doctorat, ENS Cachan, 261 p.
- [Dubouchet, 1992], Dubouchet A., "*Développement d'un pôle de calcul : CESAR-LCPC*" Bulletin de liaisons du Laboratoire des Ponts et Chaussées, vol. 178, pp.77-84.
- [Durekovic, 1995] Durekovic A., "*Cement pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristics under the influence of a superplasticizer and silica fume*", Cement and Concrete Research, vol. 25, pp.365-375.
- [Dzuy et Boger, 1983] Dzuy N.Q., Boger D.V., "*Yield stress measurement for concentrated suspensions*", Journal of Rheology, vol. 27, pp.321-349.
- [ECOCLAY II; 2005] ECOCLAY II; "*Effects of Cement on Clay Barrier Performance - Phase II*". Rapport Européen EUR21921, 366p.
- [EN 1992-2, 2006] Eurocode 2 "*Calcul des structures en béton - Partie 2 : ponts en béton - Calcul des dispositions constructives*", Mai 2012
- [Erlin et Hime, 1979] Erlin B., Hime W.G., "*Concrete slump loss and field examples of placement problems*"; Conc. Intl., 1, 1 pp.48-51.
- [Escalante et al., 2001] Escalante J. I., Gomez L. Y., Johal K. K., Mendoza G., Mancha H., Mendez J., "*Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions*", Cement and Concrete Research, vol. 31, pp.1403-1409.
- [Estellé et al., 2008] Estellé P., Lanos C., Perrot A., "*Processing the Couette viscometry using a Bingham approximation in shear rate calculation*", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 154, pp.31-38.
- [Fernandez-Jimenez et Puertas, 1997] Fernandez-Jimenez A., Puertas F. (1997), "*Alkali-activated slag cements : kinetic studies*". Cement and Concrete Research, vol. 27, pp.359-368.
- [Fries et al., 2007] Fries T., Weber H., Wetzig V., "*Low pH shotcrete field tests on opalinus clay samples*", Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Paris, France, June 13-14, pp.107-115.
- [Frizon, 2005] Frizon F., "*Etude Bibliographique Des Hydrosilicates de Calcium. Partie I. Structure et Equilibres Chimiques des C-S-H Pures*", Note Technique CEA DTCD/SPDE/L2ED/2005/06.
- [Fu et al., 2002] Fu X., Wang Z., Tao W., Yang C., Hou W., Dong Y., Wu X., "*Studies on blended cement with a large amount of fly ash*", Cement and Concrete Research, vol. 32, 2002, pp.1153-1159
- [Garcia Boivin, 1999] Garcia Boivin S., "Retrait au jeune âge du béton: Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène" Thèse de doctorat de l'Ecole nationale des ponts et chaussées.
- [García et al., 2007] García Calvo J.L., Alonso M.C., Hidalgo A., Fernández-Luco L., "*Design of low-pH cementitious materials based on functional requirements*", Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Paris, June 13-14, pp.48-51.

- [García et al., 2010] García Calvo J.L., Hidalgo A., Alonso M.C., Fernández-Luco L. (2010), "*Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories - Resistance against ground waters aggression*", Cement and Concrete Research, vol. 40, pp.1290-1297.
- [Garcia et Verdier, 2009] Garcia V., Verdier J., "*Optimisation des formulations des bétons bas pH*", Rapport interne Andra C.RP.FSCM.10.0021.
- [Garrault-Gauffinet, 1998] Garrault-Gauffinet S., "*Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique*", Thèse, Université de Bourgogne.
- [GFR, 1990] Groupe Français de Rhéologie, "*Dictionnaire de Rhéologie*", SEBTP éditions, Paris, 1990.
- [Glanville et al., 1947] Glanville W.H., Collins A.R., Matthews D.D., "*The grading of aggregates and workability of concrete*", Road Research Technical Paper n°5, London.
- [Glasser, 1991] Glasser F.P., "*Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends*", Materials Science of Concrete II, pp.41-81.
- [Grandet, 1975] Grandet J., "*Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux*". Thèse de doctorat en sciences physiques, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- [Grutzeck et al., 1989] Grutzeck M., Benesi A., Fanning B., "*Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrate*", Journal American Ceramic Society, vol. 72, pp.665-668.
- [Gutteridge et Dalziel, 1990] Gutteridge W.A., Dalziel J.A., "*Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement*". Part 1&2, Cement and Concrete Research, vol. 20.
- [Hansen, 1986] Hansen T.C., "*Physical structure of hardened cement paste. A classical approach*", Materials and Structures, vol. 19, pp.423-436.
- [Hidalgo et al., 2005] Hidalgo A., García J.L., Alonso M.C., Fernandez L; Andrade C., "*Testing methodology for pH determination of cementitious materials - Application to low pH binders for use in HLNWR*", Proc. 2nd Workshop on R&D on Low-pH Cement for a Geological Repository, Madrid, Espagne, June 15-16, pp.64-76.
- [Hillerborg et al., 1976] A. Hillerborg, M. Modeer, and P. E. Petersson. Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements. Cement and Concrete Research, vol. 6, pp.773-782
- [Hong et Glasser, 2002] Hong S-Y., Glasser F.P., "*Alkali sorption by C-S-H gels. Part II. Role of alumina*", Cement and Concrete Research, vol. 32, pp.1101-1111.
- [Hooton, 1992] Hooton R.D., "*Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulphate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity*", ACI Materials Journal, vol. 89, pp.337-344
- [Hooton et Titherington, 2004] Hooton R.D., Titherington M.P., "*Chloride resistance of high performance concretes subjected to accelerated curing*", Cement and Concrete Research, vol. 34, pp.1561-1567.
- [Hu, 1995] Hu C., "*Rhéologie des bétons fluides*", Etudes et recherches des LPC, OA 49, 203p.

- [Humbert, 1989] Humbert P., “*CESAR-LCPC : un code de calcul par éléments finis*” Bulletin de liaisons du Laboratoire des Ponts et Chaussées, vol. 160, pp.112-115.
- [Isaia, 1997] Isaia GC, “*Synergic action of fly ash in ternary mixtures with silica fume and rice husk ash*”. In: Proceedings 10th international congress on the chemistry of Cement, vol. 3, Sweden.
- [Ishida et al., 2007] Ishida T, Maekawa K, Kishi T, “*Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history*”, Cement and Concrete Research, vol. 37, pp 565-578.
- [Javelle et Ponteville, 1968] Javelle P., Ponteville P., « *Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois* », M 1 850, 1968.
- [Jennings et Johnson, 1986] Jennings H.M., Johnson S.K., “*Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound*”, Journal of the American Ceramic Society, vol. 69, pp.790-795.
- [Jennings, 1992] Jennings H., “*The physical and chemical development of calcium silicate hydrate during the setting and hardening of Portland cement*”, In Hydration and Setting of Cements
- [Jiang et Damme, 1996] Jiang S., Van Damme H., “*Influence de fillers de nature différente sur l’hydratation et la texture des pâtes de C₃S*”, Rapport CRMD-ATILH, Université d’Orléans.
- [Jianyong et Yan, 2001] Jianyong L., Yan Y., “*A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete*”, Cement and Concrete Research, vol. 31, pp.1203-1206.
- [Justnes, 1992] Justnes H., “*Hydraulic binders based on condensed silica fume and slake lime*”. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. 3, pp.284-290.
- [Kadri et Duval, 2002].Kadri E.H., Duval R., “*Effect of Ultrafine Particles on Heat of Hydration of Cement Mortars*”, American Concrete Institute ACI, Materials Journal, pp.1-5.
- [Kadri et Duval, 2009] Kadri E-H, Duval R., “*Hydration heat kinetics of concrete with silica fume*”. Construction Building Materials; vol. 23, pp.3388-3392.
- [Kantro et al., 1959] Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H., The ball-mill hydration of tricalcium silicate at room temperature, Journal of Colloid Science, vol. 14, pp.363-376
- [Kaplan, 1959] Kaplan M.F., “*Flexural and compressive strength of concrete as affected by the properties of coarse aggregates*”, Journal American Concrete Institute, vol. 55, pp.1193-1208.
- [Khatri et Sirivivatnanon , 1995] Khatri R.P., Sirivivatnanon V., “*Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete*”, Cement and Concrete Research, vol.25, pp.209-220.
- [Khayat et Aictin, 1992] Khayat K.H., Aictin P.C., “*Silica fume in concrete: an overview*”, Proceeding CANMET/ACI 4th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, ACI SP-132, Ed. V.M. Malhotra, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, vol. 2, pp.835-872.

- [Khayat et Yahia, 1998] Khayat, K. H., and A. Yahia., "Simple field tests to characterize fluidity and washout resistance of structural cement grout." *Cement, concrete and aggregates*, vol. 20, pp.145-156.
- [Khelidj et al., 1998] Khelidj A., Loukili A., Bastian G. (1998) "Etude expérimentale du couplage hydrochimique dans les bétons en cours de maturation : incidence sur les retraits", *Materials and Structures*, vol. 31, pp.588-594.
- [Kishi et Maekawa, 1995] Kishi T., Maekawa K., "Thermal and mechanical modelling of young concrete based on hydration process of multi-component cement materials", *Thermal cracking in concrete at early age*, Rilem Proceeding 25, ISBN 0-419-18710-3, pp.11-19.
- [Klinkenberg, 1941] Klinkenberg L., "The permeability of porous media to liquids and gases", American Petroleum Institute, *Drilling and Production Practices*, pp 200-213.
- [Knudsen, 1984] Knudsen T., "The Dispersion Model for Hydration of Portland Cement: I. General Concepts". *Cement and Concrete Research*, vol. 14, pp.622-630.
- [Kobayashi et al., 2007] Kobayashi Y., Yamada T., Matsui H., Nakayama M., Mihara M., Naito M. ,Yui M., "Development of low-alkali cement for application in a JAEA URL", *Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository*, Paris, France, June 13-14, p. 98-106.
- [Kokubu et al., 1989] Kokubu K., Takahashi S., Anzai H., "Effect of curing temperature on the hydration and adiabatic temperature characteristic of Portland cement-blast furnace slag concrete". *American Concrete Institute Concrete Journal*, SP 114-66.
- [Kolani, 2012] Kolani B., "Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse.
- [Kollek, 1989] Kollek J.J. "The determination of the permeability of concrete to oxygen by CEMBUREAU method - a recommendation", *Materials and Structures*, vol. 22, pp.225-230
- [Kovler, 1995] Kovler K. (1995), "Interdependence of creep and shrinkage for concrete under tension", *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol.7, pp.96-101.
- [Kurdowski et Nocuń-Wczelik, 1983] Kurdowski W, Nocuń-Wczelik W., "The tricalcium silicate hydration in the presence of active silica" *Cement and Concrete Research*, pp.341-348.
- [Lassabatère, 1994] Lassabatère T., "Couplages hydromécaniques en milieu poreux non saturé avec changement de phase. Application au retrait de dessiccation". Thèse de doctorat de l'Ecole nationale des ponts et chaussées, 233p.
- [Lawrence et al., 2003] Lawrence P, Cyr M, Ringot E." Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp.1939-1947.
- [Lea, 1998] Lea F. M., "Lea's chemistry of cement and concrete". Edité par P.C. Hewlett. Londres, Wiley, John and Sons, 1092 p.
- [Lee et al., 2006] Lee K.M., Lee H.K., Lee S.H., Kim G.Y., "Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp.1279-1285.

- [Legrand, 1971] Legrand C. (1971) "Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais", Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- [Legrand, 1982] Legrand C., « *La structure des suspensions de ciment* », in *Le Béton Hydraulique*, Editions de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- [Lemaître et Chaboche, 1985] Lemaître J. et Chaboche J.-L., "*Mécanique des matériaux solides*". Dunod, Paris
- [Liddell et Boger, 1996] Liddell P.V., Boger D.V., "*Yield stress measurements with the vane*", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol 63, pp.235-261.
- [Lohtia, 1970] Lohtia R.P., "*Mechanism of creep in concrete*", *Roorkee University Research Journal*, vol. 1-2, pp.37-47.
- [Longuet, 1973] Longuet P., « *Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK* », *Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques*, vol. 11.
- [Loosveldt et al., 2002] Loosveldt H, Lafhaj Z, Skoczylas F, "*Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar*", *Cement and concrete research*, vol. 32, pp.1357-1363.
- [Lorente et al., 2001] Lorente S., Carcasses M., Ollivier J.-P., "*Penetration of ionic species into saturated porous media : the case of concrete*", *Int. Summer School of Heat Transfer in Porous Media*, Neptun, Roumanie.
- [Lothenbach et al., 2008] Lotenbach B., Wieland E., Schwyn B., Figi R., Rentsch D., "*Hydration of low-pH cements*", *Proceeding International workshop on the mechanisms and modelling of cement / waste Interactions*, Le Croisic, France, October 12-16.
- [Lothenbach et al. 2011] Lotenbach B, Scrivener K., Hooton R D., "*Supplementary cementitious materials*". *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp.1244-1256.
- [Lu et al., 1993] Lu P., Sun G., Young J. F., "*Phase composition of hydrated DSP cement paste*", *Journal of American Ceramic Society*, vol. 76, pp.1003-1007.
- [Maekawa et al., 1996] Maekawa K., Chaube R., Kishi T., "*Coupled mass transport, hydration and structure formation theory for durability design of concrete structures*". *Integrated Design and Environmental Issues in Concrete Technology*, in K. Sakai (ed), E&FN Spon, London, U.K., pp.83-98.
- [Maekawa et al. , 2009] Maekawa K, Ishida T, Kishi T, "*Multi-scale modeling of structural concrete*", 2009.
- [Makani, 2011] Makani A., "*Influence de la nature minéralogique des granulats sur le comportement mécanique différé des bétons*", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse.
- [Malhotra et Mehta, 2002] Malhotra V.M., Mehta P.K., "*High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories*", Marquardt Printing Ltd, Ottawa, Canada.
- [Martino, 2007] Martino J.B., "*Low heat high performance concrete used in a full scale tunnel seal*", *Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository*, Paris, June 13-14, pp.89-97.

- [Maruyawa et al., 2005] Maruyawa I., Suzuki M., Sato R., "Prediction of temperature in ultra High-Strength concrete based on the temperature dependent hydration model", American Concrete Institute Concrete Journal, SP 228-75.
- [Mary-Dippe, 2001] Mary-Dippe C., "Choix des formulations de bétons de référence : ciment CPA-CEM I Caractéristiques mécaniques et de durabilité", Rapport Andra C RP 0 CTP 01-002/A, 49p.
- [Maso, 1980] Maso J.C., "La liaison entre les granulats et pâte de ciment hydratée", 7ème Congrès International de Chimie des Ciment, Vol 1, Paris, France, pp.3-14.
- [Mateus et Jan, 2012] Mateusz R., Jan O., "Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume", Cement and Concrete Composites, vol. 34, 2012, pp.451-459.
- [Maubec, 2008] Maubec N., Cau Dit Coumes C., Maurel D., "Etude de la Dispersion de Fumée de Silice au Sein de Pâtes de Ciment - Application à la Formulation de Matériaux Bas pH", Note technique CEA DTCD/SPDE/2008/DO 012 (2008) 50p.
- [Meftah et al., 2000] Meftah F., Torrenti J.-M., Nechnech W., Benboudjema F., de Sa C. "An elastoplastic damage approach for the modeling of concrete submitted to the mechanical induced effects of drying", Shrinkage 2000 Proceedings, Rilem Publications, Paris, France, 16- 17, October.
- [Mercado, 2012] Mercado H "Transferts aqueux à travers les matériaux cimentaires partiellement saturés", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse.
- [Mindess, 1981] Mindess S., Young, J. Francis (joint author.), "Concrete", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- [Mitani, 2003] Mitani H., "Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approches expérimentales des aspects physiques et microstructuraux" Thèse de doctorat de l'Ecole nationale des ponts et chaussées.
- [Mitchell et al., 1998] Mitchell D.R.G., Hinczak I., Day R.A., "Interactions of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes", Cement and Concrete Research, vol. 28, pp.1571-1584.
- [Mouret et Cyr, 2003] Mouret M, Cyr M . "The effect of measuring procedure on the apparent rheological properties of self-compacting concrete", Cement and Concrete Research, vol.33, pp.1901-1903
- [Muñoz, 2000] Muñoz P., "Rhéologie des bétons durcis: approche couplée de la modélisation des retraits et fluages de Bétons à Hautes et Très Hautes Performances", Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, 201p.
- [Navi et Pignat, 1996] Navi P., Pignat C., "Simulation of effects of small inert grains on cement hydration and its contact surfaces". In The modeling of microstructure and its potential for studying transport properties and durability, Eds. Jennings et al., NATO ASI Series E, vol. 304, pp.227-241.
- [Nehdi et Sumner, 2002] Nehdi ML, Sumner J., "Optimization of ternary cementitious mortar blends using factorial experimental plans". Materials and Structure, vol. 35, pp.495-503.

- [Neville, 1996] Neville A.M., *“Properties of concrete, part 9: elasticity, shrinkage and creep”*, J. Wiley publishing, pp.412-474.
- [Neville, 2000] Neville A.M., *“Propriété des bétons”*, Eyrolles, Paris, France, 806p.
- [NF EN 12350-2, 2012] Norme *“Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement”*, Avril 2012
- [NF EN 12350-6, 2012] Norme *“Essais pour béton frais - Partie 6 : masse volumique”*, Avril, 2012
- [NF EN 12350-7, 2012] Norme *“Essais pour béton frais - Partie 7 : teneur en air - Méthode de la compressibilité -”*, Avril 2012
- [NF EN 12390-3, 2003] Norme *“Essais pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes”*, Avril 2012.
- [NF EN 12390-6, 2012] Norme *“Essais pour béton durci - Partie 6 : détermination de la résistance en traction par fendage d'éprouvettes”*, Avril 2012.
- [NF EN 13263-1, 2009] Norme *“Fumée de silice pour béton - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité”* Mai 2009.
- [NF EN 15167-1, 2006] Norme *“Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité”*, Septembre 2006.
- [NF EN 196-9, 2010] Norme *“Méthodes d'essai des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique”*, Décembre 2010
- [NF EN 197-1, 2012] Norme *“Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants”*, Avril 2012.
- [NF EN 450-1, 2005]. Norme *“Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and Compliance criterias”*, Octobre 2005
- [NF P18-427, 1996] Norme *“Béton - Détermination des variations dimensionnelles entre deux faces opposées d'éprouvettes de béton durci”*
- [Nguyen, 2009] Nguyen M. D., *“Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage : Etude de la dégradation des propriétés de transfert”*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [Nishiuchi et al., 2007] Nishiuchi T., Yamamoto T., Hironaga M., Ueda H., *Mechanical properties of low pH concretes, LAC, HFSC and SAC*”, Proceeding 3rd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Paris, June 13-14, pp.62-71.
- [Nonat et Lecoq, 1996] Nonat A., Lecoq X., *“The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C₃S hydration under controlled solution”*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials, Bergamo, Italie.

- [Nonat et Lecoq, 1998] Nonat A., Lecoq X., "The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled condition", in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials, P. Colombet, A.R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (Eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp.197-207
- [Nonat, 2004] A. Nonat, "The structure and stoichiometry of C-S-H", Cement and Concrete Research, vol. 34, pp.1521-1528.
- [NTBuild 492, 1999] Recommandations "Concrete, mortar and cement based repair materials : chloride migration coefficient from non steady state migration experiments"
- [Nugue, 2002] Nugue F., "Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [Odler, 1991] Odler I., "Final report of task group I", 68-MMH Technical Committee on Strength of Cement, Materials and Structures, vol. 24, pp.143-157.
- [Oh et al, 2002] Oh B.H., Cha S.W., Jang B.S., Jang S.Y., "Development of high performance concrete having high resistance to chloride penetration", Nuclear Engineering and Design, vol. 212, pp.221-231.
- [Oriol et Pera, 1995] Oriol M., Pera J., "Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment", Cement and Concrete Research, vol. 25, pp.265-270.
- [Ovarlez et al, 2006] Ovarlez G., Roussel N., "A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork", Materials and Structures, vol. 39, pp.269-279.
- [Owens, 1979] Owens P.L., "Fly Ash and Its Usage in Concrete." Concrete Magazine, July, pp.22-26
- [Pane et Hansen, 2002] Pane I., Hansen W., "Early age creep and stress relaxation of concrete containing blended cements", Materials and Structures, vol. 35, pp.92-96.
- [Papadakis, 2000] Papadakis V. G., "Effect of fly ash on Portland cement systems Part II High calcium fly ash", Cement and Concrete Research, vol. 30, pp.1647-1654.
- [Pardal et al., 2012] Pardal X., Brunet F., Charpentier T., Pochard I., Nonat A. (2012), "²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium alumino-silicate hydrate (C-A-S-H)", Inorganic Chemistry, vol. 51, pp.1827-1837.
- [Pashias et al., 1996] Pashias, N., Boger, D.V., Summers, J., and Glenister, D.J., "A Fifty Cent Rheometer for Yield Stress Measurements", J. Rheol., vol. 40 (6) pp.1179-1189.
- [Paul et Glasser, 2000] Paul M., Glasser F.P., "Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste", Cement Concrete Research, vol. 30, pp.1869-1877.
- [Philajavaara,1974] Philajavaara S.E., "A review of some of the main results of a research on the aging phenomena of concrete: Effect of moisture conditions on strength, shrinkage and creep of mature concrete", Cement and Concrete Research, vol. 4, pp.761-771.
- [Pons et Torrenti, 2008] Pons G., Torrenti J.M., "Chapitre 5: Retrait et Fluage" dans La Durabilité des Bétons, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ed), pp.167-216.

- [Pons, 1998] Pons G., "*Caractérisation du comportement différé des bétons: de la réalité du matériau à la note de calcul*", Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, Spécial XX, pp.61-71.
- [Popovics, 1993] Popovics S., "*Portland cement-fly ash-silica fume systems in concrete*", Advanced Cement Based Material, vol. 1, pp.83-91.
- [Powers et Brownyard, 1947] Powers T. C., Brownyard T. L., "*Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste*". Journal of the American Concrete Institute, vol. 45, pp.469-504.
- [Pradhan et al., 2005] Pradhan B, Nagesh M, Bhattacharjee B, "*Prediction of the hydraulic diffusivity from pore size distribution of concrete*", Cement and Concrete Research, vol. 35, pp 1724-1733.
- [Purcell, 1949] : Purcell W.R, Capillary pressures-Their measurement using mercury and the calculation of permeability, Trans.AIME, vol.186, n°39.
- [Ramachandra, 1984] Ramachandra V.S., "*Concrete Admixtures Handbook : Properties, Science and Technology*, 626p.
- [Ranaïvomanana, 2010] Ranaïvomanana H. (2010), "*Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés: application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation*", Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [Ranaïvomanana et al., 2011] Ranaïvomanana H., Verdier J., Sellier A., Bourbon X., "Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption-desorption process for cement based materials", Cement and Concrete Research, vol. 41, pp.817-827
- [Ranaïvomanana et al., 2013] Ranaïvomanana H., Verdier J., Sellier A., Bourbon X., "*Prediction of relative permeabilities and water vapor diffusion reduction factor for cement-based materials*", Cement and Concrete Research, vol. 48, pp.53-63
- [Rey, 1950] Rey M., "*Nouvelle méthode de mesure de l'hydratation des liants hydrauliques*", Publication Technique du CERILH, n°31.
- [Richardson et al., 1993] Richardson I.G., Brough A.R., Brydson R., Groves G.W., Dobson C.M, "*Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate, C-S-H, gels as determined as ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS*", Journal American of Ceramic Society, vol. 76, 1993, pp.2285-2288.
- [Richardson et Groves, 1992] Richardson I. G., Groves G. W., "*Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag*". Journal of Materials Science, vol. 27, pp.6204-6212.
- [Richardson, 2000] Richardson I. G., "*The nature of the hydration products in hardened cement pastes*", Cement and Concrete Composites, vol. 22, pp.97-113.
- [Richet et al., 2004] Richet C., Le Bescop P., Gallé C., Peycelon H., Béjaoui S., Pointeau I., L'Hostis V., Bary B., « *Dossier de synthèse sur le comportement à long terme des colis : dossier de référence phénoménologique «colisbéton*», RT-DPC/SCCME 04-679-A.
- [RILEM CPC8, 1975].Recommandation "*Modulus of elasticity of concrete in compression*"

- [RILEM TC 107-CSP, 1998] Recommandation "*Creep and shrinkage prediction models: principles of their formation*" October 1998
- [RILEM TC-50FMC, 1983] Recommandations "*Concrete fracture energy tests performed by 9 laboratories according to a draft RILEM recommendation*"
- [Rodger et al. 1988] Rodger S.A., Groves G.W., Nigel J.C. Dobson C.M., "*Hydration of Tricalcium Silicate Followed by ²⁹Si NMR with Cross-Polarization*", Journal of the American Ceramic Society, vol. 71, pp.91-96.
- [Roelfstra et Salet, 1994] Roelfstra P.E., Salet T.A.M., "*Modelling of heat and moisture transport in hardening concrete*", Thermal cracking in concrete at early age, Rilem proceeding 25, ISBN 0-419-18710-3, pp.273-281.
- [Roussel, 2006] Roussel N. (2006) "*A theoretical frame to study stability of fresh concrete,*" Material and Structures, vol.39 (1), pp.75-83.
- [Roussel, 2006a] Roussel N., "*Thixotropie des bétons modernes: modélisation et application,*" 26^{ème} Rencontre Universitaire de Génie Civil, AUGC Nancy, 2008.
- [Roussel, 2006b] Roussel N., "*A thixotropy model for fresh fluid concrete: theory, validation and applications*", Cement and Concrete Research, vol. 36, pp.1797-1806.
- [Roussel, 2006c] Roussel N., "*A theoretical frame to study stability of fresh concrete*", Material and Structures, vol. 39, pp.75-83.
- [Roussel et al., 2012] Roussel N., Ovarlez G., Garrault S., Brumaud C., "*The origins of thixotropy of fresh cement pastes*", Cement and Concrete Research, vol. 42, pp.148-157.
- [Roy et Idorn, 1982] Roy D. M., Idorn G. M., "*Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete*". American Concrete Institute Journal, n°.79 43p.
- [Ruetz, 1968] Ruetz W., "*An hypothesis for the creep of the hardened cement paste and the influence of simultaneous shrinkage*", Proceedings of the Structure of Concrete and its Behaviour under Load, Londres, U.K, pp.365-387.
- [Saak et al., 2001] Saak A.W, Jennings H., Shah S., "*New methodology for designing self-compacting concrete*", ACI Material Journal, vol. 98, pp.429-439.
- [Sanchez de Rojas et Frias, 1995] Sanchez de Rojas M.I., Rivera J., Frias M., "*The influence of silica fume on the heat of hydration of Portland cement*". ACI Spec Publ 1995.
- [Sanchez de Rojas et al., 1999] Sanchez de Rojas M.I., Rivera J., Frias M., "*Influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate*", Cement and Concrete Research, vol. 29, 1999, pp.945-949
- [Sarkis et al., 2002] Sarkis M., Granju J-L., Arnaud M., Escadeillas G. (2002), "*Coefficient de dilatation thermique d'un mortier frais*", Matériaux et Constructions, vol. 35, pp.415-420.
- [Schindler, 2004] Schindler A. K., "*Effect of temperature on hydration of cementitious materials*", ACI Materials Journal, Title no. 101-M09.
- [Scrivener et Nonat 2011] Scrivener KL, Nonat A., "*Hydration of cementitious materials, present and future*", Cement and Concrete Research, vol. 41, pp.651-665.

- [Sellevold et Radjy, 1983] Sellevold E.J., Radjy F.F., “*Condensed silica fume (microsilica) in concrete: water demand and strength development*” dans *The use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*, Ed. V.M. Malhotra, ACI SP-79, Detroit, Michigan, vol. 2, pp.677-694.
- [Sellier, 2006] Sellier A., “*Modélisations numériques pour la durabilité des ouvrages de génie civil*”, HDR, Université Paul Sabatier, Toulouse, décembre, 156p.
- [Sellier et Buffo-Lacarrière, 2009]. Sellier A., Buffo-Lacarrière L., “*Toward a simple and unified modeling of basic creep shrinkage and drying creep for concrete*”. *Eur J of Environ and Civ Eng*, vol. 10, pp.1161-1182.
- [Sellier et al., 2011] Sellier, A., Buffo-Lacarrière, L.M., Gonnouni, E.I., Bourbon, X., “*Behavior of HPC nuclear waste disposal structures in leaching environment*”. *Nuclear. Engineering. Design*, vol. 241, pp.402-414.
- [Sellier et al., 2012] A. Sellier, L. Buffo-Lacarrière, S. Multon, T. Vidal, and X. Bourbon. “*Nonlinear basic creep and drying creep modelling*”. In *SSCS*, Aix-en-Provence, France, May 29-June 2012.
- [Sellier et al., 2013] A. Sellier, G. Casaux-Ginestet, L. Buffo-Lacarrière, and X. Bourbon. “*Orthotropic damage coupled with localized crack reclosure processing : Part I : Constitutive laws*”. *Engineering Fracture Mechanics*, 97 :148-167, 2013a.
- [Shaughnessy et Clark, 1988] Shaughnessy R.S. and Clark P.E., “*The rheological behavior of fresh cement pastes*”, *Cement & Concrete Research*, Vol 18 (3), pp.327-341
- [Shehata et al., 1999] Shehata M.H., Thomas M.D.A., Bleszinski R.F., “*The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes*”, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp.1915-1920.
- [Sleiman et al., 2012] Sleiman H.; Amiri, O.; Ait-Mokhtar, A. & Loche, J. *Chloride transport through unsaturated concrete: chloride profile simulations and experimental validation*. *Magazine of Concrete Research*. vol. 64, pp.351-359.
- [Snyder, 2001] Snyder, K. A., “*The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical and experimental considerations*”, *Concrete Science and Engineering*, vol. 3, pp.216-224
- [Song, 2000] Song G., “*Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete*”, *Cement and concrete research*, vol. 30, pp.1723-1730.
- [Souyris, 2012] Souryis P., “*Prédiction des propriétés poro-élastiques et de sorption d'eau en fonction du développement de la microstructure des matériaux cimentaires*”. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [St John, 1994] St John D.A., “*The dispersion of silica fume*”. Industrial Research Limited Report No. 244, New Zealand, 29p.
- [Stefan et al. 2010] Stefan L., Benboudjema F., Torrenti J-M., Bissonnette B. (2010), “*Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages*”. *Computational Materials Science*, vol. 47, pp.775-784
- [Steins et Stevels, 1964] Stein HN, Stevels JM , “*Influence of silica on the hydration of 3 CaO, SiO₂*. *Journal Applied Chemistry*, vol. 14, pp.338-346.

- [Streicher et Alexander, 1995] Streicher, P. E. & Alexander, M. G., "*A chloride conduction test for concrete*", Cement and Concrete Research, vol. 25, pp.1284-1294
- [Struble, 1991] Struble L.J. "*The Rheology of Fresh Cement Paste*", Proceedings of the Conference on Advances in Cementitious Materials (July 22-26, 1990) - Ceramic Transactions, vol.16, pp.7-29.
- [Stumm, 1992] Stumm W., "*Chemistry of the solid--water interface*", Willey New York
- [Tamtsia et Beaudoin, 2000] Tamtsia B.T., Beaudoin J.J., "*Basic creep of hardened cement paste: A reexamination of the role of water*", Cement and Concrete Research, vol. 30, pp.1465-1475.
- [Tattersall et Banfill, 1983] Tattersall G.H. and Banfill P.F.G., "*The Rheology of Fresh Concrete, Pitman*", pp.254-305
- [Tattersall, 1991] Tattersall G.H., "*Workability and Quality Control of Concrete*", E & FN SPON, Londres.
- [Taylor, 1986] Taylor H., "*Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*". Journal of the American Ceramic Society, vol. 69, pp.464-467.
- [Taylor, 1997] Taylor H.F.W., "*Cement Chemistry*", Edition 2, Thomas Telford.
- [Thiery et al., 2007] Thiery M, Baroghel Bouny V, Bourneton N, Villain G, Stéfani C, "*Modélisation du séchage des bétons, analyse des différents modes de transfert hydrique*", Revue européenne de Génie Civil, vol. 11, pp 541-577.
- [Thomas et al., 2003] Thomas J.J., Rothstein D., Jennings H.M., Christensen B.J., "*Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes*", Cement and Concrete Research, vol. 33, pp.2037-2047.
- [Thomas et al., 2007] Thomas M.D.A., Hopkins D.S., Perreault M., Cail K., "*Ternary cement in Canada*", Concrete International, vol. 29, pp.59-64.
- [Tokyay, 1988] Tokyay M., "*Effects of three Turkish fly ashes on the heat of hydration of PC-FA pastes*", Cement and Concrete Research, vol. 18, pp.957-960.
- [Torrenti et al., 1997] Torrenti J.M., Granger L., Diruy M., Genin P., "*Modélisation du retrait du béton en ambiance variable*". Revue Française de Génie Civil, vol. 1, pp.687-698.
- [Traetteberg, 1978] Traetteberg A., "*Silica fume as a pozzolanic material*", Cimento, vol. 75, pp.69-375.
- [Ulm et Acker, 1998] Ulm F.J., Acker P., "*Le point sur le fluage et la recouvrance des bétons*", Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées spécial XX, pp.73-82.
- [Ulm et al., 1999] Ulm F.J., Le Maou F., Boulay C., "*Creep and shrinkage coupling: new review of some evidence*", Revue Française de Génie Civil, vol. 3, pp.21-37.
- [Ulm et Coussy, 1998] Ulm F.J., Coussy O., "*Couplings in early-age concrete: From material modeling to structural design*". International Journal of Solids and Structures, vol. 35, pp.4295-4311.
- [van Breugel, 1991] van Breugel K., "*Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*". Ph.D. Thesis, University of Delft

- [van Genuchten, 1980] Genuchten M.V., “*A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*”, Soil Science of America Journal, vol.44, 1980, pp 892-898.
- [Vuorinen et Lehtikoinen, 2005] Vuorinen U., Lehtikoinen J., *Low pH grouting cements - Results of leaching experiments and Modelling*, Proceeding 2nd workshop R&D on low pH cement for a geological repository, Madrid, Spain, June 15-16.
- [Waller, 1999] Waller V., “*Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression*”. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- [Wallevik, 2005] Wallevik J.E., “*Thixotropic investigation on cement paste: experimental and numerical approach*”, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 132, pp.86-99
- [Wang et al., 2012] Wang J., Wu X., Wang J., Liu C., Lai Y., Hong Z., Zheng J., “*Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin cementitious materials*”, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 155, 1 pp.186-191.
- [Wang et Lee, 2010] Wang X-Y., Lee H-S, “*Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag*”, Cement and concrete Research, vol. 40, pp.984-996.
- [Wittmann, 1982] Wittmann F.H., “*Creep and shrinkage mechanisms*”, dans Bazant Z.P., Wittmann F.H. (Eds.), Creep and Shrinkage in concrete Structures, Wiley, Chi Chester, pp.129-161.
- [Wu et al., 2015] Wu Z., Wong H.S., Buenfeld N.R., “*Influence of drying-induced microcracking and related size effects on mass transport properties of concrete*” Cement and Concrete Research, vol.68, pp.35-48
- [Xi et al., 1994] Xi Y, Bazant Z.P, Molina L., Jennings H.M, “*Moisture diffusion in cementitious materials, Moisture capacity and diffusivity*”, Advanced cement based materials, vol.1, pp 258-266.
- [Xi et al., 1997] Xi Y., Siemer D.D., Scheetz B.E., “*Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume*”, Cement and Concrete Research, vol. 27, pp.75-82.
- [Yonezawa et al., 1992] Yonezawa T., Izumi I., Okono T., Sugimoto M., Shimono T. and Asakura E., “*Reducing Viscosity of High Strength Concrete Using Silica Fume*”, in Proceedings of the Fourth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, Turkey, pp.765-780.
- [Yurtdas, 2006]. Yurtdas I., Peng H., Burlion N., Skoczylas F., “*Influences of water by cement ratio on mechanical properties of mortars submitted to drying*”, Cement and Concrete Research, vol. 36. 1286-1293
- [ZhiHai et al., 2013] ZhiHai H., ChunXiang Q., Yi Z., Fei Z., YingBo H., “*Nanoindentation characteristics of cement with different mineral admixtures.*”, Science China Technological Sciences, vol. 56.5, pp.1119-1123.
- [Zhou et Glasser, 2001] Zhou Q., Glasser F.P., “*Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 C.*”, Cement and Concrete Research, vol.31, pp.1333-1339.

ANNEXES

Annexe 1 : Fiches techniques des constituants du liant

CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-317 XP P15-319 NF P 15-318

NF EN 196-10

Fiche produit
techniqueN° de certificat CE :
0333-CPD-1203

• Constituants et composition du ciment

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (g/t)	
Clinker	97	Calcaire (LL)	3	Gypse	2,7	Agent de mouture	AMA 14 1100
C3S	67,8	C4AF	7,9				
C3A	4,05	C2S	19,9				

• Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	18,9				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	32,1	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	67,5	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	624,3				
Début de prise (min)	181	40		60	
Stabilité (mm)	0,7		5		5
Masse volumique (g/cm ³)	3,16				
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	3524,53				
Q12h (J/g)	199,3				
Q41h (J/g)	294,26				
L'	61,6				

• Caractéristiques chimiques (%)

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318, NF P 15-317, XP P 15-319)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO ₂	22,71		S--	0,10	0,20	Insolubles	0,35	0,75
Al ₂ O ₃	3,03	8,00	Cl-	0,10	0,10	CO ₂	0,84	
Fe ₂ O ₃	2,33		Perte au feu	1,33	3,00	CaO libre	0,54	
CaO	67,00		TiO ₂	ND			Valeur usine moyenne	Coef var (%)
MgO	0,95	3,00	Cr VI	< 2 PPM	2 PPM	Alcalins actifs	0,21	0,1
K ₂ O	0,17		P ₂ O ₅	0,08		Na ₂ OEq	0,21	
Na ₂ O	0,10		Non dosé	-0,03				
SO ₃	2,13	2,50	IS	< 23,5	23,50			
Total : 100								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente

ND : non dosé

Révision du

18/03/2011

Le Teil : livraison en sac et en vrac

Notice Produit
Édition Juin 2011
Numéro 282
Version 2011-191
CONDENSIL S95 DM

CONDENSIL S95 DM

Fumée de silice densifiée mécaniquement pour bétons hautes performances et haute durabilité

Conforme à la norme NF P 18-502 et pr NF EN 13263-1



Présentation	La fumée de silice CONDENSIL S95 DM est une silice ultra fine issue de l'industrie de la fabrication du silicium ou des alliages à base de silicium.
Domaines d'application	La fumée de silice CONDENSIL S95 DM permet de fabriquer des : <ul style="list-style-type: none"> ■ BHP et BTHP ■ Bétons résistants aux milieux agressifs : <ul style="list-style-type: none"> - domaines agricoles : ensilage, stockage d'engrais, aires de stabulation, ... - milieu industriel : industriels chimiques et agro-alimentaires, sucreries, conserveries, laiteries, bacs de retentions, ... - stations services : béton en contact d'huiles et de carburants - aires de lavage - milieu marin : digue, aménagement portuaire, ... - zone de montagne : présence d'eau pure ou de sels de déverglaçage - stations d'épuration, égouts, caniveaux, ... ■ Bétons pompables ■ Bétons projetés
Caractères généraux	La fumée de silice CONDENSIL S95 DM confère aux bétons les propriétés suivantes : <ul style="list-style-type: none"> ■ améliore les performances mécaniques à longs termes : résistances en compression, flexion et traction ■ augmente le module d'élasticité ■ réduit le fluage ■ améliore la résistance à l'abrasion et à l'érosion ■ améliore la durabilité en milieux agressifs ■ diminue les risques d'expansion dus aux phénomènes d'alcali-réaction ■ diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides ■ facilite le pompage de tous les bétons mêmes peu dosés en ciment, ■ réduit les risques de ségrégations
Caractéristiques	
Coloris	Gris
Conditionnement	Vrac Big-Bags de 900 kg
Stockage	Dans un local à l'abri de l'humidité
Conservation	Dans son emballage d'origine intact, le produit se conserve 3 ans.



Fiche Technique Produit d'Ecocem,

LAITIER GRANULÉ DE HAUT-FOURNEAU MOULU



Révision : 02/11/2011



ECOCEM FRANCE SAS

1. DEFINITION

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne NF EN 15167-1, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de conformité 1164-CPD-LGM001, a été délivré le 07 Mars 2011, par le CERIE, organisme notifié n°1164.

2. FABRICATION

Ecocem est obtenu par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.

Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie du haut-fourneau de Fos sur Mer, au moyen d'un granulateur de nouvelle génération (INBA®).

Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X).

Ecocem est livré en vrac.

3. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique centésimale moyenne d'Ecocem est donnée dans le tableau ci-dessous :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SO ₃	Cl ⁻	S ²⁻	Na ₂ O éq.
36,7	11,3	0,6	42,7	7,0	0,3	0,5	0,2	0,01	1,0	0,7

4. CIMENT DE REFERENCE

CEM I 42,5 R	Finesse Blaine (m ² /kg)	C3A (%)	Na ₂ O éq. (%)	Temps de prise initial (minutes)	Résistances en Compression (MPa)	
Limites	> 300	> 6 et < 12	> 0,5 et < 1,2		7 jours	28 jours
Caractéristiques	410	8	0,7	140	46	58,5





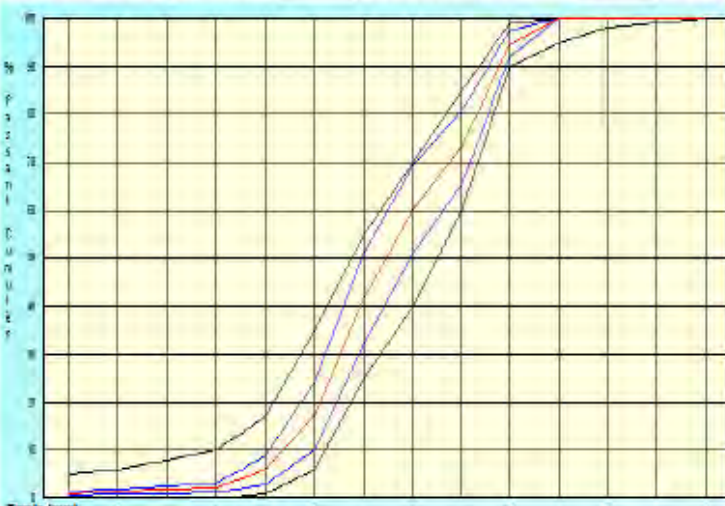
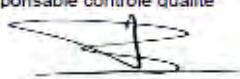
5. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES PRINCIPALES NORMALISEES


FORMULATION		Résistances (MPa)		Indice d'activité		Temps de prise initial (minutes)	
Ecocem	CEM I 42,5 R	7 jours	28 jours	7 jours	28 jours	Valeur	Limite supérieure
0%	100%	46	58,5	-	-	140	
50%	50%	33,5	59	73%	101%	185	280

6. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine :	4500 cm ² /g
Masse volumique :	2,90 g/cm ³
Refus à 32 μ :	2%
Indice de couleur (L*):	90

Annexe 2 : Fiches techniques des granulats




 Carrières du Boulonnais Tél : 03.21.99.67.00 Fax : 03.21.99.67.10	S.A.S. CARRIERES DU BOULONNAIS 62250 FERQUES R.C. CALAIS B 541 750 556 - APE 142A																																			
	Fiche Technique Produit GRAVILLON lavé 4/12 mm (GL0412)																																			
Référence normative	XP P 18-545, Article 10 Code : A																																			
Nature Pétrographique	Calcaire viséen dur compact																																			
Utilisation	Granulats pour bétons hydrauliques																																			
Spécifications contractuelles :																																				
	2D	1.4D	D	D/1.4	d	d/2	f	FI	LA																											
Tamis (mm)	25	18	12,5	9	4	2																														
V _{ss}			99.0	70.0	10.0	5.0	4.00	20	30																											
V _{si}	100.0	98.0	90.0	40.0																																
V _{ss + U}			100.0	76.0	15.0	6.0	4.30	24	33																											
V _{si - U}		97.0	85.0	34.0																																
Sf max				9.09																																
Résultats : Granularité et propreté : Période du 03/04/11 au 03/10/11 (6 mois) Autres caractéristiques: Période du 03/10/09 au 03/10/11 (24 mois)																																				
	2D	1.4D	D	D/1.4	d	d/2	f	FI	LA																											
Tamis (mm)	25	18	12,5	9	4	2																														
maxi			99.0	75.2	5.1	2.8	1.29	16	25																											
Xf+1,25 Sf	100.0	100.0	97.4	69.4	3.2	1.5	0.77	14.9	24.7																											
moyenne Xf	100.0	100.0	94.7	60.3	2.2	1.1	0.53	11.8	23.5																											
Xf - 1,25 Sf	100.0	100.0	92.0	51.1	1.1	0.6	0.29	8.6	22.3																											
mini	100.0	100.0	89.0	44.0																																
Ecart type Sf	0.00	0.00	2.14	7.31	0.83	0.35	0.190	2.47	0.93																											
nb. valeurs	71	71	71	71	71	71	71	29	24																											
Fuseau de régularité  de fabrication  Moyenne de fabrication 																																				
						Autres Caractéristiques <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Valeur</th> <th>Dernier Essai</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MVR</td> <td>2,69 t/m3</td> <td>11/03/11</td> </tr> <tr> <td>WA24</td> <td>0,6 %</td> <td>11/03/11</td> </tr> <tr> <td>Na2O équiv</td> <td>20 mg/kg</td> <td>09/02/11</td> </tr> <tr> <td>S total</td> <td>0,03 %</td> <td>09/02/11</td> </tr> <tr> <td>CL</td> <td><0,0002%</td> <td>26/01/10</td> </tr> <tr> <td>MBF</td> <td>1,4 g/kg</td> <td>09/09/11</td> </tr> <tr> <td>ImP</td> <td>néant</td> <td>29/09/11</td> </tr> <tr> <td>A R</td> <td>NR</td> <td>09/02/11</td> </tr> </tbody> </table>					Valeur	Dernier Essai	MVR	2,69 t/m3	11/03/11	WA24	0,6 %	11/03/11	Na2O équiv	20 mg/kg	09/02/11	S total	0,03 %	09/02/11	CL	<0,0002%	26/01/10	MBF	1,4 g/kg	09/09/11	ImP	néant	29/09/11	A R	NR	09/02/11
	Valeur	Dernier Essai																																		
MVR	2,69 t/m3	11/03/11																																		
WA24	0,6 %	11/03/11																																		
Na2O équiv	20 mg/kg	09/02/11																																		
S total	0,03 %	09/02/11																																		
CL	<0,0002%	26/01/10																																		
MBF	1,4 g/kg	09/09/11																																		
ImP	néant	29/09/11																																		
A R	NR	09/02/11																																		
Sensibilité au gel-dégel: GA. Boulettes d'argile : néant (29/09/2011)						Date et visa du responsable contrôle qualité 03/10/11  Fiche n° : 1124																														
Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité																																				

 Carrières du Boulonnais Tél : 03.21.99.67.00 Fax : 03.21.99.67.10	S.A.S. CARRIERES DU BOULONNAIS 62250 FERQUES R.C. CALAIS B 541 750 550 - APE 142A	
	Fiche Technique Produit SABLE lavé 0/4 mm à 7 % de fines (SL0704)	
Référence normative	XP P 18-545, article 10 Code : A	
Nature Péetrographique	Calcaire viséen dur compact	
Utilisation	Granulats pour bétons hydrauliques	

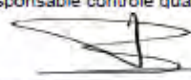
Spécifications contractuelles :											
	20	1,40	D	2	1	0,5	0,25	0,125	f	FM	MB
Tamis (mm)	8	5,6	4	2	1	0,500	0,250	0,125	0,063		
Ves			99,0		64,0		37,0		10,0	3,15	1,50
Vsi	100,0	95,0	89,0		50,0		23,0		4,0	2,56	
Ves + U			100,0		68,0		41,0		12,0	3,30	2,00
Vsi - U		94,0	87,0		46,0		19,0		2,0	2,40	
Sf max					4,24		4,24			0,180	

Résultats : Granularité et propreté: Période du 15/03/11 au 15/09/11 (6 mois)
 Autres caractéristiques: Période du 15/03/11 au 15/09/11 (6 mois)

	20	1,40	D	2	1	0,5	0,25	0,125	f	FM	MB
Tamis (mm)	8	5,6	4	2	1	0,500	0,250	0,125	0,063		
maxi			96,0		63,1		37,4		9,0	3,10	0,50
Xf+1,25 Sf	100,0	100,0	96,1	76,4	61,3	48,9	35,4	19,7	8,0	2,94	0,42
moyenne Xf	100,0	100,0	95,4	74,0	57,6	45,0	32,1	17,3	6,8	2,79	0,34
Xf - 1,25 Sf	100,0	100,0	94,7	71,7	54,0	41,4	28,9	14,9	5,6	2,64	0,26
mini	100,0	100,0	94,0		50,2		26,0		5,3	2,56	
Ecart type Sf	0,00	0,00	0,58	1,86	2,90	3,09	2,60	1,90	0,26	0,120	0,060
nb. valeurs	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44

Fuseau de régularité  de fabrication  Moyenne de fabrication 

Autres Caractéristiques		
	Valeur	Dernier Essai
WA24	0,5 %	01/03/11
S total	0,07 %	21/02/11
Cl-	0,0002 %	08/01/10
Na2O équil	5,2 mg/kg	21/02/11
MVR	2,65 t/m3	01/03/11
A R	NR	21/02/11
PO	négatif	21/02/11
ImP	néant	09/09/11

Date et visa du responsable contrôle qualité
 15/09/11 

Fiche n° : 1117

Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité

Annexe 3 : Composition chimique du liant cobroyé

Afin de vérifier l'homogénéité du mélange, la composition chimique théorique, c'est-à-dire calculée à partir de la composition de chaque addition, a été comparée à celle d'un échantillon issu du cobroyage. Les résultats sont présentés ci-dessous :

		T_{CV} théorique	T_{CV} expérimental	T_L théorique	T_L expérimental
Composition Chimique (% massique)	CaO	27,03	26,80	34,62	34,25
	SiO ₂	55,22	55,80	52,93	53,70
	Al ₂ O ₃	8,82	9,03	5,79	5,77
	Fe ₂ O ₃	2,72	2,93	0,70	0,73
	MgO	0,84	0,87	3,73	3,57
	MnO	0,03	0,04	0,21	0,22
	Na ₂ O	0,35	0,38	0,19	0,22
	K ₂ O	0,92	0,94	0,42	0,43
	TiO ₂	0,45	0,45	0,31	0,27
	P ₂ O ₅	0,15	0,15	0,07	-
	Sulfâtes	1,18	1,12	0,65	0,64
	Perte au feu	2,26	2,35	1,27	1,08

La composition chimique des liants obtenus après cobroyage confirme que les proportions ont été bien respectées et qu'il n'y a pas eu de pollution extérieure du liant lors du cobroyage.

Annexe 4 : Paramètres de l'essai de fluage

Les valeurs de module de Young sont calculées à partir à des mesures de déformations lors de la mise en charge de fluage.

Bétons	Cure	Age du béton (jours)	σ (MPa)	ϵ_{inst} ($\mu\text{m/m}$)	$E_{bâti}$ (GPa)
T_{CV}	Endogène	98	22,2	415 ± 50	45,1 ± 3,2
	Humide			415 ± 90	47,1 ± 9,9
T_L	Endogène	95	23,8	340 ± 55	55,6 ± 3,2
	Humide			560 ± 70	43,9 ± 4,4

Les modules d'élasticité déduits des déformations instantanées sont supérieurs à ceux mesurés avec la cage extensométrique. Elle pourrait être liée aux légères imperfections de l'ensemble du dispositif de mesure (frottements entre la tige et le capteur, inclinaison de la tige, etc.) pouvant conduire à des déformations plus faibles et donc à une surestimation du module. Cependant, les valeurs demeurent assez proches de celles mesurées avec la cage extensométrique (~40 GPa).

Annexe 5 : Résultats des essais de rhéologie

Béton	Mode de simulation	Temps (min)	Affaissement au cône d'Abrams (cm)	Seuil de cisaillement statique τ_s (Pa)	Modèle de Herschel-Bulkley		
					Seuil τ_d (Pa)	μ (Pa.s)	n
T _{CV}	Dynamique	14	22,5	1298	133	59	0,94
		14	22,5	1679	132	52	0,97
		36	19,0	1458	137	53	0,91
		48	17,0	1824	199	73	0,91
		64	16,0	1793	131	62	0,90
		83	14,5	1987	189	78	0,89
	Statique	14	23,5	1229	134	50	0,93
		14	22,0	1473	148	57	0,96
		36	19,0	1939	177	68	0,90
		43	17,0	1761	131	64	0,93
		58	16,0	2619	204	91	0,89
		74	15,0	2226	142	74	0,91
T _L	Dynamique	14	22,0	934	109	33	1,03
		45	16,0	1973	165	46	0,99
		72	8,0	4567	415	50	0,91
	Statique	15	23,5	587	116	24	1,03
		19	23,5	885	99	19	1,03
		41	21,0	1048	129	41	0,96
		61	16,0	2124	139	43	0,92
		69	9,0	3036	246	45	0,90

