HAL
open science

Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux

Husam Mitani

To cite this version:

Husam Mitani. Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole des Ponts ParisTech, 2003. Français. NNT : . tel-00005721

HAL Id: tel-00005721

https://pastel.hal.science/tel-00005721

Submitted on 5 Apr 2004

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

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

THESE

Présentée pour obtenir le grade de docteur de

L'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Spécialité : Structures et Matériaux

Par : MITANI Husam

Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux

Laboratoire d'accueil

Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux

Soutenue le 27 février 2003 devant le jury d'examen composé de :

MM	Dr. P. ACKER	Président du jury
	Pr. J.-P. OLLIVIER	Rapporteur
	Dr. J.-M. TORRENTI	Rapporteur
	Pr. Y. MALIER	Examinateur
	Dr. M. GUERINET	Examinateur
	Pr. J.-P. BOURNAZEL	Directeur de thèse
	Dr. N. RAFAÏ	Invité

A la mémoire des mes sœurs Dima et Tagreed,
A mes parents
A mes frères et mes sœurs
A ma femme et mon fils

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux (LERM) situé en Arles dans le cadre d'une convention avec l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC).

Je tiens à remercier :

Monsieur Jean-Pierre BOURNAZEL, mon directeur de thèse qui m'a suivi durant ces trois années de travail, m'apportant attention et rigueur dans l'analyse des résultats obtenus.

Monsieur Paul ACKER pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury, pour nos échanges durant tout ce travail et ses conseils sur toute l'ensemble de la thématique des phénomènes physiques.

Messieurs Jean-Pierre OLIVIER, Jean-Michel TORRENTI, Yves MALIER et Michel GUERINET pour l'honneur qu'ils m'ont fait de rapporter ou d'examiner ce travail.

Madame Laila SHAHID, déléguée générale de la Palestine en France pour son aide précieuse apportée pour l'obtention de ma bourse et pour la confiance qu'elle m'a accordée.

Monsieur Dominique BURGUNDER de la Direction des Routes au Ministère de l'Equipement, pour son soutien assidu permanent et si précieux pendant toute la durée de mon séjour en France.

Monsieur Franz ULM, mon ancien responsable de recherche au LCPC, qui a joué un rôle important lors de l'orientation de mes études vers le domaine des matériaux pour pouvoir ainsi répondre au mieux aux besoins de mon Pays.

Les membres de la documentation et le personnel du LCPC qui m'ont soutenu, et plus particulièrement, Monsieur Robert Le ROY.

Monsieur Hugues HORNAIN fondateur du LERM, ainsi que la nouvelle direction composées de Gilles MARTINET, Jean-Pierre JACQUET, Bernard QUENEE et Christophe CARDE, qui m'ont accueillis chaleureusement.
Je profite aussi pour présenter un remerciement particulier, à Monsieur MARTINET pour son soutien et son aide morale que j'ai reçue pendant cette période (Shoukran awee ya moudeer).
Monsieur JACQUET pour sa confiance et son aide dans et hors laboratoire.
Monsieur Jean-Pierre COMMENE, Responsable du laboratoire,
Cette équipe d'ingénieurs d'études compétents, les responsables de sections, les techniciens, et leurs assistantes dynamiques et souriantes.
Enfin, j'adresse un remerciement tout particulier à Nourédine RAFAÏ, Responsable de la section microstructure, qui s'est impliqué personnellement dans mes travaux, pour son aide et ses conseils sur les analyses microstructurales, et aussi pour m'avoir initié aux techniques expérimentales mises en œuvre dans la section de la microstructure.

J'adresse mes sentiments les plus respectueux aux membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu et aidé.
Et je terminerai ces remerciements en exprimant tout mon respect à ma femme Dareen qui m'a sans cesse soutenu, sans oublier celui qui m'a donné l'espoir de vivre et toute ma motivation ces derniers mois de thèse : mon petit bout, Ali.

TABLE DES MATIERES

RESUME : **1**
ABSTRACT: **2**
I – INTRODUCTION : **3**
CHAPITRE I - HYDRATATION DU CIMENT ET STRUCTURE DES PHASES HYDRATEES **6**
I.1 - INTRODUCTION 6
I.2 - CARACTERISTIQUES DU CIMENT ET DE SA COMPOSITION 6
I.2.1 – La composition du ciment *7*
I.3 - LES MECANISMES ELEMENTAIRES D'ACTION DE L'EAU 8
I.3.I - L'adsorption *8*
I.3.2 - L'hydrolyse *9*
I.3.3 - La dissolution *9*
I.3.4 - La solvatation *9*
I.3.5 - La cristallisation *9*
I.4 - HYDRATATION DES MINERAUX DE CLINKER PURS 10
I.4.1 - Hydratation du C_3S *10*
I.4.2 - Hydratation du C_2S *12*
I.4.3 - Hydratation du C_3A *12*
I.4.4 - Hydratation du C_4AF *14*
I.5 - FORMATION ET MICROSTRUCTURE DES HYDRATES : 14
I.5.1 - Formation des C-S-H *14*
I.5.2 - Formation de la Portlandite : *18*
I.5.3 - Formation de l'ettringite : *19*
I.5.4 - La résistance mécanique de la pâte de ciment : *20*
I.6 - DEGRE D'HYDRATATION : 20
I.6.1 - Détermination par diffraction des rayons X : *21*
I.6.2 – Détermination à partir de l'eau liée chimiquement : *21*
I.6.3 – Détermination par calorimétrie isotherme : *21*
I.6.4 - Détermination par analyse d'images *22*
I.7 – SYNTHESE 23
CHAPITRE II - DEFORMATION DE LA PATE DE CIMENT **24**
II. 1 - INTRODUCTION : 24
II.2 - LES DIFFERENTS TYPES DE RETRAITS : 25
II.2.1 - Retrait plastique : *25*
II.2.2 - Retrait thermique : *25*
II.2.3 - Retrait de carbonatation : *26*
II.2.4 - Retrait de dessiccation : *26*
II.2.5 - Retrait endogène ou autodessiccation : *26*
II.2.5.1 - Retrait endogène d'origine chimique : 27
II.2.5.2 - Retrait endogène d'origine physique : 29
II.2.6 - La contraction Le Châtelier *29*
II.2.7 - Retrait d'autodessiccation : *31*
II.2.8 - Le mécanisme de la dépression capillaire : *32*
II.3. - Méthode expérimentale : *35*
II.3.1 - Quelques mesures volumiques : *35*
II 3.2 - Quelques mesures linéiques : *40*
II.3.2.1 - Les mesures linéiques verticales 40
II.3.2.2 - Les mesures linéiques horizontales 42
II.4 – PARAMETRES INFLUENÇANT LE RETRAIT ENDOGENE : 45
II 4.1 - Rapport E/C : *45*
II.4.2 - Nature de ciment : *49*
II.4.3 - Effet des ajouts minéraux : *53*
II.4.4 - Effet des adjuvants : *57*
II.4.5 - Effet des granulats : *59*
II.5 – DISCUSSIONS DES RESULTATS ET CONCLUSION 64
CHAPITRE III - DEVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR L'ETUDE DES VARIATIONS VOLUMIQUES ET SA VALIDATION **64**
III.1 - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE 66
III.1.1 - La pesée hydrostatique : *66*

III.1.2 – Expression de la variation volumique : *67*
III.2 – DESCRIPTION DU DISPOSITIF 69
III.3 – FORMULATION DE BASE DE LA VALIDATION 70
III.4. - EXPLOITATION DES DONNEES 72
III.4.1 – Les différentes phases des variations volumiques *72*
III.4.2 - Correction des mesures *73*
III.4.2.1 - Correction de temps : 73
III.4.2.2 - Correction de la masse à l'air : 74
III.4.2.3 - Corrections de la dérive de la balance et celle de la prise d'eau : 75
III.4.2.4 - Correction totale : 76
III.4.3 –- Résultats de la validation du dispositif : *78*
III.4.3.1 – Campagne expérimentale : 78
III.4.3.2 – Validation de la mesure pour CEM I 52.5 R : 80
III.4.3.3 - Validation pour les autres types de ciments : 81
III.5 – PARAMETRE DE L'ESSAI : 84
III 5.1 – Influence du rapport E/C : *84*
III.5.2 – Effet de la présence des granulats : *84*
III.5.3 – Effet de la masse de l'éprouvette : *85*
III.5.4 – Effet de la vibration : *86*
III.5.5 – Effet de l'air occlus : *87*
III.5.6 – Effet du sable saturé à surface sèche : *88*
III.5.7 – Effet du volume d'air au dessus de l'éprouvette : *89*
III.5.8 – Effet de la géométrie : *90*
III.6 – SYNTHESE 91
CHAPITRE IV – ETUDE DE L'ORIGINE DES VARIATIONS VOLUMIQUES 91
IV.1 – INTRODUCTION 91
IV.2 - FORMULATION DU MORTIER ETUDIE 92
IV.3 – ORGANISATION DES ESSAIS 92
IV.4 - ECHANTILLONNAGES 92
IV.5 - TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES SUPPLEMENTAIRES POUR L'EXPLOITATION DES RESULTATS DE RETRAIT. 93
IV.5.1 – Calorimétrie semi-adiabatique : *93*
IV.5.2 - Analyse Thermogravimétrique *93*
IV.5.3 - Examen au microscope électronique à balayage *93*
IV.5.4 – Analyse qualitative par Diffraction des rayons X *93*
IV.6 - RESULTATS DU PROGRAMME EXPERIMENTAL 94
IV.6.1. - Première Série: Variations volumiques en fonction de la nature de ciment *94*
IV.6.1.1 – Première partie - étude générale 94
IV.6.1.1.1 – Granulométrie de différents ciments 95
IV.6.1.1.2 – Chaleur d'hydratation 96
IV.8.1.1.3 – Mesure des variations volumiques 97
IV.6.1.1.4 – Analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X 98
IV.6.1.1.5 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB) 101
IV.8.1.1.6 - Synthèse 112
IV.6.1.2 – Deuxième partie - étude comparative 113
IV.6.1.2.1 – Granulométrie de différents types de ciment 114
IV.6.1.2.2 – Chaleur d'hydratation 115
IV.6.1.2.3 – Mesure des variations volumiques 118
IV.6.1.2.4 – Analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X 120
IV.6.1.2.5 – Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG – ATD) 122
IV.6.1.1.6 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB) 123
IV.6.1.1.7 - Synthèse 131
IV.6.2. – Deuxième série – Finesse Blaine *132*
Finesse Blaine 132
IV.6.2.1 – Granulométrie des trois ciments étudiés 133
IV.6.2.2 – Mesure des variations volumiques 136
IV.6.2.3 – Analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X 138
IV.6.2.4 – Analyses thermogravimétriques et thermique différentielle (ATG – ATD) 140
IV.6.2.5 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB) 141
IV.6.2.5 - Synthèse 149
IV.6.3. – Troisième série – effet de C_3A *151*
IV.6.3.1 – Variations volumiques avec différentes teneurs de C_3A et de gypse dans un même ciment 151
IV.6.3.2 - Synthèse 155

VI.6.4 - Quatrième série – Influence de l'adjuvant sur les variations volumiques *156*
VI.6.4.1 – Effet des alcalins présents dans les adjuvants sur les variations volumiques 156
VI.6.4.2 - Synthèse..... 160
VI.6.5 - Cinquième série – L'approche physique des variations volumiques *161*
VI 6.5.1. - La nature colloïdale de la matrice au cours des premières heures..... 161
VI 6.5.1.1 - Modèle des forces internes au matériau frais..... 161
VI 6.5.1.1.1. - Suspension colloïdale. 161
VI 6.5.1.1.2. - Forces à l'œuvre dans la suspension. 161
VI 6.5.2 - Justification qualitative de l'évolution du retrait au cours des premières heures. 162
VI 6.5.2.1. - Influence des ions alcalins sur la floculation de la suspension. 163
VI 6.5.2.2 - Interprétation des résultats..... 164
VI 6.5.3 - Approche quantitative..... 167
VI 6.5.4 - Synthèse *168*
CONCLUSION GENERALE..... 169
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 172

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I - 1 : TYPES DES CIMENTS ET LEUR COMPOSITION (27) 7
TABLEAU I - 2 : LES VALEURS DES CHALEURS D'HYDRATATION DES PHASES PURES DU CLINKER A 28 JOURS (12 ET32) 22

TABLEAU II - 1 : PRESENTATIONS DES DIFFERENTS TYPE DE CIMENT (88). 50
TABLEAU II - 2 : COMPOSITIONS MINERALOGIQUE DES CIMENTS UTILISES PAR BAROGHEL (85) 52

TABLEAU III - 1 : COMPOSITION DE MORTIER MHP UTILISE 70
TABLEAU III - 2 : PRESENTATION DES POINTS DE SATURATION MESURES A L'AIDE DU CONE DE MARCH SELON LA METHODE AFREM. 71

TABLEAU IV - 1 : COMPOSITIONS CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES CIMENTS 94
TABLEAU IV - 2 : PRESENTATION DES DIAMETRES (D_{10}, D MEDIAN ET D_{90}) DES DIFFERENTS CIMENTS 95
TABLEAU IV - 3 : COMPOSITION CHIMIQUE, MASSE VOLUMIQUE, FINESSE BLAINE ET POINT DE SATURATION DES TROIS TYPES DE CIMENTS 113
TABLEAU IV - 4 : TENEUR EN CONSTITUANTS (DECLAREE) ET COMPOSITION POTENTIELLE (SELON LE CALCUL DE BOGUE) DU CLINKER DES TROIS CIMENTS 114
TABLEAU IV - 5 : PRESENTATION DE LA TENEUR EN EAU LIEE ET DES VARIATIONS VOLUMIQUES DES TROIS MORTIERS A DIFFERENTES ECHEANCES 122
TABLEAU IV - 6 : COMPOSITION CHIMIQUE, MASSE VOLUMIQUE, FINESSE BLAINE ET POINT DE SATURATION DES TROIS CIMENTS 132
TABLEAU IV - 7 : TENEUR EN CONSTITUANTS (DECLAREE) ET COMPOSITION POTENTIELLE (SELON LE CALCUL DE BOGUE) DU CLINKER DES TROIS CIMENTS 133
TABLEAU IV - 8 : PRESENTATION DES DIAMETRES (D_{10}, D MEDIAN ET D_{90}) DES TROIS CIMENTS 134
TABLEAU IV - 9 : PRESENTATION DE LA TENEUR EN EAU LIEE ET DES VARIATIONS VOLUMIQUES DES TROIS MORTIERS A DIFFERENTES ECHEANCES. 140
TABLEAU IV - 10 : QUANTITE D'ALCALINS DANS CHAQUE TYPE D'ADJUVANT 156
TABLEAU IV - 11 : QUANTITE D'ALCALINS CALCULEE DANS CHACUN DES CIMENTS, SELON L'ADJUVANT 157

LISTE DES FIGURES

FIGURE I - 1 : HYDROXYLATION SUPERFICIELLE DE C_3S (7). 10
FIGURE I - 2 : MECANISME D'HYDRATATION DE C_3S (10) 11
FIGURE I - 3 : SCHEMA D'UN MODELE DE L'HYDRATATION INITIALE DE C_3S, E/C =0.50 (9)..... 11
FIGURE I - 4 : INFLUENCE DE LA CRISTALLISATION DES SULFOALUMINATES SUR LA RHEOLOGIE DE LA PATE DE CIMENT (34) (F = FAIBLE, F = FORT, M = BONNE MANUALITE, P = PRISE) 13
FIGURE I - 5: SCHEMA ILLUSTRANT LA REPARTITION DE L'EAU DANS L'UNITE STRUCTURALE DES C-S-H (16)..... 15
FIGURE I - 6 : VARIATION DE LA STRUCTURE DES C-S-H EN FONCTION DU RAPPORT CA/SI (4)..... 17
FIGURE I - 7 : PRESENTATION SCHEMATIQUE EN PLAN ET ELEVATION D'UNE SEULE COUCHE DE LA PORTLANDITE (21)..... 18

FIGURE II - 1 : MESURE DU RETRAIT ENDOGENE D'ORIGINE CHIMIQUE DANS UNE PATE DE CIMENT (42) 27
FIGURE II - 2 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CONTRACTION DE LE CHATELIER. A) AVEC RESSUAGE B) SANS RESSUAGE.1) HYDRATATION NON COMPLETE, 2) HYDRATATION COMPLETE. 30
FIGURE II - 3 : PRESENTATION DU VOLUME APPARENT ET DU VOLUME ABSOLU (31). 30
FIGURE II - 4 : PRESENTATION D'UN ECHANTILLON DE LA PATE DE CIMENT PROTEGEE EN COURS D'HYDRATATION (29)..... 31
FIGURE II - 5 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DEPRESSION CAPILLAIRE..... 33
FIGURE II - 6 : PRESENTATION DE LA MESURE DE CONTRACTION DE LE CHATELIER (31)..... 36
FIGURE II - 7 : PRESENTATION DE DIFFERENTES EPAISSEURS ET E/C 0.3 (31)..... 37
FIGURE II - 8 : PRESENTATION DE DIFFERENTES EPAISSEUR ET E/C 0.5 (31). 38
FIGURE II - 9 : DISPOSITIF DE MESURE DE LA VARIATION VOLUMIQUE MIS AU POINT PAR BUIL (57). 38
FIGURE II - 10 : PRESENTATION DU DISPOSITIF SETTER ET COLL. MESURE VOLUMIQUE (56)..... 39
FIGURE II - 11 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL PROPOSE PAR LOUKILI ET COLL. (65). 40
FIGURE II - 12 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE PAR LE ROY MESURE LINEIQUE HORIZONTALE (67)..... 41
FIGURE II - 13 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL MESURE LINEIQUE VERTICALE (68). 42
FIGURE II - 14 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE LINEIQUE HORIZONTALE PRESENTE PAR KASAI ET COLL. (69)..... 43
FIGURE II - 15 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA MESURE LINEIQUE HORIZONTALE PRESENTE PAR TAZAWA ET MIYAZAWA (70). 43
FIGURE II - 16 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA MESURE LINEIQUE HORIZONTALE PRESENTE PAR JENSEN ET HANSEN (71). 44
FIGURE II - 17 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA MESURE LINEIQUE HORIZONTALE PRESENTE PAR FOURDRIN ET COLL. (72)..... 44
FIGURE II - 18 : INFLUENCE DU RAPPORT E/C SUR LA VALEUR DU RETRAIT (29) 46
FIGURE II - 19 : INFLUENCE DU RAPPORT E/C SUR LA VALEUR DU RETRAIT (83)..... 47
FIGURE II - 20 : INFLUENCE DU RAPPORT E/C SUR LA VALEUR DU RETRAIT (85)..... 48
FIGURE II - 21 : CORRELATION ENTRE LE RETRAIT ENDOGENE A 28 ET A 360 JOURS ET LE RAPPORT E/C, (85). 48
FIGURE II - 22 : L'INFLUENCE DE C_3A SUR LA VALEUR DU RETRAIT ENDOGENE (87) 49
FIGURE II - 23 : L'INFLUENCE DE C_3A SUR L'HUMIDITE RELATIVE DE LA MATRICE CIMENTAIRE (87)..... 50
FIGURE II - 24 : L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU CIMENT SUR LE RETRAIT. (88) 51
FIGURE II - 25 : CORRELATION ENTRE LES VALEURS MESUREES ET CELLES CALCULEES PAR LE MODULE (88)..... 52
FIGURE II - 26 : INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU CIMENT SUR LE RETRAIT ENDOGENE. (85)..... 53
FIGURE II - 27 : RELATION ENTRE LA TENEUR EN FUMEE DE SILICE ET LA VALEUR DU RETRAIT ENDOGENE (85)... 54
FIGURE II - 28 : LA CORRELATION ENTRE LA TENEUR EN FUMEE DE SILICE ET LA VALEUR DU RETRAIT ENDOGENE A DIFFERENTS AGES (85)..... 54
FIGURE II - 29 : LA RELATION ENTRE LA TENEUR EN FUMEE DE SILICE ET LA TAILLE DES PORES CAPILLAIRES (85)55
FIGURE II - 30 : INFLUENCE DE LA PRESENCE DES AJOUTS MINERAUX SUR LE RETRAIT ENDOGENE POUR DES PATES DE CIMENT E/C 0.25 ET 0.50 (91)..... 56
FIGURE II - 31 : L'INFLUENCE DES AJOUTS SUR L'HUMIDITE RELATIVE (91) 56
FIGURE II - 32 : EFFET DES CENDRES VOLANTES SUR LE RETRAIT (90)..... 57
FIGURE II - 33 : EFFET DES ADJUVANTS SUR LA VALEUR DU RETRAIT ENDOGENE (88)..... 58
FIGURE II - 34 : INFLUENCE D'AJOUT DE LA POUDRE HYDROPHOBE SUR LE RETRAIT ENDOGENE (88). 59
FIGURE II - 35 : INFLUENCE DES GRANULATS HUMIDES ET SECS SUR LA VALEUR DU RETRAIT (91)..... 61
FIGURE II - 36 : INFLUENCE DU REMPLACEMENT DES GRANULATS DENSES PAR DES GRANULATS LEGERS (95) 62
FIGURE II - 37 : EFFET DE LA SATURATION DES GRANULATS SUR LE RETRAIT ENDOGENE (95)..... 63
FIGURE II - 38 : INFLUENCE DU REMPLACEMENT DES GRANULATS DENSES PAR DES GRANULATS LEGERS SUR LE RETRAIT UN JOURS APRES LE GACHAGE (96)..... 63

FIGURE III - 1 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MANIPULATION. 68
FIGURE III - 2 : BANC DE MESURE DES VARIATIONS VOLUMIQUES PAR PESEE HYDROSTATIQUE 70
FIGURE III - 3 : LES DIFFERENTES PHASES DU RETRAIT 72
FIGURE III - 4 : ABSORPTION DE L'EAU PAR LA MATIERE LATEX. 74
FIGURE III - 5 : DERIVE DE LA BALANCE. 75
FIGURE III - 6 : COURBES DU RETRAIT CORRIGEE ET NON CORRIGEE. 77
FIGURE III - 7 : COURBE DE RETRAIT APRES APPLICATION DE LA NOUVELLE CORRECTION D'ABSORPTION 78
FIGURE III - 8 : REPETABILITE DES VARIATIONS VOLUMIQUES ET LEUR COURBE MOYENNE 79
FIGURE III - 9 : RESULTATS DE LA REPETABILITE DE MESURE DU RETRAIT EFFECTUEE AVEC NOTRE MONTAGE EXPERIMENTAL ET LEUR MOYENNE 80
FIGURE III - 10 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DU MUHP ET DU RETRAIT AU COURS DU TEMPS 80
FIGURE III - 11 : EVOLUTION DU RETRAIT DU MUHP ET DE TEMPS DE PRISE AU COURS DU TEMPS. 81
FIGURE III - 12 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE ET DES VARIATIONS VOLUMIQUES DU MHP A BASE DE CEM V/A AU COURS DU TEMPS 82
FIGURE III - 13 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE ET DES VARIATIONS VOLUMIQUES DU MHP A BASE DU CEM III/C AU COURS DE TEMPS 82
FIGURE III - 14 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE ET DES VARIATIONS VOLUMIQUES DU MHP A BASE DE CEM III/B AU COURS DU TEMPS 83
FIGURE III - 15 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE ET DES VARIATIONS VOLUMIQUES DU MHP A BASE DE CEM II/B AU COURS DU TEMPS 83
FIGURE III - 16 : EFFET DU RAPPORT E/C SUR LES VARIATIONS VOLUMIQUES 84
FIGURE III - 17 . EFFET DU SQUELETTE GRANULAIRE SUR LES VARIATIONS VOLUMIQUES. 85
FIGURE III - 18 : COMPARAISON DES COURBES DE RETRAIT DE DEUX ECHANTILLONS DE 320 GRAMMES ET DE 683 GRAMMES APRES APPLICATION DES CORRECTIONS 86
FIGURE III - 19 : EFFET DE LA VIBRATION SUR LES COURBES DES VARIATIONS VOLUMIQUE. 87
FIGURE III - 20 : COURBES DES VARIATION VOLUMIQUES DE TROIS MORTIERS A ULTRA HAUTES PERFORMANCES CONTENANT DES QUANTITES D'AIR OCCLUS DIFFERENTES 88
FIGURE III - 21 : EFFET DU SABLE SATURE A SURFACE SECHE SUR LA COURBE DES VARIATIONS VOLUMIQUES 89
FIGURE III - 22 : L'EFFET DE BULLE D'AIR SUR LES VARIATIONS VOLUMIQUES 90
FIGURE III - 23 : EFFET DU SENS (GRAVITE) SUR L'AMPLITUDE ET L'ALLURE DES VARIATION VOLUMIQUES 91

FIGURE IV - 1 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES CIMENTS 95
FIGURE IV - 2 : COURBES D'ELEVATION DE TEMPERATURE DURANT L'HYDRATATION DES MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS. 96
FIGURE IV - 3 : COURBES DES VARIATIONS VOLUMIQUES DES MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS 97
FIGURE IV - 4 (A – E) : DIFFRACTOGRAMMES DES MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS A DIFFERENTES ECHEANCES 101
FIGURE IV - 5 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DU SULFATE DE POTASSIUM DE LA FIGURE PRECEDENTE (CEM I 3H) 103
FIGURE IV - 6 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DU SULFATE DE POTASSIUM DE LA FIGURE PRECEDENTE (CEM I 9H) 107
FIGURE IV - 7 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DE LA PORTLANDITE DE LA FIGURE PRECEDENTE (CEM III/B 12H) 108
FIGURE IV - 8 : GRANULOMETRIE LASER DES DIFFERENTS CIMENTS. 115
FIGURE IV - 9 : ELEVATION DE TEMPERATURE DES TROIS MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS 115
FIGURE IV - 10 : RELATION ENTRE L'ELEVATION DE TEMPERATURE ET LES VARIATIONS VOLUMIQUES MESURE . 117
FIGURE IV - 11 : VARIATIONS VOLUMIQUES DES TROIS MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS 118
FIGURE IV - 12 : DIFFRACTOGRAMMES DES MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS A DIFFERENTES ECHEANCES 121
FIGURE IV - 13 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DE LA PORTLANDITE DE LA FIGURE PRECEDENTE 125
FIGURE IV - 14 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DE LA PORTLANDITE DE LA FIGURE PRECEDENTE 126
FIGURE IV - 15 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DU SULFATE DE POTASSIUM DE LA FIGURE PRECEDENTE 126
FIGURE IV - 16 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES TROIS CIMENTS (GAMME 1) 134
FIGURE IV - 17 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES TROIS CIMENTS (GAMME 2) 134
FIGURE IV - 18 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE CEM I 42.5R (GAMME 1) 135
FIGURE IV - 19 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DE CEM I 42.5R (GAMME 2) 136

FIGURE IV - 20 : VARIATIONS VOLUMIQUES DES TROIS MORTIERS A BASE DE CEM I 32.5R, CEM I 42.5R ET CEM I 52.5R 136
FIGURE IV - 21 :DIFFRACTOGRAMMES DES MORTIERS A BASE DE DIFFERENTS CIMENTS A DIFFERENTES ECHEANCES 139
FIGURE IV - 22 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DU SULFATE DE POTASSIUM DE LA FIGURE PRECEDENTE 143
FIGURE IV - 23 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DE LA PORTLANDITE DE LA FIGURE PRECEDENTE 143
FIGURE IV - 24 : ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE X A DISPERSION D'ENERGIE DE L'ETTRINGITE DE LA FIGURE PRECEDENTE 148
FIGURE IV - 25 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DES ESPACES DISPONIBLES ET DE LA TAILLE DES CRISTAUX DE PORTLANDITE DES DIFFERENTS CIMENT 149
FIGURE IV - 26 : VARIATIONS VOLUMIQUES DES PATES A BASE CEM I AVEC DIFFERENTS TENEURS DE C_3A AVEC UNE QUANTITE CONSTANTE DE GYPSE 152
FIGURE IV - 27 : VARIATIONS VOLUMIQUES DES PATES A BASE CEM I AVEC DIFFERENTS TENEURS DE GYPSE AVEC UNE CONSTANTE QUANTITE DE C_3A 153
FIGURE IV - 28 : VARIATIONS VOLUMIQUES DES PATES A BASE CEM I AVEC DIFFERENTES TENEURS EN C_3A ET DES TENEURS PROPORTIONNELLES EN GYPSE 154
FIGURE IV - 29 : DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASE DU SYSTEME $CaO – CaSO_4 – AL_2O_3 – H_2O$ A 50°C 155
FIGURE IV - 30 : VARIATIONS VOLUMIQUES DU CEM I 42.5R AVEC LES DIFFERENTS ADJUVANTS 157
FIGURE IV - 31 : VARIATIONS VOLUMIQUES DU CEM A/V 32.5 AVEC LES DIFFERENTS ADJUVANTS 158
FIGURE IV - 32 ; VARIATIONS VOLUMIQUES DU CEM III/C 32.5 AVEC LES DIFFERENTS ADJUVANTS 158
FIGURE IV - 33 : VARIATIONS VOLUMIQUES DU CEM II/B 32.5 AVEC LES DIFFERENTS ADJUVANTS 159
FIGURE IV - 34 : VARIATIONS VOLUMIQUES DU CEM III/B 32.5 AVEC LES DIFFERENTS ADJUVANTS 159
FIGURE IV - 35 : COURBES MONTRANT L'INFLUENCE DE NACL SUR LE RETRAIT 163
FIGURE IV - 36 : PRESENTATION SCHEMATIQUE DU POTENTIEL ZETA D'UN GRAIN DE CIMENT 165
FIGURE IV - 37 : LE POTENTIEL ELECTRIQUE ENTRE DEUX PLAQUES, COMPARE A UNE SEULE DOUBLE COUCHE, MONTRANT LA DISTRIBUTION DU POTENTIEL ENTRE LES POINTS P ET R LOCALISE SUR DEUX PLANS DE CISAILLEMENT (107) 166

LISTE DES PHOTOS

PHOTO I - 1 : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, ETTRINGITE ACICULAIRE (AIGUILLE) DANS UN BETON 19
PHOTO I - 2 : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE, ETTRINGITE MASSIVE (EXPANSIVE) DANS UN BETON .. 19

PHOTO III - 1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES VARIATIONS VOLUMIQUES 67
PHOTO III - 2 : ASPECT DE L'EPROUVETTE MONTRANT LE VOLUME D'AIR (A) EN DESSOUS DU NŒUD 90

PHOTO IV - 1 : MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM I -3H 102
PHOTO IV - 2: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM II/B - 3H 102
PHOTO IV - 3: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM III/B - 3H 102
PHOTO IV - 4: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM V/A – 3H 102
PHOTO IV - 5 : MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM III/C - 3H 103
PHOTO IV - 6 : MEB DETAIL DE LA MATRICE HYDRATEE. ECHANTILLON CEM III/B - 3H 103
PHOTO IV - 7 : MEB SURFACE D'UN GRANULAT. ECHANTILLON CEM III/C - 3H 103
PHOTO IV - 8 : MEB SULFATE DE K EN SURFACE D'UN GRANULAT. ECHANTILLON CEM V/A - 3H 103
PHOTO IV - 9 : MEB SULFATE DE K DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 3H 103
PHOTO IV - 10: MEB ASPECT GÉNÉRAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM I - 6H 104
PHOTO IV - 11: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM III/C - 6H 104
PHOTO IV - 12: MEB SULFATE DE K DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 6H 104
PHOTO IV - 13: MEB DETAIL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM II/B - 6H 104
PHOTO IV - 14: MEB ASPECT MICROPOREUX DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 6H 105
PHOTO IV - 15: MEB DETAIL DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/B - 6H 105
PHOTO IV - 16: MEB SULFATE DE K DANS LA MATRICE .ECHANTILLON CEM V/A - 6H 105
PHOTO IV - 17: MEB ASPECT DES PETITS AMAS. ECHANTILLON CEM III/C - 6H 105
PHOTO IV - 18: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM I - 9H 106
PHOTO IV - 19: MEB ASPECT MICROPOREUX DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 9H 106
PHOTO IV - 20: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/B - 9H 106
PHOTO IV - 21: MEB ASPECT GENERAL DE LA MATRICE EN SURFACE DE GRANULAT. ECHANTILLON CEM V/A - 9H 106
PHOTO IV - 22: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM III/C - 9H 107
PHOTO IV - 23: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/C - 9H 107
PHOTO IV - 24: MEB SULFATE DE K DANS UNE BULLE D'AIR. ECHANTILLON CEM I - 9H 107
PHOTO IV - 25: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I -12H 108
PHOTO IV - 26: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 12H 108
PHOTO IV - 27: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/B - 12H 108
PHOTO IV - 28: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/B - 12H 109
PHOTO IV - 29: MEB SULFATE DE K DANS LA MATRICE .ECHANTILLON CEM V/A - 12H 109
PHOTO IV - 30: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/C - 12H 109
PHOTO IV - 31: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 24H 110
PHOTO IV - 32: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 24H 110
PHOTO IV - 33: MEB DETAIL DE LA MATRICE, ECHANTILLON CEM III/B - 24H 110
PHOTO IV - 34: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM V/A - 24H 110
PHOTO IV - 35: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM III/C - 24H 111
PHOTO IV - 36: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM I - 24H 111
PHOTO IV - 37: MEB ASPECT GENERAL DU MORTIER. ECHANTILLON CEM III/C - 24H 111
PHOTO IV - 38: MEB ASPECT GENERALE DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 3H 124
PHOTO IV - 39: MEB SULFATES DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 3H 124
PHOTO IV - 40: MEB ASPECT GÉNÉRAL DU MATÉRIAU. ECHANTILLON CEM II/B - 3H 124
PHOTO IV - 41: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B -3H 124
PHOTO IV - 42: MEB ASPECT GENERAL DU MATERIAU. ECHANTILLON CEM V/A - 3H 124
PHOTO IV - 43: MEB AGGLOMERAT DE GRAINS FINS. ECHANTILLON CEM V/A - 3H 124
PHOTO IV - 44: MEB PORTLANDITE DANS UNE BULLE D'AIR: ECHANTILLON CEM I - 3H 125
PHOTO IV - 45: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE: ECHANTILLON CEM I - 6H 126
PHOTO IV - 46: MEB DETAIL (PORTLANDITE) DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 6H 126
PHOTO IV - 47: MEB DETAIL (PORTLANDITE) DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM V/A - 6H 126
PHOTO IV - 48: MEB SULFATE DE POTASSIUM DANS LA MATRICE: ECHANTILLON CEM I - 6H 126
PHOTO IV - 49: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 9H 127
PHOTO IV - 50: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 9H 127

PHOTO IV - 51: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM V/A - 9H 128
PHOTO IV - 52: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM V/A -9H 128
PHOTO IV - 53: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 12H 129
PHOTO IV - 54: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B -12H 129
PHOTO IV - 55: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM V/A -12H 129
PHOTO IV - 56: MEB DETAIL DE LA PHOTO PRECEDENTE. ECHANTILLON CEM V/A -12H 129
PHOTO IV - 57: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I - 24H 130
PHOTO IV - 58: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I -24H 130
PHOTO IV - 59: MEB ASPECT DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM II/B - 24H 130
PHOTO IV - 60: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM V/A - 24H 130
PHOTO IV - 61: MEB ASPECT GENERALE DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 32.5 R 3H 142
PHOTO IV - 62: MEB ASPECT GENERALE DE LA MATRICE . ECHANTILLON CEM I 42.5 R-3H 142
PHOTO IV - 63: MEB ASPECT GÉNÉRAL DE LA MATRICE: ECHANTILLON CEM I 52.5 R-3H 143
PHOTO IV - 64: MEB ASPECT DES PETITS AMAS. ECHANTILLON CEM I 42.5 R -3H 143
PHOTO IV - 65: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 32.5 R 3H 143
PHOTO IV - 66: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE ECHANTILLON CEM I 52.5 R-3H 143
PHOTO IV - 67: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE: ECHANTILLON CEM I 32.5 R -6H 144
PHOTO IV - 68: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 42.5 R-6H 144
PHOTO IV - 69: MEB ZONE RICHE EN SULFATE DE K. ECHANTILLON CEM I 52.5 R-6H 145
PHOTO IV - 70: MEB DETAIL DE LA MATRICE: ECHANTILLON CEM I 42.5 R-6H 145
PHOTO IV - 71: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 32.5 R-9H 145
PHOTO IV - 72: MEB PORTLANDITE DANS LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 42.5 R-9H 145
PHOTO IV - 73: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 52.5 R-9H 146
PHOTO IV - 74: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 32.5 R-12H 146
PHOTO IV - 75: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 42.5 R - 12H 146
PHOTO IV - 76: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 52.5 R-12H 147
PHOTO IV - 77: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 32.5 R - 24H 147
PHOTO IV - 78: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 42.5 R-24H 147
PHOTO IV - 79: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 52.5 R-24H 148
PHOTO IV - 80: MEB DETAIL DE LA MATRICE. ECHANTILLON CEM I 52.5 R-24H 148

PHOTO IV - 81: CLINKER DE CEM I 52.5, 1 = C_3A, 2 = C_3S OU C_2S, 3 = C_4AF, 4 = RÉSINE 151

Résumé :

Le retrait de la pâte de ciment est souvent à l'origine de nombreuses fissurations observées dans les structures en béton. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés uniquement à l'étude du retrait endogène aux jeunes âges, ses effets sur la microstructure, les paramètres qui influencent sa cinétique, l'amplitude et l'origine de ce type de retrait.

Le retrait endogène, conséquence de la contraction « Le Chatelier », est un phénomène bien connu de l'industrie cimentière. Dans les bétons confectionnés avec un rapport E/C de l'ordre de 0.5, les effets de ce retrait sont inexistants. Le développement et l'utilisation de plus en plus fréquente des bétons à hautes et à très hautes performances posent de nouveaux problèmes sur l'apparition et la mesure du retrait endogène.

Dans les premier et second chapitres, nous avons examiné la littérature concernant la structuration de la pâte de ciment à différentes étapes, les mécanismes d'hydratation, les différents types de retraits, les techniques de mesure associées et les facteurs qui influencent ce dernier.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une méthode que nous avons mise au point. Elle permet de mesurer les variations volumiques dès la fin du gâchage et sur une période de temps allant jusqu'à trois jours. Dans ce mémoire, nous présentons les résultats obtenus à partir d'une formulation de mortier à ultra hautes performances (UHP) et des résultats obtenus à partir de pâtes de ciment et de mortiers.

Dans le quatrième chapitre, des analyses microstructurales, chimiques, minéralogiques, et physiques sont également présentées. Elles permettent de donner quelques indices sur l'origine du retrait endogène. Parallèlement nous avons présenté des résultats obtenus sur l'effet d'ajout de C_3A dans un clinker, l'effet de la finesse Blaine et finalement les résultats de l'étude comparative entre différentes catégories de ciment.

Mots clés : Retrait endogène, ciment, pâte, microstructure, minéralogie, chimie, physique, pesée hydrostatique, MEB, DRX, mortier à hautes performances.

Abstract:

The shrinkage of cement paste is often the main origin of numerous cracking that have been observed in structures made of concrete. In this research we were interested only to study the autogenous shrinkage at early ages, its effects on the structure, parameters that influence the amplitude of this type of shrinkage and its origin.

Autogenous shrinkage is a physical consequence of the so called Le Chatelier's contraction, and it is a phenomenon well known in the industry of cements. In concretes in which W/C ratio is around 0.5, the effects of this shrinkage are negligible. The development and the use more and more frequent of concretes of high and very high performances pose new problems on the apparition and the measure of the autogenous shrinkage.

In the first and second chapters, we examined briefly the literature which concerning structuring of cement paste to its different stages, mechanisms of hydration process, the different types of shrinkage and the technique to measure every one, factors that influence the shrinkage.

In the third chapter we have developed a method that permits to measure volume variations since the end of the mixing continue on a period of active time until three days. In this thesis we present results obtained on a formulation of ultra high performance mortar, results from various mortars and cement pastes.

In the fourth chapter, microstructural, chemical, mineralogical, and physical analyses are presented also. They permit to give interpretation on the origin of autogenous shrinkage. In the same way the effect of additions of C_3A on the same type of clinker, finally a comparative study has been made.

Key words: Autogenous shrinkage, cement, paste, microstructures, mineralogy, chemistry, physical, hydrostatic weighing, SEM, XRD, high performance mortar.

ملخص :

يعتبر تقلص العجينة الاسمنتية احد اهم الاسباب في التشققات التي غالبا ما نلاحظها في الانشاءات الخرسانية. في هذا الاطار نركز اهتمامنا على التقلصات الداخلية (الذاتية) للعجينة الاسمنتية في اعمار مبكرة, تاثيرها على التشققات الداخلية, العوامل التي تؤثر على طاقتها بالاضافة الى سعتها واصل هذه التقلصات.

التقلصات الداخلية ما هي الا نتيجة فيزيائية للتقلصات المدعوة لوشاتولية (Le Chatelier), والتى هي ظاهرة معروفة في الصناعات الاسمنتية. تاثير هذا النوع من التقلصات مهملة او لا توجد اصلا في الخرسانة التى تحتوي نسبة ماء/اسمنت E/C فيها ما يعادل حوالي 0,5. وفي اطار التطور والاستعمالات الاكثر لانواع متعددة من الخرسانة ذات الكفاءات العالية والعالية جدا, يطرح مشاكل جديدة في ظهور وقياس هذا النوع من التقلصات الداخلية.

قمنا في الفصل الاول والثاني بتفحص مرجعي مستفيض فيما يخص تراكيب العجينة الاسمنتية في طور تقدمها المرحلي, ميكانيكية التمييه (دمجة بالماء), الانواع المختلفة للتقلصات وكذالك الطرق الفنية لقياسها والعوامل المؤثرة عليها.

نعرض في الفصل الثالث الطريقة التى قمنا بتركيبها وضبطها حيث انها تسمح لنا بقياس التغيرات الحجمية من نهاية الخلطة الاسمنتية لفترة من الزمن تمتد الى ثلاثة ايام. وفي هذة الاطروحة نقدم نتائج علمية تم الحصول عليها من تركيبة خرسانية ذات كفاءات عالية ونتائج علمية اخرى لعجينة اسمنتية وخرسانة عادية.

اما الفصل الرابع فنتطرق الى تحاليل ذات تراكيب دقيقة, كيماوية, معدنية وفيزيائية تعطينا الدلائل والعلامات لاصل هذة التقلصات, وبنفس الطريقة نقدم نتائج اخرى تبين تاثير زيادة C_3A وتاثير النعومة على الاسمنت المشوي. واخيرا نظهر نتائج دراسية لمقارنة بين عينات مختلفة من الاسمنت.

كلمات مساعدة: تقلصات داخلية, اسمنت, عجينة, تراكيب دقيقة, معادن, كيميائية, فيزيائية, نظرية العوائم, مجهر الكتروني, اشعة اكس, خرسانة ذات كفاءات عالية.

I – Introduction :

Les deux dernières décennies ont vu l'émergence de nouvelles techniques de formulation de béton et l'apparition de molécules organiques à haut pouvoir dispersant. La concomitance de ces deux points a permis le développement de bétons techniquement adaptés à de nombreuses applications. Les bétons, de nos jours, peuvent être à hautes ou à très hautes performances, auto plaçant, auto nivelant etc.…

L'augmentation de la compacité du squelette granulaire, et donc la réduction de la porosité initiale du matériau béton a fait resurgir le problème du retrait endogène. Les lois de Laplace et de Kelvin sont connues depuis longtemps : la tension capillaire à l'interface liquide vapeur dans les pores et le taux de saturation sont inversement proportionnels à la taille de ces derniers. Le développement d'une dépression capillaire génère une contraction de la matrice pouvant conduire à la fissuration.

Les fissurations apparaissent dans un matériau si les contraintes auxquelles il est sujet dépassent la résistance mécanique en traction. Quand il s'agit d'un béton aux jeunes âges il faut tenir compte de l'évolution d'un matériau visqueux vers un matériau rigide ou d'un état de suspension à celui d'un solide poreux. La transition entre ces deux états est généralement appelée prise. L'avancement des réactions d'hydratation conduit à une évolution des propriétés mécaniques et à la création d'un réseau poreux résiduel.

La résistance mécanique d'un béton durci augmente en fonction de l'évolution du processus d'hydratation. On peut avancer deux causes possibles à l'origine de la fissuration prématurée des bétons.

- Des causes internes liées à l'hydratation
    - La contraction de Le Châtelier est une déformation de la pâte au cours de l'hydratation du fait que le volume des hydrates est inférieur à la somme des volumes d'eau et de ciment avant la réaction.
    - L'autodessiccation est une conséquence de l'hydratation et de la contraction Le Châtelier lorsque la pâte de ciment n'est pas en contact avec une source d'eau externe et demeure en conditions isothermes. Ceci entraîne l'apparition de ménisques dans les pores capillaires initialement remplis d'eau. Ce phénomène

s'apparente à un départ d'eau vers l'extérieur et se traduit par une diminution de l'humidité relative interne de la pâte de ciment. Ce phénomène engendre une déformation appelée retrait d'autodessiccation.

- Contraction thermique : la réaction d'hydratation est exothermique, l'élévation de température dépend directement de la taille de la pièce coulée et de la nature du ciment utilisé. Compte tenu de l'échange thermique avec l'extérieur, la peau se refroidissant plus vite que le cœur, des gradients thermiques apparaissent. Ces derniers peuvent conduire à la fissuration de l'élément en béton.

- Le gonflement local dû à la croissance des certains hydrates pendant la réaction d'hydratation.

- Des causes externes liées à l'environnement dans lequel l'élément est placé.

  - Des contraintes qui résultent d'un déséquilibre thermique (refroidissement ou réchauffement),

  - Des contraintes qui résultent d'un déséquilibre hydrique,

  - Des contraintes générées par les conditions aux limites (support, coffrage).

Notre étude ne concerne que le retrait endogène ou retrait d'autodessiccation des matrices cimentaires à hautes performances.

La cinétique de retrait est extrêmement rapide, et le risque de fissuration précoce associé peut être très important. Le suivi de l'évolution de l'amplitude de ce retrait à très courtes échéances est donc nécessaire. Les dispositifs normalisés actuellement disponibles ne permettent qu'une mesure après 24 heures. Plusieurs techniques de mesure ont été développées pour évaluer le retrait endogène durant les premières vingt-quatre heures. Il peut s'agir de méthodes linéiques ou volumiques.

La mise au point d'un dispositif d'évaluation de l'amplitude du retrait endogène au cours des premières soixante douze heures qui suivent le gâchage a été réalisée au laboratoire. Afin d'interpréter de manière objective les résultats obtenus avec un système de pesée hydrostatique, de nombreux paramètres ont été étudiés par des techniques issues de la chimie, de la mécanique et de la physique.

Il ressort de ces différentes études expérimentales que l'amplitude et la cinétique du retrait endogène dépendent de la composition physico – chimique du matériau (teneur en aluminate tricalcique, alcalins, sulfates), de la nature et de la finesse de ciment utilisé et de la nature chimique des adjuvants. Les résultats montrent que la déformation endogène peut être décomposée en trois étapes : une contraction relativement importante, suivie d'un léger gonflement puis d'une seconde contraction.

Le mémoire s'articule en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre les principaux mécanismes d'hydratation d'un liant hydraulique conduisant la structuration de la pâte de ciment durcie sont rappelés.

Dans le second chapitre, une analyse de la littérature permet de faire le point sur les variations volumiques de la pâte de ciment, des mortiers et des bétons en cours d'hydratation et durcissement. Les cinq types de retrait sont aussi rappelés. Une étude de la littérature a permis de mettre en évidence les principaux facteurs influencent le retrait des matériaux cimentaires.

Dans le troisième chapitre, le montage expérimental mis au point dans le cadre de ces travaux de recherche est présenté. L'ensemble des expériences nécessaires à la validation de cette manipulation sont également présentés. Les corrections nécessaires sont alors réalisées. Elles permettent d'obtenir une courbe de variations volumiques indépendante de l'expérimentation.

Dans le quatrième chapitre, le dispositif est ensuite utilisé pour étudier plusieurs paramètre susceptibles d'influencer l'amplitude des variation volumiques (finesse Blain, concentration en aluminate tricalcique, modification de la concentration ionique de la solution, adjuvantation, …). L'ensemble des échantillons utilisé pour évaluer les variations volumiques a ensuite été analysé à l'aide de différentes techniques d'étude de la microstructure (microscopie optique et électronique à balayage, diffraction des rayons X, analyses thermiques, calorimétrie …). Les résultats obtenus permettent d'avoir une cartographie complète de l'évolution de la microstructure au cours des 24 premières heures. Le rôle de la portlandite sur l'évolution des variations volumiques est aussi mis en évidence. La dernière partie de ce chapitre présente une approche qualitative utilisant les théories physiques des colloïdes pour caractériser les variations volumiques dans les toutes premières heures.

Chapitre I - Hydratation du ciment et structure des phases hydratées

I.1 - Introduction

Une pâte de ciment fraîche se présente comme un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse, ces particules étant elles-mêmes des grains polycristallins. A l'interface solide – liquide, les liaisons insaturées des atomes du cristal engendrent une réactivité dont la cinétique peut être analysée. Ceci amène à dissocier artificiellement des phénomènes divers, à savoir : l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvatation et enfin la cristallisation.

Le ciment Portland artificiel est composé de quatre phases minérales majeures (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF) et de sulfate de calcium. Deux théories datant de la fin du XIXme siècle permettent d'expliquer les mécanismes physico chimiques conduisant à la réaction du ciment avec l'eau.

La théorie de Le Châtelier (1887) prône la cristallisation par des processus de dissolution/précipitation. Celle de Michaelis (1893) prône une théorie d'hydratation par la science des colloïdes, les hydrates proviennent alors d'un gel d'hydrosilicates s'enrichissant progressivement en chaux.

I.2 - Caractéristiques du ciment et de sa composition

Le ciment est caractérisé par sa composition chimique et par ses caractéristiques physiques (la forme et la finesse des grains). Les grains de ciment sont hétérogènes et polyphasés, au contact de l'eau, ils donnent naissance à des produits dont la composition chimique est variable.

I.2.1 – La composition du ciment

Les composants du ciment sont les suivants :

a) le clinker

b) le sulfate de calcium

c) les ajouts éventuels (laitiers, cendres volantes, pouzzolanes ou fillers et les fumées de silice) NF EN 197-1 (27).

Le tableau suivant (I – 1) donne certains types de ciments normalisés et utilisés en France. (NF EN 197-1 (27)).

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		**Composition** (Pourcentage en masse)[a]										
			Constituants principaux										Constituants secondaires
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire		
						Naturelle	Naturelle calcinée	Siliceuse	Calcique				
			K	S	D[b]	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-97	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Ciment Portland composé [c]	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5
		CEM II/B-M	65-79	← 21-35 →									0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	39-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique [c]	CEM IV/A	65-89	-	← 11-35 →					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	← 36-55 →					-	-	-	0-5
CEM V	Ciment composé [c]	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50			-	-	-	-	0-5

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.
b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10%.
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment.

Tableau I - 1 : Types des ciments et leur composition (27)

➢ Le clinker

On nomme clinker le produit qui sort du four de cimenterie avant broyage. Après broyage, l'ajout de sulfate de calcium conduit au ciment Portland artificiel.

Le ciment contient un certain nombre de constituants dont la teneur varie suivant sa catégorie (cf. tableau (I - 1)). Les constituants principaux du clinker sont : le silicate tricalcique (C_3S), le silicate bicalcique (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A), et l'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF).

La notation des cimentiers est la suivante :

C = CaO, A = Al_2O_3, S =SiO_2, F = Fe_2O_3, H = H_2O, $\bar{S}$ = SO_3.

➢ Le sulfate de calcium

Le sulfate de calcium est ajouté au ciment pour réguler la prise.

➢ Les ajouts éventuels

On les ajoute au ciment pour des raisons économiques et/ou pour leurs propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques.

I.3 - Les mécanismes élémentaires d'action de l'eau

Ils sont divers : ce sont l'adsorption, l'hydrolyse, la dissolution, la solvatation et la cristallisation (REGOURD, 3).

I.3.I - L'adsorption

Phénomène physique ou chimique par fixation de l'eau sur les grains de ciment.

- L'adsorption physique, résulte de l'association des forces de Van der Waals présentant des faibles énergies. Elle ne modifie pas de façon importante l'état électronique de la molécule absorbée. Elle est réversible et peut superposer une ou plusieurs couches de molécules d'eau à la surface du solide.

- L'adsorption chimique implique un transfert ou une mise en commun d'électrons. Les énergies peuvent être importantes et les liaisons ont un caractère plus permanent que dans l'adsorption physique.

I.3.2 - L'hydrolyse

On entend par hydrolyse, la réaction de transformation du solide et de décomposition de l'eau. Il est à signaler que d'autres solvants peuvent être utilisés, LONGUET et ses collaborateurs (LONGUET et coll., 5) ont étudié la solvolyse du silicate tricalcique dans le glycol.

I.3.3 - La dissolution

Ainsi nomme-t-on le processus de changement d'état du solide ionique (ciment) en présence d'un solvant (eau). Dans les réseaux cristallins des solides ioniques, la position des atomes dépend des résultantes des forces d'attraction ou de répulsion des ions avoisinants. Ces ions empilés constituent un édifice cristallin très stable. La dissolution entraîne une rupture des liaisons ioniques et la dispersion des ions dans le solvant.

I.3.4 - La solvatation

Elle correspond à un enveloppement par des molécules d'eau des cristaux anhydres dispersés après dissolution. Les solvates peuvent être constitués de particules colloïdales qui forment une suspension ou «sol». Lorsque la masse des particules du sol est suffisante, il en résulte la formation spontanée d'un «gel».

I.3.5 - La cristallisation

L'apparition et la croissance de germes conduisent à la cristallisation de phases solides.

- La germination représente le processus aléatoire qui aboutit à la formation d'amas ordonnés. Les ions en solution forment des assemblages ou germes au hasard de leur rencontre. Ces assemblages deviennent stables et donnent naissance à un embryon à partir d'une taille critique.

Le germe devra grossir, sinon il perdra son individualité et retournera à l'état liquide.

Le germe ne se développera qu'avec un espace et une durée suffisants.

- La croissance du germe à partir d'un embryon s'opère par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide – cristal.

La vitesse de croissance du germe est anisotrope et dépend de plusieurs facteurs : température, conductibilité thermique, saturation de la solution, gradient de concentration, etc.….

I.4 - Hydratation des minéraux de clinker purs

Ce phénomène est décrit par plusieurs auteurs, (LEA, 6), (REGOURD, 3).

I.4.1 - Hydratation du C_3S

Le C_3S est le constituant majeur du ciment Portland artificiel et joue un rôle important dans la formation des hydrates et la résistance mécanique. Le processus d'hydratation du C_3S reste compliqué et non totalement élucidé (BARRET, 7).

Les quatre étapes du mécanisme d'hydratation sont les suivantes (BARRET, 7), (DAMIDOT et coll., 8)

- Protonation des ions SiO_4^- à la surface de C_3S
- Formation d'ions solubles $H_2SiO_4^{--}$ ou $H_3SiO_4^-$ selon la valeur du pH
- Passage des ions calcium en solution
- Passage des espèces protonées en solution.

La figure I – 1 représente schématiquement ces quatre étapes.

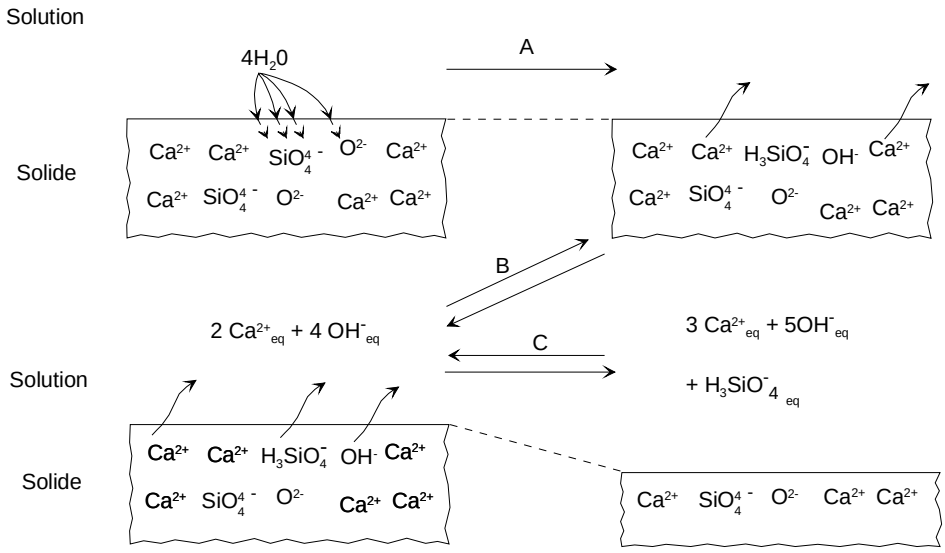


Figure I - 1 : Hydroxylation superficielle de C_3S (7).

Au microscope électronique à balayage DENT GLASSER et coll. (10) ont observé une croissance en forme d'oursins du C-S-H de type I (C/S ≅ 1). Simultanément les cristaux de Portlandite apparaissent en fin de période dormante (figure I - 2).

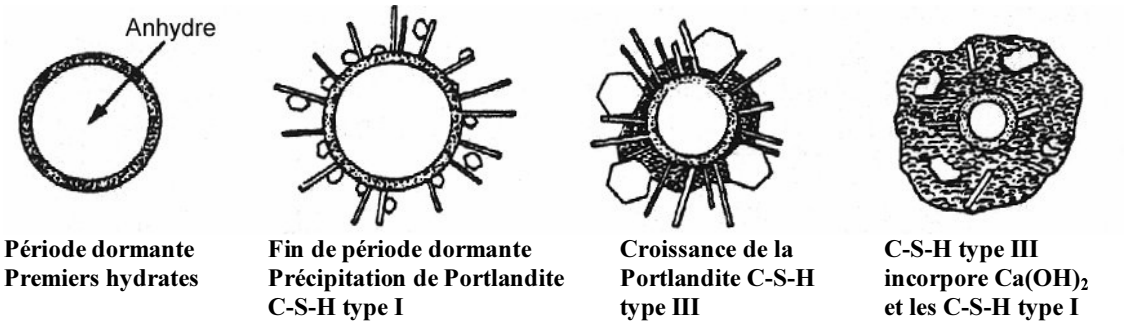


Figure I - 2 : Mécanisme d'hydratation de C_3S (10)

Dans un souci de mieux expliciter le mécanisme d'hydratation de C_3S, REGOURD et coll., (9) ont proposé le modèle suivant (figure I – 3) :

C_3S	t =o Le C_3S est anhydre
C_3S Ca^{2+} $H_3Si_4^-$ OH^-	t = ε Il s'effectue la dissolution congruente de cette Phase.
C_3S Ca^{2+} $H_3Si_4^-$	t = 10s Il se forme un hydrate primaire de rapport Ca/Si voisin de 1.
C_3S Ca^{2+} OH^-	10s<t<1min. L'hydrate primaire se transforme en un hydrate secondaire, de rapport Ca/Si voisin de 2.
C_3S H^+ Ca^{2+} OH^-	1min.< t< 4h L'hydrate secondaire croît par chimisorption des ions Ca^{+2} provenant de la solution et du C_3S sous-jacent.
C_3S	T ≈ 4h C'est la fin de période dormante. Nous observons une dissolution congruente de C_3S après réorganisation de l'hydrate secondaire.
C_3S	T > 4h Les C-S-H fibreux, ainsi que Ca(OH)2 en plaquette, précipitent.

Figure I - 3 : Schéma d'un modèle de l'hydratation initiale de C_3S, E/C =0.50 (9)

I.4.2 - Hydratation du C_2S

L'hydratation de C_2S β est identique à celle du C_3S, mais, avec une cinétique différente.

I.4.3 - Hydratation du C_3A

La grande réactivité de C_3A peut, comme dans le cas de C_3S, être rattachée à l'irrégularité des liaisons Ca - O et à la présence de sites vacants (MONDAL et coll., 11).

Une pâte contenant uniquement de l'aluminate tricalcique perd rapidement toute maniabilité, ce qui correspond à une prise rapide. Cette dernière est due à la formation de phases hydratées intermédiaires C_4AH_{19}, C_4AH_{13}, C_2AH_8, (TAYLOR 12). Ces phases évoluent ensuite vers une phase plus stable C_3AH_6 à une vitesse qui dépend fortement de la température, du rapport liquide/solide et de la taille des grains. D'une manière générale l'hydratation du C_3A est grandement influencée par les conditions et le milieu d'hydratation. La réaction chimique de C_3A peut se présenter comme suit :

$$2C_3A + 27H \longrightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8$$

$$2C_3A + 21H \longrightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8$$

$$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \longrightarrow 2C_3AH_6 + 15H$$

L'addition de sulfate de calcium permet de réguler l'hydratation de C_3A et ainsi d'éviter le phénomène de fausse prise du ciment. LÖCHER et coll. (34) ont proposé un diagramme (figure I - 4) montrant la nature des hydrates formés en fonction des quantités et de la réactivité de C_3A et de SO_3 et leur influence sur la rhéologie.

Après la dissolution rapide des composés, il se forme un trisulfoaluminate de calcium hydraté, (l'ettringite Aft) jusqu'à épuisement du gypse. La solution s'appauvrit alors en ions sulfates et l'ettringite évolue vers une phase de type Afm, le monosulfoaluminate de calcium hydraté

$C_4A\bar{S}_3H_{12}$ comme suit :

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \longrightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$$

$$2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 41H \longrightarrow 3C_4A\bar{S}_3H_{12}$$

$$C_3A + CH + 12H \longrightarrow C_4AH_{13}$$

Dans le cas I : il se forme de l'ettringite relativement fine, puis il y a enchevêtrement des aiguilles, l'ouvrabilité est bonne.

Dans le cas II : pour un ciment plus réactif, l'ettringite se forme en plus grande quantité et les aiguilles plus longues affectent la rhéologie.

Dans le cas III : en plus de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium se forme en cristaux hexagonaux plats, ce phénomène peut aller jusqu'à la prise éclair.

Dans le cas IV : traduit la formation d'ettringite aciculaire et précipitation de gypse en fibres jusqu'à la redissolution du gypse.

C_3A	SO_3	Hydratation Recristallisation d'ettringite →		
		10 min.	1h	3h
Première				
f	**f**	M	M	P
Deuxième				
F	**f**	M	P	P
Troisième				
F	**F**	P	P	P
Quatrième				
f	**F**	P	P	P

Figure I - 4 : Influence de la cristallisation des sulfoaluminates sur la rhéologie de la pâte de ciment (34) (f = faible, F = fort, M = bonne manualité, P = prise)

I.4.4 - Hydratation du C_4AF

De nombreuses études ont montré que l'hydratation des phases C_4AF ou $C_2(A, F)$ se rapproche de celle de C_3A lorsque les conditions d'hydratation sont identiques (TAYLOR, 12). À la température ambiante, la cinétique d'hydratation de C_4AF est beaucoup plus lente que celle de C_3A.

I.5 - Formation et microstructure des hydrates :

I.5.1 - Formation des C-S-H

Les mécanismes d'hydratation de C_3S et C_2S sont relativement similaires. Ils donnent principalement des silicates de calcium hydratés ou C-S-H accompagnés de Portlandite.

Les C-S-H sont les principaux constituants de la pâte hydratée, avec la Portlandite (C-H). La Portlandite demeure dans un état cristallisé ou amorphe selon l'espace qu'elle trouve pour précipiter (SIERRA, 13). Par contre l'arrangement atomique du C-S-H pose encore une question ouverte (DIAMOND, 14), notamment la description détaillée de la microporosité associée au C-S-H qui reste sujette à discussion.

La majorité des chercheurs estiment que la particule élémentaire de C-S-H représente un microcristal lamellaire, la lamelle étant composée de 2 ou 3 feuillets (KANTRO et coll. 15). Ces lamelles s'enroulent sur elles-mêmes pour former des fibres tubulaires, visibles au microscope électronique dans les pâtes à E/C très élevé. Dans le modèle de KANTRO et coll. (15), chacun des feuillets de la lamelle de C-S-H se compose d'une couche d'octaèdres de chaux prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres de silice.

Au cours des années 1970 s'est soulevée une controverse sur la distribution de l'eau dans cette structure, et a opposé différents chercheurs (BRUNAUER et coll., 23 et 24), (FELDMAN, 25 et 26). Cette controverse porte sur l'interprétation des mesures de surface spécifique BET par adsorption d'eau qui donnent des valeurs 3 à 5 fois supérieures à celles obtenues par adsorption d'azote. Selon Feldman (tiré de FOLLIOT et coll., 16), ceci s'explique par la désorption – réadsorption de l'eau interfeuillet.

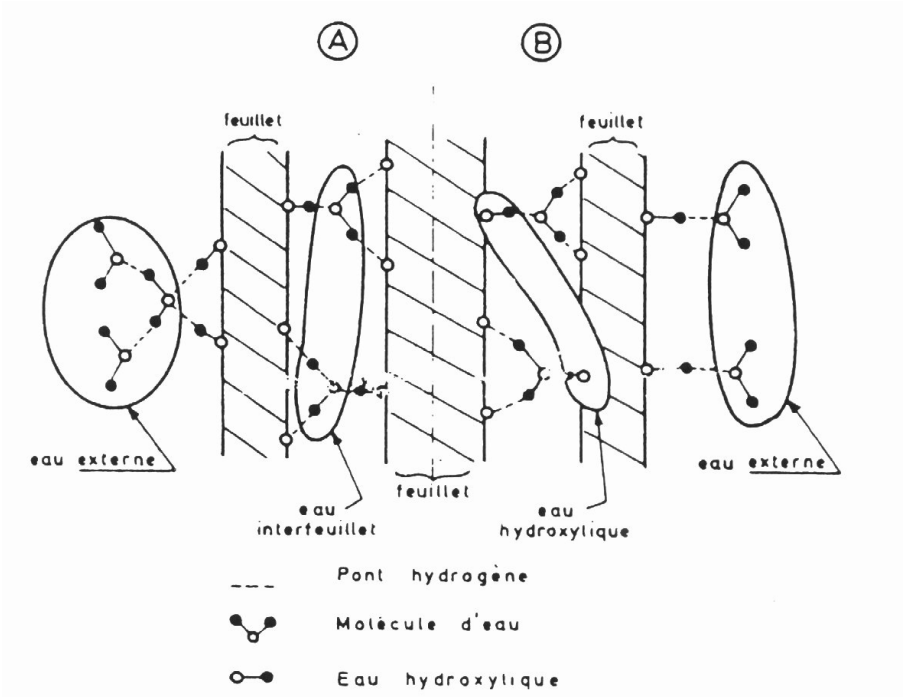


Figure I - 5: Schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale des C-S-H (16). A et B sont deux exemples possibles. Seule la moitié des figures A et B est présentée qu'est symétriques par rapport à l'axe.

FELDMAN (16) a proposé un modèle à trois feuillets où l'eau dans l'unité structurale du C-S-H se classe en trois catégories par ordre décroissant d'énergie de liaison avec le solide (figure I–5) :

- l'eau hydroxylique,
- l'eau interfeuillets,
- l'eau interlamellaire.

De nombreux auteurs ont étudié le rapport Ca/Si des C-S-H (TAYLOR, 12), (MENETRIER, 17) en fonction de la concentration en chaux de la solution avec laquelle ils sont à l'équilibre. Les travaux les plus récents (LECOQ, 18), (DAMIDOT et coll., 19), (NONAT et coll., 20), ont montré que la composition de la solution interstitielle fixe la nature chimique des hydrates obtenus et que trois variétés de C-S-H peuvent être distinguées selon le domaine de concentration en calcium dans la solution (KLUR, 4).

NONAT et coll. (20) proposent pour ces différentes variétés les appellations suivantes :

C-S-H (α) (type I) : le rapport C/S est compris entre 0.7 et 1

$$\{CaO\} \cong 2.10^{-3}\ mol.l^{-1}$$

C-S-H (β) (type III) : le rapport C/S est compris entre 1.0 et 1.5

$$2.10^{-3} < \{CaO\} \leq 20.10^{-3} mol.l^{-1}$$

C-S-H (γ) (type II) : le rapport C/S est supérieur à 1.8

$$\{CaO\} \geq 20.10^{-3} mol.l^{-1}$$

La variation de la structure des C-S-H en fonction du rapport Ca/Si est présentée schématiquement dans la figure I – 6 (KLUR, 4)

Le rapport H_2O/SiO_2 est encore très mal connu car difficile à mesurer.

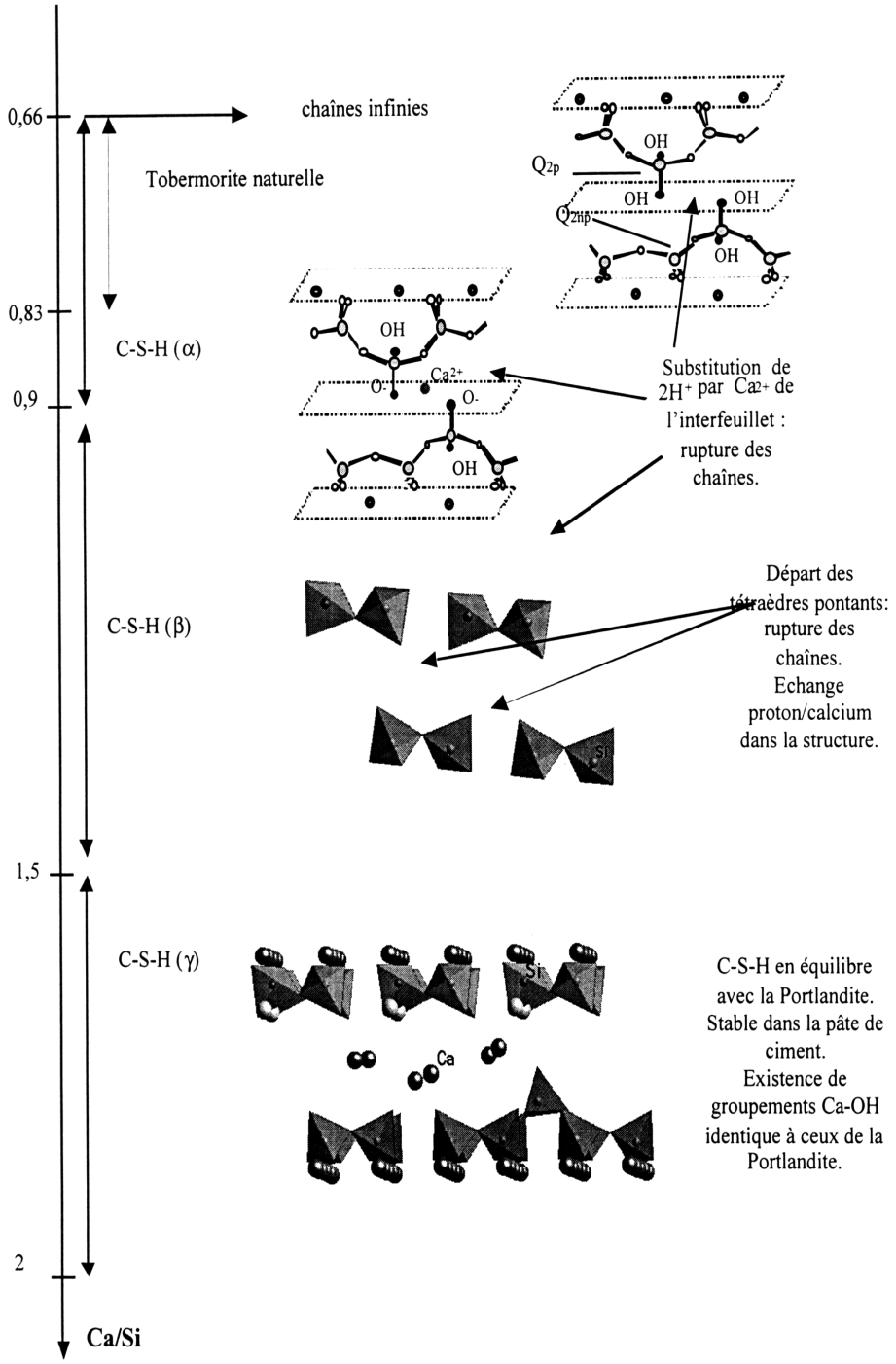


Figure I - 6 : Variation de la structure des C-S-H en fonction du rapport Ca/Si (4)

I.5.2 - Formation de la Portlandite :

La portlandite est composée de feuillets d'octaèdres de calcium reliés entre eux par des arêtes. La maille est hexagonale avec a = $3.593*10^{-9}$ m, c = $4.909*10^{-9}$ m. (TAYLOR, 12).

Les forces agissant entre les feuillets sont minimales. D'autres forces interviennent mais sont négligeables, nommées « ponts hydrogène ». Les adjuvants affectent beaucoup la morphologie de CH spécialement le rapport c:a (rapport de maille). La figure I – 7 illustre une seule couche de CH avec : les petites cordes représentent les atomes de Ca, les grandes cordes vides et pleines représentent les atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés (TAYLOR, 21).

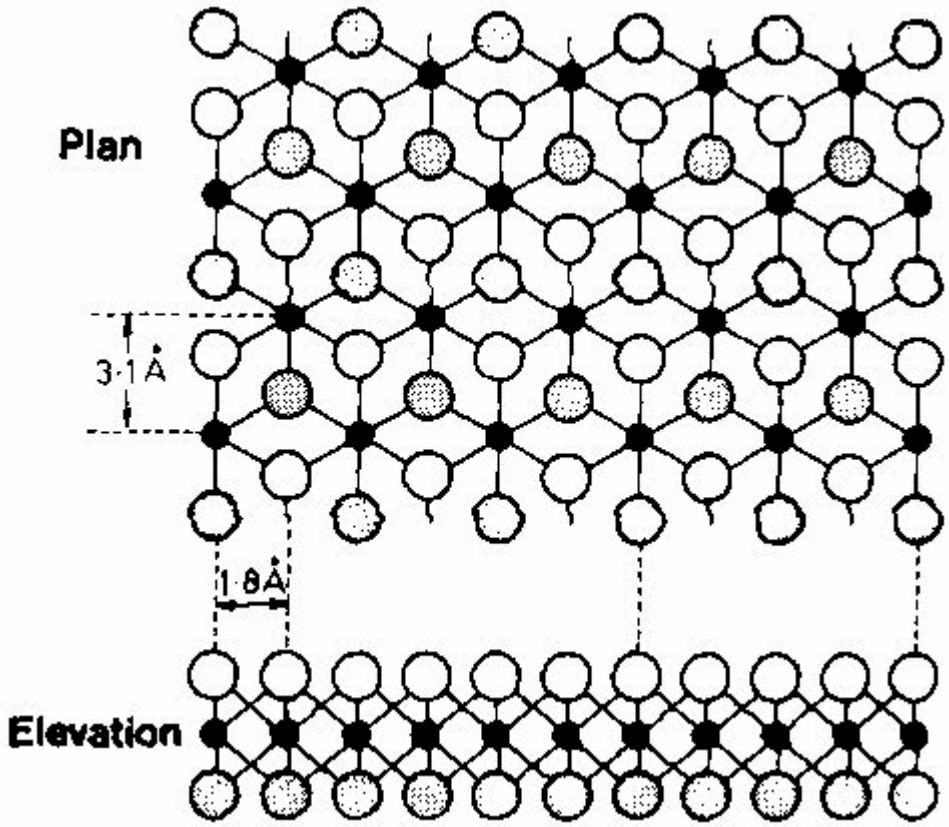


Figure I - 7 : Présentation schématique en plan et élévation d'une seule couche de la portlandite (21)

I.5.3 - Formation de l'ettringite :

Les réactions chimiques de la formation de l'ettringite sont décrites dans la section (I.4.3) hydratation de C_3A.

L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles (à base hexagonale) (cf. Photo I - 1), souvent rayonnant autour des grains de ciment anhydre (non expansive). La forme et la taille de l'ettringite dépendent directement de la nature des ions dans la phase interstitielle, de la concentration de $Ca(OH)_2$ et de la température ambiante.

Dans certains cas, la formation d'ettringite peut s'accompagner de gonflement.

Cinq explications existent concernant le gonflement de l'ettringite (LI, 1) :

- expansion par croissance cristalline,
- gonflement lié à l'absorption d'eau par les particules d'ettringite (COHEN, 33),
- gonflement lié à la pression de cristallisation de l'ettringite,
- expansion par pression osmotique sur une membrane semi-perméable entre la phase interstitielle et la surface des grains anhydres,
- gonflement par formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté (CHATTERJI et coll. 2).

La Photo I - 2 présente une ettringite expansive.

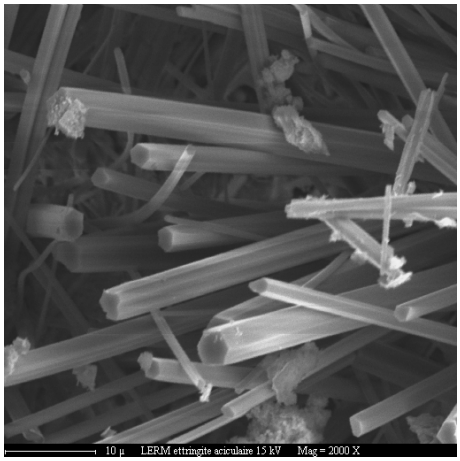


Photo I - 1 : Microscopie Electronique à Balayage, ettringite aciculaire (aiguille) dans un béton

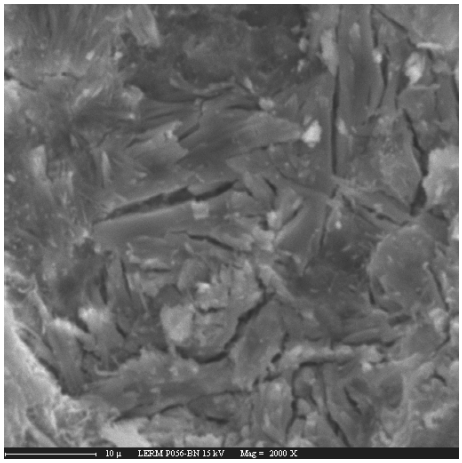


Photo I - 2 : Microscopie Electronique à Balayage, ettringite massive (expansive) dans un béton

I.5.4 - La résistance mécanique de la pâte de ciment :

La pâte de ciment durcie constitue un solide hétérogène : c'est un assemblage de particules microscopiques. La résistance mécanique de l'ensemble résulte donc de la nature des liaisons entre particules (VAN DAMME, 35). On peut classer les différents types de cohésion possibles comme suit :

- Par enchevêtrement de cristaux : la résistance résulte de cet enchevêtrement et de frottements entre cristaux (faible résistance à la traction) (FOLLIOT et coll., 16).
- Par ponts de matière :
  - ponts solides : les particules sont soudées par la même matière ou une matière différente,
  - ponts liquides : des ménisques ou films liquides assurent la liaison.
- Par forces superficielles : il s'agit essentiellement des forces de Van der Waals – qui ne peuvent à elles seules être responsables de la cohésion des hydrates - ou des liaisons par pont hydrogène (VAN DAMME, 35). Ces forces sont très inférieures aux forces de liaison chimique. L'ordre de grandeur de l'énergie de liaison est le suivant :
  - 10^{-19} Joules pour la liaison chimique de valence,
  - 10^{-20} Joules pour la liaison par pont hydrogène,
  - 10^{-21} Joules pour la liaison par forces de Van der Waals.

Les paramètres susceptibles de modifier la force de cohésion entre les feuillets d'hydrates sont : la nature de liquide confiné présent dans les espaces inter feuillets, la nature des cations interfoliaires et la plus importante est la densité de charge des feuillets (VAN DAMME, 35).

I.6 - Degré d'hydratation :

Le degré d'hydratation est le rapport entre la quantité de ciment hydraté à l'instant t et le ciment à hydratation complète. Il existe différentes techniques pour mesurer le degré d'hydratation, qui sont les suivantes :

I.6.1 - Détermination par diffraction des rayons X :

La détermination du taux d'hydratation d'une pâte de ciment, en particulier à base de CEM I, peut être réalisée par diffraction des rayons X jusqu'à une certaine limite (REGOURD, 3). Elle se base sur la quantification du C_3S résiduel (constituant principal du ciment). La méthode utilisée pour effectuer le dosage de C_3S est celle de l'étalon interne (silicium).

I.6.2 – Détermination à partir de l'eau liée chimiquement :

Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité d'eau chimiquement liée à une échéance donnée et sur l'estimation de la quantité de l'eau chimiquement liée correspondant à une hydratation complète du ciment. Le degré d'hydratation est obtenu par la relation suivante.

$$\alpha_{(t)} = 100 * \left[\frac{w_{(t)}}{w_{(t\alpha)}} \right] \% \qquad (1)$$

Avec :

$W_{(t)}$: quantité d'eau chimiquement liée, mesurée par perte au feu, d'un échantillon de pâte de ciment entre 105°C et 550°C, il faut mentionner que la température maximale peut être fixée à 1100°C (au lieu de 550°C°) dans la mesure où les échantillons ne contiennent pas de carbonates, par exemple, dans le cas de ciments Portland constamment protégés de la carbonatation.

$W_{(t\alpha)}$: quantité d'eau chimiquement liée correspondant à une hydratation complète du ciment, cette quantité peut dans le cas d'un ciment Portland, être calculée à partir de la composition potentielle du ciment anhydre (BOGUE, 28), (HUA et coll., 29).

I.6.3 – Détermination par calorimétrie isotherme :

Cette technique est préconisée par GARCIA (31) dans son travail de thèse. La technique a permis le suivi de l'évolution des réactions d'hydratation. Un degré d'hydratation « macroscopique » a été défini en supposant que les différentes réactions d'hydratation sont synchrones par la relation suivante :

$$\alpha_{(t)} = \frac{Q_t}{Q_\alpha} \qquad (2)$$

Avec :

Q_t : est la quantité de chaleur dégagée à l'instant t

Q_α : est la quantité de chaleur d'hydratation dégagée pour une hydratation complète, on peut la calculer par la relation suivante :

$$Q_\alpha = q_1(C_3S) + q_2(C_2S) + q_3(C_3A) + q_4(C_4AF) \qquad (3)$$

Où q1, q2, q3 et q4 sont les chaleurs d'hydratation des phases pures du clinker avec des sulfates pour les phases interstitielles.

C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF sont les proportions des phases minéralogiques pures du clinker.

D'après VAN BREUGEL (32) et TAYLOR (12), les valeurs de q_1, q_2, q_3 et q_4 sont présentées dans le tableau suivant (tableau I – 2) :

	Chaleur d'hydratation (en J/g)	
	VAN BREUGEL	TAYLOR
q_1	526	517
q_2	258	262
q_3	696	1144
q_4	258	418

Tableau I - 2 : Les valeurs des chaleurs d'hydratation des phases pures du clinker à 28 jours (12 et32)

Les écarts mesurées sur les quantités de chaleur dégagées par les phases aluminates sont probablement associes à une structure cristallographique des C_3A et C_4AF présents dans les deux ciments.

I.6.4 - Détermination par analyse d'images

Elle se base sur la quantification de la phase anhydre du ciment dans le matériau durci (AMMOUCHE, 30), par traitement et analyse d'images acquises au microscope électronique

à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (ERD). La connaissance ou la détermination (par voie chimique) de la quantité de ciment initialement présente dans le mélange, permet alors d'estimer le degré d'hydratation, $\alpha_{(t)}$ à une échéance donnée.

I.7 – Synthèse

Nous avons présenté dans ce chapitre un rappel des principaux mécanismes d'hydratation des différentes phases minérales du clinker. Nous avons également abordé les natures des principaux hydrates formés et les moyens de mesure du degré d'hydratation d'un liant hydraulique.

Les réactions chimiques d'hydratation des principaux minéraux du clinker sont schématisées par les équations suivantes :

$$2C_3S + 6H_2O \longrightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$2C_2S + 4H_2O \longrightarrow C_3S_2H_3 + Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$C_3A + 3(CaSO_{4,}2H_2O) + 26H_2O \longrightarrow C_3A,3CaSO_{4,}32H_2O \quad (3)$$

$$2C_3A + C_3A,3CaSO_{4,}32H_2O + 4H_2O \longrightarrow 3(C_3ACaSO_412H_2O) \quad (4)$$

$$C_3A + Ca(OH)_2 + 12H_2O \longrightarrow C_3A,Ca(OH)_{2,}12H_2O \quad (5)$$

$$C_4AF + 3(CaSO_{4,}2H_2O) + 27H_2O \longrightarrow C_3(A.F)3CaSO_432H_2O + Ca(OH)_2 \quad (6)$$

$$2C_4AF + C_3(A.F)3CaSO_432H_2O + 6H_2O \longrightarrow 3\{C_3(A.F)CaSO_412H_2O\} + 2Ca(OH)_2 \quad (7)$$

$$C_4AF + 10H_2O + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow C_3AH_6\text{-}C_3FH_6 \text{ (solution solide)} \quad (8)$$

Chapitre II - Déformation de la pâte de ciment

II. 1 - Introduction :

L'objectif de ce chapitre est d'établir un état des connaissances actuelles sur les recherches consacrées à l'étude des déformations de la pâte de ciment. La pâte de ciment et donc le béton manifestent des variations dimensionnelles en l'absence de chargement ; ces variations sont surtout en relation avec sa dessiccation (évaporation de l'eau libre) et sa structuration progressive (par hydratation du ciment). Les dimensions des pièces augmentent ou diminuent, on distingue alors les gonflements et les retraits. Les effets de ces derniers, sont en pratique les plus importants.

- Les retraits précoces, en cours de prise et de durcissement (premiers jours), peuvent générer la fissuration précoce des bétons d'ouvrage.

- Le retrait de dessiccation, couplé au fluage doit être pris en compte dans le calcul des pertes de précontrainte et de redistribution des charges dans les ouvrages hyperstatiques. Ceci peut également conduire à la fissuration.

- Les divers retraits s'ajoutent à la contraction thermique pour ouvrir les joints ; cette ouverture est parfois sans importance, mais pas toujours ; ainsi, pour les revêtements routiers, elle réduit le transfert de charge d'une dalle à l'autre et accélère l'usure (BARON, 36).

Le retrait des matrices cimentaires est un processus relativement complexe, on a pris pour habitude de le composer en cinq types différents (AITCÏN et coll., 46): le retrait plastique, de séchage, thermique, de carbonatation et endogène. Ces cinq composantes du retrait total d'une matrice cimentaire sont cumulatives, mais elles ont des cinétiques très différentes. Le retrait total peut conduire à la fissuration des éléments en béton. Cette dégradation, peut bien entendu nuire aux propriétés de durabilité du matériau (BOURNAZEL et coll., 37).

II.2 - Les Différents Types de Retraits :

Nous venons de voir qu'il y a cinq types de retrait. Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de décrire tous ces retraits avec leurs caractéristiques et leurs conditions d'occurrence.

II.2.1 - Retrait plastique :

Ce retrait a lieu avant la prise du ciment, à un moment où la pâte est encore déformable. Il se produit lorsque le flux d'eau évaporée au niveau de la surface est supérieur au flux d'eau ressuée, ceci, surtout au moment de la pré-prise où l'on observe une nette diminution du ressuage. Le retrait plastique se caractérise alors par une diminution de volume qui peut conduire à une fissuration, d'autant plus qu'avant la prise, le béton n'a pas encore développé une grande résistance à la traction. Les fissures de retrait plastique sont peu profondes.

La durée de ce retrait est d'autant plus courte que l'autodessiccation est rapide, parce que l'hydratation crée des produits solides qui augmentent la consistance de la pâte et diminuent la connectivité de la phase liquide (AOUAD, 38).

II.2.2 - Retrait thermique :

Les réactions d'hydratation étant exothermiques, on observe un dégagement de chaleur qui augmente la température du béton. Cette élévation de température provoque dés le début de prise une dilatation pendant que le béton est encore déformable. Lorsque le refroidissement débute, le béton se contracte, alors que la prise a été déjà faite. La rigidité du béton limite la déformation et les contraintes de traction commencent à se développer. Le retrait observé peut entraîner des fissurations, lorsque les déformations de traction dépassent la limites en traction (ACKER, 39, et AITCÏN, 40).

L'élévation de température engendrée par les réactions d'hydratation dans la pièce coulée est d'autant plus importante que sa taille est importante, car la dissipation d'énergie se fait moins bien à cause de la grande distance par rapport à la surface et l'augmentation de la température entraîne une accélération de l'hydratation par thermoactivation, ce qui stimule la vitesse de production de chaleur. Le risque de fissuration existe lorsque la contraction thermique d'une pièce de béton est gênée ou empêchée.

II.2.3 - Retrait de carbonatation :

Lors de la réaction de carbonatation, les composés calciques issus de l'hydratation, principalement la Portlandite, réagissent avec le dioxyde de carbone de l'air pour donner du carbonate de calcium et de l'eau conformément au schéma réactionnel simplifié suivant :

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O}$$

La transformation cristallographique de la Portlandite en calcite s'accompagne d'une légère diminution du volume.

La carbonatation agit surtout en surface à cause de la présence de gaz carbonique dans l'air. Ainsi, pour les bétons ordinaires, on remarque que ce ne sont que les premiers centimètres qui font l'objet de cette réaction, même après plusieurs années. La réaction de carbonatation varie avec l'humidité du béton et l'humidité relative (l'optimum de la cinétique de carbonatation se trouve aux alentours de 65%). La diffusivité peut aussi être influencée par la présence de fissures. Le retrait de carbonatation est proportionnel au retrait de dessiccation (BARON, 36). Dans la plupart des cas, ce retrait est négligeable voire nul.

II.2.4 - Retrait de dessiccation :

Le retrait de dessiccation est lié au départ de l'eau libre du béton par évaporation dans les conditions normales. Cette eau étant plus ou moins liée à la phase solide, son départ cause un déséquilibre dans le béton qui se traduit alors par un retrait. Il existe trois types d'eau dans une pâte de ciment hydratée : l'eau des pores capillaires, l'eau adsorbée sur les surfaces et l'eau interfeuillets, selon la nature de l'eau évaporée, un mécanisme spécifique à chaque types d'eau va engendrer un partie du retrait de dessiccation de la matrice (AOUAD, 38).

II.2.5 - Retrait endogène ou autodessiccation :

Le retrait endogène a deux origines : l'une chimique et l'autre physique.

Les recherches déjà menées sur le retrait endogène montrent que c'est un phénomène majeur pour tous les bétons présentant une compacité élevée et une distribution poreuse fine. Le risque de fissuration précoce est alors très important.

II.2.5.1 - Retrait endogène d'origine chimique :

Ce phénomène a été expliqué par Le Châtelier (comme nous allons le voir dans le paragraphe suivent II.2.6) qui a montré que l'hydratation du ciment s'accompagnait d'une diminution de volume. C'est ainsi qu'il a pu faire la distinction entre « Volume apparent » et « Volume absolu ». Pour démontrer cela, TAZAWA et coll. (42 et 41) ont utilisé des réservoirs munis d'un tube capillaire, (la même méthode que Le Châtelier avec certaines modifications) et ont les différents réservoir utilisés pour l'expérience ont été remplis à l'aide des pâtes de ciment de compositions chimiques différentes, celui-ci étant alors rempli avec de l'eau pure jusqu'à mi-hauteur puis bouché afin d'éviter tout évaporation (figure II - 1).

La mesure de dénivellation progressive de la colonne d'eau a permis de prouver que le bilan volumique de l'hydratation du ciment est négatif, malgré le fait que le volume apparent de la pâte de ciment peut augmenter.

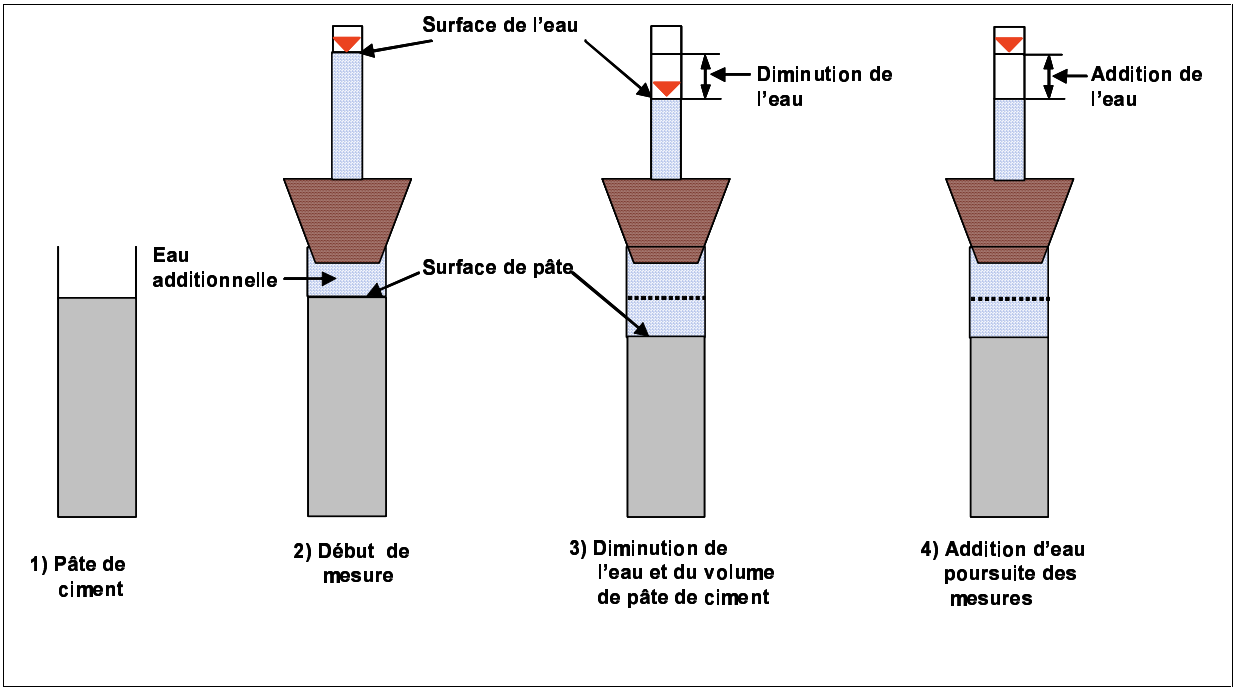


Figure II - 1 : Mesure du retrait endogène d'origine chimique dans une pâte de ciment (42)

Cependant, TAZAWA était conscient du fait que les valeurs obtenues dans cette expérience ne représentaient pas la proportion réelle de diminution de volume de la pâte de ciment hydraté, parce que, d'une part l'hydratation a commencé avant la mise en tube et d'autre part, l'hydratation du ciment n'est pas complète. C'est pour cela qu'il a décidé d'aborder le problème d'une façon différente, en considérant les densités de tous les anhydres initiaux et des corps hydratés obtenus.

Pour estimer le volume de vides formés par l'hydratation d'une pâte de ciment, on peut considérer l'évolution au cours du temps d'un système constitué d'eau et de ciment.

A titre d'exemple le retrait calculé, après la réaction du silicate tricalcique, est réalisé de la manière suivante :

$$2C_3S + 6H_2O \longrightarrow C_3S_2H_3 + 3Ca(OH)_2$$

Masse	456.6	108.1	342.5	222.3
Masse volumique	3.15	1	2.71	2.24
Volume	145.0	108.1	126.4	99.0
	253.1		225.6	

$$\text{Le retrait chimique} = \frac{(253.1 - 225.6)}{253.1} * 100 = 10.87\%$$

La densité de chaque composant utilisé dans ce calcul a été donnée par TAZAWA et coll., (43), LEA et coll., (44). Aux stades précoces de l'hydratation pour 1 jour, la valeur du degré d'hydratation a été fixée en respectant les travaux de YAMAGUCHI et coll. (Tiré de TAZAWA et coll., 42). Pour des stades plus avancés, TAZAWA a adopté les valeurs données par COPELAND et coll. Le retrait total de la pâte de ciment à chaque instant de la réaction est alors calculé par addition du retrait calculé pour chaque composant ayant réagi. Ce calcul néglige le changement de volume du gypse.

En ce qui concerne la réaction de C_3A, il faut évidemment prendre en compte la contribution du gypse et la contraction de Le Châtelier ultime de 91 mm^3/g de (C_3A + gypse) réagi. Le bilan volumique associé à la réaction de C_3A en ettringite donne la valeur de 265 mm^3/g. La contraction ultime est égale à 9%. Le bilan volumique associé à la réaction de C_3S est de l'ordre de 73 mm^3/g la contraction ultime est alors égale à 10%. Enfin, le bilan volumique associé à la réaction de C_3A en monosulfoaluminate de calcium donne la valeur de -46 mm^3/g conduisant à un gonflement de 3 % (BARCELO 48).

La contraction Le Châtelier n'est donc nullement liée au rapport E/L (eau/liant), à la quantité d'eau ou à la quantité de ciment introduit, elle dépend uniquement, et de façon proportionnelle, de la quantité d'hydrates formés. Cependant, le rapport – contraction Le Châtelier- sur volume total de la pâte varie en fonction de rapport E/L (GRACIA, 31).

Cette diminution totale du volume de la pâte de ciment n'est toutefois pas représentative de la variation du volume externe apparent. En effet, comme l'a constaté Le Châtelier, la variation du volume externe apparent peut parfois donner un gonflement. Cette différence provient de la création des vides dans les pores capillaires initialement remplis d'eau.

Par ailleurs, il est nécessaire de préciser qu'il existe deux conditions d'hydratation du ciment : en système scellé ou en système immergé dans l'eau. Dans le second système, la formation des vides qui pourrait être engendrée par la contraction Le Châtelier est empêchée par un apport constant d'eau de l'extérieur vers les pores capillaires, ce qui compense la diminution de volume due à l'hydratation, voire même, permet l'augmentation du volume de la pâte de ciment. Toutefois, ce mécanisme est limité dans le temps, car avec l'hydratation, la perméabilité de la pâte diminue et l'arrivée de l'eau de l'extérieur vers l'intérieur se fait plus difficilement.

II.2.5.2 - Retrait endogène d'origine physique :

Pour prendre en compte les variations dimensionnelles d'une éprouvette de béton jusqu'à la fin de la période dormante où les phénomènes mécaniques sont négligeables alors que l'induction chimique est prédominante, on ne peut recourir à une seule explication de nature chimique fondée sur le principe de la contraction Le Châtelier. En effet, les résultats des analyses quantitatives par diffraction des rayons X et les observations au microscope électronique à balayage ainsi que les analyses par thermogravimétrie montrent que l'hydratation n'est pas très marquée, pendant cette période après le gâchage. Aussi, il convient de donner une interprétation physique à ce phénomène en considérant la nature colloïdale du matériau au cours de ce stade précoce (MITANI, 45), les résultats sont détaillés, plus loin, dans le paragraphe VI.6.4.

II.2.6 - La contraction Le Châtelier

En 1900, Le CHATELIER (47) découvre la contraction de la matrice cimentaire et ce phénomène porte désormais son nom. Plusieurs chercheurs ont étudié ce phénomène dont la mesure reste délicate à effectuer.

Il est difficile de séparer les différents facteurs qui influencent les mécanismes d'hydratation. Pour simplifier ce phénomène, différents résultats seront présentés dans cette section.

Dans la réaction d'hydratation du ciment, le volume des hydrates formés V_h est inférieur à la somme des volumes de ciment anhydre Va et de l'eau consommée Ve, ceci est présenté mathématiquement par l'équation suivante et schématiquement dans la figure II - 2:

$$Vh = Ve + Va - \Delta V \qquad (3)$$

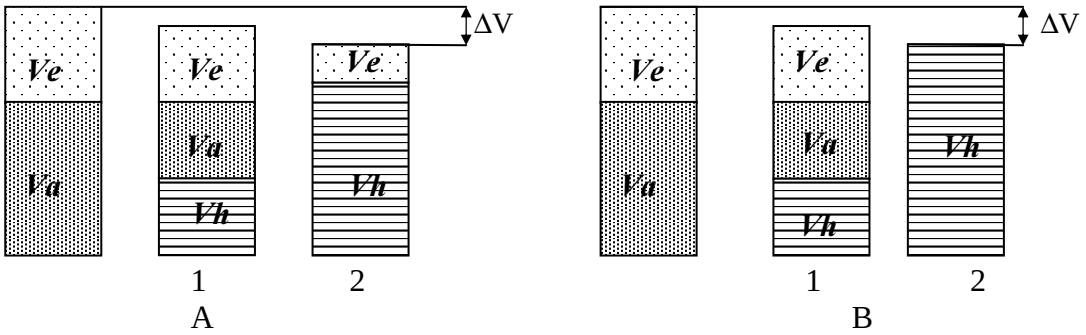


Figure II - 2 : Présentation schématique de la contraction de Le Chatelier.
A) avec ressuage B) sans ressuage.1) hydratation non complète, 2) hydratation complète.

Ce phénomène provoque une diminution de volume comprise entre 8 et 10% de la somme des volumes des constituants de ciment anhydre et d'eau (ACKER, 39). Pour la pâte de ciment, il est compris entre 8 et 12% (AITCÏN et coll. 46), (ce qui conduit alors à un retrait linéique potentiel de l'ordre de 3 à 4%)

Il est important de distinguer, le volume apparent du volume absolu dans l'analyse des déformations endogènes. Le premier peut être défini comme la somme des volumes des différentes phases du matériau qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse. Le deuxième peut être défini comme la somme des volumes des phases solides et liquides seulement Figure II – 3 (GARCIA, 31).

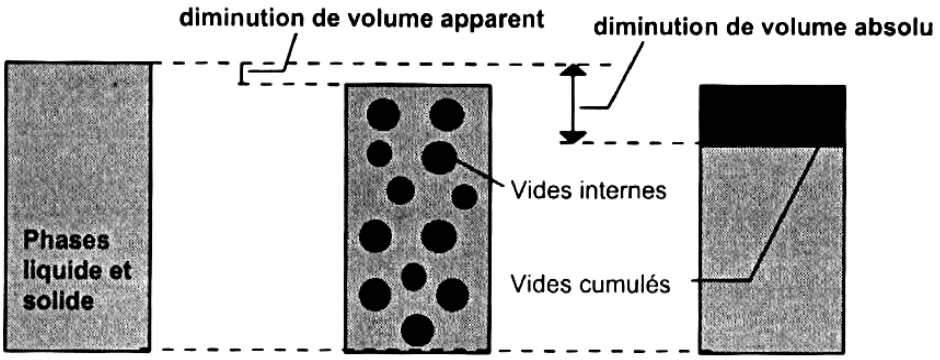


Figure II - 3 : Présentation du volume apparent et du volume absolu (31).

II.2.7 - Retrait d'autodessiccation :

Le retrait d'autodessiccation est une conséquence de l'hydratation et de la contraction Le Châtelier qui entraîne une diminution de l'humidité relative dans les capillaires.

La structuration progressive de la pâte de ciment au cours de son hydratation ralentit la poursuite de cette contraction : c'est le retrait empêché (ACKER, 49). Ce retrait s'effectue aprés la prise de la pâte de ciment (AOUAD, 38) et entraîne la formation de vides gazeux dans la pâte qui n'est pas en contact avec une source d'eau externe et conservée dans des conditions isothermes, en supposant que l'eau contenue dans les capillaires forme une phase continue (HUA et coll., 29). Le retrait empêché génère des tractions dans la solution interstitielle, c'est le phénomène de dépression capillaire.

Considérons un échantillon de pâte de ciment en cours de durcissement, protégé par une membrane imperméable figure II – 4, (HUA et coll., 29). La structuration progressive de la pâte de ciment et son hydratation peuvent se diviser en trois périodes.

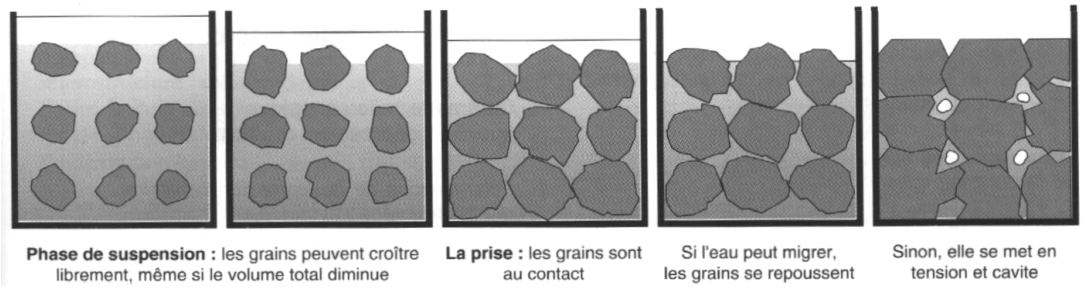


Figure II - 4 : Présentation d'un échantillon de la pâte de ciment protégée en cours d'hydratation (29).

- Période de suspension, pendant laquelle les grains solides sont isolés dans la phase liquide qui est connexe. Durant cette période, l'augmentation du volume solide est compatible avec une diminution de volume total.

- Période de prise, où le développement des hydrates autour des grains de ciment anhydre établit successivement des ménisques entre les grains.

- Période de durcissement, avec un colmatage progressif des capillaires par croissance des hydrates qui ont leur porosité propre. Il y a alors apparition d'un volume gazeux dans la porosité capillaire de la pâte initialement saturée en eau et la teneur en eau du matériau diminue.

Par ailleurs pendant l'hydratation l'eau, retenue par les micropores, ne peut plus s'écouler et n'est plus disponible pour la réaction chimique, cette partie est appelée « l'eau immobilisée » (HUA et coll., 29).

II.2.8 - Le mécanisme de la dépression capillaire :

Pour étudier un matériau poreux en interaction avec l'eau, on prend l'état saturé comme état de référence. L'autodessiccation comme la dessiccation, signifie une augmentation du volume gazeux dans des pores initialement saturés en eau.

La diminution de la teneur en eau dans le cas du retrait d'autodessiccation est liée à la consommation interne de l'eau par l'hydratation, dans le cas du retrait de dessiccation, elle est liée au départ d'eau vers l'extérieur par évaporation. L'intensité de ce type de retrait dépend de l'état de liaison de l'eau avec le solide.

Trois mécanismes permettant d'expliquer le retrait de auto dessiccation ont été identifiés, ils correspondent respectivement au départ de l'eau des pores capillaires, à celui de l'eau adsorbée et à celui de l'eau des hydrates :

a) Le retrait par variation de la dépression capillaire.

b) Le retrait par variation de la tension superficielle du solide, due à la diminution de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée.

c) Le retrait par variation de la dépression de disjonction liée aussi à une diminution de la couche d'eau adsorbée.

Le mécanisme de retrait par dépression capillaire peut être décrit à partir des équations de Laplace et de Kelvin, qui décrivent respectivement l'équilibre mécanique d'un ménisque sous des dépressions différentes, et l'équilibre hygrométrique eau liquide – eau vapeur (figure II – 5). Elles indiquent que le ménisque existe si la différence des dépressions des deux côtés est compatible avec une humidité donnée (h).

Loi de Laplace

$$Pg - Pl = \frac{2\sigma}{r}\cos\theta \qquad (4)$$

Avec :

Pg : pression de phase gazeuse air humide (air sec + vapeur d'eau)

Pg = Pa + Pv

Pa : pression partielle d'air sec,

Pv : pression partielle de vapeur d'eau,

Pl : pression de l'eau liquide,

σ : tension superficielle de l'interface liquide/gaz,

r : rayon du pore où le ménisque existe,

θ : angle de mouillage.

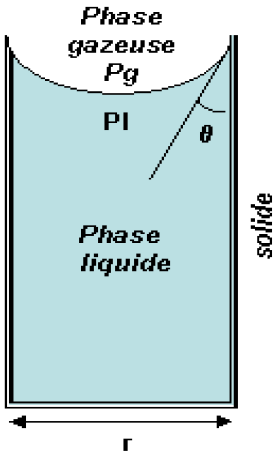


Figure II - 5 : Présentation schématique de la dépression capillaire.

Loi de Kelvin

$$Pl - Pg = \frac{RT\rho_1}{M}\ln(HR) \qquad (5)$$

Avec :

M : masse molaire de l'eau,

R : Constante des gaz parfaits,

T : température absolue,

ρ_1 : masse volumique de l'eau,

HR : humidité relative :

$$HR = \frac{Pv}{Pvs} \qquad (6)$$

Pvs : pression de vapeur saturante.

A partir des lois de Laplace et de Kelvin, il est possible de lier l'intensité de la dépression capillaire (Pg – Pl), le rayon du pore dans lequel se situe le ménisque et l'humidité de la manière suivante :

$$\Delta P = Pg - Pl = \frac{2\sigma}{r}\cos\theta = -\frac{RT\rho_1}{M}\ln(HR) \qquad (7)$$

On peut observer que plus l'humidité relative est basse, plus la quantité des pores non saturés, où le ménisque peut exister, est faible. Alors, à l'état d'équilibre avec une humidité relative donnée, les pores de rayon inférieur à r sont remplis d'eau et tous les capillaires de rayon supérieur sont vides. Selon la condition d'équilibre une tension apparaît dans la phase liquide, le squelette solide subit donc une contraction, induisant le retrait.

Les spécialistes de la science des colloïdes (FISHER, 50) estiment que les effets des ménisques peuvent être précisément évalués à partir des lois de Laplace et de Kelvin pour un rayon de courbure de ménisque supérieur à 50 Å. Cela veut dire que ces lois restent vraies aux humidités relatives supérieures à 80%. C'est justement dans cet intervalle d'humidité relative (80 à 100%) que, en conditions confinées, l'hydratation se produit et où les effets des ménisques sur l'autodessiccation peuvent se faire sentir. Et malgré tout, l'hydratation s'arrête en dessous de cette valeur hygrométrique, donc l'autodessiccation n'évolue plus en dessous de ce niveau d'humidité relative. (HUA et coll., 29).

Selon les lois de Laplace et de Kelvin, la dépression capillaire qui se développe à une humidité relative comprise entre 80% et 100% peut atteindre 30MPa. Le squelette solide subit alors une compression assez importante, surtout au jeune âge (HUA et coll., 29).

II.3. - Méthode expérimentale :

L'objectif de cette partie est de présenter quelques dispositifs de mesure du retrait (linéaire, volumique et gravimétrique), discuter les résultats de certains chercheurs, décrire les phénomènes associés au retrait, et de présenter les contradictions relevées dans la littérature.

Ces méthodes vont nous servir de base pour la construction de notre étude sur le retrait des bétons aux jeunes âges. Comme nous venons de le voir, le retrait endogène est associé aux réactions d'hydratation. Les variations volumiques débutent très tôt, bien avant que le matériau soit démoulé. De nombreux auteurs ont mis au point des systèmes de mesure permettant de déterminer le retrait aux très jeunes âges. Trois grandes familles de dispositifs sont possibles : volumiques, (LE CHATELIER, 47), (POWERS, 51), (L'HERMITTE, 52), (DEL CAMPO, 53), (YAMAZAKI et coll., 54), (DE HASS et coll., 55), (SETTER et coll., 56), (BUIL, 57), linéaires (CHASSEVENT, 58), (BARON, 59) et gravimétriques (REY, 60), (MESBAH, 61). Les courbes obtenues par les méthodes volumiques ont toutes la même allure. Un premier retrait important (de l'ordre de 1 à 2 %) apparaît dans les 10 à 20 premières heures. Ce premier retrait a une valeur beaucoup plus importante que celle mesurée avec les méthodes linéiques.

II.3.1 - Quelques mesures volumiques :

Nous présentons d'abord, la mesure de la contraction de Le Châtelier. Le principe de cette mesure est la suivant :

- de l'eau est placée au dessus d'une pâte de ciment fraîchement gâchée, dans un milieu étanche,
- le processus d'hydratation étant accompagné d'une diminution de volume au cours de la réaction (réf. sect. II.2.5.1.1), il entraîne une baisse du niveau de l'eau,
- par mesure de la diminution du niveau d'eau, il est possible de déduire la réduction de volume total.

LE CHATELIER (47) est le premier a avoir réalisé l'expérience montrant le phénomène de diminution du volume. Dans le même esprit, HUA et coll. (29) ont utilisé des suspensions de ciment de rapport E/C =1 pour mesurer la diminution du volume. Cette variation est à la fois

interne et externe. On suppose que tous les vides formés durant l'hydratation se remplissent d'eau.

Le dispositif utilisé pour la mesure est présenté sur la figure II - 6 (GARCIA, 31), ce dispositif inspiré de celui de JUSTNESS et coll. (62 et 63), qui ont utilisé des échantillons de pâtes de ciment d'environ 1 cm d'épaisseur qu'ils ont introduit dans des récipients, ils ont suivi le niveau d'eau dans la pipette et ont exprimé la contraction Le Châtelier en ml/100g de ciment. GARCIA (31) a utilisé la même méthode au cours de son travail de thèse, mais la pâte de ciment est coulée sous vibration dans un Erlenmeyer de 125ml de contenance. De l'eau distillée est ensuite délicatement introduite à la surface de l'échantillon, un bouchon en silicone dans lequel est fixée une burette graduée avec une tolérance de ± 1 ml est mise en place sous eau. Le niveau d'eau est complété dans la burette et une goutte d'huile est ajoutée à la surface afin d'éviter un départ de l'eau par évaporation. L'Erlenmeyer est alors placé dans un bain thermostaté à 20°C. La contraction est exprimée en mm/g de ciment.

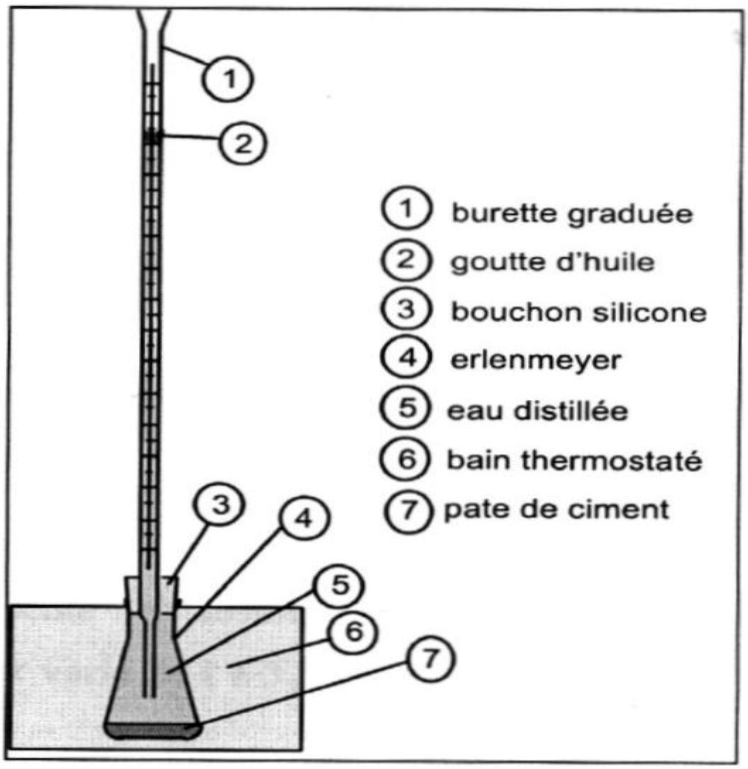


Figure II - 6 : Présentation de la mesure de contraction de Le Châtelier (31).

La répétabilité et la reproductibilité de ce test reste difficile à assurer, du fait de l'intervention de plusieurs facteurs (L'HERMITTE, 52), (DEL CAMPO, 53) :

- épaisseur de la pâte de ciment qui influence fortement les résultats
- rapport E/C supérieur à 0.4

GRACIA (31) et TAZAWA et coll. (42), ont travaillé avec différents rapports E/C et différentes épaisseurs. La figure II - 7 représente les résultats de GRACIA où E/C est fixé à 0.3 mais avec différentes épaisseurs. On peut constater qu'avec des faibles rapports E/C, les résultats sont très dispersés en fonction de l'épaisseur. Alors qu'avec un rapport E/C = 0.5 les résultats sont très concordants quelle que soit l'épaisseur de la pâte (figure II – 8).

Pour éviter toute erreur de mesure, la surface de contact entre l'eau et la pâte de ciment doit être élevée (TAZAWA et coll., 42). Pour des pâtes gâchées avec un rapport E/C faible, dans 300 ml de volume de l'Erlenmeyer, l'épaisseur entre 3-12 mm dépend directement du rapport E/C utilisé. Pour bien contrôler l'influence de l'eau absorbée par la pâte de ciment, l'échantillon doit avoir une faible épaisseur (WILD et coll., 64).

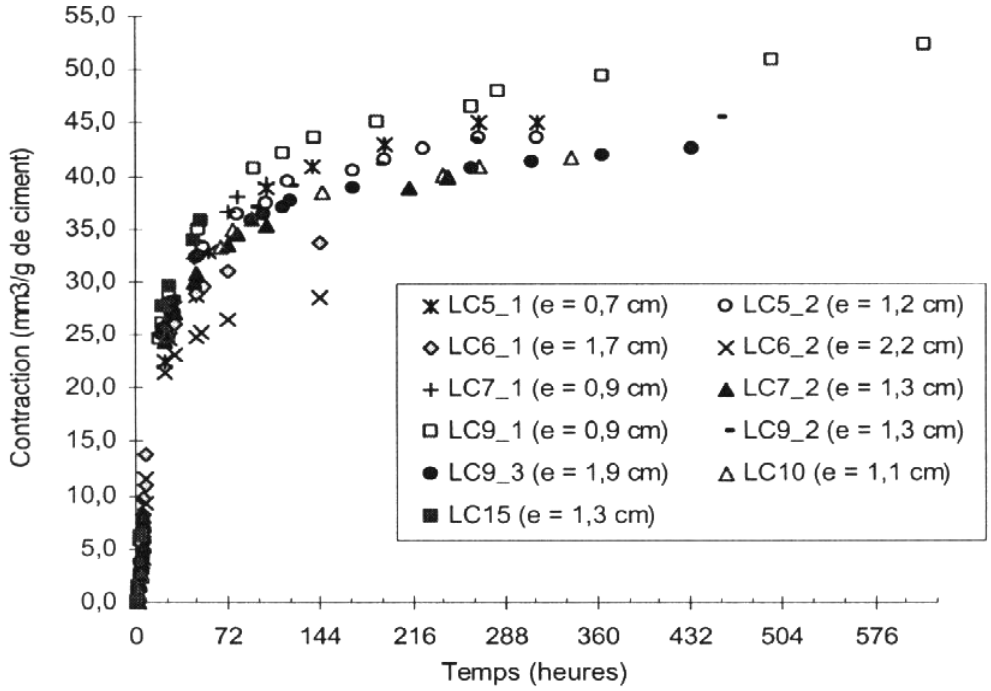


Figure II - 7 : Présentation de différentes épaisseurs et E/C 0.3 (31).

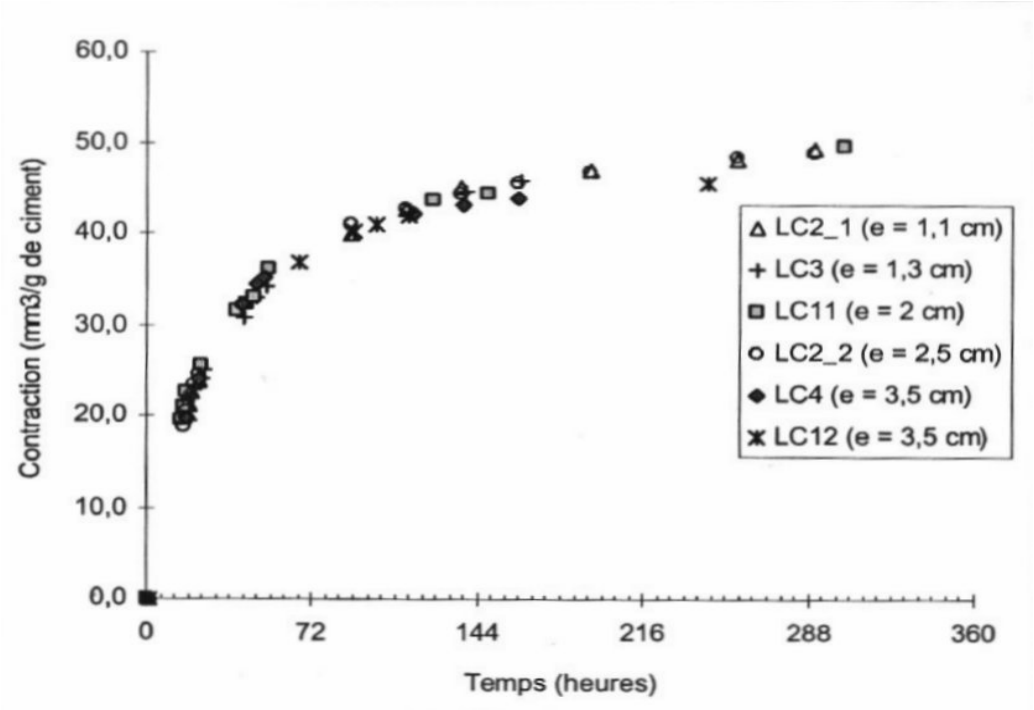


Figure II - 8 : Présentation de différentes épaisseur et E/C 0.5 (31).

La méthode de Le Châtelier, développée par BUIL (57), a pour objectif d'obtenir la pente de la courbe aux jeunes âges (figure II – 9). Le rapport E/C des pâtes de ciment utilisées est compris entre 0.27 et 0.5.

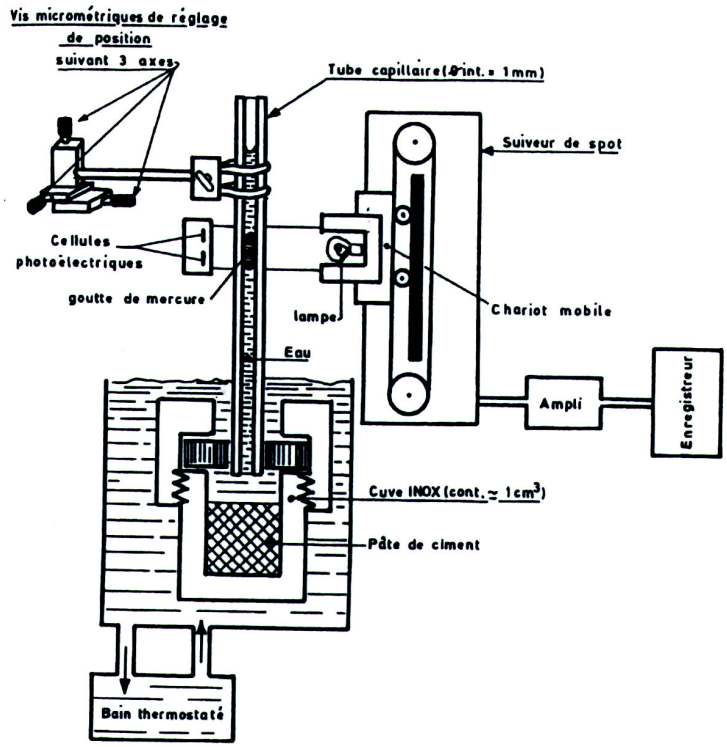


Figure II - 9 : Dispositif de mesure de la variation volumique mis au point par Buil (57).

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la mesure de la déformation endogène. Le principe de ces mesures consiste à enregistrer les variations dimensionnelles d'un échantillon de pâte de ciment isolé du milieu extérieur par une membrane souple étanche, plongée dans un liquide thermostaté. La mesure se fait soit par suivi du niveau du liquide d'immersion (évoqué précédemment), soit par pesée hydrostatique.

En ce qui concerne la mesure par pesée hydrostatique (SETTER et coll. 56), la pâte de ciment est mise dans un plastique étanche qui est mis dans un vase rempli d'eau et connecté par un tube souple également rempli d'eau. La partie supérieure du tube, au niveau du film d'huile, est reliée à un fil magnétique, lui-même fixé sur une balance indiquant les mesures (figure II – 10).

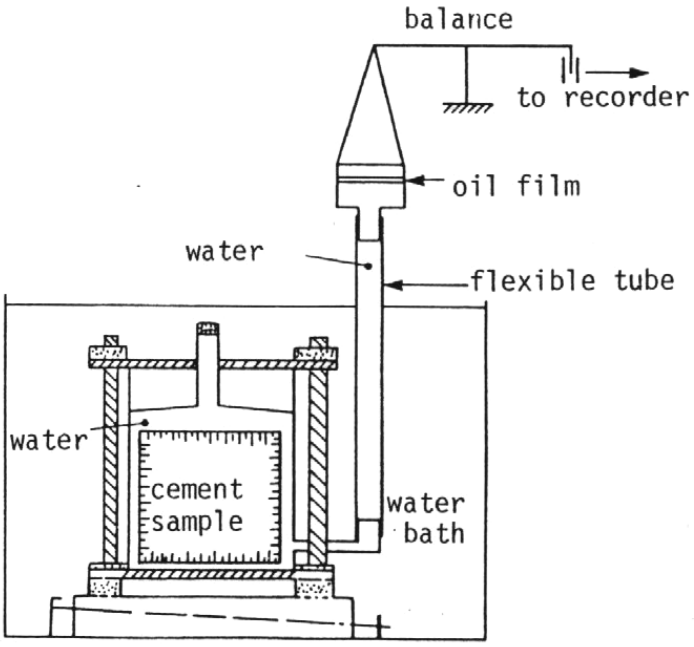


Figure II - 10 : Présentation du dispositif SETTER et coll. mesure volumique (56)

Un dispositif basé sur le même principe est proposé par GRACIA (31) dans son travail de doctorat. DEL CAMPO (53) a utilisé le mercure pour mesurer la déformation. JUSTNESS et coll. (63) et LOUKILI et coll. (65) ont mis l'échantillon en rotation avant sa prise afin d'éviter les problèmes de sédimentation et de ressuage. Par ailleurs, LOUKILI et coll., (65) ont développé un montage expérimental permettant d'étudier l'évolution de la température pendant la mesure. Les historiques de la température et de la contraction volumique sont étudiés parallèlement selon le dispositif de la figure II -11.

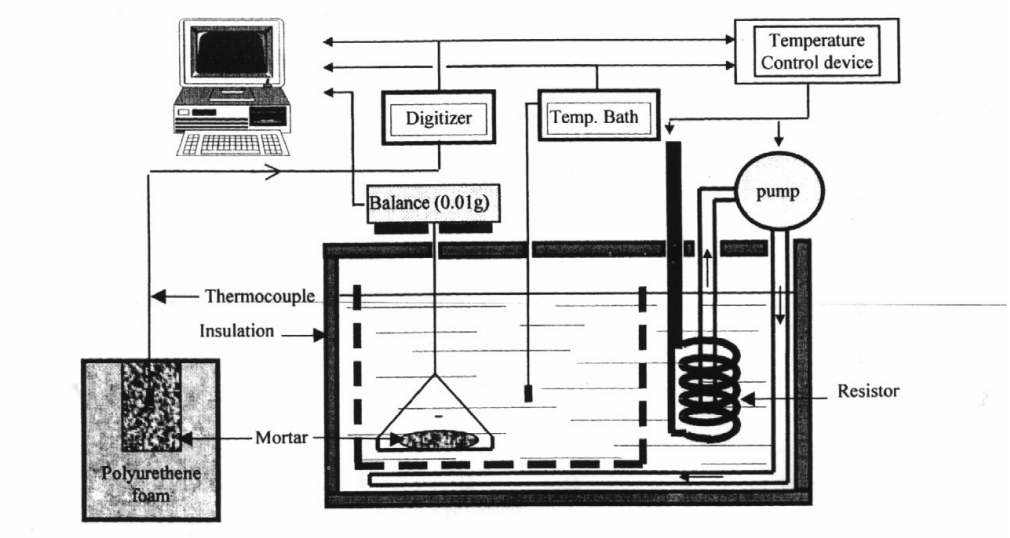


Figure II - 11 : Dispositif expérimental proposé par LOUKILI et coll. (65).

II 3.2 - Quelques mesures linéiques :

Les mesures linéiques ont fait et font l'objet d'études de la part de plusieurs chercheurs. Le principe de cette mesure consiste à enregistrer les variations dimensionnelles d'une éprouvette dans une direction horizontale et une autre verticale. Les résultats sont exprimés sous la forme suivante.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \qquad (8)$$

Avec :

L : la longueur de l'éprouvette à l'instant de la mesure

L_0 : la longueur initiale

II.3.2.1 - Les mesures linéiques verticales

De nombreux chercheurs ont travaillé sur cette méthode de mesure BAROGHEL (22), LE ROY (67). Cette méthode est dérivée de la norme NF P 15-433 (66) : les éprouvettes sont coulées dans un moule métallique permettant d'équiper chaque éprouvette de plots métalliques à ses deux extrémités. Après démoulage, les éprouvettes sont recouvertes de deux couches de papier aluminium adhésif. Ensuite, les mesures sont effectuées verticalement. La longueur de référence est considérée comme la longueur au moment du démoulage. Ce type de mesure est recommandé par le « Technical committee on autogenous shrinkage of

concrete » édité par TAZAWA (41). Il est à signaler que LE ROY (67) utilise des moules en Téflon fermés à leur extrémités, après le démoulage et protection contre la dessiccation, la mesure se fait avec deux LVDT (figure II – 12).

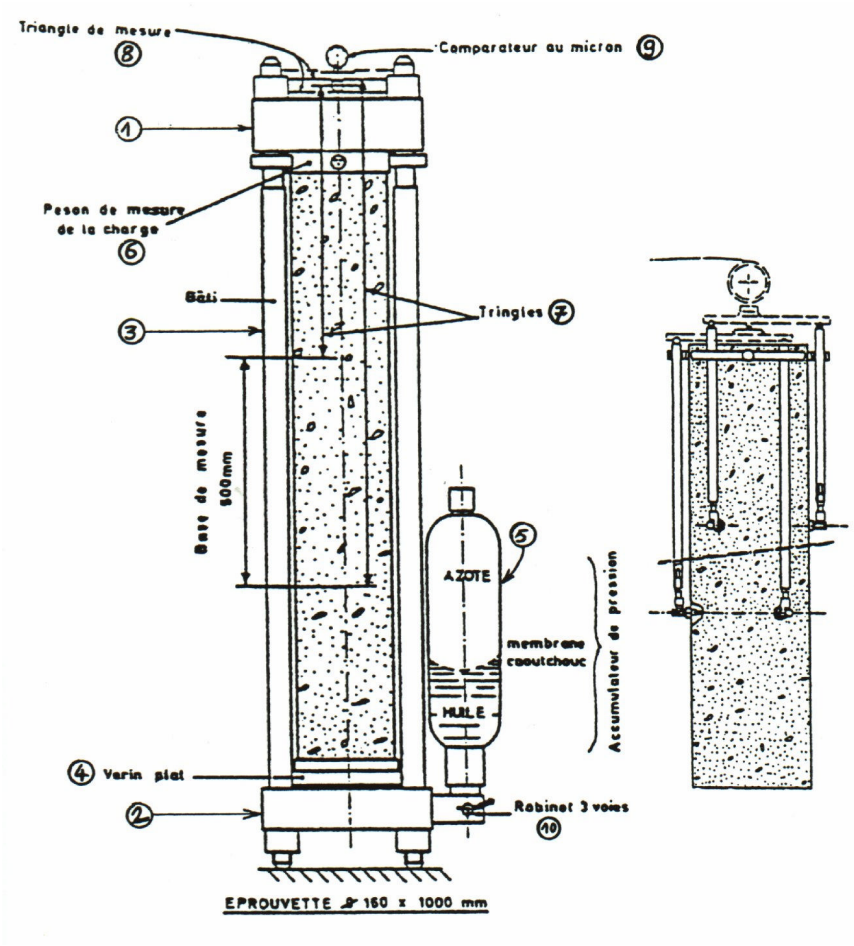


Figure II - 12 : Dispositif expérimental utilisé par LE ROY mesure linéique horizontale (67)

Le dernier type de mesure verticale présenté pendant le colloque « shrinkage 2000 » par MIAO (68), est illustré par la figure II – 13. L'appareil se compose de quatre parties:

1. un cadre rigide,
2. un tube plastique ondulé,
3. un système permettant de fixer le tube sur le fond du cadre,
4. un LVDT modifié sur le sommet du cadre.

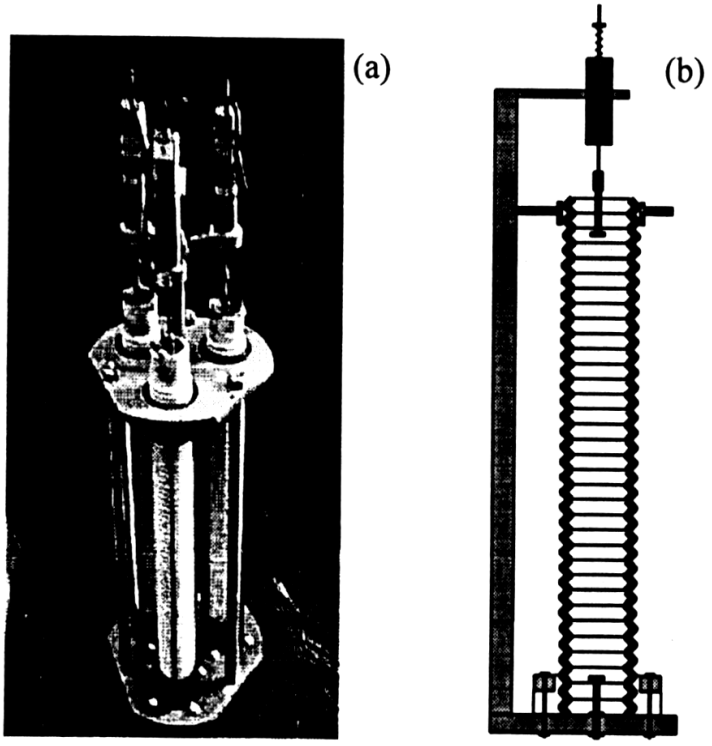


Figure II - 13 : Dispositif expérimental mesure linéique verticale (68).

Le tube ondulé permet une souplesse impossible à obtenir avec un tube droit. Il permet également de minimiser le frottement du moule, grâce à la nature du tube, pendant la déformation verticale des échantillons. La raideur du tube ondulé a été choisie afin de s'assurer que le changement de la longueur sous le poids d'un échantillon est plus grand que la déformation totale estimée. La tige de métal placée de chaque côté pèse 5 grammes et a été équilibrée avec un ressort. Pour étudier la variation linéaire de l'éprouvette, l'appareil a été conçu pour mesurer la déformation pour trois échantillons simultanément. Finalement, un système d'acquisition de données enregistre automatiquement les variations de tension du LVDT toutes les 5 minutes et les convertit en déplacements.

II.3.2.2 - Les mesures linéiques horizontales

Le développement de dispositifs expérimentaux permettant de mesurer la déformation endogène en position horizontale a fait l'objet de plusieurs recherches, KASAI et coll. (69). Ces derniers ont commencé leurs mesures 3 heures après le démoulage (Figure II – 14). Ils ont utilisé une feuille en Téflon pour minimiser le frottement entre le moule et l'éprouvette. TAZAWA et coll. (70), ont utilisé le même principe avec une jauge très sensible. Ils ont

également utilisé le Téflon et le polythène pour minimiser le frottement entre l'éprouvette et le moule (Figure II – 15).

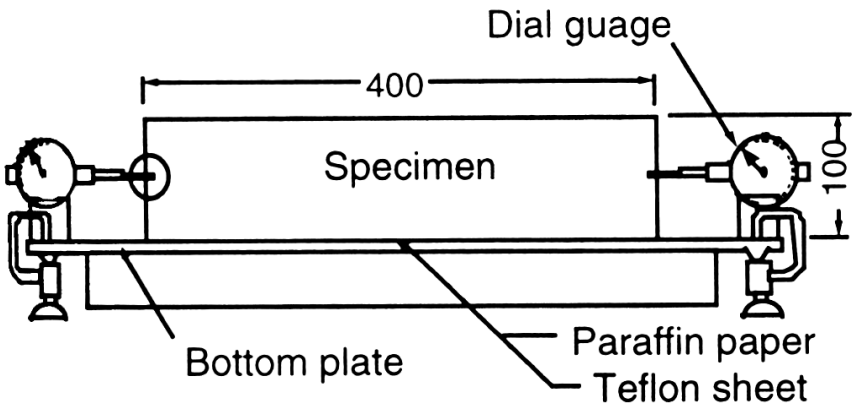


Figure II - 14 : Dispositif expérimental pour la mesure linéique horizontale présenté par Kasai et coll. (69).

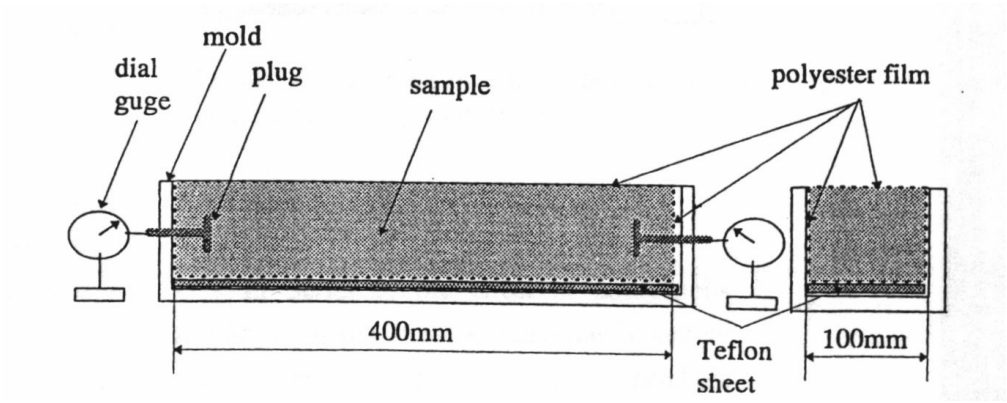


Figure II - 15 : Dispositif expérimental pour la mesure linéique horizontale présenté par Tazawa et Miyazawa (70).

Jensen et Hansen (71) ont développé un dispositif constitué d'un moule souple plissé, fixé rigidement à une extrémité, et relié à l'autre extrémité à un capteur de déplacement. Ce moule, facilement déformable, semble permettre à la pâte de ciment de transmettre les déformations horizontales avant prise (figure II – 16).

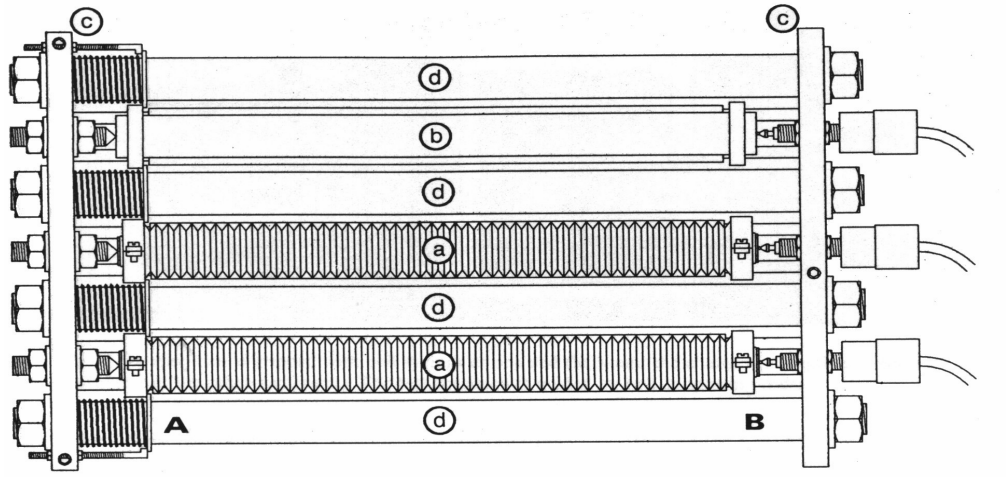


Figure II - 16 : Dispositif expérimental de la mesure linéique horizontale présenté par Jensen et Hansen (71).

FOURDRIN et coll. (72) ont présenté un nouveau dispositif permettant de mesurer les variations de longueur des échantillons de mortier coulés dans des moules de polystyrène expansé de dimensions internes 4 x 4 x 16 centimètres. Les parois et le fond du moule, constitués de polystyrène expansé, ont une épaisseur de 1 centimètre et un module d'élasticité compris dans la gamme de 10 à 20 MPa. Avant de couler le mortier, deux petites plaques métalliques minces sont collées sur les faces intérieures des deux extrémités du moule. Ces plaques émergent de quelques millimètres de la surface du moule permettant à deux sondes laser d'enregistrer les déplacements latéraux, ainsi les variations de longueur de l'échantillon peuvent être obtenues assez facilement. Le principe de la mesure est illustré par la figure II - 17.

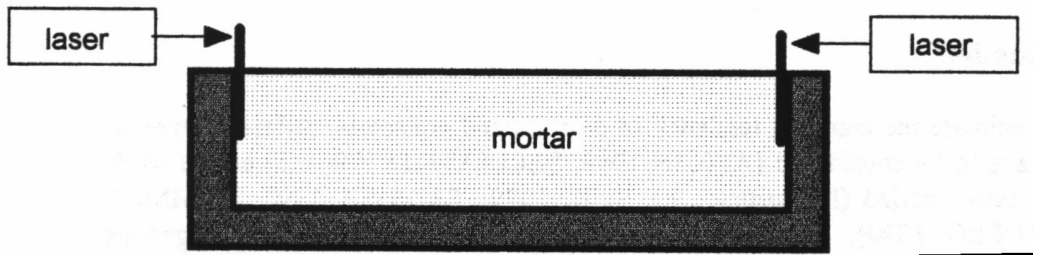


Figure II - 17 : Dispositif expérimental de la mesure linéique horizontale présenté par Fourdrin et coll. (72).

Les sondes laser qui ont été utilisées permettent de mesurer les déplacements jusqu'à ± 1 mm avec une exactitude approximative de 3 µm. La reproductibilité pour cet appareil est de l'ordre de 50 µm/m pour chaque point de la courbe du retrait aux jeunes âges.

II.4 – Paramètres influençant le retrait endogène :

Le retrait endogène est une conséquence de l'autodessiccation. L'autodessiccation étant une conséquence de l'hydratation, est un phénomène que l'on retrouve dans les pâtes de ciment hydraté. Le retrait endogène est influencé par le rapport E/C ou E/L, la nature du ciment, la présence d'ajouts minéraux, les granulats et les différents types d'adjuvants utilisés.

II 4.1 - Rapport E/C :

Le rapport E/C joue un rôle important et prédominant dans la diminution de l'humidité relative interne (COPLAND, 73), (BARCELO, 74), (BUIL, 75), (GAUSE, 76), (SELLEVOLD, 77). Dans les matériaux, plus le rapport E/C est faible et plus la diminution de l'humidité relative est importante par l'autodessiccation.

De nombreuses publications évoquent l'influence du rapport E/C sur le retrait. Mais les résultats dépendent du montage expérimental utilisé. POWERS (51) a étudié l'influence du rapport E/C en le faisant varier entre 0.4 à 0.9. Il observe que les valeurs de retrait (contraction) mesurées augmentent avec E/C. GEIKER (78) observe un effet similaire. BUIL (57) observe que, quel que soit le rapport E/C utilisé (0.27 à 0.5), les courbes du retrait sont approximativement les mêmes dans les 50 premières heures, tous les auteurs utilisent la technique dilatométrique comme méthode de mesure.

Dans les mesures décrites dans le paragraphe précédent, l'eau utilisée pour la mesure des niveaux était au contacte avec le matériau (pâte de ciment) étudié. D'autres chercheurs ont étudié l'influence du rapport E/C sans qu'il y ait contact avec une source d'eau externe. La figure II - 18 montre que le retrait endogène est négligeable pour des rapports E/C élevés et très important pour des rapports E/C inférieurs à 0.4 (HUA et Coll. 29), c'est la raison pour laquelle le retrait endogène est important pour des bétons à hautes performances.

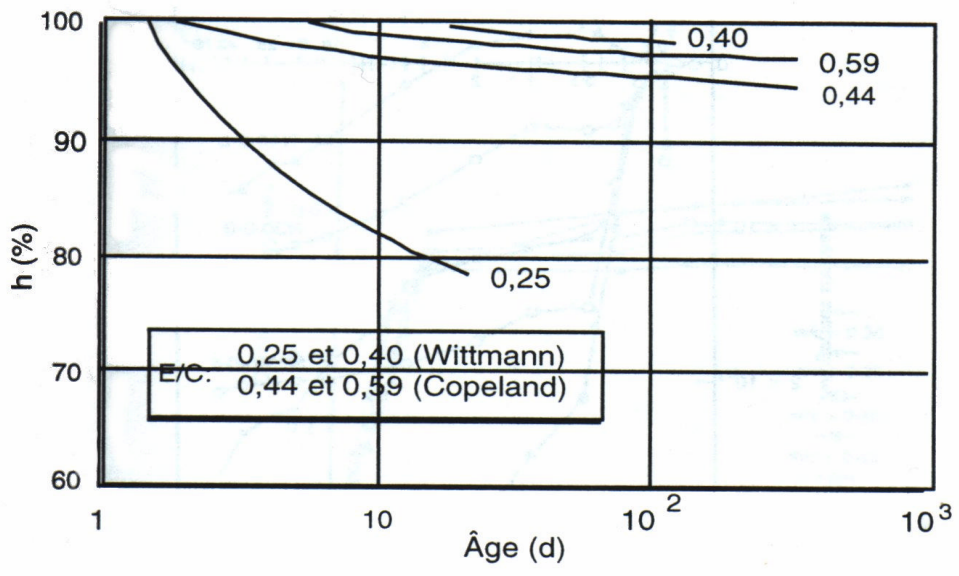


Figure II - 18 : Influence du Rapport E/C sur la valeur du retrait (29)

Les nombreuses études réalisées, démontrent le même résultat, (TAZAWA et coll., 42), (BROOKS et coll., 79), (PERSSON, 80), (DILGER et coll., 81), (BAROGHEL et coll., 85). Plus le rapport E/C est bas, plus le retrait endogène est grand et commence tôt. (TAZAWA et coll., 42), (AOUAD, 38).

Une étude approfondie de l'influence du rapport E/C sur le retrait des pâtes de ciment a été réalisée. TAZAWA et coll. (42) ont étudiés le retrait endogène de pâtes de ciment dont le rapport E/C varie de 0.17 à 0.4. Pour la pâte avec E/C = 0.4 les auteurs observent un gonflement pendant les trois premiers jours, mais ce n'est pas le cas pour les pâtes de rapport E/C ≤ 0.3 où il y a eu retrait, parfois élevé. Ces auteurs ont commencé la mesure après le début de prise, et expliquent ce retrait, notamment à faible rapport E/C, par l'augmentation des tensions capillaires dans les pores. D'après BROOKS et coll. (79), ce serait la différence de concentration ionique entre l'eau contenue dans les pores et l'eau adsorbée qui générerait un mouvement d'eau augmentant ainsi le retrait.

Parallèlement TAZAWA et coll. (42), PERSSON (80) et DILGER et coll. (81) ont observé le gonflement pendant les premières 25 heures sur des pâtes à base de ciment portland de rapport E/C = 0.3. Ces auteurs n'expliquent pas de façon claire les relations entre le rapport E/C et le gonflement. MITANI (45) a montré que ce gonflement proviendrait de la précipitation de la Portlandite qui coïncide avec le début de prise de la pâte de ciment.

TAZAWA et coll. (83) ont observé clairement un plafonnement du retrait à long terme, ceci s'explique par le fait que la réaction d'hydratation s'arrête lorsque la teneur en eau dans le réseau poreux baisse sous un certain seuil (Figure II – 19). Cette figure présente l'influence, sur la valeur du retrait, du rapport E/C, de la quantité de fumée de silice et de la quantité d'un adjuvant, les désignation des différentes pâtes sont du type : N*E/C*100, % fumées de silice, % d'adjuvant, par exemple : N23-10-0.6 représente E/C = 0.23, 10 % de fumée de silice et 0.6 % d'adjuvant.

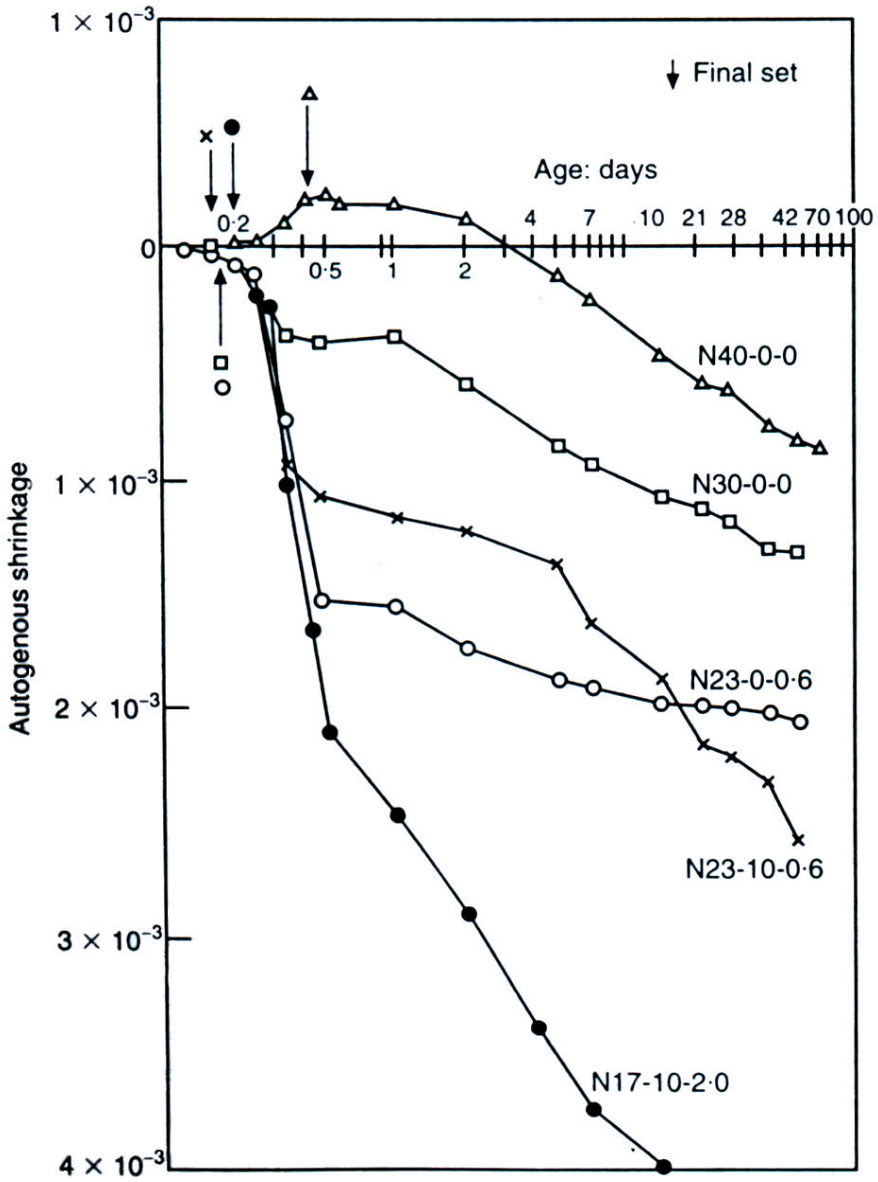


Figure II - 19 : Influence du rapport E/C sur la valeur du retrait (83)

BAROGHEL et coll. (85) ont étudié uniquement l'influence du rapport E/C sur l'allure des courbes du retrait endogène pendant un an (figure II – 20). Plus le rapport E/C est élevé, plus le retrait est faible, et dans tous les cas, un plafonnement est observé après 150 jours. Par ailleurs, un gonflement est nettement visible pour E/C = 0.6. Les mêmes auteurs montrent qu'il existe une corrélation linéaire entre le rapport E/C et la valeur du retrait endogène à 28 et à 360 jours (figure II – 21).

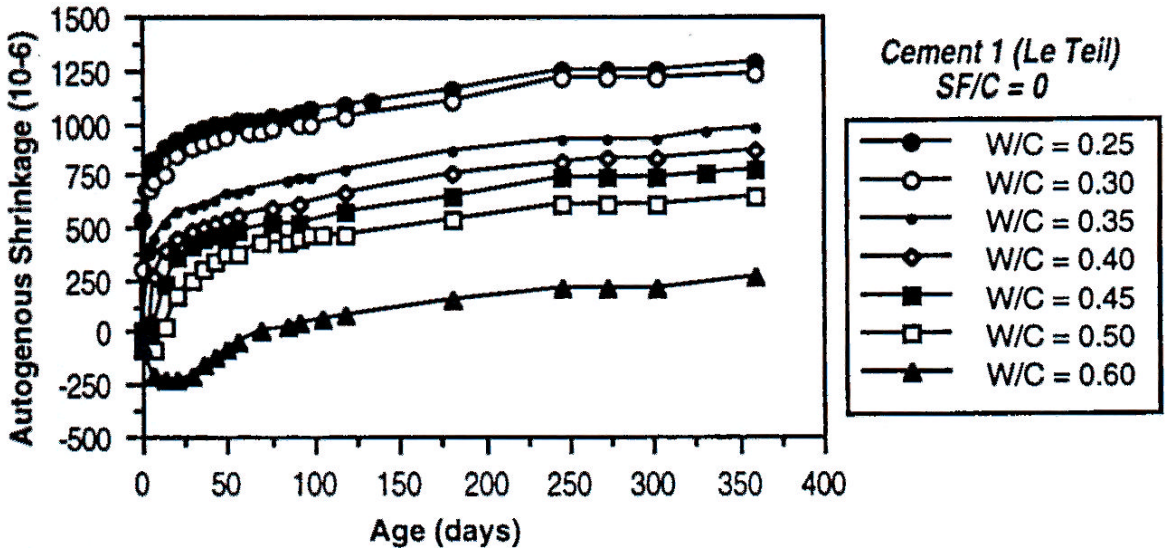


Figure II - 20 : Influence du rapport E/C sur la valeur du retrait (85)

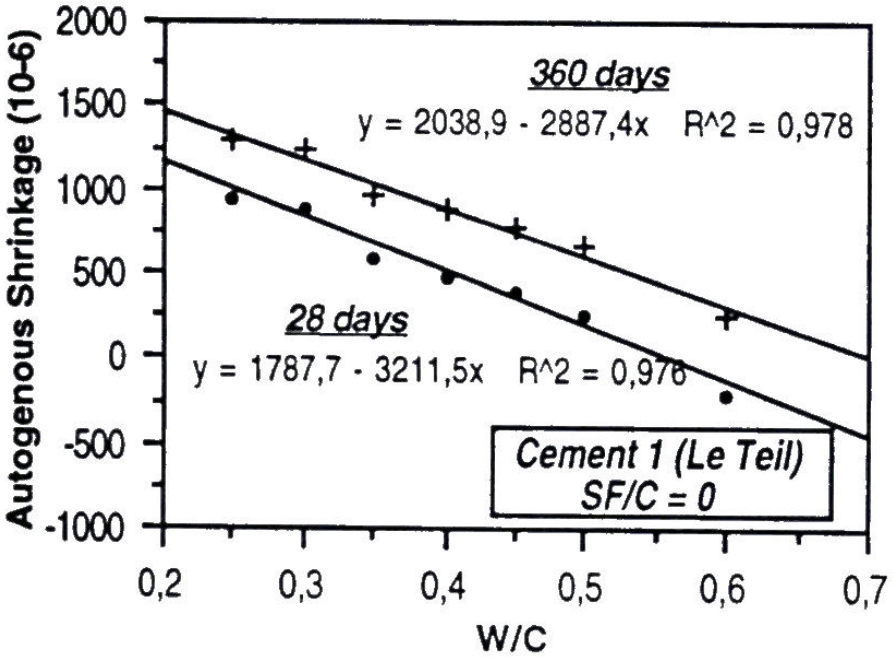


Figure II - 21 : Corrélation entre le retrait endogène à 28 et à 360 jours et le rapport E/C, (85).

Toutes ces études sont en accord concernant l'influence du rapport E/C sur la valeur de retrait endogène. D'autre part, le début des mesures de retrait est très variable d'un auteur à l'autre. Leurs résultats montrent des écarts élevés et des divergences dans l'explication de l'allure des courbes. Ces écarts et ces contradictions semblent en relation avec la nature du ciment utilisé, et/ou avec le montage expérimental et/ou encore le moment de début des mesures (SCHWARTZENTRUBER, 84).

II.4.2 - Nature de ciment :

La nature du ciment influence l'autodessiccation autant par sa composition chimique que par sa morphologie (BAROGHEL, 22). D'après TAZAWA et coll. (86) et BAROGHEL et coll. (85), la composition minéralogique d'un ciment et la teneur en aluminates spécialement C_3A, et à un degré moindre, de celle en aluminoferrite C_4AF influencent l'autodessiccation. Ces composants, provoquent une variation importante de volume.

D'après JENSEN (87), C_3A est un composant qui réduit le retrait et maintient l'humidité relative élevée par rapport aux différents composants du clinker. Les figures II - 22 et II - 23, illustrent respectivement l'influence du C_3A sur le retrait endogène et l'humidité relative de la pâte de ciment après le remplacement de 20% de clinker par du C_3A. D'après cet auteur, il existe une partie du retrait qui est réduite par l'expansion observée après la fin de prise. Au contraire, PARK (82) montre que le ciment bélitique qui se caractérise par une faible teneur en C_3A engendre un retrait endogène réduit par rapport aux ciments portland ordinaires.

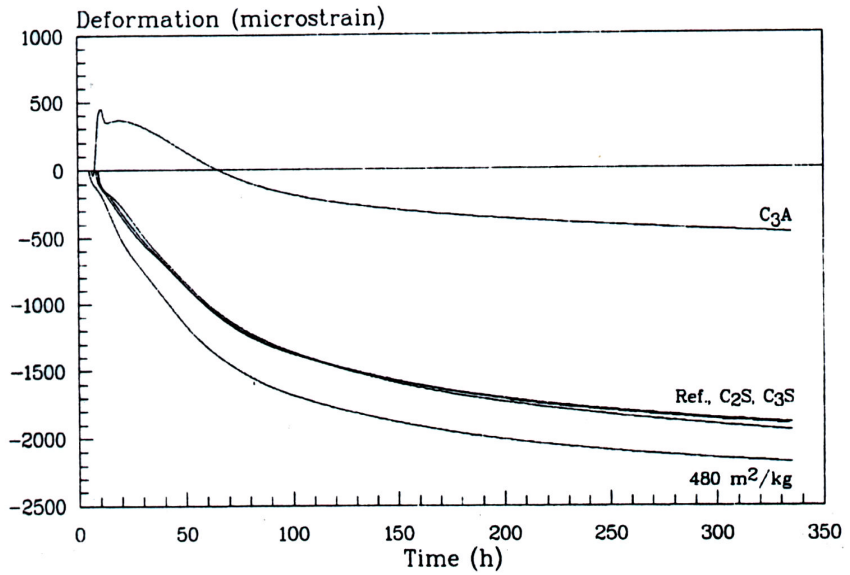


Figure II - 22 : L'influence de C_3A sur la valeur du retrait endogène (87)

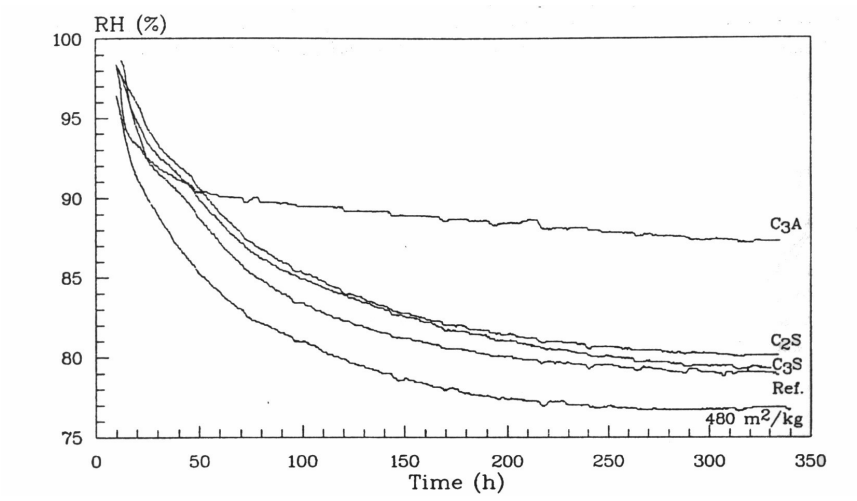


Figure II - 23 : L'influence de C_3A sur l'humidité relative de la matrice cimentaire (87)

Il n'existe pas d'explication claire de l'effet minéralogique du ciment sur l'allure de la courbe du retrait.

TAZAWA et coll. (88) ont également obtenu des valeurs du retrait très différentes en fonction de la composition chimique du ciment utilisé (figure II – 24). Les mesures ont été effectuées sur des pâtes de ciment de rapport E/C = 0.3 où les dimensions des éprouvettes sont différentes : 4 x 4 x 16 cm, 2 x 2 x 10 cm et 10 x 10 x 40 cm. La composition minéralogique du ciment est présentée dans le tableau II - 1 suivant :

Types de ciment*	C_3S %	C_2S %	C_3A %	C_4AF %	$CaSO_4$ %	Finesse Blaine cm^2/g	Bert de feu
N	49.7	23.9	8.8	9.4	3.4	3520	1.7
M	48.4	31.2	2.0	12.2	2.98	2990	1.1
H	64.6	9.7	8.8	8.5	4.93	4250	1.0
S	58.0	18.5	1.9	13.7	3.91	3300	1.3
W	67.2	11.2	11.6	0.6	4.25	3700	2.9
O	56.2	20.7	1.8	14.0	3.74	3120	1.3
L	27.8	56.3	2.4	7.6	3.74	3300	0.9

* Les différents types de ciment sont les suivants :
N : Ciment portland ordinaire
M : Ciment avec une chaleur d'hydratation modérée
H : Ciment a haute résistance initiale
S : Ciment résistant aux sulfates
W : Ciment blanc
O : Ciment d'huile
L : Ciment avec faible chaleur d'hydratation.

Tableau II - 1 : Présentations des différents type de ciment (88).

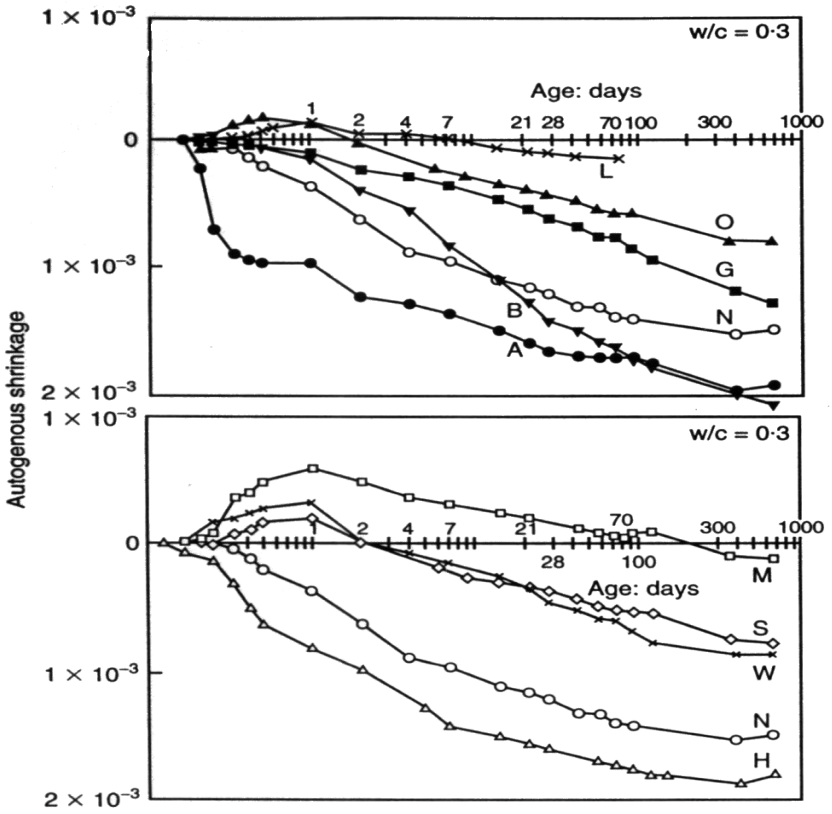


Figure II - 24 : L'influence de la composition du ciment sur le retrait. (88)

Pour certains ciments, le retrait endogène n'a pas atteint de maximum après 700 jours, un retrait très élevé est observé pour les ciments (N) et (H) aux jeunes âges, un gonflement est identifié au début pour le ciment (M), puis un retrait après 1 jour. Le retrait est élevé pour le ciment (B) qui est à base de laitier, un très faible retrait est observé pour le ciment (L). L'influence de la finesse Blaine sur le retrait n'est pas évoquée.

Les auteurs pensent que le retrait dépend du mécanisme d'hydratation de chaque composant minéralogique du ciment. Le retrait est égal à la somme des déformations engendrées par chaque composant. Ils ont proposé une équation pour déterminer le retrait, les constantes utilisées dans cette équation sont obtenues par la méthode des moindres carrés à partir de résultats expérimentaux, l'équation est la suivante :

$$\varepsilon_{as} = -0.012\ \alpha\ C_3S(t)\ (C_3S\%) - 0.070\ \alpha\ C_2S(t)\ (C_2S\%) + 2.256\ \alpha\ C_3A(t)\ (C_3A\%) + 0.859\ \alpha\ C_4AF(t)\ (C_4AF\%). \quad (9)$$

Avec :

ε_{as} : retrait endogène (déterminé à partir de 24 heures)

$\alpha(t)$: degré d'hydratation du composant au moment t.

Ils ont trouvé une très bonne corrélation entre la valeur mesurée et celle calculée (figure II – 25).

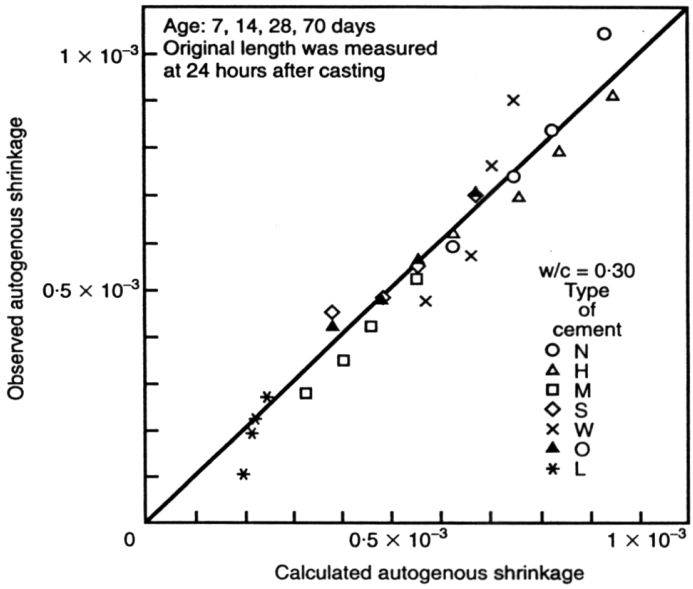


Figure II - 25 : Corrélation entre les valeurs mesurées et celles calculées par le module (88)

BAROGHEL et coll. (85), ont travaillé sur 3 types de ciment dont les compostions sont les suivantes tableau II - 2 :

Composition Minéralogique	Le Teil	Cormeilles	St. Vigor
C_3S	64.96	61.66	55.23
C_2S	17.33	13.37	20.57
C_3A	3.77	10.10	2.82
C_4AF	6.63	5.74	11.85
Gypse	4.52	5.81	5.76
$CaCO_3$	1.77	4.02	0.68
CaO Libre	0	0	0.6
Na_2O éq.	0.25	0.41	0.31
CO_2 %	0.78	1.77	0.30
Finesse Blaine m^3/kg	340	360	350

Tableau II - 2 : Compositions minéralogique des ciments utilisés par BAROGHEL (85)

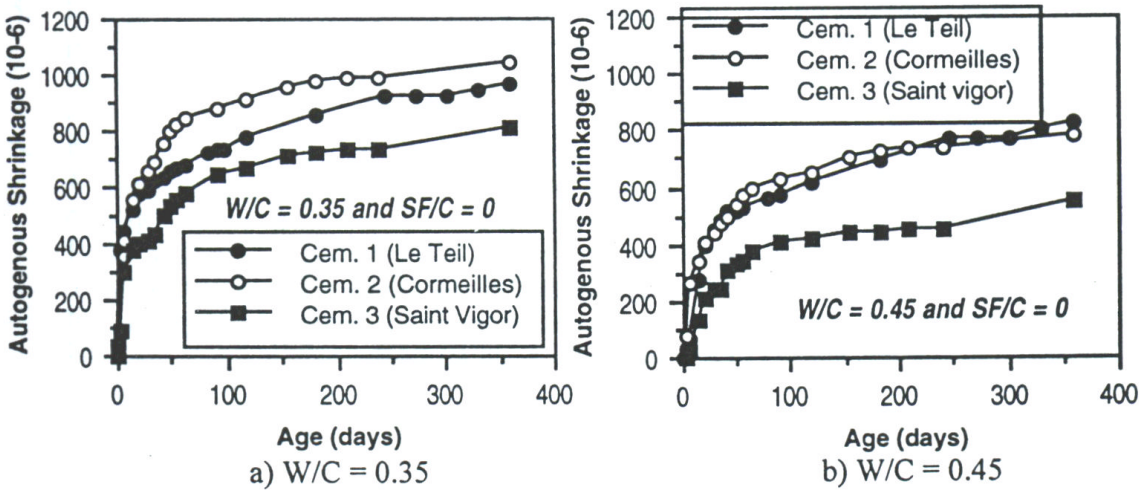


Figure II - 26 : Influence de la composition du ciment sur le retrait endogène. (85)

Ces auteurs ont effectué la mesure sur deux rapports E/C : 0.35 et 0.45 (Figure II – 26) à 20 ± 1 °C et ont remarqué que le retrait dépend directement de la composition minéralogique du ciment (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF). Le retrait volumique ΔV (en cm^3/kg de ciment), pour une hydratation complète, peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\Delta V = 53.2\ (C_3S) + 40\ (C_2S) + 178.5\ (C_3A) + 111.3\ (C_4AF) \quad (10)$$

Le besoin en eau pour une hydratation complète F peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$F = 0.7422\ (C_3S) + 0.6874\ (C_2S) + 1.2023\ (C_3A) + 1.3754\ (C_4AF) \quad (11)$$

En se référant à l'équation précédente, il apparaît que le besoin en eau est élevé pour C_3A et C_4AF par rapport C_3S et C_2S. D'après BAROGHEL et coll. (85). Les ciments avec de faibles quantités de C_3A et d'alcalins sont connus pour minimiser les réactions chimiques et la demande en eau aux jeunes âges. Ces ciments sont recommandés pour formuler des BHP avec un rapport E/C très faible afin d'entraîner un faible retrait. Le ciment qui contient le plus de C_2S présente la plus faible valeur de retrait, figures II - 9 a et b.

II.4.3 - Effet des ajouts minéraux :

D'après BAROGHEL et coll. (85), c'est la fumée de silice qui influence le plus le retrait endogène. Ceci est expliqué par le fait que la présence de la fumée de silice dans la matrice cimentaire donne un mélange anhydre très fin. L'affinement des pores capillaires de la structure interne de la matrice génère un équilibre interne induisant un abaissement de l'humidité relative et une augmentation de la tension capillaire. Le deuxième effet qui naît par

la réaction pozzolanique dans ce cas (remplacement de $Ca(OH)_2$ par C-S-H) affine les pores capillaires et consomme les molécules d'eau par absorption, tandis que les C-S-H ont une surface spécifique et une porosité plus élevées par rapport à $Ca(OH)_2$. Le résultat de ces effets, correspond à la diminution de la quantité d'eau libre disponible pour l'hydratation du ciment. La figure suivante II - 27 représente l'effet de la fumée de silice sur la valeur du retrait endogène. La figure II - 28 représente une relation linéaire, à 28 et 360 jours, entre la quantité de la fumée de silice et la valeur de retrait endogène.

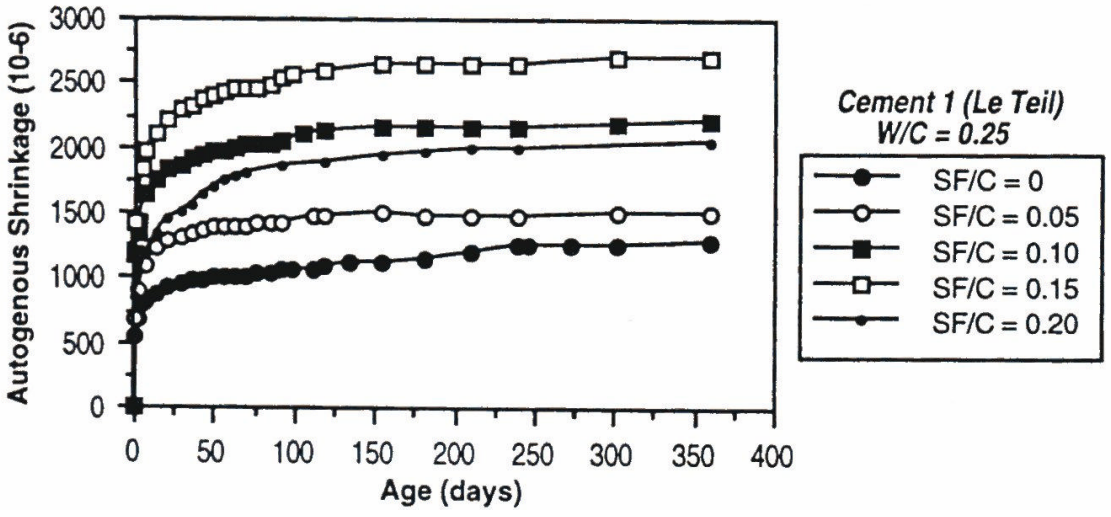


Figure II - 27 : Relation entre la teneur en Fumée de silice et la valeur du retrait endogène (85).

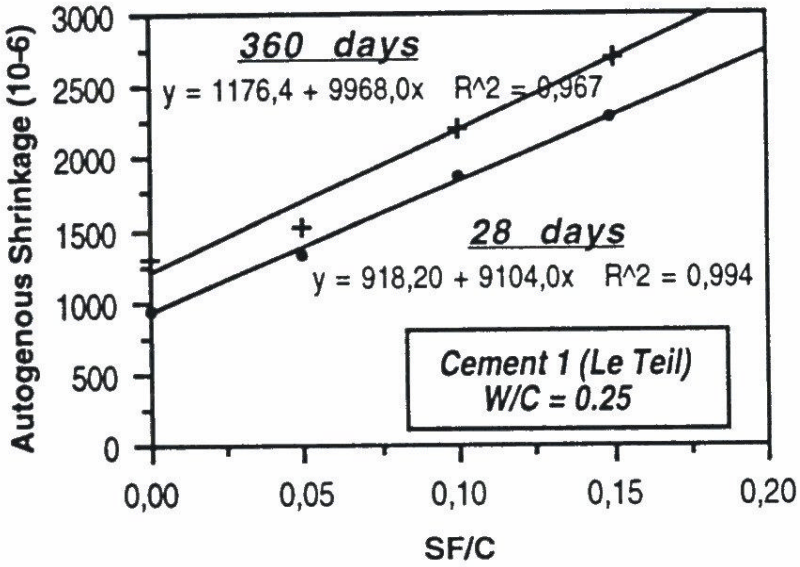


Figure II - 28 : La corrélation entre la teneur en fumée de silice et la valeur du retrait endogène à différents âges (85).

Les mêmes auteurs ont étudié l'effet de l'ajout de la fumée de silice sur la taille des pores et sur le affinement de la matrice illustré par la figure II - 29.

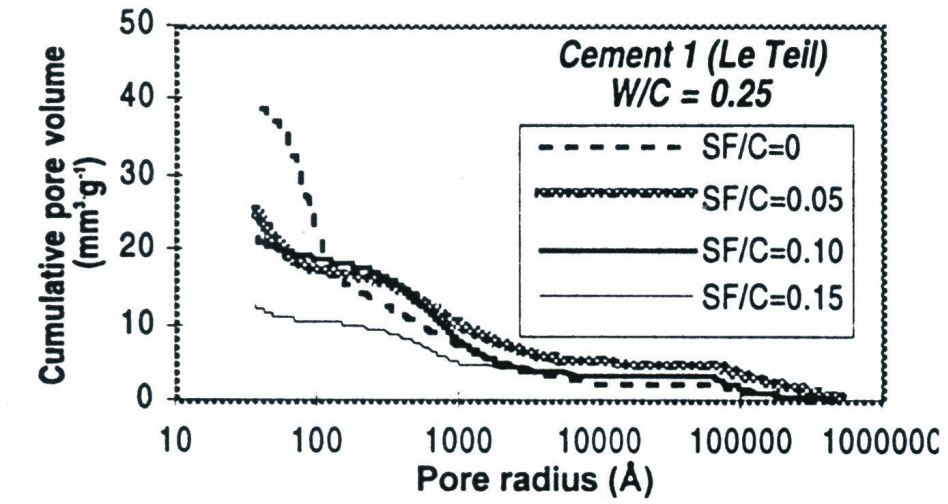


Figure II - 29 : La relation entre la teneur en fumée de silice et la taille des pores capillaires (85)

Les résultats présentés par JENSEN et coll. (89) sont en accord avec ceux présentés par BAROGHEL et coll. (85). Parallèlement, en mesurant l'humidité relative en fonction de la teneur en fumée de silice, JENSEN constate un écart important de l'humidité relative entre les pâtes qui contiennent 10% de FS et celles qui n'en contiennent pas. Le même résultat est obtenu par SCHIEBL et coll. (90) et KANSTAND et coll. (92), le retrait augmente avec l'augmentation de la teneur en fumée de silice.

Par contre, d'après le travail de BUIL (tiré de BAROGHEL, 22), en comparant deux types de mortiers avec et sans fumée de silice, on constate que la fumée de silice n'influence pas le retrait.

HANEHARA (tiré de TOMA, 91), n'a observé aucune différence entre les courbes d'autodessiccation pour des pâtes fabriquées à partir de ciment avec différents ajouts. Une pâte était fabriquée avec un ciment portland ordinaire, la deuxième contenait 10% de fumée de silice, tandis que la troisième était faite à partir d'un ciment avec des cendres volantes (BB). Pour des rapports E/C de 0.25 et 0.5, les trois courbes d'autodessiccation obtenues pour chaque E/C, sont presque superposées (Figure II – 30). Parallèlement, il a étudié l'humidité relative dans chaque mélange, il a constaté peu d'effet sur l'humidité relative de la matrice (figure II – 31). Les auteurs expliquent les faibles différences du retrait d'autodessiccation

entre la pâte de ciment ordinaire et celle fabriquée avec un ajout de fumée de silice, par le fait que la distribution des tailles des pores est similaire pour les deux pâtes.

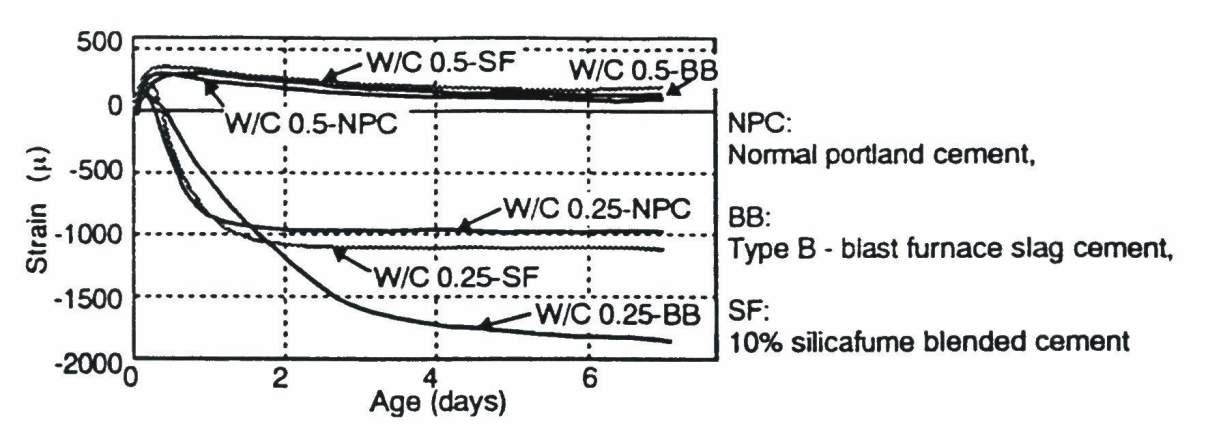


Figure II - 30 : Influence de la présence des ajouts minéraux sur le retrait endogène pour des pâtes de ciment E/C 0.25 et 0.50 (91)

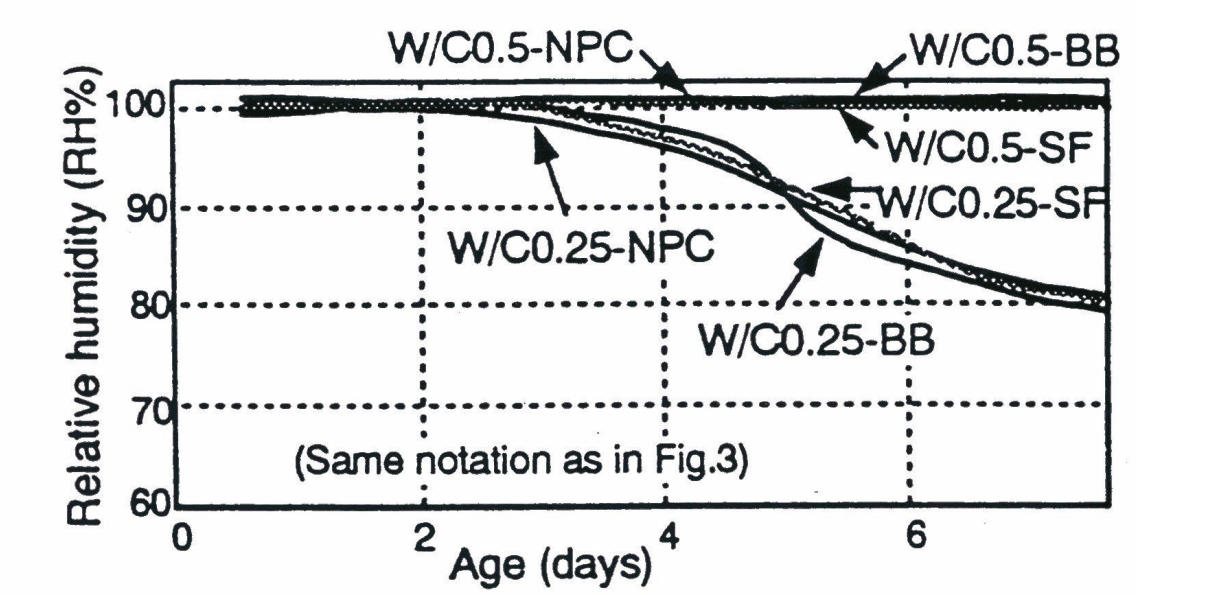


Figure II - 31 : L'influence des ajouts sur l'humidité relative (91)

L'effet des cendres volantes sur le retrait a été également étudié. D'après AOUAD (38), les cendres volantes diminuent le retrait total, à cause de l'absence de chaux dans leur composition et car les cendres volantes sont moins réactives que la fumée de silice et le clinker. Des résultats équivalentes ont été obtenus par SETTER et coll. (57) ces auteurs expliquent que les pâtes contenant des fillers et des cendres volantes possèdent un volume solide plus importante que celui d'un pâte de ciment seule : le contact entre les particules est plus important induisant moins de retrait.

D'après KRISHNA (93) la réduction du retrait en présence de cendres volantes, vient du fait que la présence de ces dernières diminue l'adsorption des adjuvants. La dispersion des grains de ciment et de cendres volantes est alors moindre. Les forces électrostatiques (attractives) sont alors influencées par l'augmentation de potentiel zêta qui traduit le retrait par dispersion des particules.

D'après SCHIEBL et coll. (90), l'influence des cendres volantes se traduit toujours par une réduction du retrait (figure II – 32), mais d'après les mêmes auteurs leur présence réduit les caractéristiques mécaniques en compression du béton.

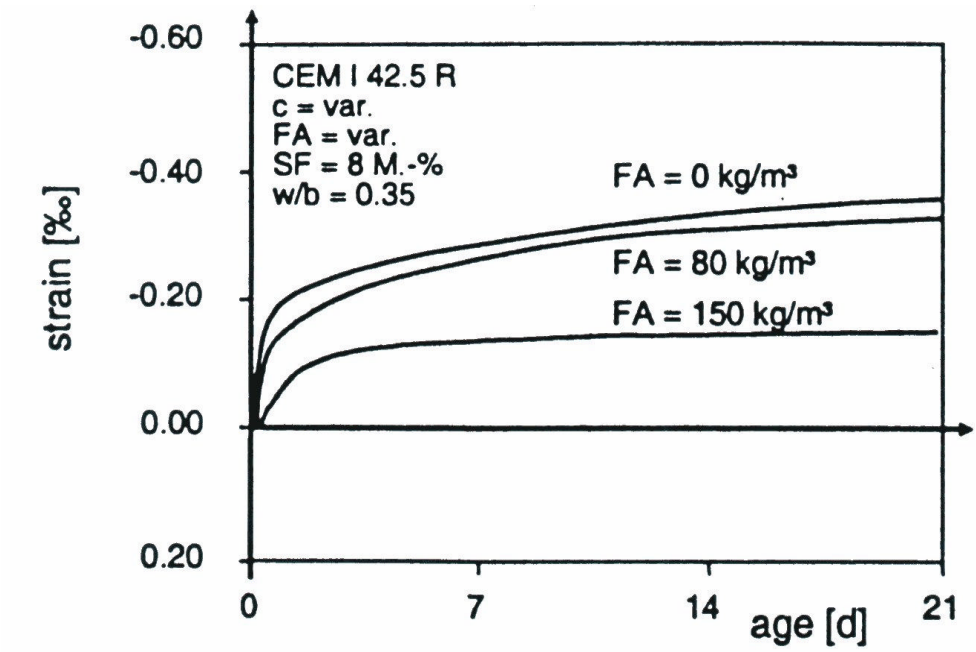


Figure II - 32 : Effet des cendres volantes sur le retrait (90)

D'après TAZAWA et coll. (88), les ciments contenant du laitier ont un retrait plus important, celui-ci est d'autant plus fort que la finesse Blaine est élevée. La substitution du ciment Portland par du ciment au laitier (possédant une finesse élevée) engendre une augmentation du retrait d'environ 70%.

II.4.4 - Effet des adjuvants :

D'après TAZAWA et coll. (86), il existe un effet des adjuvants sur le retrait. D'après BAROGHEL (22), les adjuvants riches en alcalins influencent la composition chimique de la solution interstitielle et augmentent ainsi le retrait d'autodessiccation.

KRISHNA (93), a montré que le retrait des pâtes de ciment de même rapport E/C est plus élevé en présence d'adjuvant lignosulphonate de calcium spécialement dans les dix premières heures. (Ce type d'adjuvant présente un effet de retardateur de prise). D'après KANSTAND et coll. (92), les adjuvants ont un effet dispersant marqué, qui tend à augmenter le retrait.

TAZAWA et coll. (88), ont effectué quelques mesures avec différents types d'adjuvants à un taux de 2% (en poudre) par rapport au poids de ciment. Le retrait est diminué par l'adjuvant à base d'alcool d'oxyde d'alcalin (D1), et par l'adjuvant à base de glycol éther (D2). L'utilisation de l'adjuvant D1 entraîne la diminution du retrait d'environ 50 % (Figure II – 33), parallèlement la tension de surface solide-liquide est diminuée de moitié pour les mêmes échantillons à la même échéance. Les auteurs ont suggéré que la tension de la surface capillaire est la force qui provoque le retrait endogène. Ces résultats sont en accord avec les résultats de KRISHNA (93). Les mêmes auteurs montrent que la substitution de 7.5% du poids de ciment par de la poudre hydrophobe à base de silicates diminue le retrait, cet effet est attribué au fait que cette poudre augmente l'angle de contact entre la phase solide et l'eau capillaire de 47.5° à 115.3° à l'âge de 7 jours et de 48.2° à 64.6° à l'âge de 28 jours. L'augmentation de l'angle, diminue la courbure du ménisque, ce qui réduit la dépression capillaire, qui se traduit alors par la réduction de retrait (Figure II – 34).

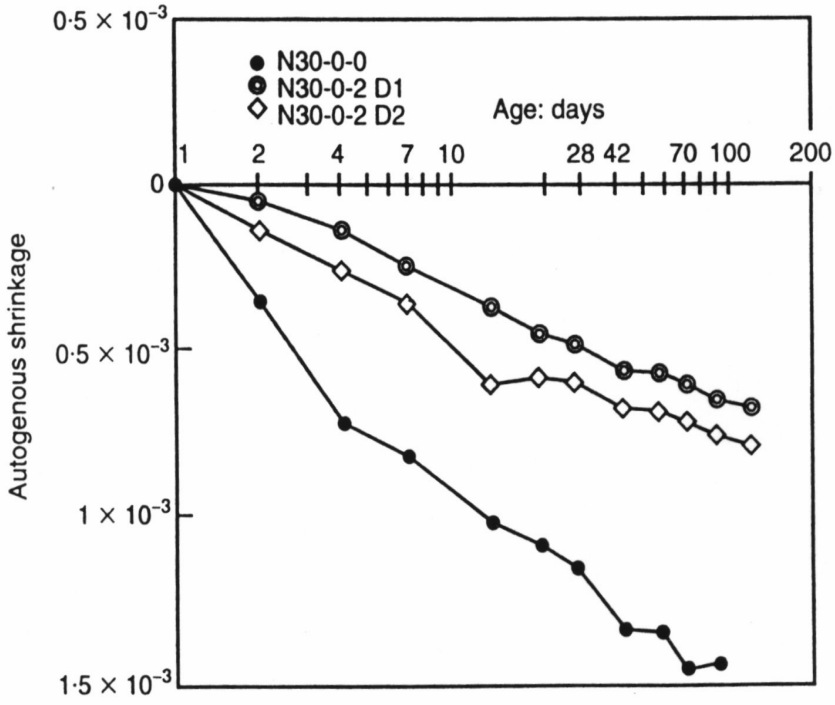


Figure II - 33 : Effet des adjuvants sur la valeur du retrait endogène (88)

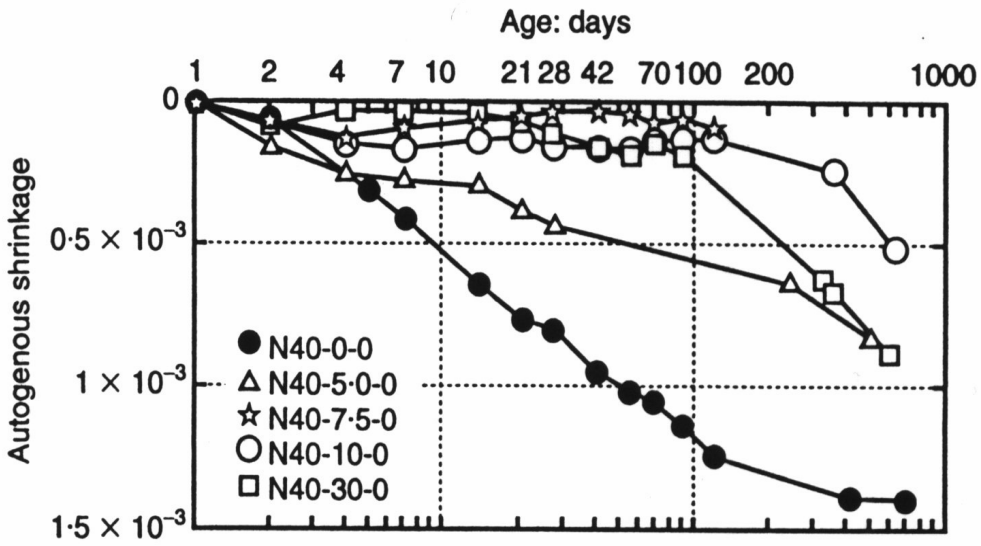


Figure II - 34 : Influence d'ajout de la poudre hydrophobe sur le retrait endogène (88).

SHAH et coll. (94), montrent que l'addition d'adjuvants réducteur de retrait SRA « shrinkage reducing admixtures » réduit effectivement le retrait. Cet effet est dû à la réduction notable de la taille des pores capillaires. La disparition partielle des pores dont la dimension est comprise entre 50 nm et 10 µm engendre une réduction des pressions capillaires et par conséquent une réduction du retrait.

II.4.5 - Effet des granulats :

L'influence de la concentration des granulats dans les bétons sur le retrait a été étudiée par plusieurs chercheurs. BARON (36), montre que le retrait d'un béton est de 6 à 10 fois plus petit que celui de sa pâte. La présence des granulats diminue le volume total de la pâte dans la même section.

TAZAWA et coll. (83 et 88), ont montré que le retrait se produit dans la pâte de ciment. Les granulats s'opposent au retrait. Pour évaluer l'effet des granulats sur le retrait TAZAWA et coll. (88) ont considéré le béton comme un matériau composé de deux phases. Les granulats sont considérés comme des inclusions dispersées dans la matrice cimentaire. Les auteurs ont proposé trois modèles pour déterminer l'influence des différentes concentrations volumiques des granulats sur la valeur et l'allure de la courbe de retrait : modèles Série, Parallèle et de Hobbs. Les expressions de ces modèles sont les suivantes :

1. Série :

$$\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_p}=1-V_a \qquad (12)$$

2. Parallèle :

$$\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_p}=\frac{1-V_a}{(\frac{E_a}{E_p}-1)V_a+1} \qquad (13)$$

3. Hobbs :

$$\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_p}=\frac{(1-V_a)(K_a/K_p+1)}{1+K_a/K_p+V_a(K_a/K_p-1)} \qquad (14)$$

Avec :

$$K=\frac{E}{1-2\nu} \qquad (15)$$

ε_c : Retrait endogène du béton,

ε_p : Retrait endogène de la pâte de ciment,

V_a : Concentration volumique des granulats,

E_a : Module d'élasticité des granulats,

E_p : Module d'élasticité de la pâte de ciment,

ν : Coefficient de Poisson.

D'après TAZAWA et coll. (83), la meilleure estimation de l'influence du volume des granulats est donnée par le modèle de Hobbs.

D'après TAZAWA et coll. (88), dans le cas où $E_a > E_p$, le modèle série donne la meilleure estimation et le modèle parallèle donne la moins bonne estimation. Les granulats diminuent la proportion du volume de pâte de ciment et possèdent une déformation élastique plus faible qui s'oppose au retrait.

Par ailleurs, les granulats légers ou poreux pourraient influencer la valeur du retrait surtout à faible rapport E/C. Cet effet a été étudié par TOMA (91). Pour deux bétons dont l'un avec des granulats secs et l'autre avec des granulats humides, elle montre qu'il existe 27% de

différence entre les valeurs de retrait mesurées à 24 heures, le béton avec granulats secs affichant le retrait le plus élevé (figure II – 35). Cet auteur explique cet effet par deux points :

- Les granulats secs absorbent de l'eau restée disponible pour l'hydratation à court terme, ceci implique une structure plus dense de la pâte de ciment contenant des pores plus fins, les forces capillaires sont donc plus fortes générant un retrait plus élevé.

- Les granulats poreux emmagasinent de l'eau et la fournissent plus tard au ciment quand l'eau de gâchage n'est plus disponible pour l'hydratation. Cette eau sera alors utilisée par le ciment pour poursuivre son hydratation**.**

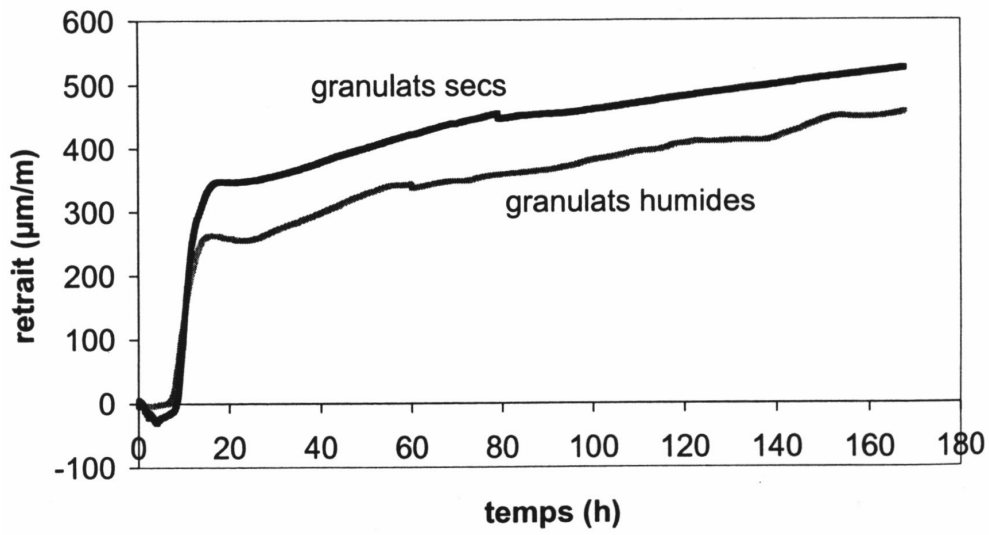


Figure II - 35 : Influence des granulats humides et secs sur la valeur du retrait (91)

Le travail de SETTER et coll. (56) montre également que la présence de granulats diminue le retrait.

BREUGEL et coll. (95), ont étudié l'effet des granulats légers saturés avec un rapport E/C = 0.37. Dans une première série, Ils ont remplacés les granulats denses par des granulats légers « Liapor F 10 », les proportions de granulats remplacés sont : 10%, 17.5% et 25%. Les granulats sont saturés en eau avant le gâchage.

Dans une seconde série, ils ont effectué un remplacement total des granulats mais humidifiés à différents taux d'humidité : 30%, 70% et 100%. Les auteurs ont utilisé deux types de granulats légers pour effectuer cette série « Liapor F 10 et Lytag ».

Pour toutes les séries les mesures de retrait commencent 6 heures après le gâchage. La mesure indique qu'une substitution partielle de granulats denses par des granulats légers diminue le retrait :

- Le remplacement de 25% de granulats normaux par des granulats légers, donne un retrait plus faible d'environ de moitié après 144 heures (Figure II – 36). Entre 12 et 15 heures un gonflement est observé.

- Le remplacement total des granulats non saturés par des granulats saturés à 100% manifeste une expansion jusqu'à 24 heures, puis un plafonnement jusqu'à 5 jours (figure II – 37).

- Le remplacement total des granulats non saturés par des granulats humidifiés à 70% manifeste un léger retrait jusqu'à 10 heures suivi d'un gonflement jusqu'à 20 heures puis un plafonnement jusqu'à 5 jours (figure II – 37).

- Le remplacement total des granulats non saturés par des granulats humidifiés à 25% montre un retrait jusqu'à 13 heures suivi d'un gonflement entre 13 et 18 heures puis un plafonnement jusqu'à 5 jours.

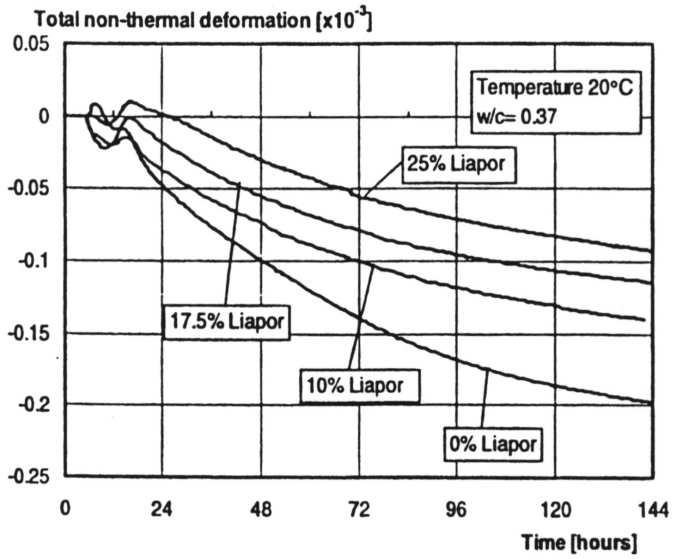


Figure II - 36 : Influence du remplacement des granulats denses par des granulats légers (95)

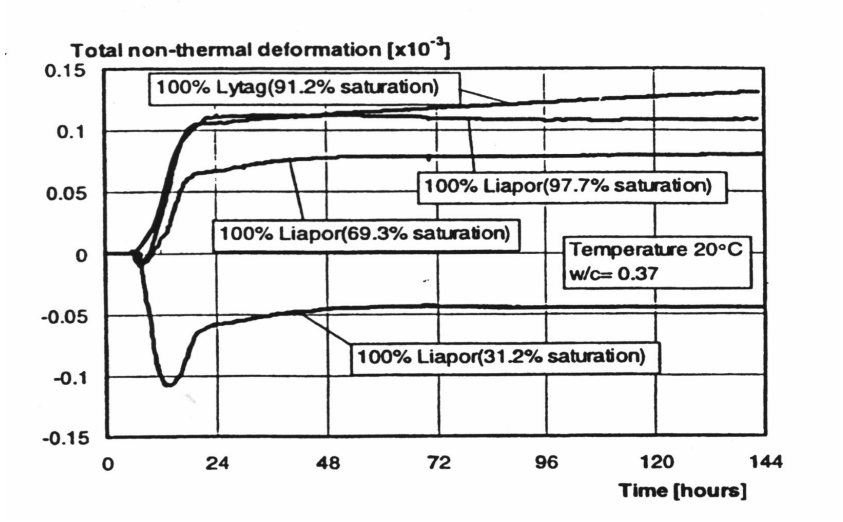


Figure II - 37 : Effet de la saturation des granulats sur le retrait endogène (95)

Dans tous les cas étudiés, l'hydratation s'est produite à température constante. Les auteurs expliquent la diminution du retrait par la présence de l'eau initiale dans la matrice cimentaire, et par augmentation du module d'élasticité du béton avec l'hydratation en utilisant les granulats saturés par l'eau.

Les mêmes auteurs (BREUGEL et coll., 96), ont utilisé la même technique mais en commençant la mesure 1 jour après le gâchage. Ils ont montré que le remplacement de 25% de granulats denses par des granulats légers et saturés diminue le retrait qui devient négligeable (figure II – 38).

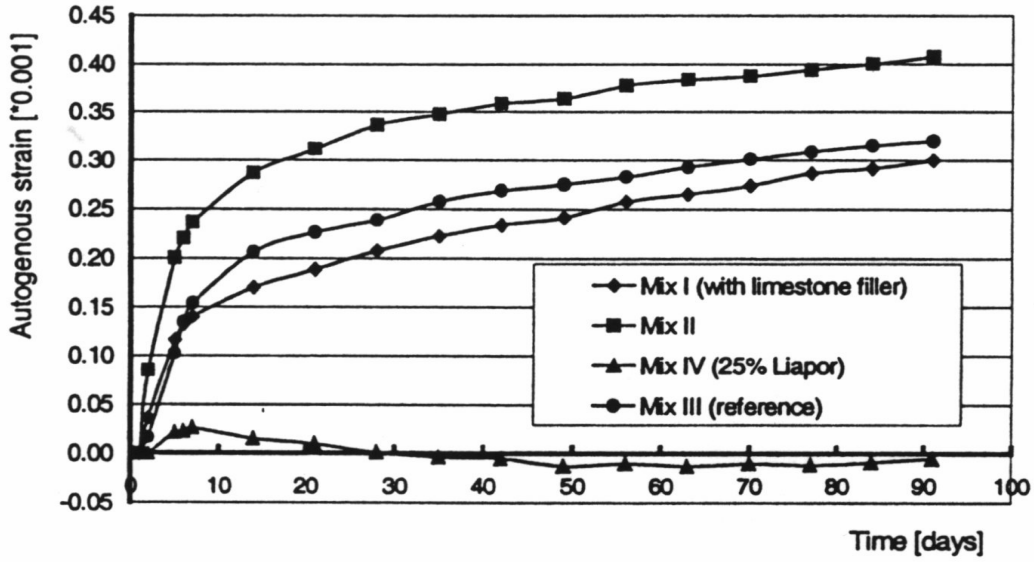


Figure II - 38 : Influence du remplacement des granulats denses par des granulats légers sur le retrait un jours après le gâchage (96)

II.5 – Discussions des résultats et conclusion

Ce chapitre a donc présenté les différents types de retrait et leur mesure, les différentes techniques de mesure du retrait endogène présentes dans la littérature, les méthodes spécifiques de mesure de la contraction Le Châtelier et les paramètres qui influencent le retrait endogène.

On observe une tendance commune des chercheurs, indépendamment de la méthode de mesure qu'ils préconisent. Tous, ont essayé de commencer la mesure le plutôt possible, pour obtenir le maximum d'informations sur le comportement des mortiers aux jeunes âges. Nous présenterons dans le chapitre suivant le montage expérimental mis au point dans le cadre de cette étude.

Les mesures réalisées par les différents chercheurs montrent que la réduction du rapport E/C conduit à l'augmentation du retrait. La diminution du rapport E/C réduit la taille des pores capillaires et par conséquente augmente l'intensité des pressions capillaires qui se traduit par l'autodessiccation.

Les pâtes de ciment manifestent un retrait plus élevé que celui du béton, ceci est lié à l'effet de la rigidité des granulats (module d'élasticité plus fort que celui de la pâte de ciment) et à la réduction de la proportion de pâte de ciment.

Le rôle de la nature de ciment est souvent controversé dans la littérature, en particulier, ce qui concerne sa composition minéralogique du ciment. Par ailleurs, l'effet des adjuvants n'est pas encore bien expliqué. Pour ce qui est des ajouts, la fumée de silice engendre une augmentation de retrait par réduction de la taille des pores capillaires qui induit une augmentation des pressions capillaires. Il semble que les autres ajouts minéraux fassent varier le retrait dans le même sens hormis les cendres volantes.

Chapitre III - Développement d'un dispositif expérimental pour l'étude des variations volumiques et sa validation

Ainsi que précisé dans les paragraphes précédents, l'objectif de cette étude est de concevoir un système expérimental permettant de caractériser une formulation de matériau cimentaire

vis-à-vis des déformations endogènes. Ce système doit permettre d'étudier le comportement des bétons aux jeunes âges jusqu'à 72 heures après le gâchage. Ce système devra permettre de caractériser le phénomène des variations volumiques et être en mesure de mener les essais de manière continue et reproductible. Une fois cet objectif atteint, il s'agira d'exploiter au mieux les synergies entre plusieurs essais et de les traduire en terme d'une meilleure compréhension physique et chimique des phénomènes.

Parmi les méthodes expérimentales existantes, nous avons choisi d'utiliser la méthode de pesée hydrostatique pour évaluer les variations volumiques aux jeunes âges.

La phase de validation des essais est d'une grande importance. Il est tout d'abord possible de faire varier la géométrie des éprouvettes étudiées, d'évaluer les artefacts et d'effectuer les corrections nécessaires afin de s'assurer qu'aucun effet d'échelle ne vient perturber le résultat des mesures. Il est important de noter que les artefacts mis en évidence ne sont généralement pas imputables au système de mesure. La compréhension des artefacts, a priori, lorsqu'elle a été possible, a mené à une meilleure compréhension du comportement des matériaux.

III.1 - Principe de l'expérience

III.1.1 - La pesée hydrostatique :

La méthode de mesure retenue est de type volumique. Elle a été développée par WALTER (97) et mise au point par MITANI (45). La mesure du retrait au très jeune âge est très délicate car le mortier (ou la pâte) n'a pas encore durci. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser une pesée hydrostatique photo III-1.

Photo III - 1 : Dispositif expérimental de mesure des variations volumiques

Le principe de ce dispositif est basé sur la variation de la poussée d'Archimède.

III.1.2 – Expression de la variation volumique :

Soit :

- P_0 le poids apparent de l'éprouvette dans l'eau à l'instant t_0,
- P_1 le poids de l'éprouvette dans l'eau à l'instant t_1,
- V_0 le volume de l'éprouvette à l'instant t_0,
- V_1 le volume de l'éprouvette à l'instant t_1,
- ρ_m la masse volumique de l'éprouvette,
- ρ_{eau} la masse volumique de l'eau,
- m_{eau} la masse de l'éprouvette dans l'eau,
- m_{air} la masse de l'éprouvette dans l'air,
- g l'accélération de la pesanteur.

Schéma :

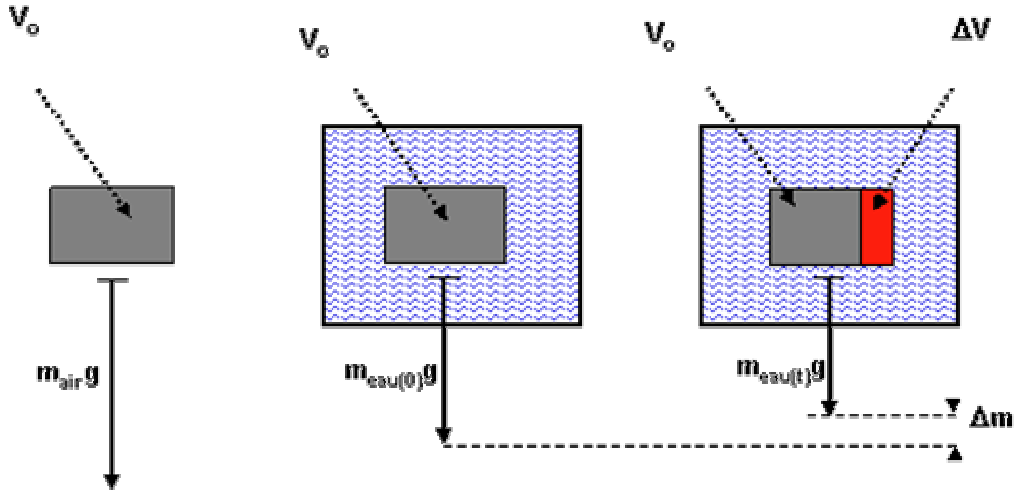


Figure III - 1 : Présentation schématique de la manipulation.

Le poids apparent de l'éprouvette s'écrit alors :

$$P_0 = m_{air} * g - \rho_{eau} * g * V_0 \quad (1)$$

$$P_1 = m_{air} * g - \rho_{eau} * g * V_1 \quad (2)$$

On peut aussi écrire :

$$\Delta P = P_0 - P_1 = m_{air} * g - m_{air} * g - \rho_{eau} * g * V_0 + \rho_{eau} * g * V_1 \quad (3)$$

$$\Delta P = \rho_{eau} * g * (V_1 - V_0) \quad (4)$$

On en déduit :

$$\Delta V = \frac{\Delta P}{\rho_{eau} * g} = \frac{\Delta m * g}{\rho_{eau} * g} = \frac{\Delta m}{\rho_{eau}} \quad (5)$$

Avec $\Delta m = m_{eau(t)} - m_{eau(0)}$ (6)

En appliquant de nouveau le principe de la poussée d'Archimède, on obtient :

$$V_0 = \frac{(m_{air} - m_{eau0})}{\rho_{eau}} \quad (7)$$

On peut alors calculer la réduction de volume de l'éprouvette. Ce qui donne finalement.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{(m_{eau(t)} - m_{eau(0)})}{(m_{air} - m_{eau(0)})} \quad (8)$$

III.2 – Description du dispositif

La méthode est basée sur la pesée hydrostatique d'un échantillon de mortier frais placé dans une membrane étanche plongée dans un bain à 20°C suffisamment grand afin d'éliminer les effets thermiques. La membrane retenue doit être suffisamment souple afin de suivre les variations volumiques du matériau sans le comprimer. Le dispositif expérimental est décrit sur la figure III - 2.

Après le malaxage, 300 ± 20 g de matériau sont introduits dans la membrane à l'aide d'un entonnoir métallique. La membrane est vibrée pendant 60 secondes (sur une table vibrante) à la fréquence de 50 Hz afin d'évacuer les bulles d'air. Puis, à l'aide d'une pompe à vide, l'air restant est évacué tout en roulant la membrane. Ensuite, tout en maintenant le vide, la membrane est délicatement nouée à son extrémité. Cette membrane est ensuite rincée, séchée délicatement à l'aide d'un chiffon puis pesée.

Elle est alors placée dans le serpentin, lui même accroché à la balance. L'acquisition est tout de suite lancée. Habituellement, les délais entre la mise en contact de l'eau avec le ciment et le lancement de l'acquisition sont de l'ordre 15 minutes.

La pesée est effectuée en continu durant 72 heures. Après détachement du serpentin de la balance, sa dérive éventuelle est vérifiée. On retire l'échantillon durci du serpentin et l'on pèse le serpentin seul en plongeant en même temps la membrane dans l'eau afin de retrouver le même niveau dans le bac que lors du début de l'essai. Ensuite, on sèche et l'on pèse la membrane contenant le matériau durci. Cette masse augmente entre le début et la fin de l'essai. Cette différence provient de l'absorption d'eau par la membrane (BARCELO, 48). De plus, ces deux pesées permettent de s'assurer que la membrane ne s'est pas percée lors de l'essai.

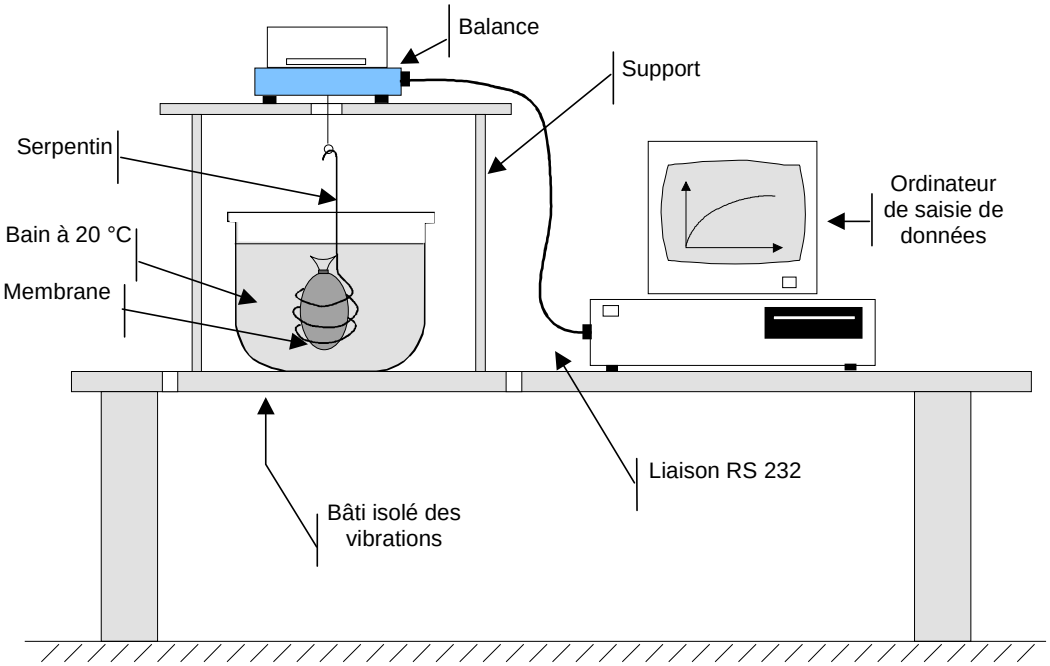


Figure III - 2 : Banc de mesure des variations volumiques par pesée hydrostatique

La variation de volume du matériau est déduite de la relation de la poussée d'Archimède qui correspond au poids du liquide déplacé. Les mesures sont corrigées afin de tenir compte de la prise en eau de la membrane ainsi que de la dérive de la balance.

III.3 – Formulation de base de la validation

Les essais des variations volumiques ont été réalisés sur deux types de matériaux. Un mortier à haute performance (MHP) avec différents types de ciments et d'adjuvants et un mortier à ultra haute performance (MUHP) avec un seul type de ciment. La composition du MUHP ne peut être divulguée pour des raisons de confidentialité. Le ciment utilisé pour cette formulation est un CEM I 52.5 R.

La formulation du mortier MHP étudié est donnée dans le tableau suivant (Tableau III – 1) :

Constituants	**Dosage (kg/m^3)**
Ciment (C)	665
Sable normalisée 0/4	1330
Eau totale(E)	233

Tableau III - 1 : Composition de mortier MHP utilisé

La quantité d'adjuvant dépend directement de sa nature et du type de ciment. Pour chaque cas, le point de saturation a été sélectionné à partir de la courbe du temps d'écoulement réalisé à

l'aide du cône de Marsh selon la méthode AFREM. Le tableau III – 2 présente les points de saturation de chaque cas. Trois types d'adjuvants avec onze types de ciments ont été utilisés. Chaque ciment, nous a permis d'étudier différents paramètres (finesse, C_3A, quantités de laitier…).

Les différents ciments utilisés sont : CEM I, CEM V/A, CEM III/C, CEM II/B et CEM III/B. Les différents adjuvants utilisés sont : Sikament 1, Sikament FF86 et Sikament HE200. Le sable est un sable 0/4 normalisé.

Type de ciment	Types d'adjuvant	Point de saturation en (%) du poids de ciment
CEM I 42.5 R (Heming)	Poly - Mélamine 1*	1.0
	Copolymère Vinylique**	1.0
	Poly - Mélamine 2***	1.5
CEM V/A 32.5 PMES (Heming)	Poly - Mélamine 1	1.4
	Copolymère Vinylique	0.9
	Poly - Mélamine 2	0.6
CEM II/B 42.5 (Heming)	Poly - Mélamine 1	1.6
	Copolymère Vinylique	1.5
	Poly - Mélamine 2	1.2
CEM III/C 32.5 PMES (Ebange)	Poly - Mélamine 1	2.0
	Copolymère Vinylique	1.0
	Poly - Mélamine 2	1.5
CEM III/B 32.5 PMES (Ebange)	Poly - Mélamine 1	1.3
	Copolymère Vinylique	1.5
	Poly - Mélamine 2	2.0
CEM I 52.5 R CP2 (Le TEIL)	Poly - Mélamine 1	2.1
	Copolymère Vinylique	0.9
	Poly - Mélamine 2	1.5
CEM I 32.5 R CP2 (Heming)	Poly - Mélamine 2	1.0
CEM I 42.5 R CP2 (Heming)	Poly - Mélamine 2	1.15
CEM I 52.5 R CP2 (Heming)	Poly - Mélamine 2	1.3
CEM II/B 32.5 R (SVL) CP1 (Heming)	Poly - Mélamine 2	1.1
CEM V/A 32.5 R PM ES CP1 (Heming)	Poly - Mélamine 2	1.0
*: : SIKAMENT HE 200, ** : SIKA 10, *** : SIKAMENT FF86		

Tableau III - 2 : Présentation des points de saturation mesurés à l'aide du cône de March selon la méthode AFREM.

III.4. - Exploitation des données

Une fois que la durée de la manipulation est atteinte, il faut arrêter l'acquisition et importer le fichier de mesures sous Excel afin de tracer la courbe donnant le retrait de l'échantillon en fonction du temps, en appliquant la formule suivante:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(m_{eau(t)} - m_{eau0})}{(m_{air0} - m_{eau0})} \times 100[\%] \qquad (9)$$

Avec :

- $m_{eau(t)}$: masse de l'éprouvette dans l'eau à l'instant t ;
- m_{eau0} : masse de l'éprouvette dans l'eau au début de la manipulation ;
- m_{air0} : masse de l'éprouvette dans l'air au début de la manipulation ;
- Variation de masse (dm) = $m_{eau(t)}$ - m_{eau0} (10)

III.4.1 – Les différentes phases des variations volumiques

Les mesures des variations volumiques permettent d'observer un comportement similaire pour tous les mortiers. Les courbes de variation volumique présentent la même allure que celle illustrée par la figure III - 3.

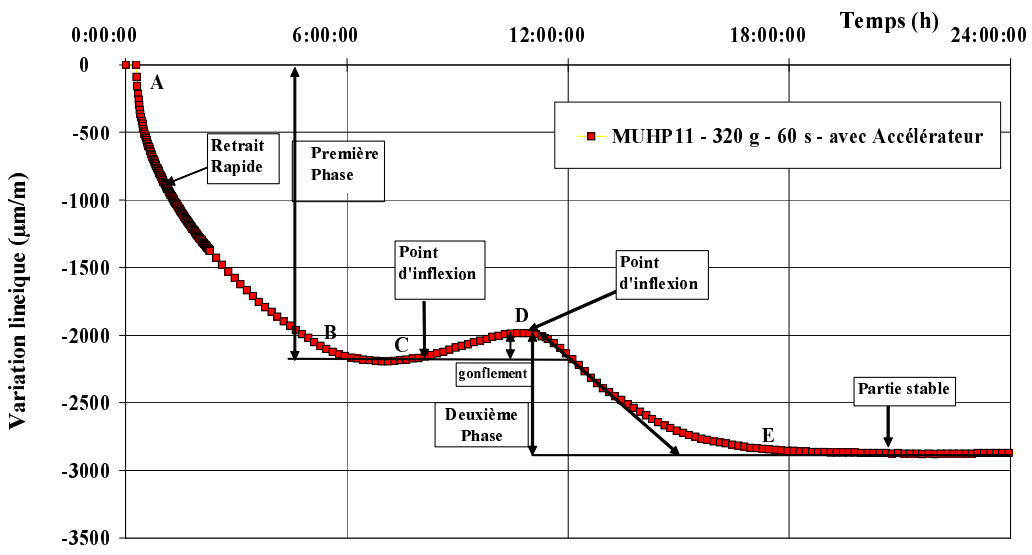


Figure III - 3 : Les différentes phases du retrait

On peut décomposer la courbe de retrait aux jeunes âges en différentes phases, quel que soit le mélange.

- Une première phase que nous nommons « retrait rapide », comprise entre les points A et B. Elle correspond à une diminution rapide du volume de l'échantillon, au cours des premières heures.
- La deuxième phase entre les points C et D est une phase de gonflement.
- La troisième phase, entre les points D et E, est la deuxième phase du retrait.
- Enfin la dernière phase, à partir du point E, est la partie stable de la courbe, durant laquelle la variation volumique de l'échantillon est presque nulle.

III.4.2 - Correction des mesures

Après certaines mesures nous nous sommes rendus compte que plusieurs facteurs présentent une influence sur la valeur des mesures des variations volumiques, d'où la nécessité de faire d'intervenir un certain nombre de corrections. Ces paragraphes décrivent les différentes corrections appliquées à la mesure des variations volumiques.

III.4.2.1 - Correction de temps :

Cette correction est effectuée en considérant que la réaction a commencé dès l'instant de la mise en contact de l'eau et du ciment, et les temps de malaxage, de remplissage de la membrane et le lancement de l'acquisition ne peuvent pas être négligés.

$$t_c = t_t + t_g \qquad (11)$$

Avec :

- t_c : temps de mesure corrigé ;
- t_t : temps de mesure à l'instant t ;
- tg : temps compris entre le début du gâchage et le lancement de la mesure.

III.4.2.2 - Correction de la masse à l'air :

Des essais préliminaires illustrés par la figure III - 4 ont montré que le latex absorbe de l'eau. Il est donc nécessaire d'effectuer une correction liée à ce phénomène.

Le premier essai repéré eau1 présenté par la figure III - 4 est réalisé en remplissant le latex d'eau et en l'immergeant directement dans le bain de pesée hydrostatique. On constate alors une prise d'eau de 0,17 grammes. Les deux autres essais repérés respectivement eau2 et eau 3 ont été réalisés en immergeant préalablement le latex dans l'eau pendant respectivement 2 et 4 heures. La prise d'eau est alors réduite de moitié. Compte tenu de ces résultats nous avons proposé une immersion au préalable du latex seul pendant 2 heures dans de l'eau avant le début de l'essai.

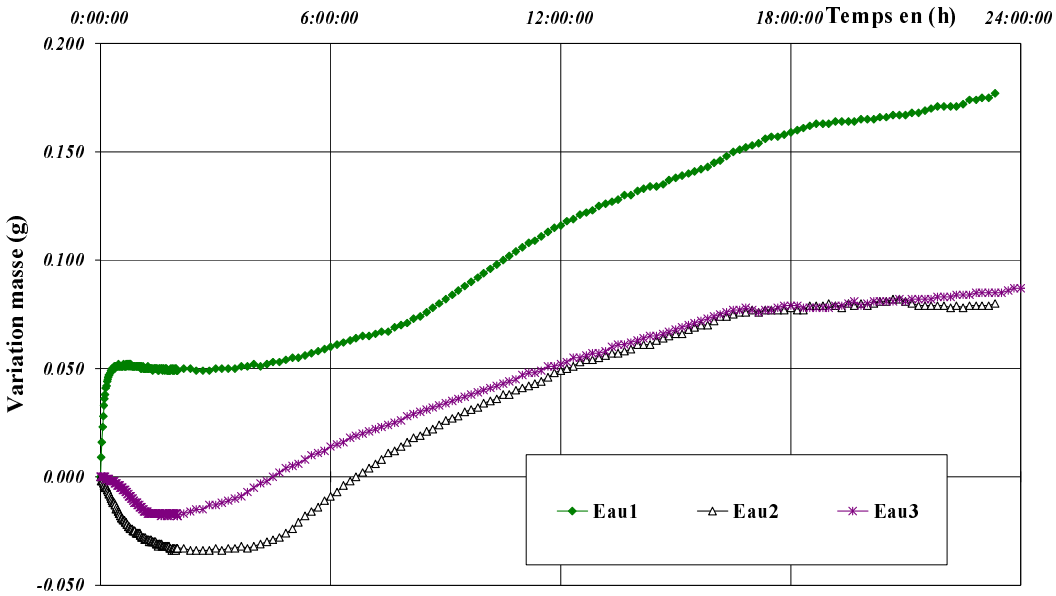


Figure III - 4 : Absorption de l'eau par la matière latex.

$$m_{air(c)} = m_{air0} + (m_{airf} - m_{air0}) \times \frac{(t_c - t_g)}{(t_f - t_g)} \qquad (12)$$

Avec :

- $m_{air(c)}$: masse corrigée de l'éprouvette dans l'air à l'instant t ;
- m_{airf} : masse de l'éprouvette dans l'air à la fin de la manipulation ;
- m_{air0} : masse de l'éprouvette dans l'air au début de la manipulation ;
- t_f : temps de mesure final.

$$\frac{\Delta V}{V} = -100 \frac{dm}{(m_{air(c)} - m_{eau0} + m_{serp})} \qquad (13)$$

Avec :

- m_{serp} : masse du serpentin dans l'eau.

Si l'on prend l'hypothèse selon laquelle notre déformation est isotrope, on peut alors écrire la formule suivante (PETROV et coll., 99) :

$$\text{Variation linéaire } \frac{\Delta L}{L} = \frac{\frac{\Delta V}{V}}{3} \qquad (14)$$

$$\text{Variation linéaire } \Delta L \text{ (µm/m)} = \frac{\Delta L}{L} \times 10000 \qquad (15)$$

III.4.2.3 - Corrections de la dérive de la balance et celle de la prise d'eau :

La balance utilisée présente une certaine dérive en fonction du temps, cette dérive est donnée par le fabriquant. Afin d'éliminer cet effet sur les mesures du retrait, nous avons suivi cette dérive sur une masse de 200 g accrochée de manière similaire à celle d'une mesure de retrait. La courbe de la figure III-5 illustre la dérive de balance obtenue qui ne dépasse pas 0,009 g. En pratique, après chaque mesure, cette dérive est mesurée une fois que l'échantillon est décroché.

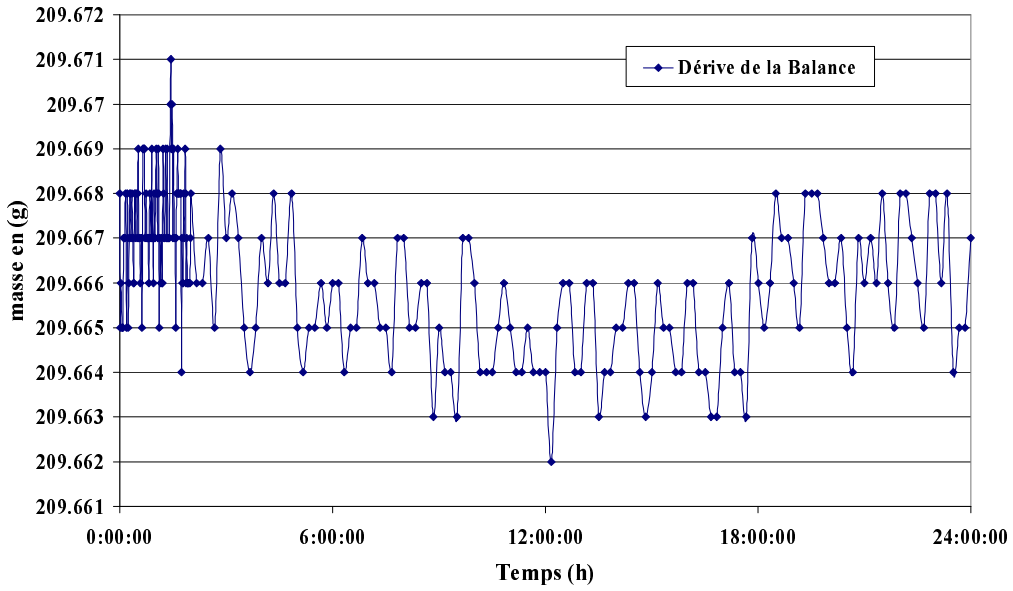


Figure III - 5 : Dérive de la balance.

En ce qui concerne la correction de prise d'eau, elle est déterminée par différence des masses de l'éprouvette avec le latex (bien séché de l'extérieur) avant et après la mesure du retrait.

$$CDP = m_{dérive} + \text{Prise de l'eau} \qquad (16)$$

Avec :

- CDP : correction dérive et prise d'eau
- $m_{dérive}$: dérive de balance ;
- prise de l'eau = $m_{airf} - m_{air0}$.

$$\frac{\Delta V_c}{V} = \frac{dm_c}{(m_{airc} - m_{eaut_c} + m_{serp})} \qquad (17)$$

III.4.2.4 - Correction totale :

Après nombreuses mesures avec différentes membranes, nous sommes rendus compte que l'absorption dépend de la nature de la membrane utilisée. Ce type de correction prend en compte la dérive de balance et la prise d'eau de l'éprouvette pendant la mesure.

- Dans la première correction, la courbe d'absorption obtenue est irrégulière et oblige l'opérateur à immerger la membrane pendant deux heures dans l'eau avant son utilisation. (figure III – 4) :

$$dm_c = dm \qquad \textbf{Si } t_c < 12 \textbf{ heures} \qquad (18)$$

$$dm_c = dm - CDP \times \frac{(t_c - 12)}{(t_f - 12)} \qquad \textbf{Si } t_c > 12 \textbf{ heures} \qquad (19)$$

- compte tenu de la forte et variable absorption constatée avec la première matière utilisée, il est apparu nécessaire de rechercher un nouveau type de latex permettant de minimiser les effets de cette absorption. Cette nouvelle matière, plus fine et plus étanche que la précédente, présente l'avantage d'effectuer une correction plus adaptée à notre mesure.

Dans cette nouvelle correction, les deux équations (18 et 19) écrites précédemment deviennent comme suit :

$$dm_c = dm - CDP \times \frac{t_t}{t_f} \qquad (20)$$

La figure III - 7 présente les courbes d'absorption brute et corrigée pour cette nouvelle matière. Dans cette même figure, est également présenté le résultat d'application de cette correction à la courbe brute de retrait d'un mortier à base d'un ciment CEM III/B. Dans la suite de notre travail expérimental, l'ensemble des courbes de retrait est donné après cette correction.

Alors :

$$\frac{\Delta L_c}{L} = \frac{\frac{\Delta V_c}{V}}{3} \qquad (21)$$

$$\text{Variation linéaire corrigée } \Delta L_c \text{ (µm/m)} = \frac{\Delta L_c}{L} \times 10000 \qquad (22)$$

La figure III – 6 illustre l'application de ces corrections sur un exemple d'essai.

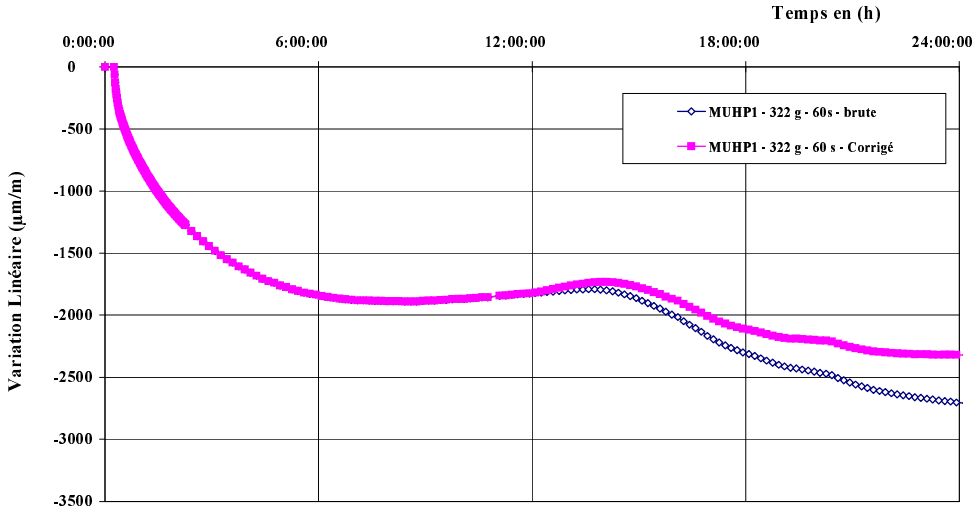


Figure III - 6 : Courbes du retrait corrigée et non corrigée.

.

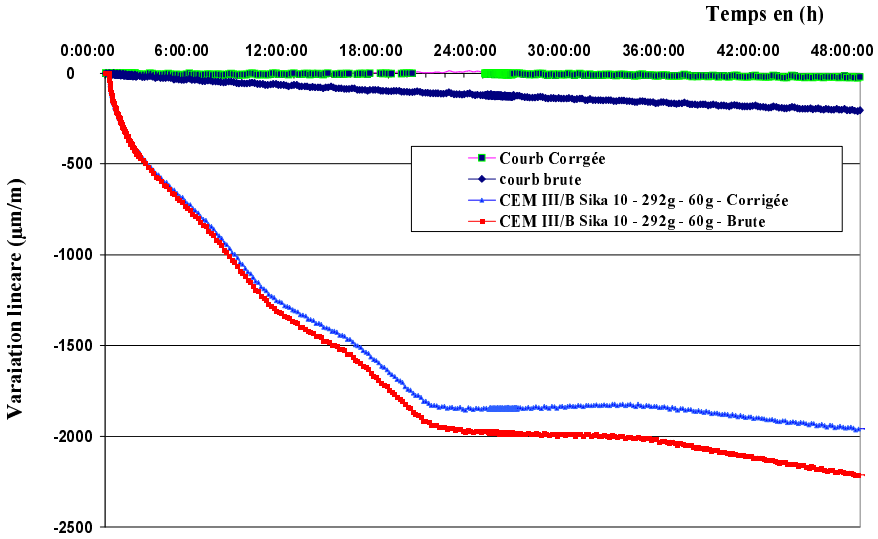


Figure III - 7 : Courbe de retrait après application de la nouvelle correction d'absorption

III.4.3 –- Résultats de la validation du dispositif :

III.4.3.1 – Campagne expérimentale :

Le dispositif de mesure des variations volumiques par pesée hydrostatique a été développé au LERM en 1998. Ce dernier a été reproduit au CTG au cours de l'année 1999. Il nous a donc semblé important d'effectuer une campagne d'essais croisés entre les deux laboratoires afin de valider la méthode de mesure et de répondre aux interrogations posées lors de sa mise au point, (BOURNAZEL, 37, MITANI, 45). En effet, plusieurs problèmes se sont posés lors des premières campagnes expérimentales, notamment concernant le choix de la membrane, le volume du récipient, la précision de la balance etc….

Après application des corrections, on a essayé d'éliminer tous les effets liés à l'expérimentation. On a ensuite recherché les facteurs susceptibles d'influencer l'allure du retrait et sa valeur.

Avant d'aller plus loin, et pour compléter la validation de notre système de mesure, une expérience de retrait a été réalisée deux fois dans les mêmes conditions et avec la même formulation. La figure III - 8 présente les courbes de retrait obtenues ainsi que leur moyenne qui servira, par la suite de courbe de référence.

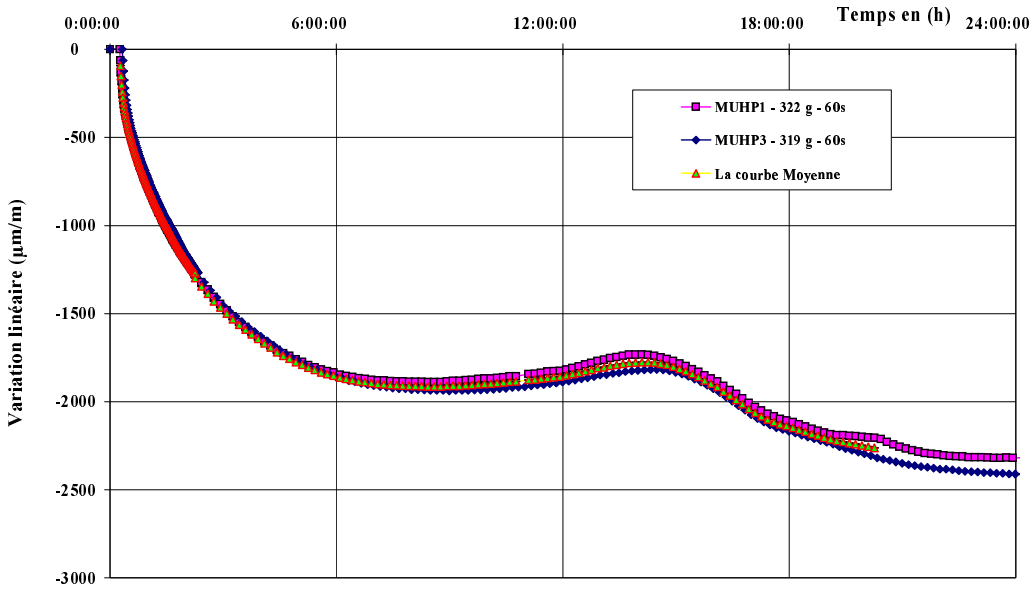


Figure III - 8 : Répétabilité des variations volumiques et leur courbe moyenne

Cette expérience a montré que, l'allure et l'amplitude des courbes restent constantes et l'écart maximum entre les deux courbes n'est jamais supérieur à 3 % par rapport au retrait total.

Après avoir mis au point les corrections et changer le latex, nous nous sommes assurés de la répétabilité de notre essai. Une série de quatre mesures de la même expérience a été alors réalisée dans les mêmes conditions et avec la même formulation. Les résultats obtenus sont présentés avec leur moyenne dans la figure III – 9. A partir des résultats obtenus, l'écart type a été calculé et donne une incertitude (à 95% de confiance) qui ne dépasse pas 6 % par rapport au retrait total. Nous avons estimé que cette valeur correspond à la précision des mesures.

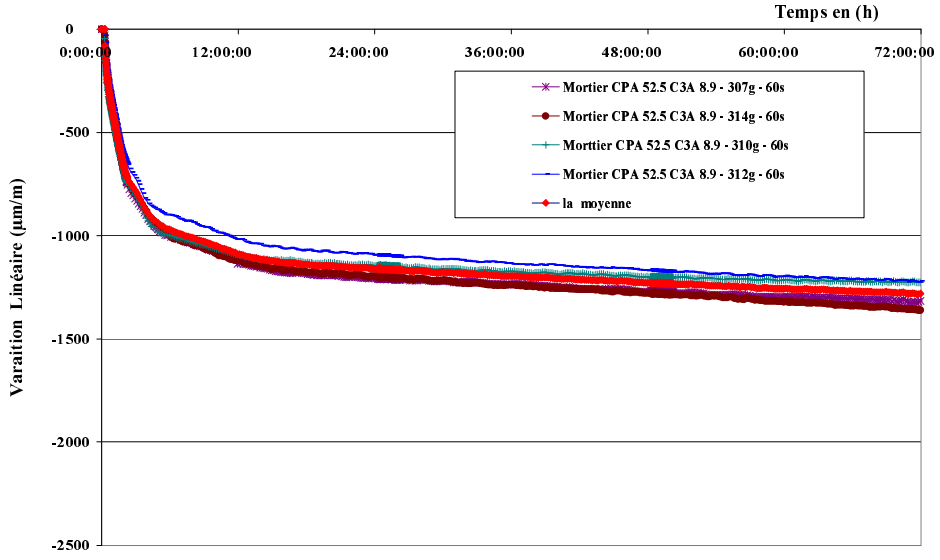


Figure III - 9 : Résultats de la répétabilité de mesure du retrait effectuée avec notre montage expérimental et leur moyenne

III.4.3.2 – Validation de la mesure pour CEM I 52.5 R :

La mesure de la chaleur d'hydratation de l'échantillon nous permet de connaître la fin de la période dormante. En reportant la courbe de dégagement de la chaleur d'hydratation sur celle des variations volumiques, le point C (de la figure III – 3) qui marque le début du gonflement, correspond au début de dégagement de chaleur (figure III – 10). La température est indiquée en signe négatif pour montrer la corrélation entre les deux mesures.

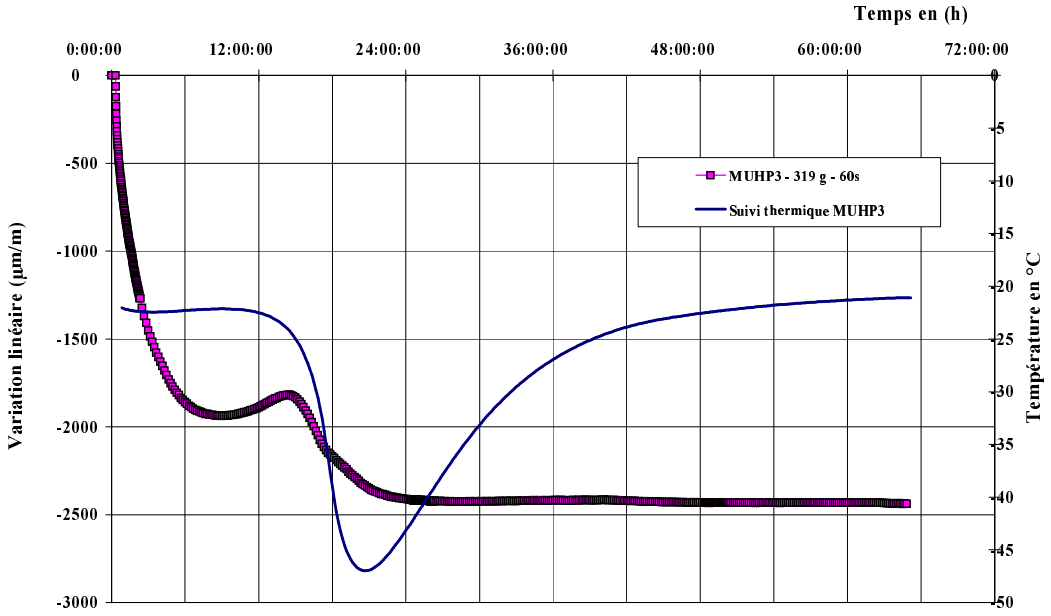


Figure III - 10 : Evolution de la température du MUHP et du retrait au cours du temps

La mesure de temps de prise effectuée à l'aide de l'aiguille de Vicat, montre que le début de prise coïncide avec le début du gonflement (cf. figure III - 11), et la fin de prise correspond au début de la stabilité du régime de retrait (point E sur la figure III – 3). L'enfoncement de l'aiguille est indiqué en négatif pour montrer la corrélation entre les deux mesures.

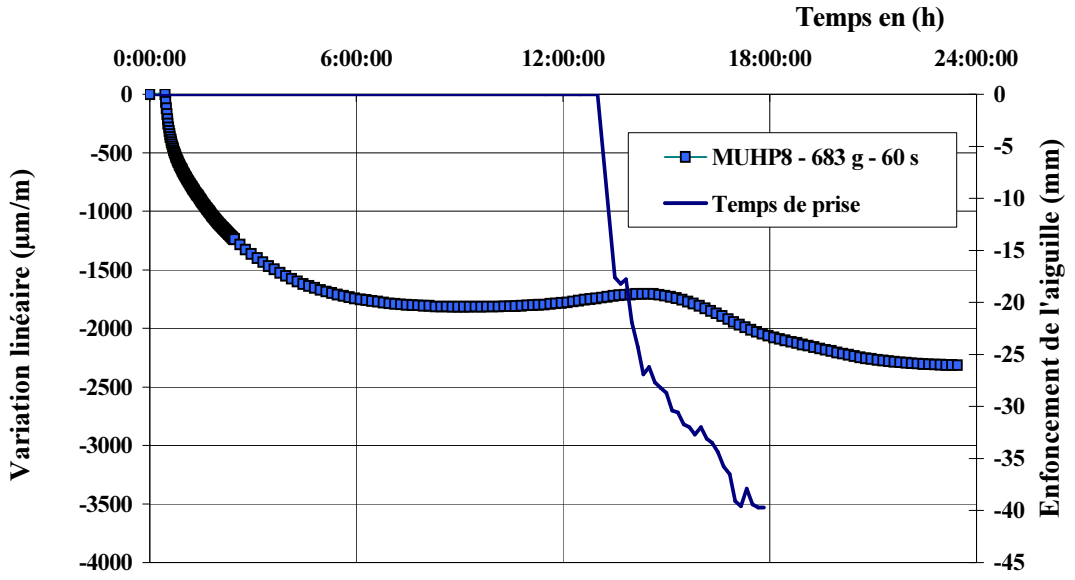


Figure III - 11 : Evolution du retrait du MUHP et de temps de prise au cours du temps.

III.4.3.3 - Validation pour les autres types de ciments :

Afin de s'assurer de la validation de la manipulation quel que soit le ciment utilisé, la même expérience a été réalisée pour les ciments les plus utilisés en France et certains adjuvants. Les figures III - 12 à III - 15 représentent les élévations de température lors des variation volumiques correspondants.

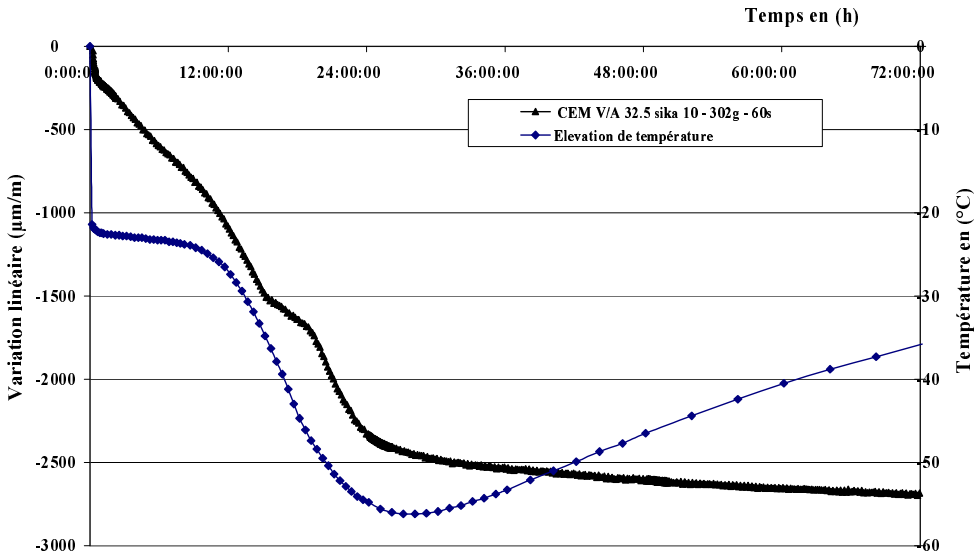


Figure III - 12 : Evolution de la température et des variations volumiques du MHP à base de CEM V/A au cours du temps

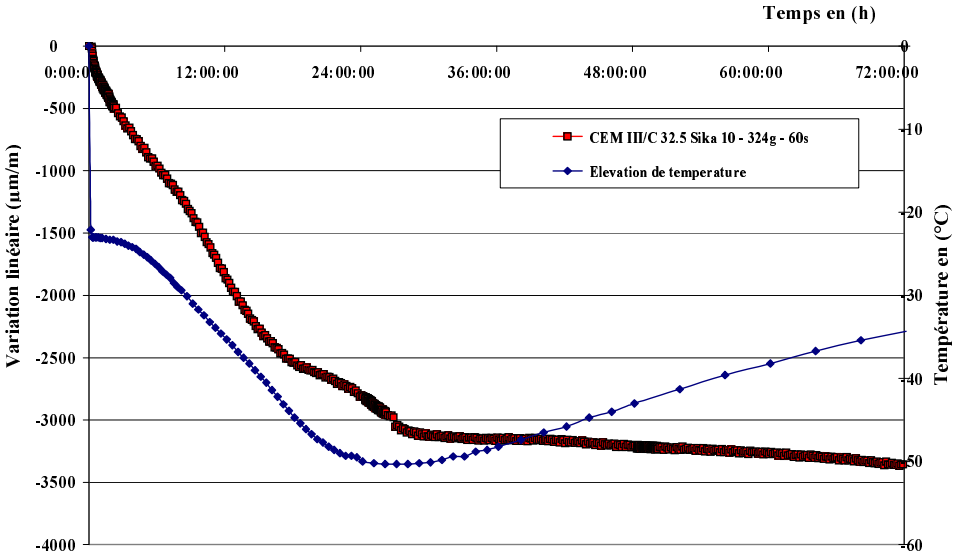


Figure III - 13 : Evolution de la température et des variations volumiques du MHP à base du CEM III/C au cours de temps

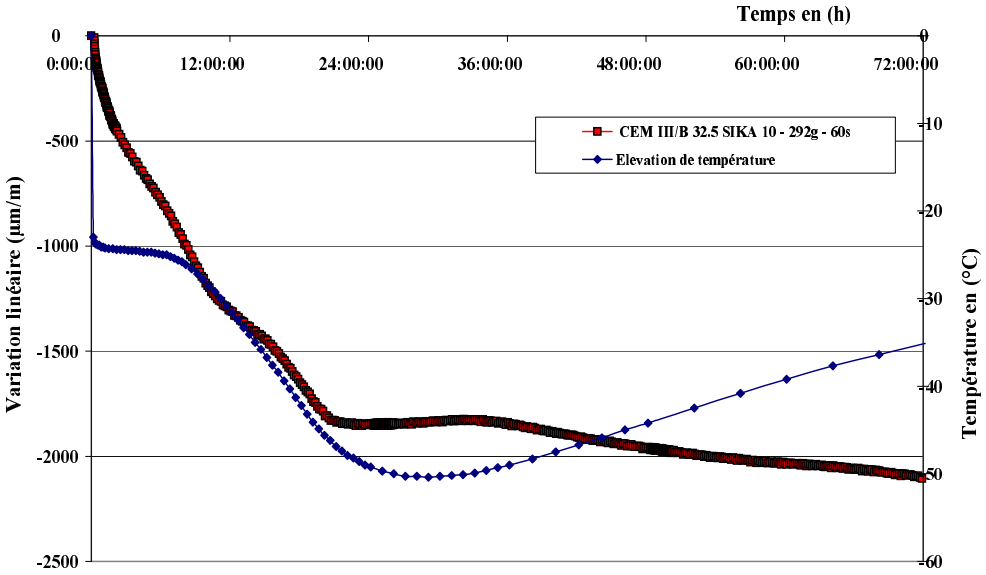


Figure III - 14 : Evolution de la température et des variations volumiques du MHP à base de CEM III/B au cours du temps

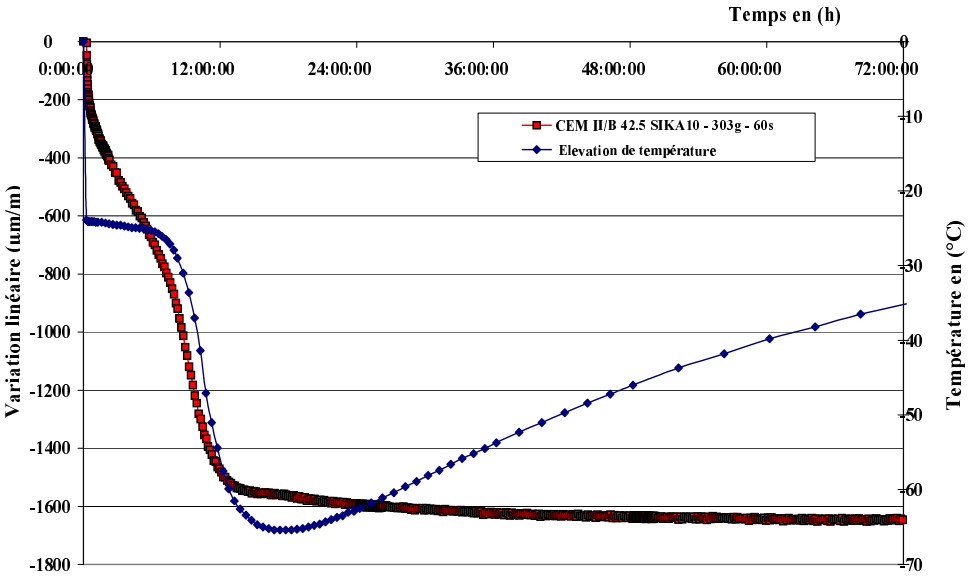


Figure III - 15 : Evolution de la température et des variations volumiques du MHP à base de CEM II/B au cours du temps

Sur la base de l'observation des courbes des différents MHP et du MUHP, nous constatons que le début de l'élévation de température et celui du gonflement coïncident. Par ailleurs, ces courbes indiquent que les essais sont reproductibles.

III.5 – Paramètre de l'essai :

III 5.1 – Influence du rapport E/C :

L'étude de l'influence du rapport E/C sur le retrait a été réalisée avec une pâte de ciment (CEM I 52.5R) et un mortier. Des comportements équivalents ont été obtenus. Les courbes obtenues pour la pâte de ciment sont présentées dans la figure III - 16.

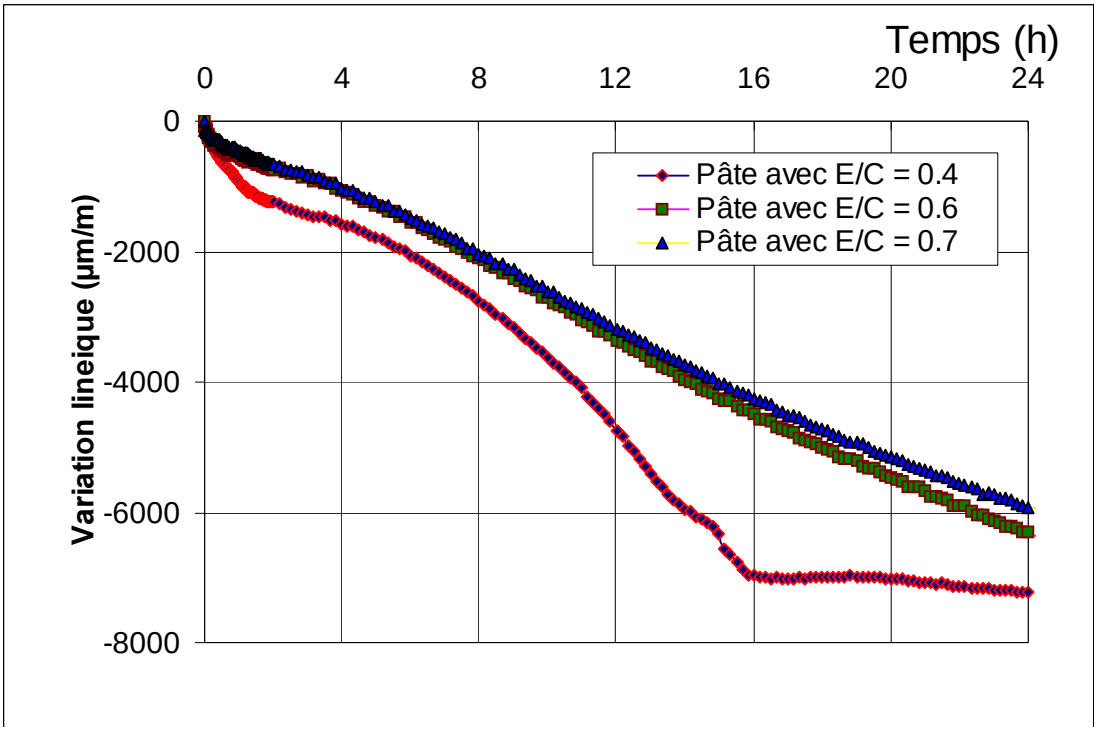


Figure III - 16 : Effet du rapport E/C sur les variations volumiques

D'après la figure III - 16, on peut constater que, la valeur de retrait est influencée par le rapport E/C ; plus le rapport E/C est faible et plus le retrait est important. Ce résultat est en accord avec les résultats présentés dans la littérature (voir section II.4.1). La différence entre les courbes obtenues pour un rapport E/C de 0.4 et E/C de 0.6 est notable, par contre celle observée entre les courbes pour un rapport E/C de 0.6 et E/C de 0.7 est peu importante et peut s'expliquer par l'existence de ressuage observé dans ces deux échantillons.

III.5.2 – Effet de la présence des granulats :

L'objectif de cette partie expérimentale est d'étudier l'effet de la présence des granulats sur l'allure du retrait. On peut constater que l'ajout de granulats réduit notablement le retrait (cf. figure III - 17), le rapport massique sable/ciment est égal à 2.

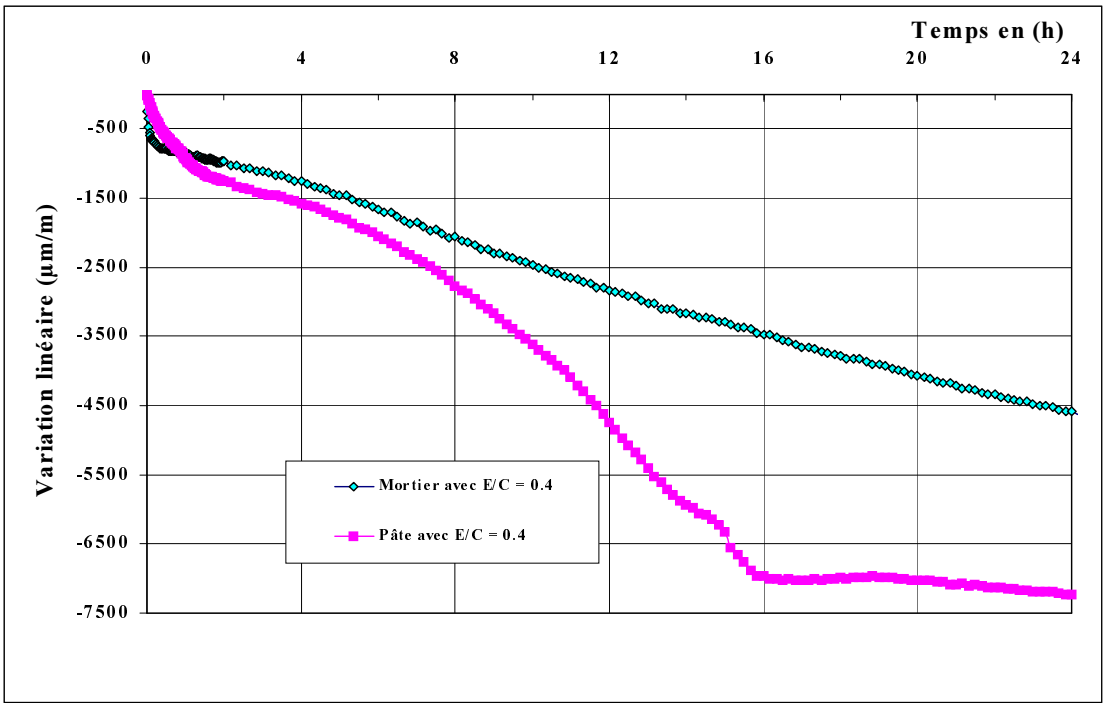


Figure III - 17 . Effet du squelette granulaire sur les variations volumiques.

Cette diminution de retrait vient de la participation des granulats dans le volume total de mortier. D'une part, la présence des granulats réduit le volume de pâte et par conséquent le tassement de la pâte. Et d'autre part le module d'élasticité des granulats étant différent de celui de la pâte de ciment entraîne l'apparition d'autocontrainte dans le matériau. Ce résultat est en accord avec celui présenté dans la bibliographie (voir section II.4.5).

III.5.3 – Effet de la masse de l'éprouvette :

Afin de vérifier l'effet de masse de l'éprouvette, nous avons étudié deux échantillons ayant des masses différentes : 320 et 683 grammes. La comparaison des deux courbes correspondantes, illustrée par la figure III - 18, montre que la prise d'essai n'influence pas sur la valeur du retrait.

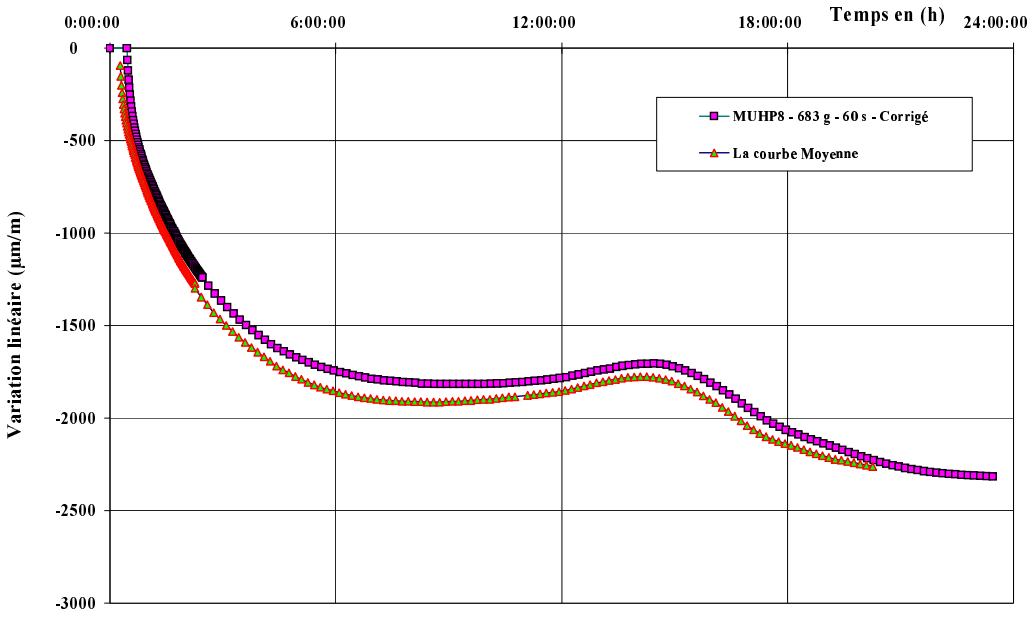


Figure III - 18 : Comparaison des courbes de retrait de deux échantillons de 320 grammes et de 683 grammes après application des corrections

III.5.4 – Effet de la vibration :

Pour connaître l'effet de la vibration sur le retrait, trois expériences de retrait avec différents temps de vibration ont été réalisées :

- sans vibration,
- vibration pendant 30 secondes à 50 Hz,
- et vibration pendant 60 secondes à 50 Hz.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III - 19.

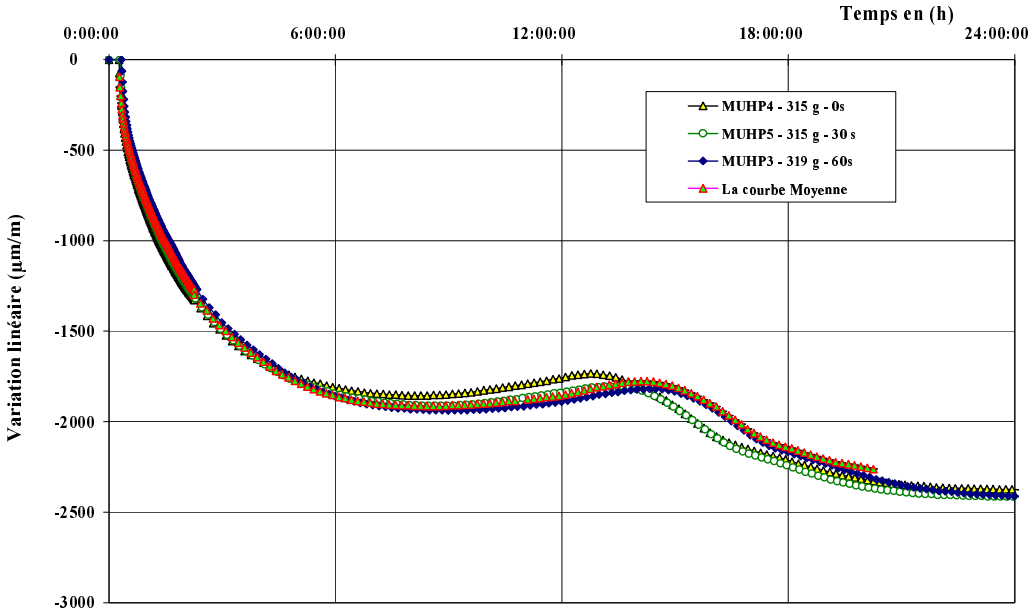


Figure III - 19 : Effet de la vibration sur les courbes des variations volumique.

Les résultats obtenus ne montrent pas d'influence significative de la vibration sur la valeur de retrait et l'allure de sa courbe.

III.5.5 – Effet de l'air occlus :

Nous avons également étudié l'influence de l'air occlus sur les évolutions des variations volumiques dans les 24 premières heures. Pour ce faire, nous avons formulé deux mortiers à ultra hautes performances contenant une quantité d'air occlus différente. A la fin du malaxage, l'air occlus a été mesuré dans les deux mortiers à l'aide de l'aréomètre à béton. Le mortier de référence (MUHP classique) contient 5,5% d'air occlus (Il correspond a une moyenne de deux essais obtenus à partir de mortier contenant respectivement 5,4 et 5,5 % d'air occlus), le mortier confectionné avec ajout d'un agent anti – bullant contient 2,7% d'air occlus. Les variations volumiques de ces deux types de mortiers ont été mesurées, les résultats obtenus sont présentés dans la figure III – 20.

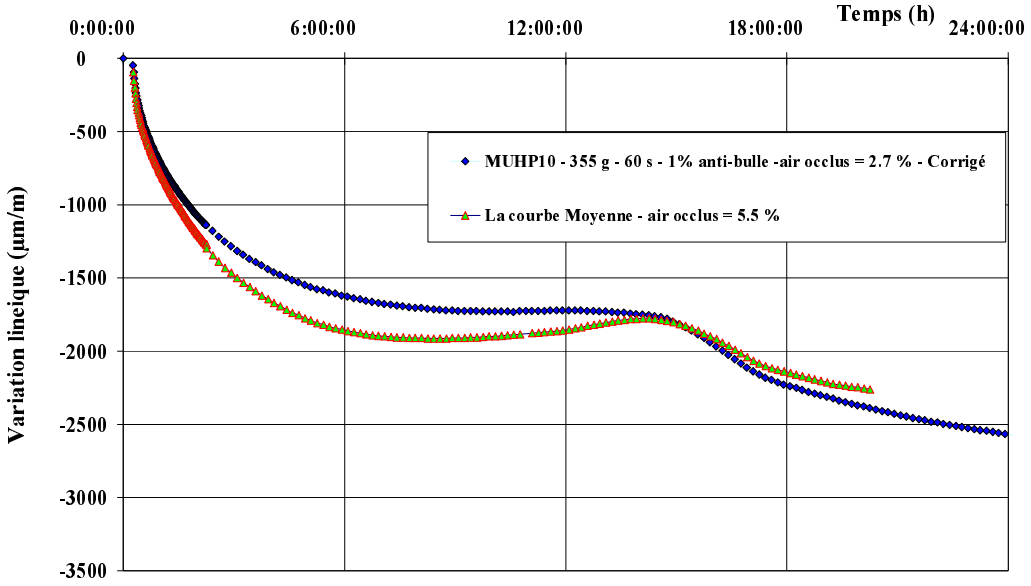


Figure III - 20 : Courbes des variation volumiques de trois mortiers à ultra hautes performances contenant des quantités d'air occlus différentes

Comme on peut le constater sur les courbes présentées ci-dessus, la valeur des variations volumiques est plus élevée dans l'échantillon qui contient plus d'air occlus jusqu'à 15 heures environ. Après 15 heures les valeurs sont inversées.

III.5.6 – Effet du sable saturé à surface sèche :

Parallèlement, nous avons d'étudié l'effet du sable saturé à surface sèche et du sable sec sur le retrait. Le sable saturé à surface sèche a été préparé suivant la norme NF P18-555 (98). Après la préparation nous avons mesuré le retrait sur un échantillon préparé avec un sable saturé à surface sèche, le résultat est présenté dans figure III - 21 Aucun effet de la saturation de sable sur le retrait n'est observé.

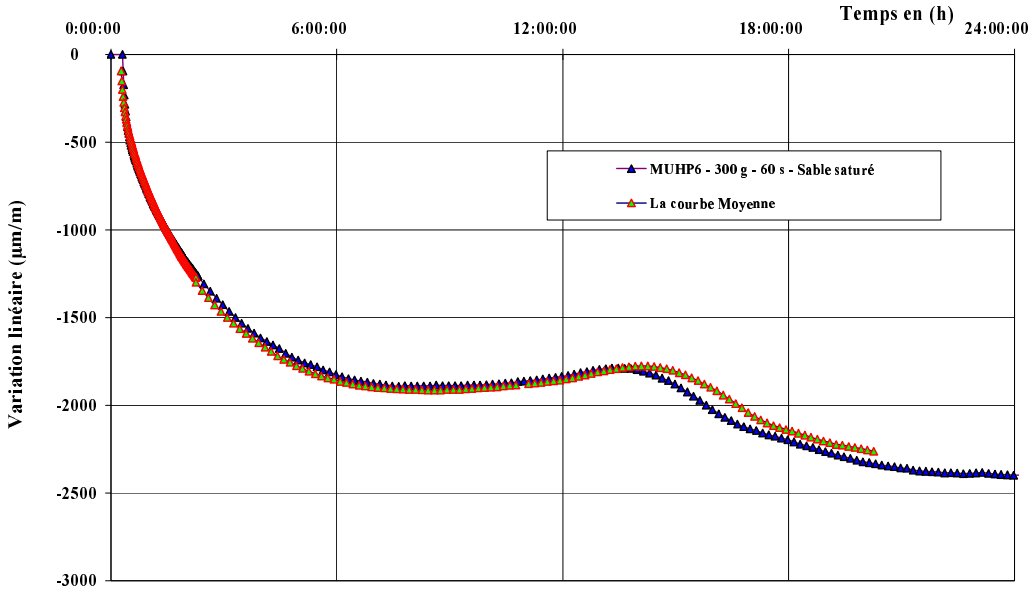


Figure III - 21 : Effet du sable saturé à surface sèche sur la courbe des variations volumiques

III.5.7 – Effet du volume d'air au dessus de l'éprouvette :

Nous avons pensé que la présence d'air au dessus des éprouvettes pourrait affecter la mesure de retrait. Dans ce but, un échantillon a été préparé en maintenant de l'air entre le haut de l'éprouvette et le nœud de la membrane (cf. photo III - 2). Le volume de cette bulle d'air a été mesuré et représente 10.75% du volume total de l'éprouvette. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure III – 22. On constate qu'il n'y a pas d'effet de ce volume d'air ni sur l'amplitude ni sur l'allure de la courbe de retrait. On peut expliquer ce phénomène de la manière suivante :

La présence d'air au dessus de l'échantillon n'a pas d'effet sur la sédimentation, contrairement à l'air occlus qui influence beaucoup le retrait lors de l'hydratation de la pâte de ciment, par effet de sédimentation.

Cet effet influencerait l'allure de la courbe de retrait dans le cas où la membrane se collerait sur le mortier constituant l'éprouvette (comme si cet air avait été aspiré ou consommé par le matériau).

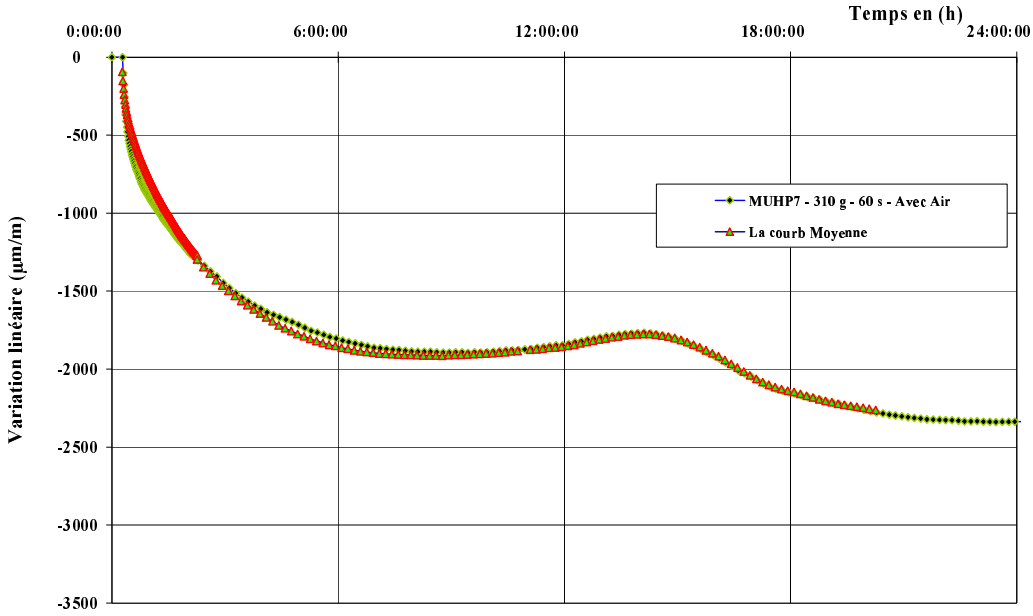


Figure III - 22 : L'effet de bulle d'air sur les variations volumiques

Photo III - 2 : Aspect de l'éprouvette montrant le volume d'air (a) en dessous du nœud

III.5.8 – Effet de la géométrie :

Pour étudier cet effet, nous avons préparé le même échantillon, mais il a été positionné horizontalement (et non pas verticalement) pendant la mesure. Aucun effet n'a été observé sur la courbe de retrait (figure III – 23)

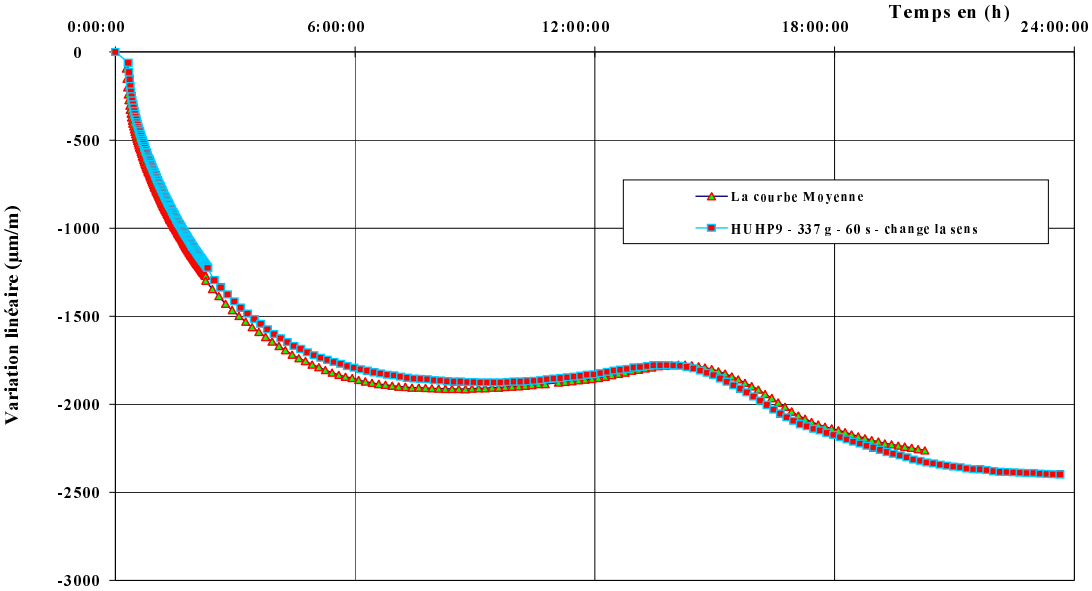


Figure III - 23 : Effet du sens (gravité) sur l'amplitude et l'allure des variation volumiques

III.6 – Synthèse

Dans ce chapitre nous avons décrit notre dispositif expérimental et apporté les corrections nécessaires pour une bonne interprétation des mesures des variations volumiques aux jeunes âges. Par ailleurs, nous avons effectué des essais de répétabilité pour s'assurer de la validation. Ensuite nous avons étudié l'effet de quelques paramètres sur les variations volumiques, ainsi :

- plus le rapport E/C est faible plus le retrait est élevé,
- la présence de granulats diminue le retrait,
- l'effet de masse, du temps de vibration, du sable saturé à surface sèche, de géométrie et la présence d'air au dessus de l'éprouvette n'influencent pas le retrait,
- l'air occlus peut modifier légèrement le retrait.

Chapitre IV – Etude de l'origine des variations volumiques

IV.1 – Introduction

La mesure du retrait au très jeune âge est une technique encore à ses débuts, cette manipulation a suscité l'intérêt du Projet national BHP 2000 en France et de plusieurs laboratoires internationaux.

A l'heure actuelle, les références en la matière sont limitées. Ce qui signifie que les essais qui seront réalisés serviront de références et de base de travail. Ces essais ne peuvent être comparés avec des essais classiques de mesure du retrait. En effet dans ces derniers, le retrait n'est mesuré que sur la plus grande dimension et non pas sur le volume total comme pour le retrait endogène aux jeunes âges.

De plus, les mesures ne peuvent être commencées qu'après le démoulage. La comparaison entre les deux types de mesure ne pourraient se faire qu'après ce délai.

Il existe donc de nombreux points de divergence entre les deux méthodes pour pouvoir effectuer une vérification fiable des résultats. Il ne reste plus que les échanges inter-laboratoires pour vérifier la fiabilité des résultats.

Enfin, dans ce chapitre nous tentons de :

- caractériser les variations volumiques par leurs microstructures,
- étudier l'effet de la nature du ciment, de la finesse Blaine, du C_3A et des adjuvants sur les variations volumiques,
- rechercher l'origine des variations volumiques,

L'ensemble de ces points est basé sur des analyses physico-chimiques, minéralogiques, microstructurales et mécaniques (chimie, granulométrie, DRX, MEB, ATD-ATG, flexion, compression, module d'élasticité….).

IV.2 - Formulation du mortier étudié

La formulation du mortier adoptée pour notre étude est toujours la même et respecte celle présentée dans le chapitre 3 (voir III.3).

IV.3 – Organisation des essais

Les essais réalisés sont les suivants :

- La première série vise à étudier l'influence de la nature du ciment sur le retrait. Par ailleurs, quelques études complémentaires ont été effectuées pour mieux exploiter les résultats obtenus, sur les mortiers.

- La seconde série vise à étudier l'influence de la finesse Blaine sur le retrait dans les mortiers et comporte une série d'expérimentations. Quelques études complémentaires concernant les propriétés physiques, minéralogiques et chimiques ont été également réalisées. A la fin de cette série, les résultats obtenus ont été discutés.

- La troisième série vise à étudier l'influence du C_3A sur l'allure et l'amplitude du retrait. Cette étude a été réalisée sur une pâte de ciment.

- La quatrième série vise à étudier l'influence de différents types d'adjuvants sur l'allure des variations volumiques. Cette étude a été réalisée sur un mortier.

- La cinquième série permet d'étudier l'approche physique de l'origine des variations volumiques. Cette étude est réalisée sur un mortier.

IV.4 - Echantillonnages

Les analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X et thermogravimétriques ainsi que les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des prélèvements effectués à 3, 6, 9, 12 et 24 heures après gâchage des matériaux. Pour obtenir les différentes échéances, l'hydratation a été arrêtée par immersion des éprouvettes dans l'azote liquide suivie d'une cryosublimation d'une durée de 24 heures.

IV.5 - Techniques et procédures expérimentales supplémentaires pour l'exploitation des résultats de retrait.

IV.5.1 – Calorimétrie semi-adiabatique :

L'objet de la méthode est de mesurer l'évolution de la température des ciments en cours d'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique, dite méthode du calorimètre de Langavant.

IV.5.2 - Analyse Thermogravimétrique

Elle consiste à suivre en continu les pertes de masse d'un échantillon lors d'une montée en température linéaire (10 °C.mn^{-1}) depuis la température ambiante jusqu'à 1000 °C. Les analyses thermogravimétriques (ATG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées, en atmosphère inerte d'azote à l'aide d'un analyseur thermique simultané NETZSCH STA w409. Cette technique permet de suivre la quantité des hydrates formés aux échéances préconisées.

IV.5.3 - Examen au microscope électronique à balayage

La technique consiste à observer des fractures fraîches, au microscope électronique à balayage (Jeol 820 équipé d'un système d'analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie, SamX).

La technique permet de visualiser et de caractériser la morphologie des différents hydrates (portlandite, silicates de calcium hydratés C-S-H, ettringite et les divers sulfates). Elle permet également de caractériser la microstructure des matériaux, en particulier le faciès et les assemblages des différents constituants ainsi que l'interface pâte-granulat.

IV.5.4 – Analyse qualitative par Diffraction des rayons X

La technique permet de suivre l'évolution minéralogique des matériaux à courtes échéances, en particuliers l'apparition des différentes espèces cristallisées.

IV.6 - Résultats du programme expérimental

IV.6.1. - Première Série: Variations volumiques en fonction de la nature de ciment

Cette série d'essais est composée de deux parties.

IV.6.1.1 – Première partie - étude générale

Dans la première partie, nous avons étudié le retrait du mortier dont la formulation est identique à celle présentée dans le paragraphe III.3 en faisant varier le type de ciment. L'adjuvant utilisé est le copolymère vinylique avec un dosage qui correspond au point de saturation. Cinq types de ciment provenant de deux usines différentes ont été utilisés dans un premier temps dans le but de couvrir une large gamme de matériaux. Les compositions chimiques et minéralogiques ainsi que les caractéristiques physiques des ciments sont présentées dans le tableau IV - 1.

Composition	Types de ciment				
	CEMI 42.5 R Heming	CEM V/A 32.5 PMES Heming	CEM II/B (S) 42.5 Heming	CEM III/C 32.5 PM ES Ebange	CEM III/B 32.5 PM ES Ebange
SiO_2	20.6	29.6	24.1	31.3	29.3
Al_2O_3	4.9	10.2	6.1	9.6	8.7
Fe_2O_3	2.9	3.4	2.2	1.7	1.8
CaO	61.3	43.5	56.4	45.9	48.8
MgO	4.5	4.9	5.3	6.6	6.1
SO_3	3.1	3.1	3.1	2.2	3.0
K_2O	1.16	1.7	0.91	0.49	0.57
Na_2O	0.24	0.29	0.23	0.53	0.31
Cl^-	0.00	0.25	0.31	0.79	0.62
S^{2-}	0.06	0.06	0.08	0.32	0.04
CaO_{libre}	1.1	0.9	1.0	0.45	0.7
PAF	0.7	2.4	1.2	1.2	1.2
$Na_2O_{éq}$	1.0	0.69	0.7	0.85	0.68
Masse volumique (g/cm^3)	3.14	2.91	3.07	2.95	2.96
Finesse Blaine (cm^2/g)	3600	4275	4100	4000	4100
Point de saturation voir tableau No III – 2 Chapitre 3					
Composition minéralogique potentielle de Bogue pour le clinker					
C_3S	56.0	56.6	56.0	60.5	60.5
C_2S	27.0	25.4	27.0	22.0	21.0
C_3A	7.5	7.6	7.5	7.6	7.6
C_4AF	8.5	9.4	8.5	9.4	9.4

Tableau IV - 1 : Compositions chimique et minéralogique des ciments

Le tableau IV-1 montre que d'un ciment à l'autre, les teneurs en alcalins sont relativement différentes. Par exemple, le ciment CEM I renferme la quantité la plus élevée d'alcalins alors que le ciment CEM III/B en renferme la quantité la moins élevée. Par ailleurs, la quantité de CaO est très variable ; elle est très élevée dans le CEM I et relativement faible dans le CEM V/A. La composition potentielle de Bogue du clinker de chaque ciment a été donnée par le fournisseur.

IV.6.1.1.1 – Granulométrie de différents ciments

La figure IV - 1 montre les distributions de tailles des particules de ciment obtenues par granulométrie Laser. Cette figure représente les tailles des grains dont le diamètre est compris entre 0 et 200µm. On peut constater que le CEM III/B 32.5 est constitué des grains les plus fins par rapport aux autres ciments, en revanche le CEM I 42.5 est constitué des grains les plus gros. Le tableau IV - 2 représente les D_{10}, D médian et D_{90} pour tous les types de ciments, qui sont en accord avec les courbes présentées dans la figure IV - 1.

Diamètre (µm)	CEM I 42.5	CEM II/B 42.5	CEM V/A 32.5	CEM III/B 32.5	CEM III/C 32.5
D10	1.18	1.88	2.21	3.35	2.04
D Médian	11.13	13.7	14.58	18.33	16.01
D 90	38.71	40.63	39.51	40.23	44.12

Tableau IV - 2 : Présentation des diamètres (D_{10}, D médian et D_{90}) des différents ciments

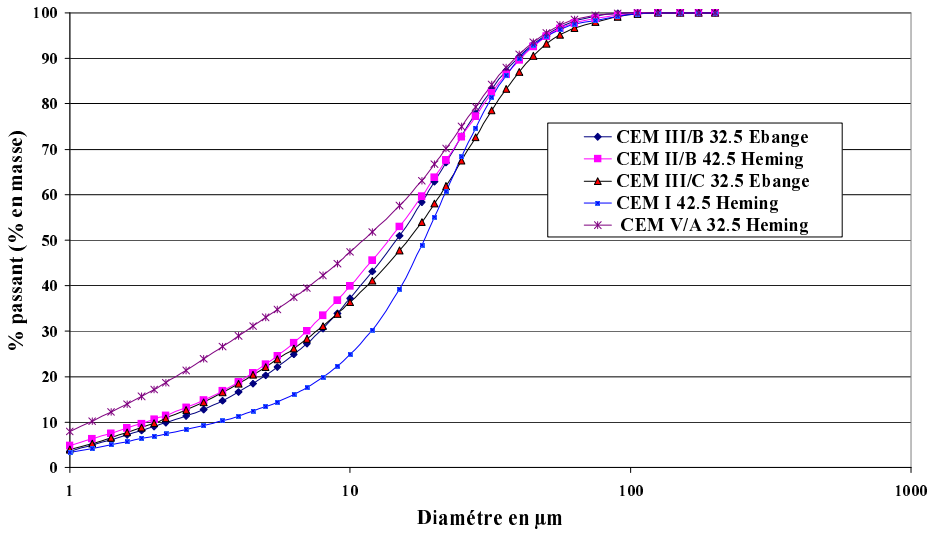


Figure IV - 1 : Distributions granulométriques des ciments.

IV.6.1.1.2 – Chaleur d'hydratation

Les courbes d'élévation de température durant l'hydratation mesurées au calorimètre semi-adiabatique sont reportées sur la figure IV - 2. L'élévation maximale de température est logiquement obtenue pour le ciment de type CEM I contenant au moins 95% de clinker. Ce dernier renferme des quantités plus importantes de phases minérales C_3A, C_3S, C_2S et C_4AF. L'élévation de température est plus faible pour les autres ciments et varie en fonction de la proportion et la finesse du clinker.

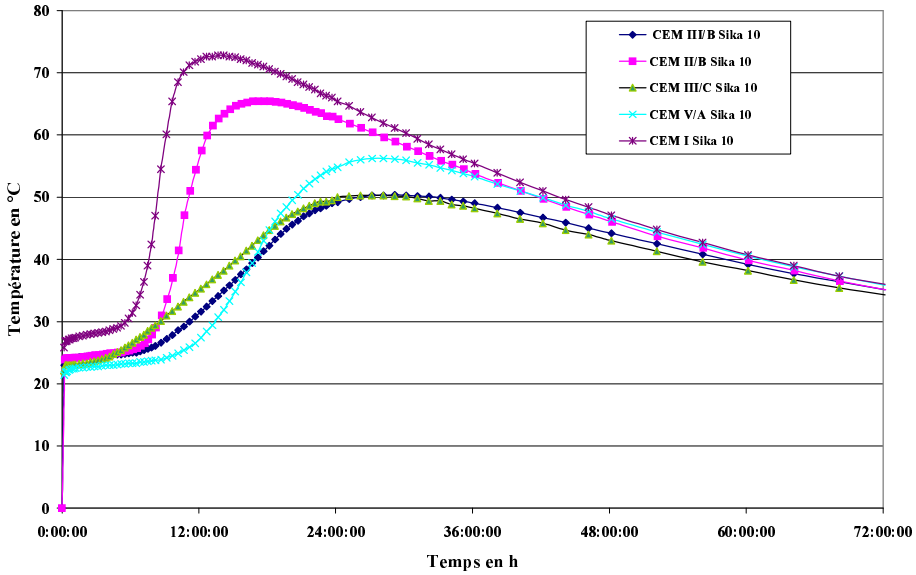


Figure IV - 2 : Courbes d'élévation de température durant l'hydratation des mortiers à base de différents ciments.

IV.8.1.1.3 – Mesure des variations volumiques

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV - 3.

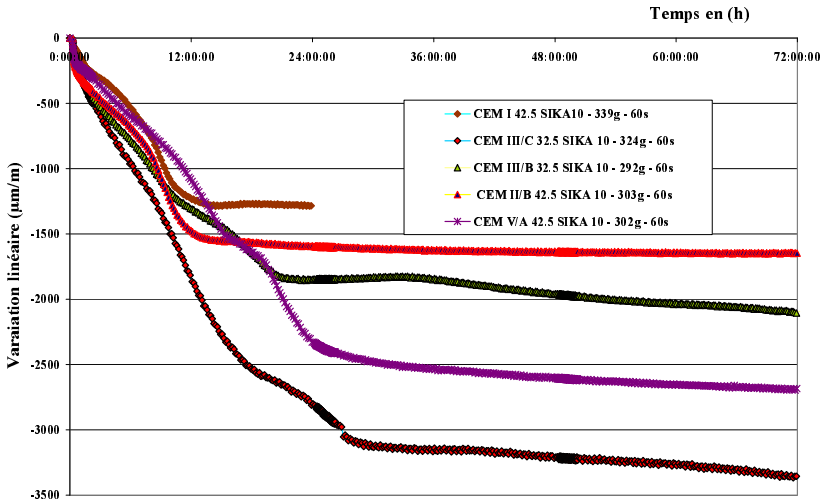


Figure IV - 3 : Courbes des variations volumiques des mortiers à base de différents ciments

Le retrait minimal a été mesuré sur le mortier à base du ciment CEM I pour lequel l'élévation de température est maximale. A l'inverse, le retrait maximal a été mesuré sur le mortier de ciment CEM III/C dont l'élévation de température est parmi les moins élevées. Parallèlement, on constate que les courbes de températures, très proches entre celles des mortiers à base de CEM III/C et de CEM III/B, s'accompagnent d'une différence significative entre leur retrait (figure IV - 5). On constate alors qu'il n'existe, dans les conditions de notre expérience, aucune relation évidente entre les mesures de l'élévation de température et l'amplitude du retrait correspondant.

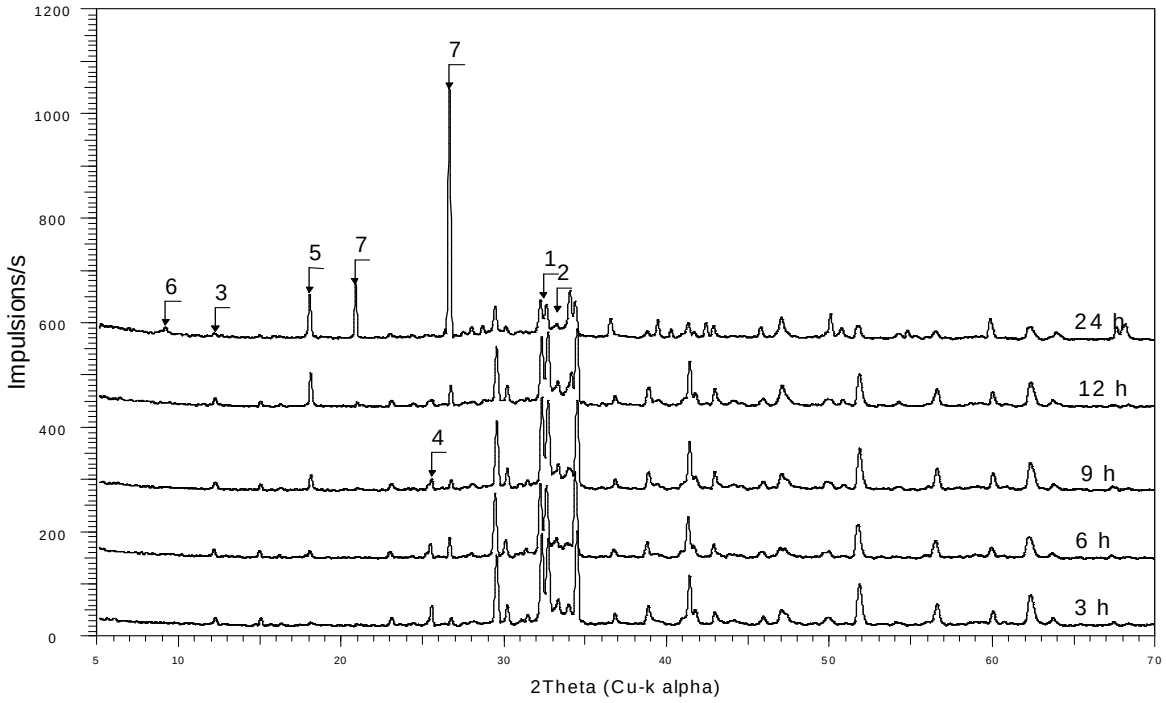
IV.6.1.1.4 – Analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X

Pour chaque ciment des analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X ont été réalisées à différentes échéances. Les analyses ont été effectuées sur la matrice après une séparation sélective du sable par tamisage successif.

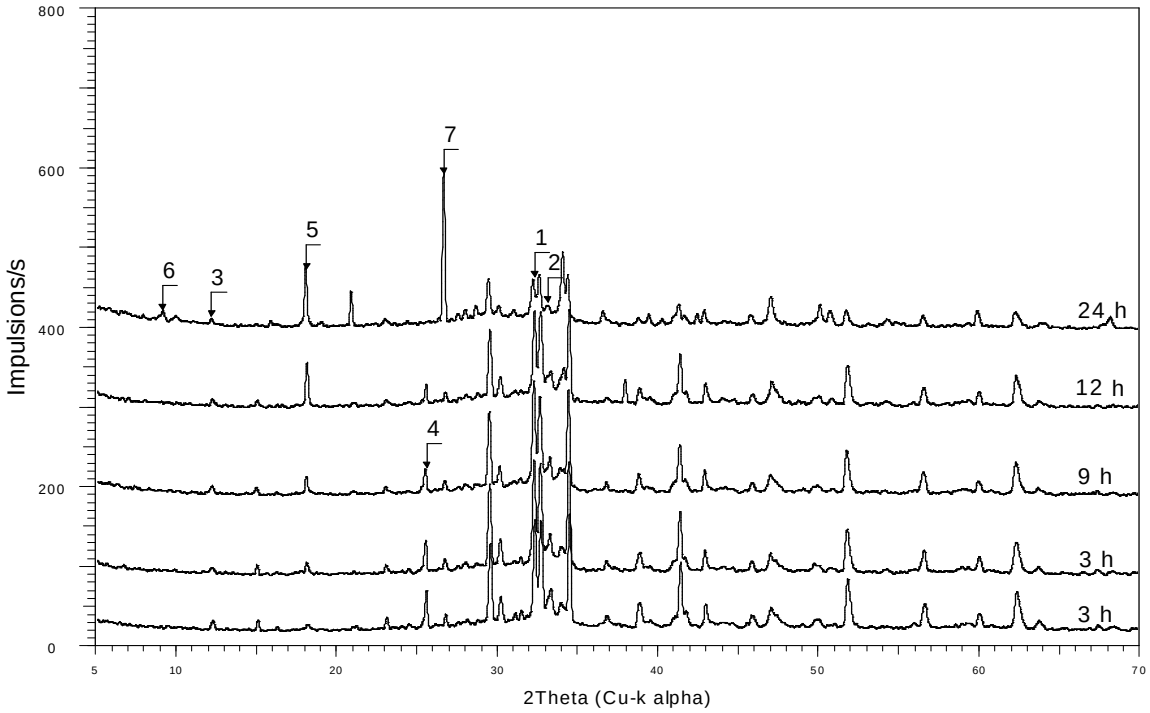
L'observation des diffractogrammes en fonction du temps montre (Figure IV - 4a à 4e) :

- une diminution des intensités des raies principales des phases du clinker (C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF), (ce qui traduit un avancement relatif de l'hydratation).
- une diminution de l'anhydrite jusqu'à sa disparition à 24 h dans les mortiers à base de CEM I et de CEM II/B. Cette anhydrite est encore identifiée dans les mortiers à base de CEM III/B, de CEM III/C et de CEM V/A à 24 h. Il est à signaler que la disparition de l'anhydrite coïncide avec une certaine stabilité de l'évolution des variations volumiques,
- l'apparition de Portlandite à trois heures pour les mortiers à base de CEM I et de CEM II/B, à six heures pour les autres mortiers. Cette apparition dans chacun des mortiers correspond parfaitement au léger gonflement observé sur les courbes de retrait,
- l'identification de l'ettringite à 12 heures dans le mortier à base de CEM I et à 24 heures dans les mortiers à base de CEM II/B et de CEM III/B et son absence dans les autres mortiers,
- globalement la quantité des phases cristallisées est variable d'un type de mortier à l'autre.

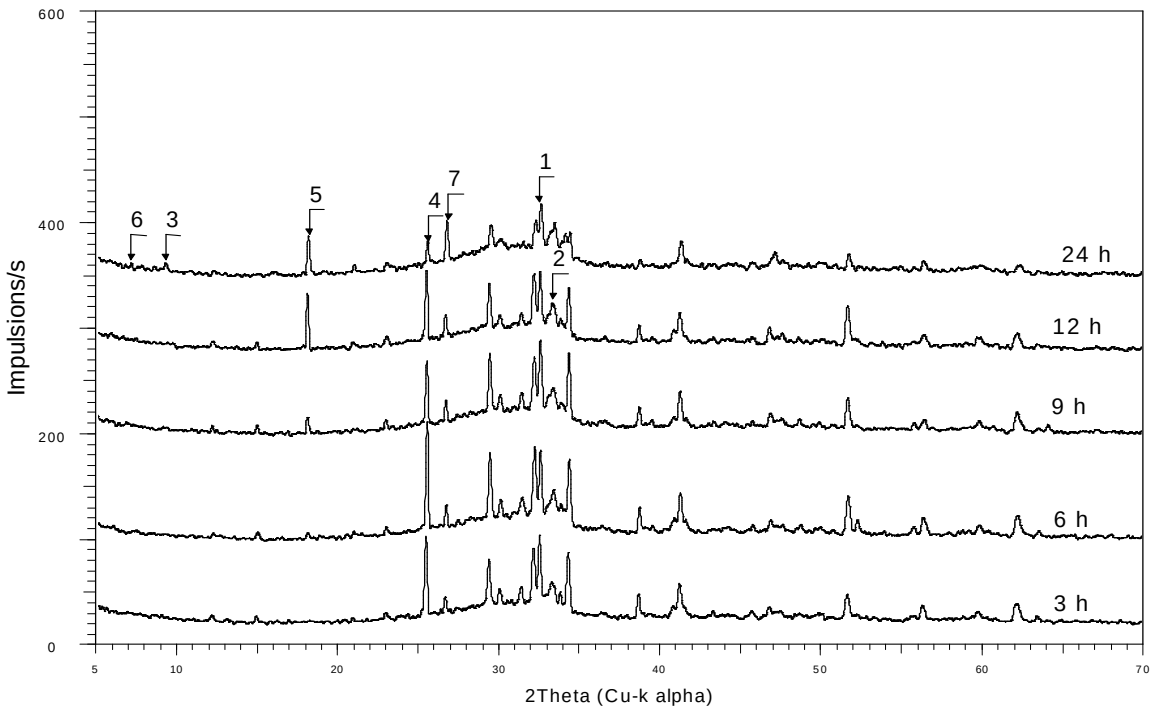
Compte tenu de la sensibilité de la technique, l'échéance d'apparition des phases cristallisées est certainement sous estimée.



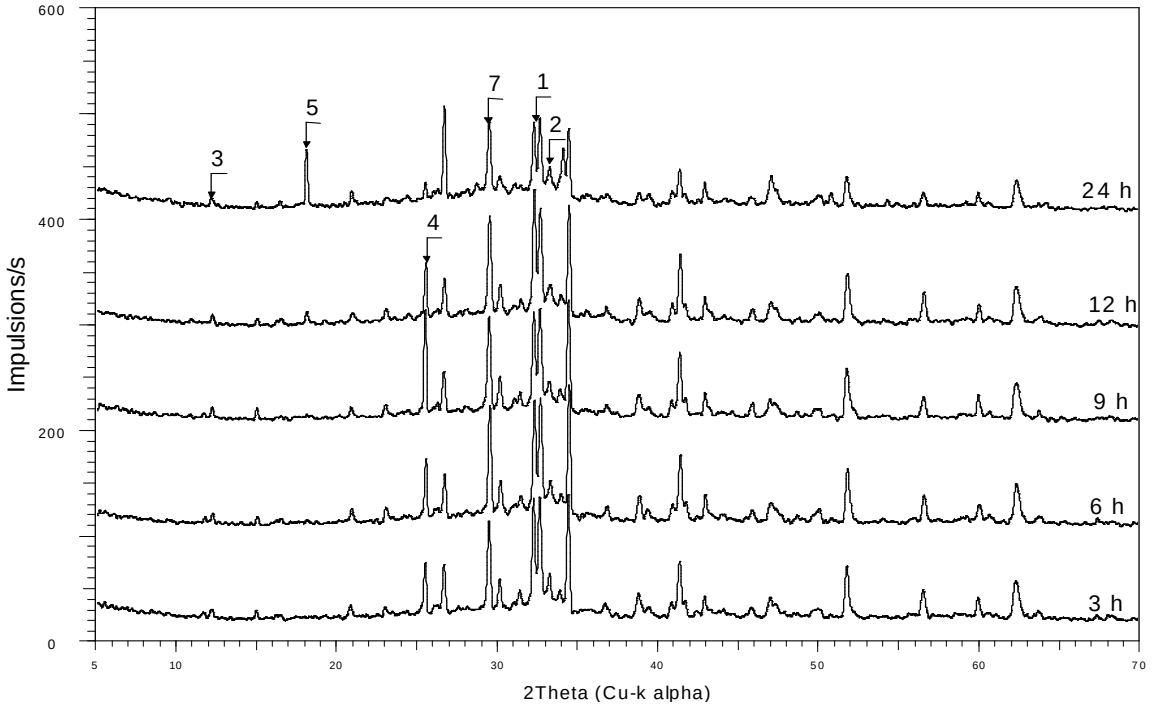
a : Diffractogrammes de mortier à base de CEM I à 3, 6, 9, 12 et 24 heures



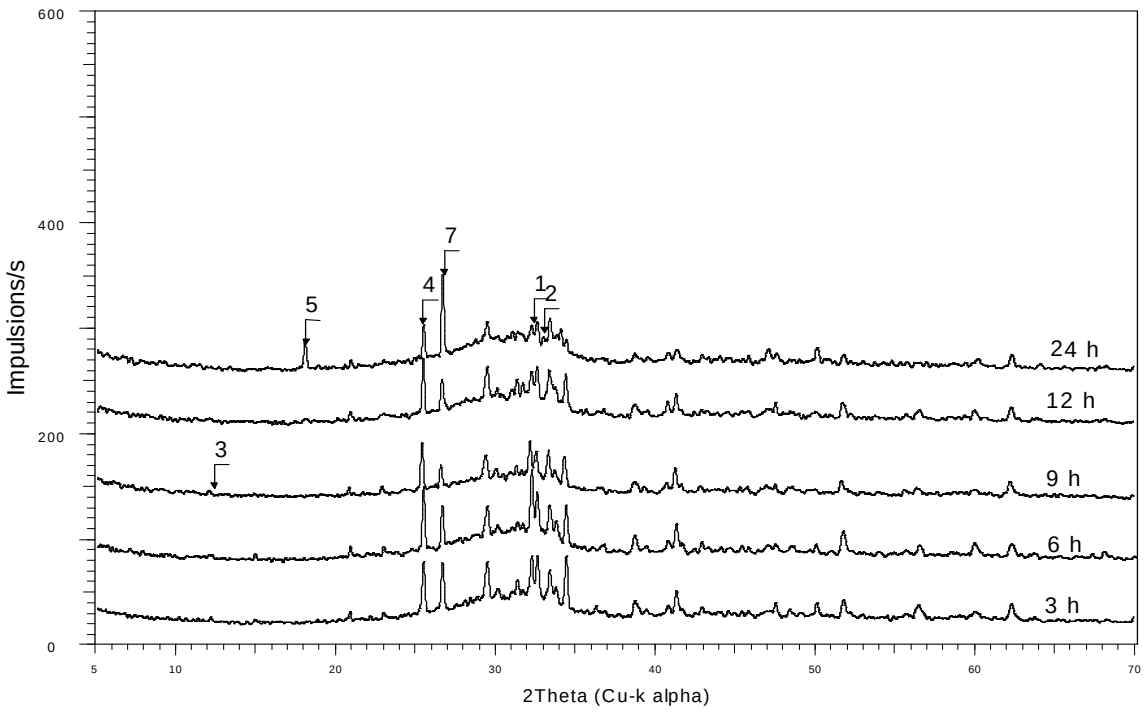
b : Diffractogrammes de mortier à base de CEM II/B à 3, 6, 9, 12 et 24 heures



c : Diffractogrammes de mortier à base de CEM III/B à 3, 6, 9, 12 et 24 heures



d : Diffractogrammes de mortier à base de CEM V/A à 3, 6, 9, 12 et 24 heures



e : Diffractogrammes de mortier à base de CEM III/C à 3, 6, 9, 12 et 24 heures

Figure IV - 4 (a – e) : Diffractogrammes des mortiers à base de différents ciments à différentes échéances.

1 = C_3S + C_2S; 2 = C_3A; 3 = C_4AF; 4 = anhydrite; 5 = Portlandite; 6 = Aft; 7 = quartz.

IV.6.1.1.5 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage associé à la microanalyse élémentaire ont été effectuées sur des fractures fraîches spécifiquement préparées. Ces observations ont permis de mettre en évidence les points essentiels suivants :

Echéance trois heures :

Malgré la faible différence des variations volumiques entre les cinq échantillons, leur microstructure présente une certaine différence. En effet, les mortiers des échantillons à base de CEM I, CEM II/B et CEM V/A (photo IV - 1 à 3) présentent des assemblages de grains relativement plus cohérents que ceux des échantillons de mortier à base de CEM III/B et CEM III/C qui montrent à cette échéance un retrait relativement plus élevé (photo IV - 4 et 5). Ceci semble en relation avec la présence d'amas de micrograins (1 à 2 µm) assez bien associés entre eux. Ces amas sont souvent présents entre les grains de taille plus élevée au niveau de la

matrice (photo IV - 6) ou en surface des granulats (photo IV - 7). Les micrograins composant ces associations ne semblent pas hydratés.

Par ailleurs, dans tous les échantillons, des microcristaux de sulfates alcalins, souvent plus riches en potassium, et plus rarement de sulfates doubles de potassium et de calcium, sont mis en évidence aussi bien dans la matrice qu'en surface des granulats (photo IV - 8 et 9) et (figure VI - 5).

Dans les échantillons de mortier, en particulier, à base de CEM I et de CEM II/B certains grains apparaissent recouverts d'un ménisque constitué très probablement de silicates de calcium hydratés, C-S-H (photo IV - 9).

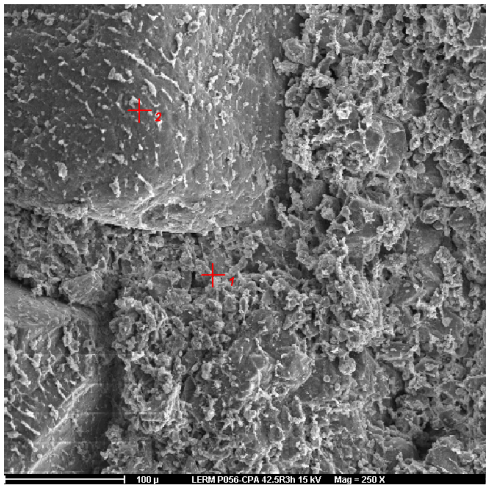


Photo IV - 1 : MEB Aspect général du mortier.
Echantillon CEM I -3h
1 = matrice ; 2 = granulat

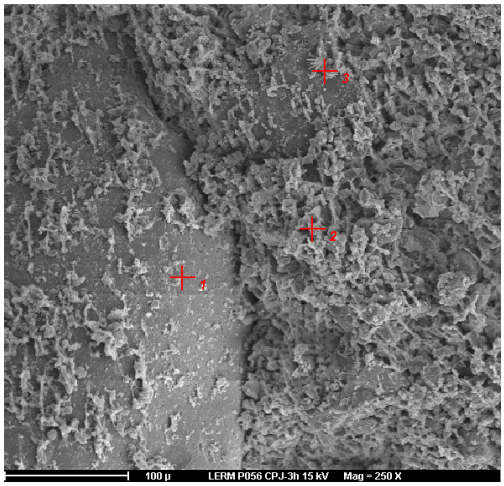


Photo IV - 2: MEB Aspect général du mortier.
Echantillon CEM II/B - 3h
1 = granulat ; 2 = C-S-H ; 3 = syngénite

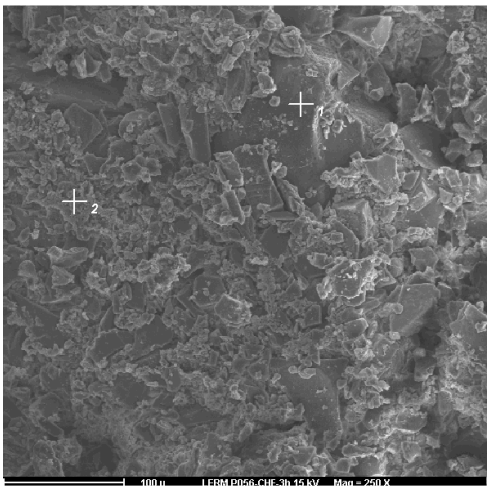


Photo IV - 3: MEB Aspect général du mortier.
Echantillon CEM III/B - 3h
1 = granulat ; 2 = hydrates ?

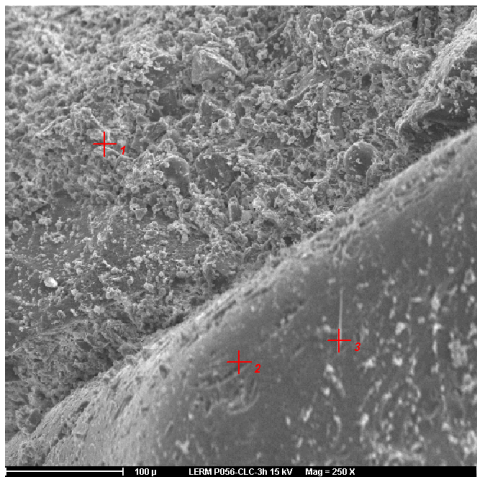


Photo IV - 4: MEB Aspect général du mortier.
Echantillon CEM V/A – 3h
1 = matrice ; 2 = granulat ; 3 = sulfate de K

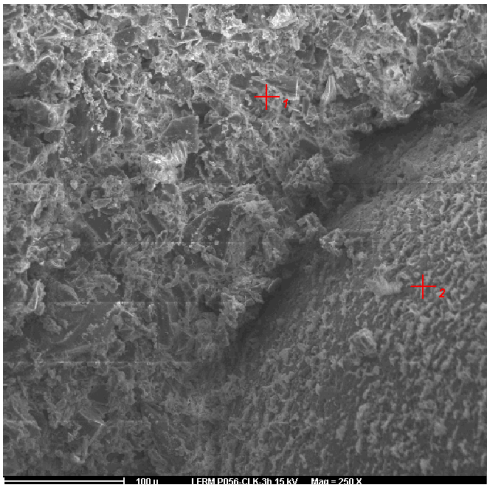


Photo IV - 5 : MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM III/C - 3h
1 = matrice ; 2 = granulat

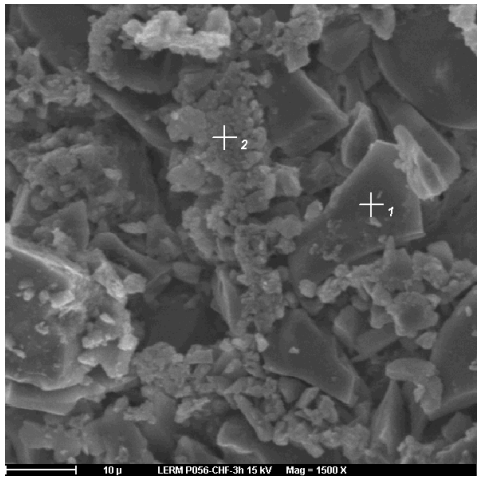


Photo IV - 6 : MEB Détail de la matrice hydratée. Echantillon CEM III/B - 3h
1 = laitier; 2 = hydrates ?

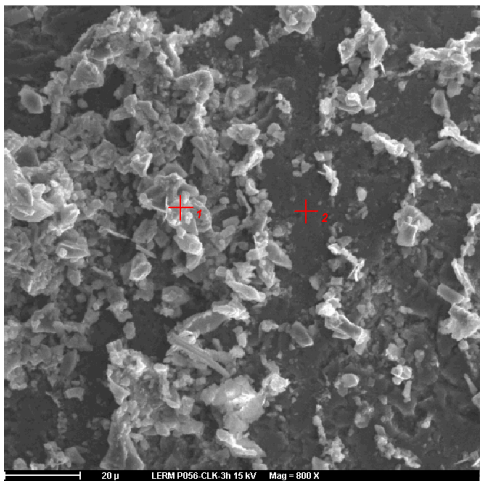


Photo IV - 7 : MEB Surface d'un granulat. Echantillon CEM III/C - 3h
1 = amas de micro grains ; 3 = surface de granulat

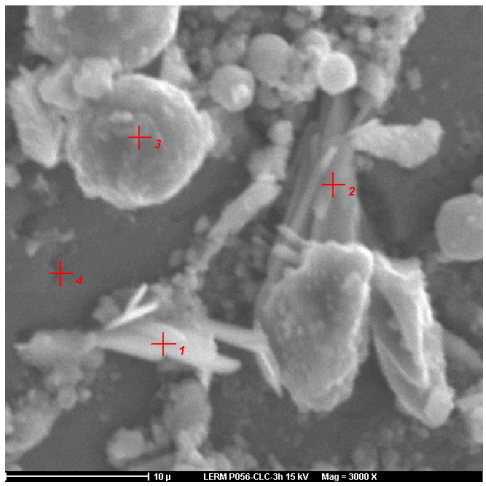


Photo IV - 8 : MEB Sulfate de K en surface d'un granulat. Echantillon CEM V/A - 3h
1 et 2 = sulfate de K ; 3 = cendre volante ; 4 = surface de granulat

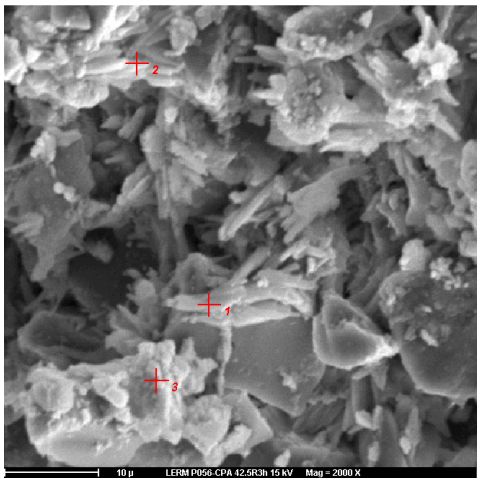


Photo IV - 9 : MEB Sulfate de k dans la matrice. Echantillon CEM I - 3h
1 et 2 = sulfate du potassium ; 3 = C-S-H

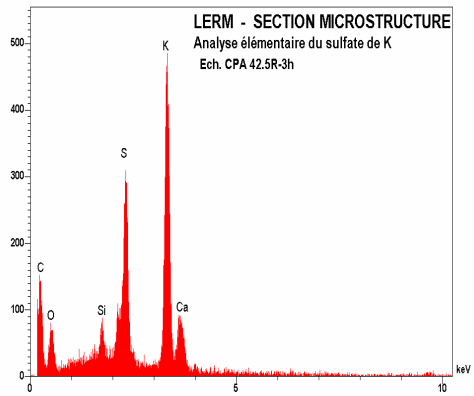


Figure IV - 5 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie du sulfate de potassium de la figure précédente (CEM I 3h)

Echéance six heures :

A cette échéance, globalement, la microstructure de l'ensemble des échantillons ne montre pas de différence significative par rapport à celle de l'échéance de trois heures (photo IV - 10 et IV - 11). Néanmoins, les assemblages des grains présentent une cohésion sensiblement meilleure qu'à l'échéance précédente. Les associations des micrograins et des grains de taille plus élevée sont visibles, cette fois, dans tous les échantillons (photo IV - 12 à 17). Par ailleurs, les hydrates, en particulier les C-S-H sont nettement visibles, notamment dans les échantillons à base de CEM I, CEM II/B et CEM III/B (photo IV - 12 à 15).

Les sulfates alcalins et plus rarement les sulfates doubles de potassium et de calcium sont toujours visibles dans ces échantillons (photo IV - 12, 13 et 16). Cependant leur quantité apparaît relativement plus faible.

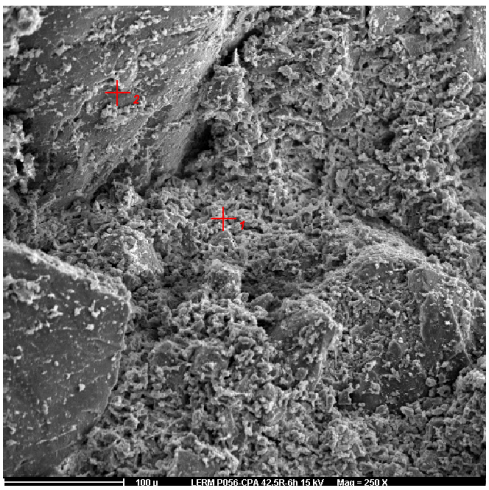


Photo IV - 10: MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM I - 6h
1 = matrice ; 2 = granulat

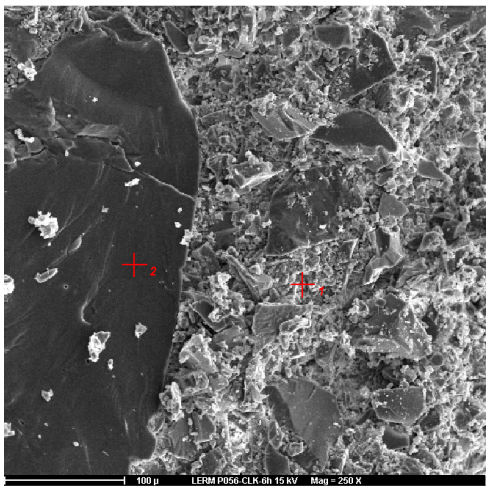


Photo IV - 11: MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM III/C - 6h
1 = matrice ; 2 = granulat

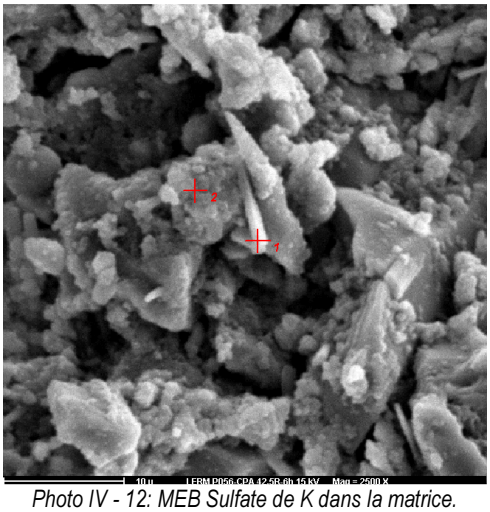


Photo IV - 12: MEB Sulfate de K dans la matrice. Echantillon CEM I - 6h
1 = sulfate de K ; 2 = C-S-H

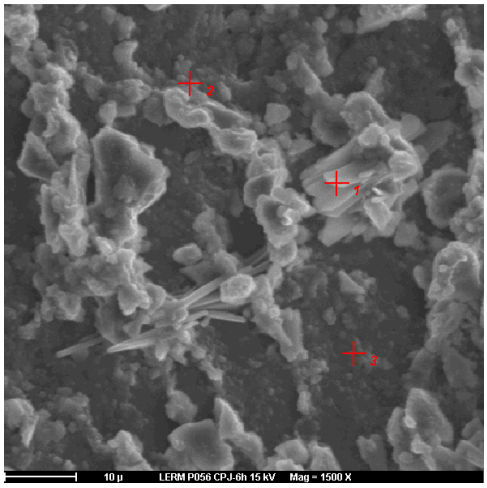


Photo IV - 13: MEB Détail du mortier. Echantillon CEM II/B - 6h
1 = syngénite; 2 = C-S-H ; 3 = surface de granulat

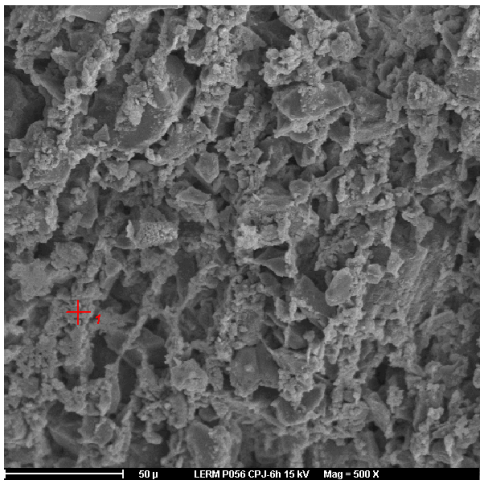


Photo IV - 14: MEB Aspect microporeux de la matrice. Echantillon CEM II/B - 6h
1 = C-S-H

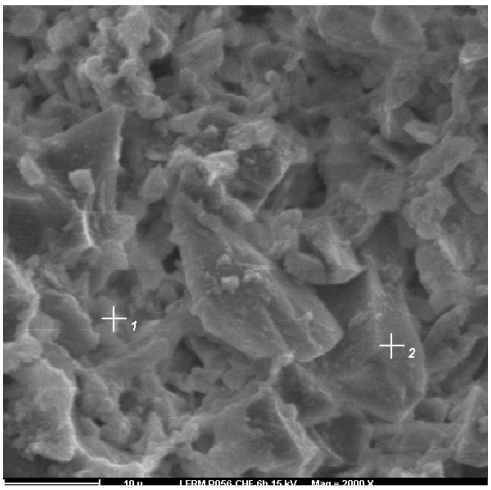


Photo IV - 15: MEB Détail dans la matrice. Echantillon CEM III/B - 6h
1 = hydrates ; 2 = laitier partiellement recouvert d'hydrates

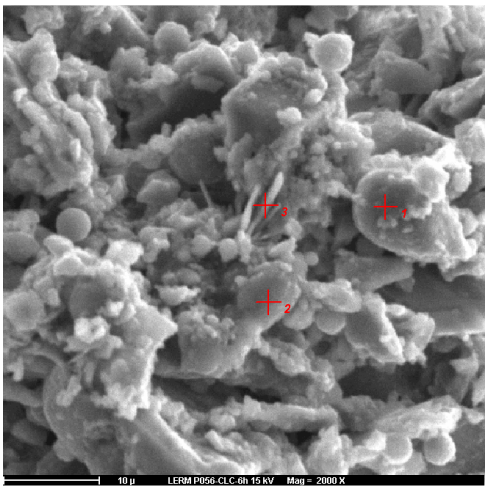


Photo IV - 16: MEB Sulfate de k dans la matrice .Echantillon CEM V/A - 6h
1 = cendre volante 2 = laitier ; 3 = sulfate de K

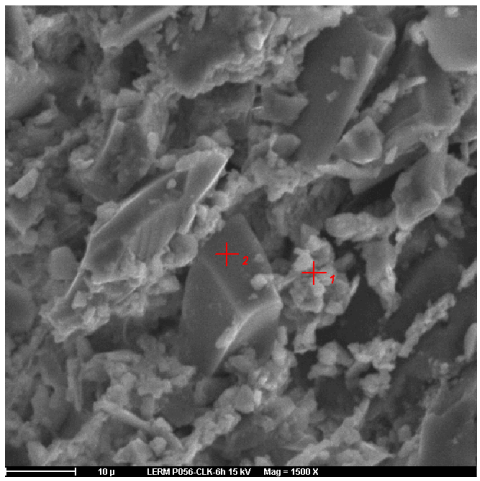


Photo IV - 17: MEB Aspect des petits amas. Echantillon CEM III/C - 6h
1 = amas de micrograins ; 2 = grain de taille plus élevée

Echéance neuf heures :

A cette échéance, la microstructure des mortiers à base de CEM I, CEM II/B et CEM III/B présente une évolution assez nette qui se manifeste par une diminution de la microporosité et montre un aspect beaucoup plus compact que celui de l'échéance précédente (photo IV - 10 et 18 pour le CEM I, photo IV - 14 et 19 pour CEM II/B et photo IV - 15 et 20 pour CEM III/B). Cette « densification » de la matrice est clairement visible sur la courbe des variations volumiques entre six heures et neuf heures (de l'ordre de 450 µm/m, fig. 3 – IV-6.1.1.3).

Le mortier à base de CEM V/A ne montre pas d'évolution significative par rapport à l'échéance précédente et présente une « densification » de la matrice moins importante que le mortier à base de CEM I (photo IV - 21) en particulier.

Quant au mortier à base de CEM III/C, sa microstructure présente une faible évolution par rapport à l'échéance précédente. La microporosité de la matrice reste assez élevée par rapport à celle des mortiers à base des autres ciments, très vraisemblablement, du fait que les hydrates, en particulier les C-S-H, sont moins fréquents (photo IV - 22 et 23).

Il est à signaler que par rapport à l'échéance précédente, les cinq mortiers renferment des sulfates alcalins mais en plus faibles quantités. Ils sont essentiellement présents dans les bulles d'air entraîné (photo IV - 24 et figure VI - 6).

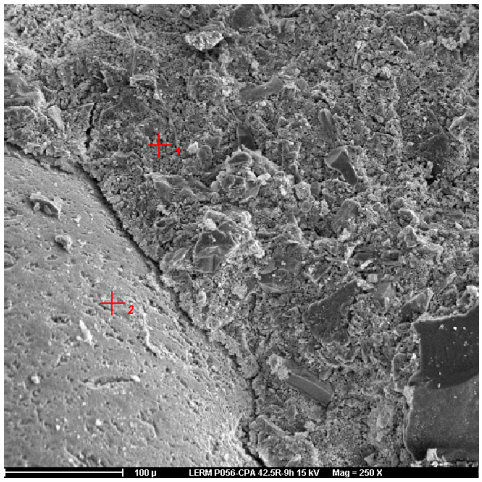


Photo IV - 18: MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM I - 9h
1 = matrice ; 2 = granulat

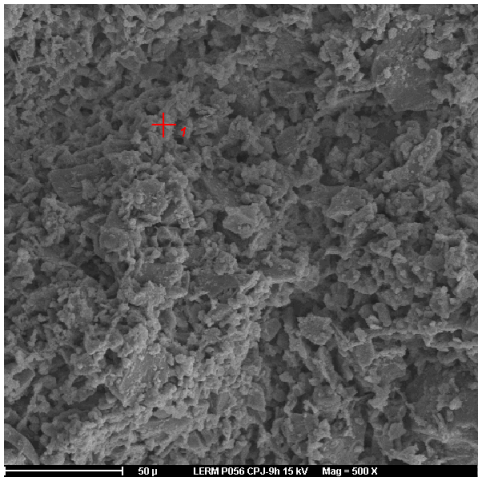


Photo IV - 19: MEB Aspect microporeux de la matrice. Echantillon CEM II/B - 9h
1 = C-S-H

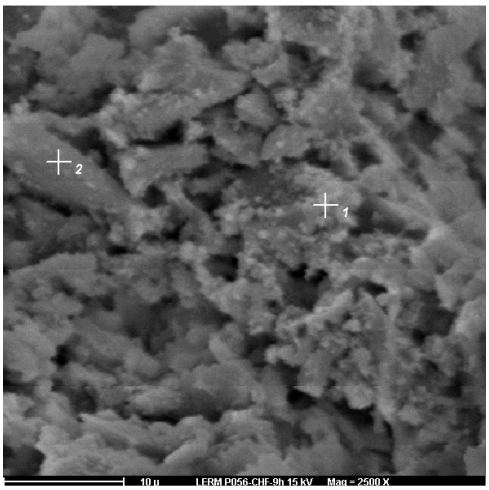


Photo IV - 20: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM III/B - 9h
1 = hydrates ; 2 = grain de laitier

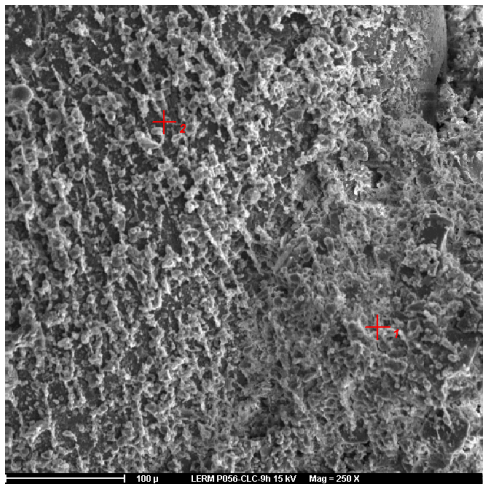


Photo IV - 21: MEB Aspect général de la matrice en surface de granulat. Echantillon CEM V/A - 9h
1 = matrice 2 = hydrates en surface d'un granulat

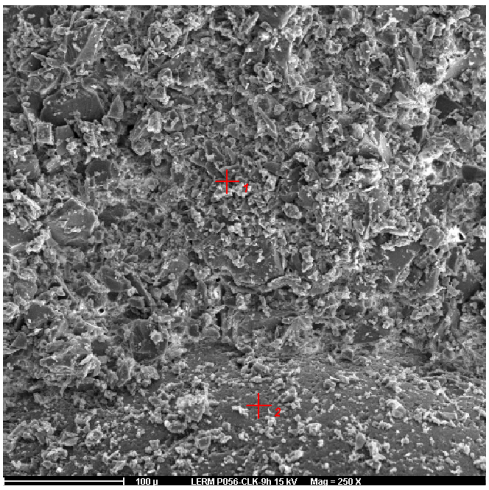


Photo IV - 22: MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM III/C - 9h
1 = matrice ; 2 = granulat

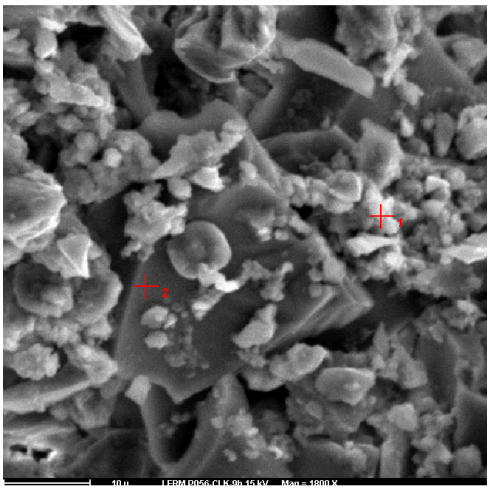


Photo IV - 23: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM III/C - 9h
1 = assemblage de micro grains et d'hydrates C-S-H

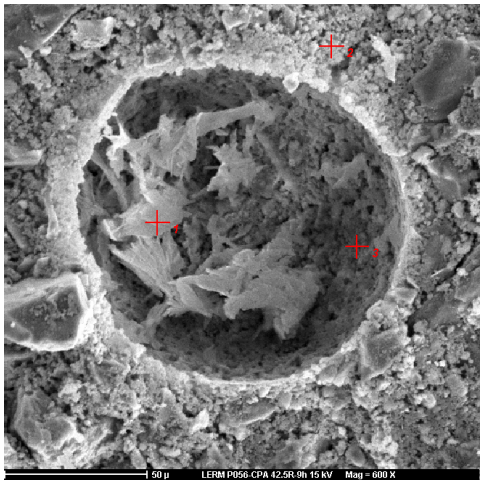


Photo IV - 24: MEB Sulfate de K dans une bulle d'air. Echantillon CEM I - 9h
1 = sulfate de K ; 2 = C-S-H ; 3 = bulle d'air

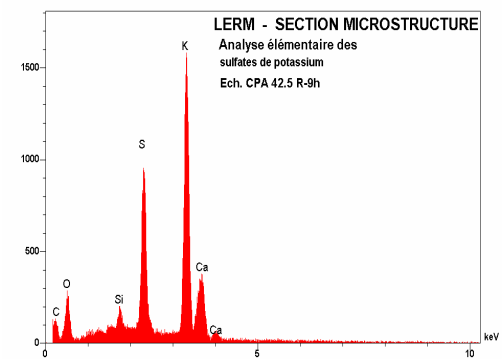


Figure IV - 6 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie du sulfate de potassium de la figure précédente (CEM I 9h)

Echéance douze heures :

A cette échéance, les mortiers à base de CEM I, CEM II/B et CEM III/B présentent une meilleure cohésion par rapport à l'échéance précédente. La matrice de ces trois mortiers, et dans une moindre mesure celle du mortier à base de CEM V/A, montre la présence d'hydrates nettement plus visibles (photo. IV - 25 à 29). Dans les quatre mortiers, les grains sont plus ou moins assemblés par des hydrates. Ces derniers correspondent essentiellement aux C-S-H qui présentent un faciès généralement réticulés. Dans les mortiers à base de CEM I, CEM II/B et CEM III/B, les C-S-H sont accompagnés de cristaux de portlandite plus ou moins allongés (photo IV - 25 à 27) et (figure VI – 7).

Quant à la matrice du mortier à base de CEM III/C, elle ne montre pas d'évolution significative aussi bien des teneurs en hydrates que de sa cohésion (photo IV - 30).

Les sulfates alcalins ne sont pas visibles dans les mortiers à base de CEM I, CEM II/B et CEM III/B et sont détectés dans les mortiers à base de CEM V/A et CEM III/C mais en plus faibles quantités que dans l'échéance de neuf heures (photo IV - 29 et 30).

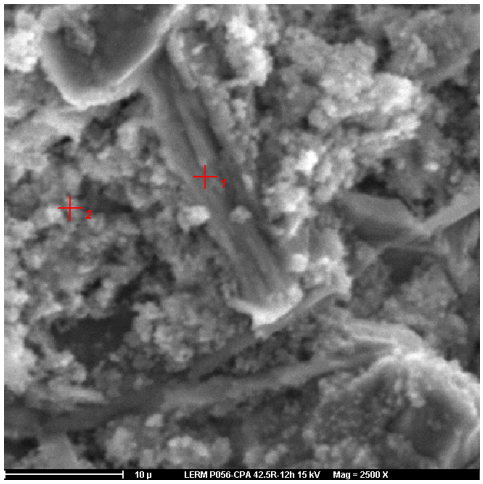


Photo IV - 25: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM I -12h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H

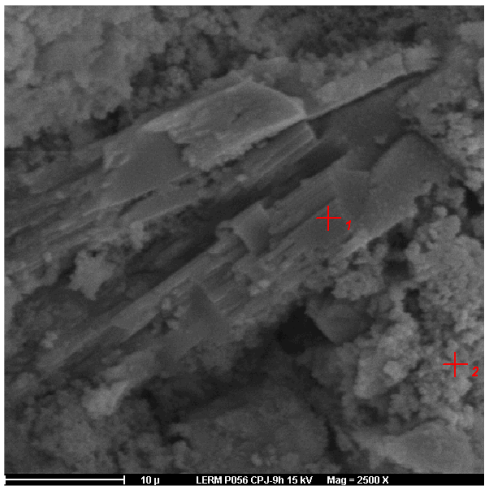


Photo IV - 26: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM II/B - 12h
1 = portlandite; 2 = C-S-H

Photo IV - 27: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM III/B - 12h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H

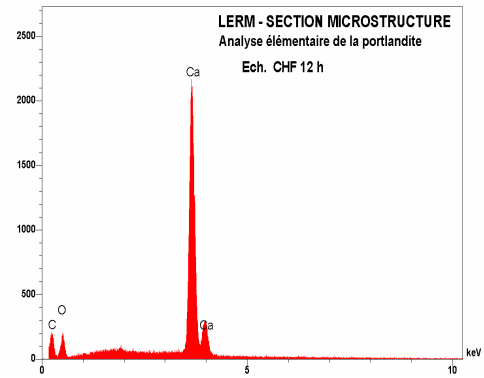


Figure IV - 7 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie de la Portlandite de la figure précédente (CEM III/B 12h)

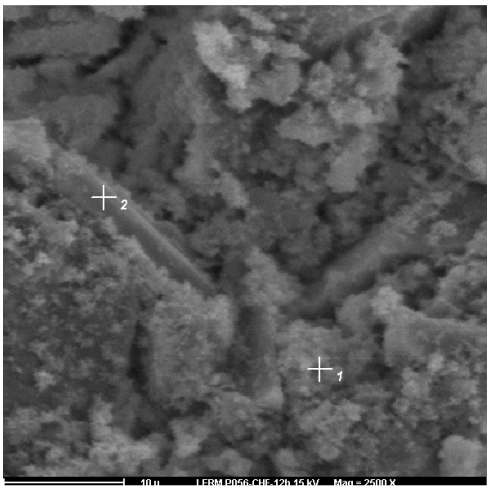


Photo IV - 28: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM III/B - 12h
1 =C-S-H ; 2 = sulfate de Ca

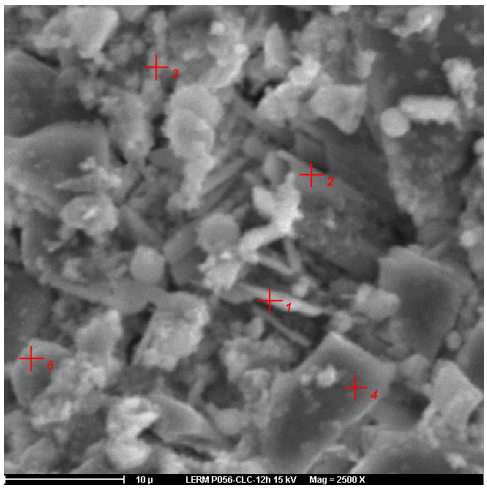


Photo IV - 29: MEB Sulfate de k dans la matrice .Echantillon CEM V/A - 12h
1 = sulfate de K ; 2 = sulfate de Ca ; 3 = C-S-H ; 4 = laitier; 5 = cendre volante

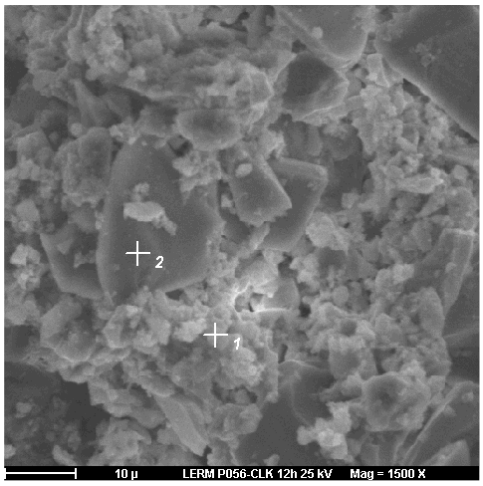


Photo IV - 30: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM III/C - 12h
1 = assemblage de micro grains et d'hydrates C-S-H ;
2 = grain grossier

Echéance vingt-quatre heures :

A cette échéance, la matrice des mortiers à base de CEM I, CEM II/B et CEM III/B présentent une microstructure dont l'aspect est équivalent à celui des mortiers assez murs, ayant atteint une évolution maximale. La microstructure est compacte, les C-S-H sont souvent denses, notamment dans les mortiers à base de CEM I et CEM II/B où la portlandite est massive et microclivée bien intégrée dans la matrice (photo IV - 31 à 33). Par ailleurs, des cristaux d'ettringite aciculaires sont identifiés dans la matrice du mortier à base de CEM I.

Le mortier à base de CEM V/A présente une microstructure relativement microporeuse. Néanmoins, il présente une cohésion correcte (photo IV - 34). Les C-S-H sont souvent réticulaires ou fibreux.

Quant au mortier à base de CEM III/C, sa microstructure est microporeuse et les C-S-H constitutifs de la matrice sont souvent fibreux (photo IV - 35). Les sulfates alcalins ne sont mis en évidence dans aucun mortier.

La microstructure des différents mortiers à différentes échéances concorde assez bien avec l'allure des courbes des variations volumiques. A vingt-quatre heures, le mortier à base de CEM I présente une microstructure compacte et assez évoluée alors que le mortier à base de CEM III/C présente une microstructure microporeuse et relativement peu évoluée (photo IV - 36 et 37). Parallèlement, à cette échéance, les variations volumiques du mortier à base de CEM I sont nettement plus faibles que celui du mortier à base de CEM III/C.

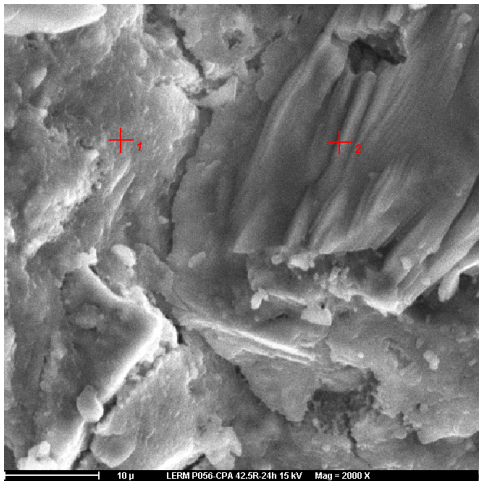


Photo IV - 31: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I - 24h
1 = C-S-H ; 2 = Portlandite

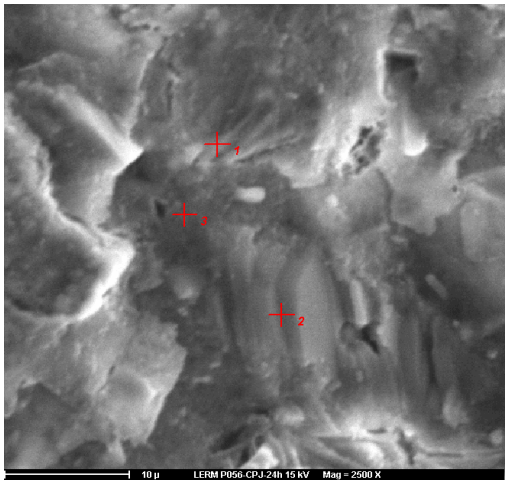


Photo IV - 32: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM II/B - 24h
1 = AFm ; 2 = Portlandite; 3 = C-S-H

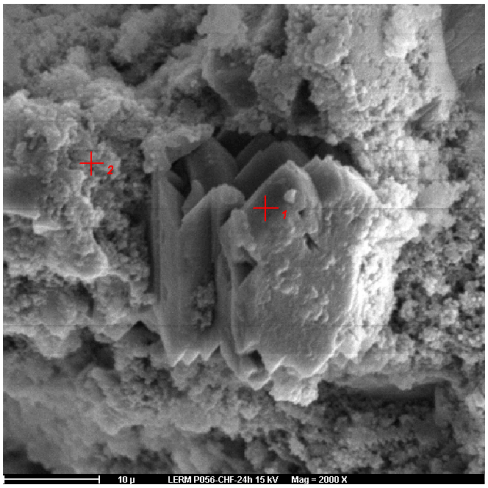


Photo IV - 33: MEB Détail de la matrice, Echantillon CEM III/B - 24h
1 =sulfate de Ca ; 2 = C-S-H

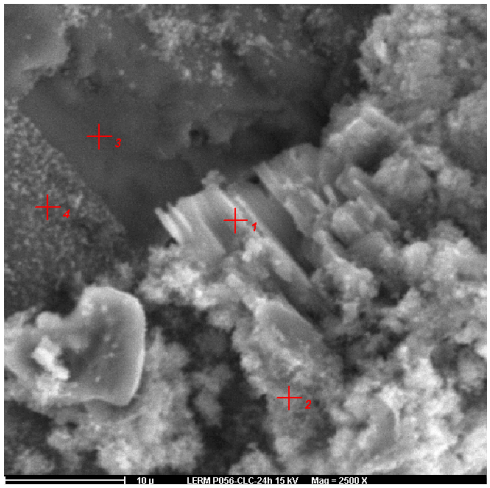


Photo IV - 34: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM V/A - 24h
1 = Portlandite ; 2 = C-S-H ; 3 = granulat ;
4 = ménisque de C-S-H sur granulat

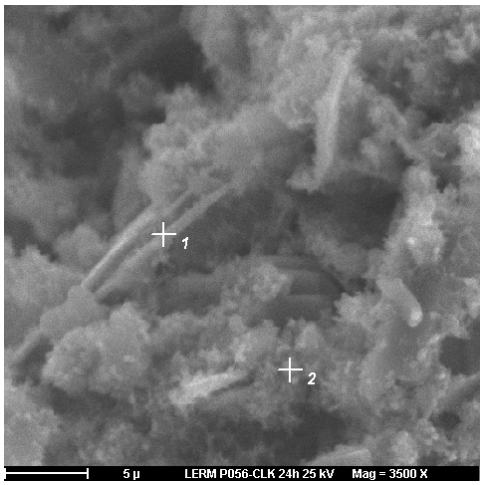


Photo IV - 35: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM III/C - 24h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H et/ou aluminate de Ca hydratés

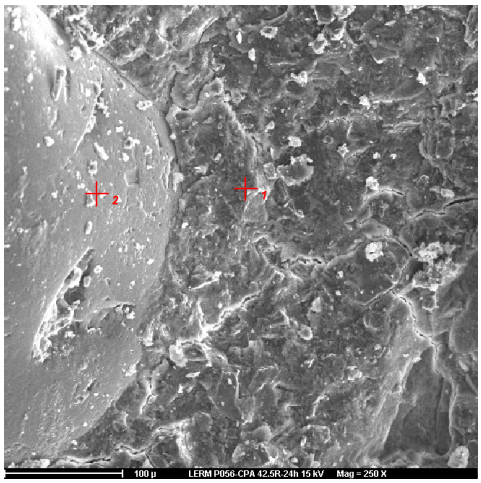


Photo IV - 36: MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM I - 24h
1 = matrice ; 2 = granulat

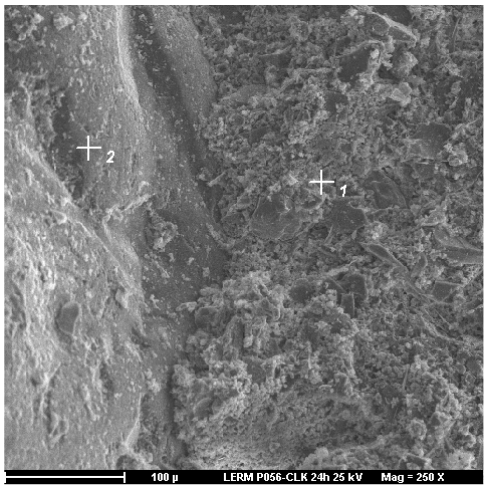


Photo IV - 37: MEB Aspect général du mortier. Echantillon CEM III/C - 24h
1 = matrice ; 2 = granulat

IV.8.1.1.6 - Synthèse

Les observations des différents mortiers à toutes les échéances ont permis de « visualiser » les variations volumiques à travers l'évolution de la microstructure de chaque matériau.

Ces observations ont été effectuées sur des mortiers à base de ciment de classes différentes dont l'origine et la nature du clinker est diverse. De ce fait, la comparaison de la microstructure des différents mortiers est relative dans cette étude.

Les observations obtenues par les différentes techniques DRX, MEB et mesure des variations volumiques sont en accord. Les degrés d'organisation et de compaction des différents constituants de la matrice des trois mortiers apparaissent en harmonie avec l'allure des courbes des variations volumiques et de leur amplitude.

On constate qu'il n'existe, dans les conditions de notre expérience, aucune relation évidente entre les mesures de l'élévation de température et l'amplitude du retrait correspondant. Par contre, le début d'élévation de température coïncide avec celui du gonflement. Il est à signaler que la disparition de l'anhydrite coïncide avec une certaine stabilité de l'évolution des variations volumiques. L'apparition de la Portlandite dans chacun des mortiers correspond parfaitement au léger gonflement observé sur la courbe de retrait.

Néanmoins, dans les mortiers qui présentent un maximum des variations volumiques à courtes échéances, des agglomérations plus ou moins compactées de micrograins assemblant des grains de taille plus élevée ont été mises en évidence.

Afin d'établir une comparaison, toute chose égale par ailleurs, une étude complémentaire a été envisagée sur des mortiers à base de CEM I, CEM II/B et CEM V/A ayant un même clinker et possédant une même classe de résistance.

Par ailleurs, dans une autre série d'expérimentations, nous nous sommes intéressés au rôle de la finesse du ciment qui pourrait influencer les variations volumiques et confirmer le phénomène d'agglomération.

IV.6.1.2 – Deuxième partie - étude comparative

Trois mortiers à base de différents types de ciments (CEM I, CEM II/B et CEM V/A) ont été utilisés. Ces ciments sont constitués du même clinker et présentent la même classe de résistance tableau IV - 3. L'objectif de cette comparaison est d'étudier l'influence de la composition chimique et de la granulométrie sur les variations volumiques. Selon toute vraisemblance, l'amplitude et la cinétique des variations volumiques dépendent des caractéristiques physico-chimiques de la matière (teneur en aluminate tricalcique, en alcalins, en sulfate, en chaux etc. ….) et de la nature chimique de l'adjuvant utilisé.

Dans ce paragraphe nous présentons les analyses microstructurales, chimiques, minéralogiques et physiques. Pour établir les éventuelles corrélations qui existent entre ces différents paramètres et interpréter les résultats afin de mieux comprendre les phénomènes associés aux variations volumiques aux jeunes âges.

Composition	Type du ciment		
	CEM I 32.5 R	**CEM II/B 32.5 R**	**CEM V/A 32.5 R**
SiO_2	21.08	23.00	28.68
Al_2O_3	5.12	6.44	10.15
Fe_2O_3	2.58	2.19	3.27
CaO	61.24	54.33	44.06
MgO	4.76	5.63	5.43
SO_3	2.73	2.8	2.90
Na_2O	0.25	0.29	0.32
K_2O	1.12	1.24	1.9
TiO_2	0.27	0.28	0.41
P_2O_5	0.10	0.08	0.08
MnO	0.08	0.17	0.19
SrO	0.08	0.07	0.06
S^{2-}	< 0.01	0.26	0.30
Cl^-	0.02	0.08	0.04
Cr_2O_3	0.01	0.01	0.02
PAF	0.48	3.04	2.17
CaO_{libre}	0.95	1.74	1.24
$Na_2O_{éq}$	0.99	1.11	1.57
Masse volumique g/cm^3	**3.17**	**3.03**	**2.9**
Finesse Blaine cm^2/g	**2770**	**3560**	**4100**
Point de saturation en %	**1**	**1.15**	**1**

Tableau IV - 3 : Composition chimique, masse volumique, finesse Blaine et point de saturation des trois types de ciments

Le tableau IV - 4 présente la teneur en constituants déclarée ainsi que la composition potentielle de Bogue du clinker constituant les ciments.

Les trois ciments possèdent une composition chimique habituelle dans leur catégorie. L'observation de ces analyses montre que les teneurs en alcalins (Na_2O, K_2O) sont relativement élevées dans le CEM V/A, intermédiaires dans le CEM II/B et relativement faibles dans le CEM I. Par ailleurs, la teneur en sulfate est globalement équivalente dans les trois ciments.

Le tableau suivant montre que le régulateur de prise est identique dans les trois types de ciment aussi bien sur le plan quantitatif (5 %) que sur le plan minéralogique (anhydrite). Parallèlement, la composition potentielle selon le calcul de Bogue confirme que le clinker est identique dans les trois ciments. La composition potentielle de Bogue du clinker de chaque ciment a été donnée par le producteur.

Composition déclarée	**CEM I 32.5 R**	**CEM II/B 32.5 R**	**CEM V/A 32.5 R**
Clinker	96	71	52
Laitier de haut-fourneau	-	16	23
Cendres volantes siliceuses	-	6	24
Calcaire	-	6	-
Constituants secondaires	4	1	1
Anhydrite	5	5	5
C_3S	58	58	58
C_2S	24	24	24
C_3A	8	8	8
C_4AF	9	9	9

Tableau IV - 4 : Teneur en constituants (déclarée) et composition potentielle (selon le calcul de Bogue) du clinker des trois ciments

IV.6.1.2.1 – Granulométrie de différents types de ciment

Les courbes de granulométrie laser (figure IV - 8) montrent que le fuseau granulaire est différent d'un ciment à l'autre. Les trois ciments possèdent un D_{10} globalement similaire. Cependant, le D_{90} égal à 43.98, 41.51 et 36.05 respectivement pour les ciments CEM I, CEM II/B et CEM V/A est assez différent. Par ailleurs, le diamètre médian égal à 13.67, 11.60 et 10.58 respectivement pour les ciments CEM I, CEM II/B et CEM V/A suit la même tendance que le D_{90}.

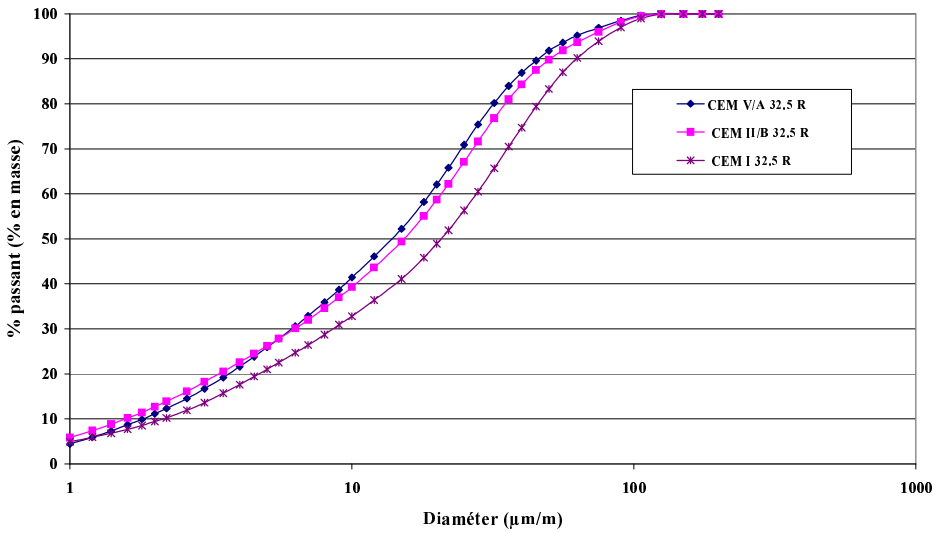


Figure IV - 8 : granulométrie laser des différents ciments.

La finesse Blaine des trois ciments, indiquée dans le tableau IV - 3, est nettement différente d'un ciment à l'autre. Il est à signaler que la finesse Blaine du ciment CEM V/A est quasiment 50% plus élevée que celle du ciment CEM I.

IV.6.1.2.2 – Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation a été mesurée avec un système semi-adiabatique selon la norme française NF P 15 – 438 (102).

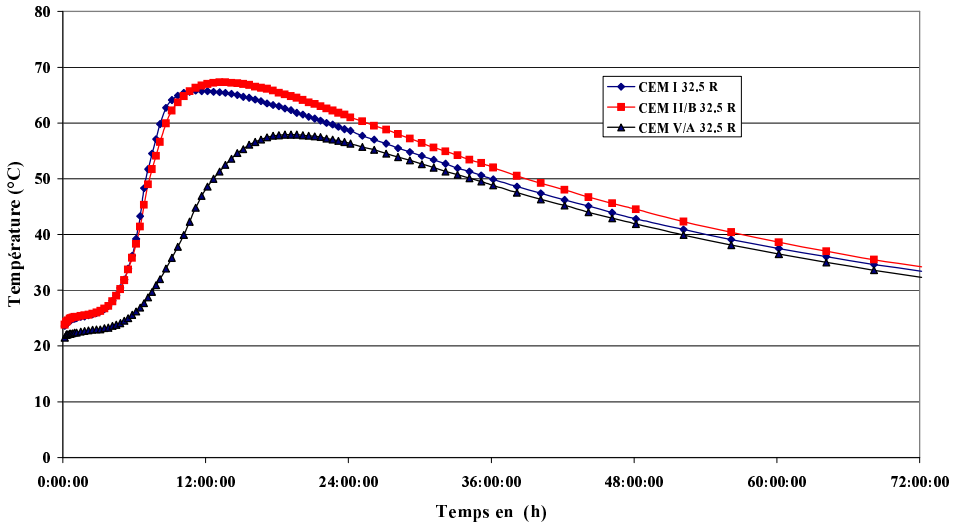
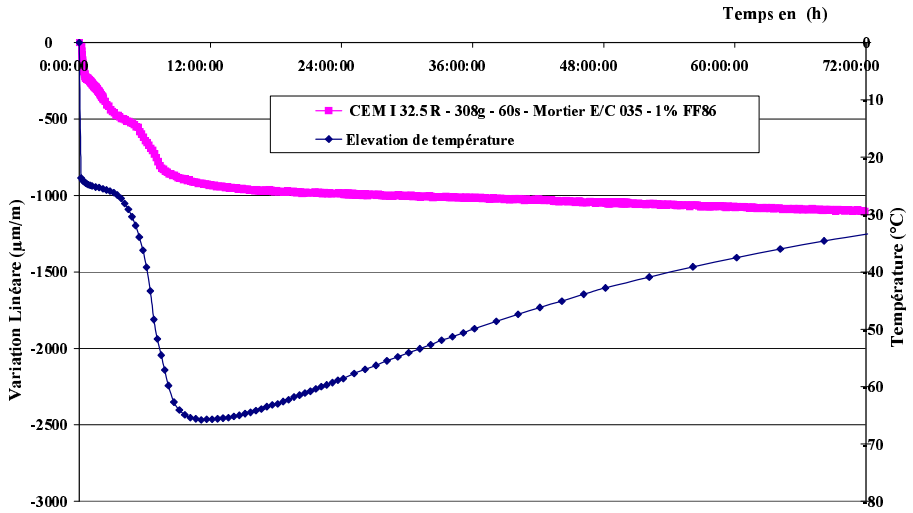
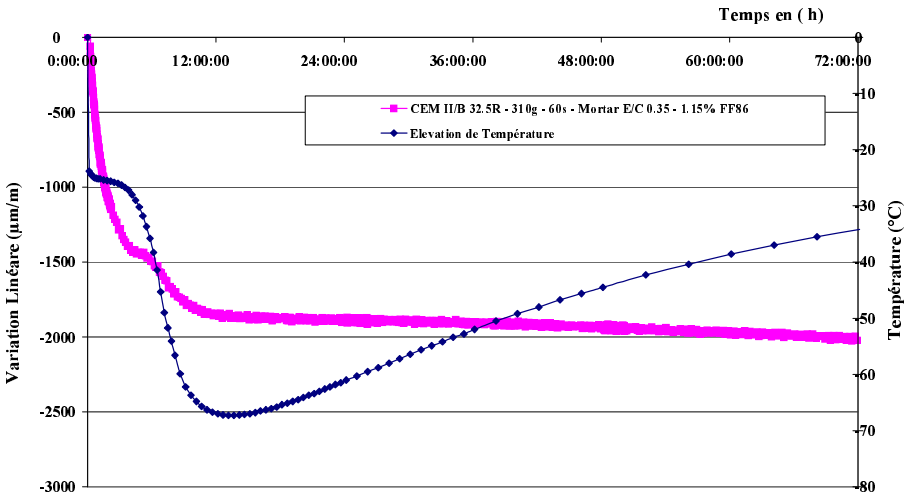


Figure IV - 9 : Elévation de température des trois mortiers à base de différents ciments

L'observation des courbes (figure IV - 9) indique que l'élévation de température des mortiers à base de CEM I et de CEM II/B est quasiment identique (environ 66 °C) et supérieure à celle du mortier à base de CEM V/A (environ 58 °C). Par ailleurs, le début d'élévation de température (dégagement de chaleur) pour les deux premiers mortiers a lieu aux alentours de 4 heures 30 minutes alors que celui du mortier à base de CEM V/A se situe aux environ de 7 heures.





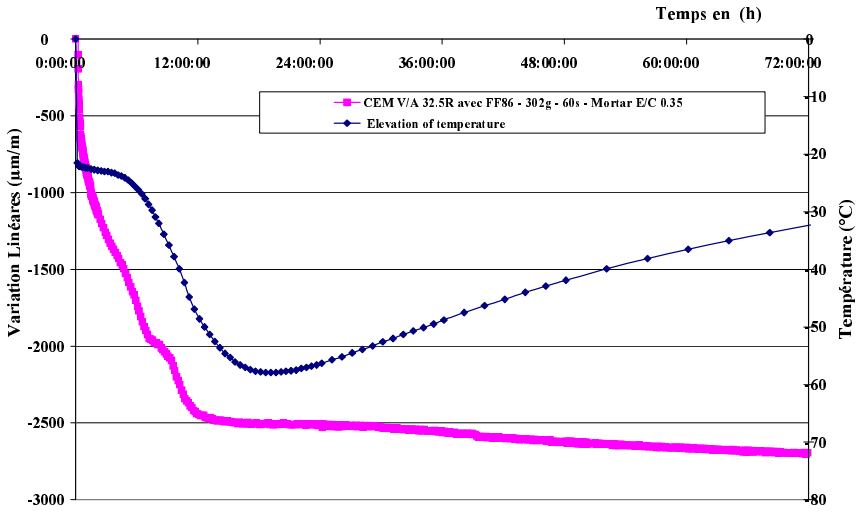


Figure IV - 10 : Relation entre l'élévation de température et les variations volumiques mesuré

La figure IV - 10 présente sur un même graphique, la courbe des variations volumiques et la courbe d'élévation de température (présentée en négative pour la corrélation) de chacun des mortiers. Les graphiques montrent que le début de d'élévation de température coïncide parfaitement avec le début de gonflement identifié lors des mesures des variations volumiques pour les trois types de mortier. Il est à signaler qu'aucune relation directe n'a été remarquée entre la valeur d'élévation de température et celle des variations volumiques : les mortiers à base de ciment CEM I et CEM II/B présentent une élévation de température très proches alors que leur variations volumiques est nettement différent l'un de l'autre. Par ailleurs, le mortier à base de CEM I présente un maximum d'élévation de température et un minimum des variations volumiques contrairement au mortier à base de CEM V/A.

IV.6.1.2.3 – Mesure des variations volumiques

Les résultats obtenus montrent que l'ampleur globale des variations volumiques au jeune âge illustré par la figure IV - 11 fait l'objet des remarques suivantes :

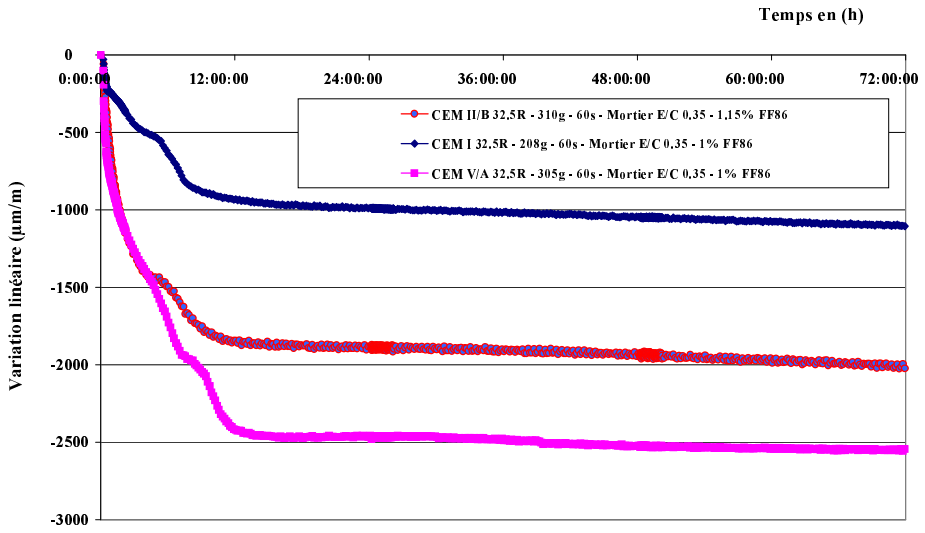


Figure IV - 11 : Variations volumiques des trois mortiers à base de différents ciments

À 3 heures, les retraits endogènes des mortiers à base de CEM II/B et de CEM V/A sont très proches et plus élevés que celui du mortier à base de CEM I. La courbe de retrait de ce dernier présente un fléchissement plus ou moins marqué à partir de la deuxième heure qui tend à minimiser l'ampleur.

À 6 heures, le retrait est plus faible pour le mortier à base de CEM I, intermédiaire pour le mortier à base de CEM II/B et relativement élevé pour le mortier à base de CEM V/A. Il est à signaler qu'entre 3 heures et 6 heures, les vitesses moyennes linéaires de retrait, de l'ordre de 63 µm/m/h pour le CEM I, 72 µm/m/h pour le CEM II/B et 120 µm/m/h pour le CEM V/A sont nettement différentes. Par ailleurs, la courbe de retrait des mortiers à base de CEM I et CEM II/B présente un léger gonflement aux alentours de 4 heures pour le premier et aux alentours de 4 heures trente minutes pour le second.

À 9 heures, l'ordre des ampleurs des variations volumiques est assez respecté par rapport à celui de 6 heures. Entre 6 heures et 9 heures, les vitesses moyennes linéaires de retrait, de l'ordre de 81 µm/m/h pour le CEM I, 85 µm/m/h pour le CEM II/B et 108 µm/m/h pour le CEM V/A, sont globalement équivalentes à celles estimées entre 3 et 6 heures. Parallèlement,

la courbe de retrait du mortier à base de CEM V/A présente un léger gonflement aux alentours de 7 heures.

La faible différence de vitesse moyenne linéaire de retrait entre 3 et 6 heures et 6 et 9 heures, constatée dans les différents mortiers est en relation avec la présence d'un léger gonflement mentionné précédemment.

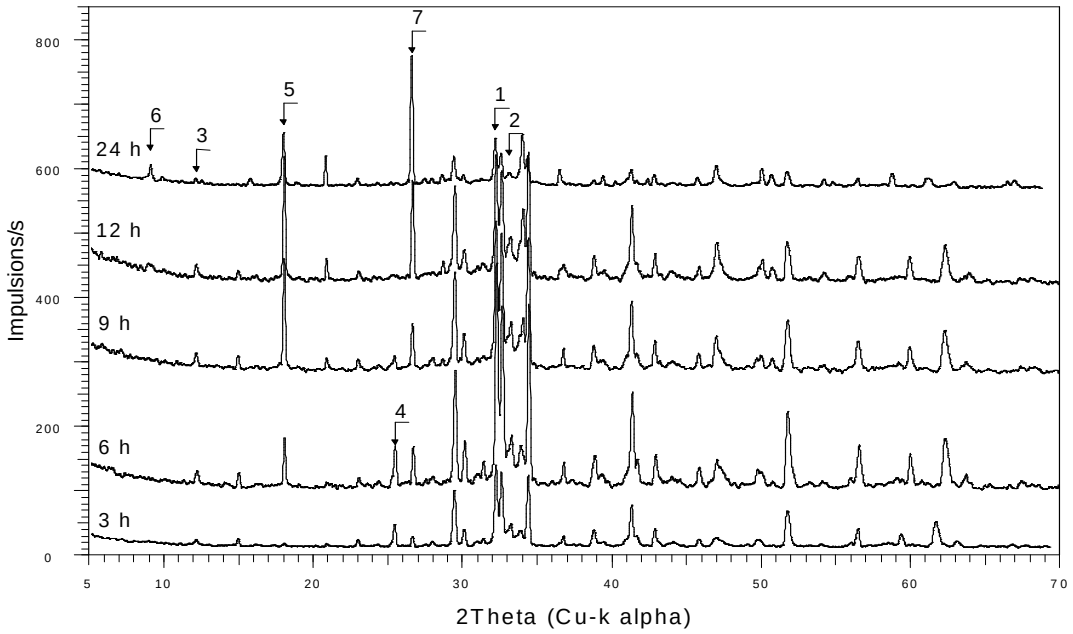
Ces gonflements tendent à confirmer les résultats déjà obtenus par MITANI et coll. (100 et 101) mentionnant leur relation avec la précipitation de la portlandite, principalement en surface des granulats, et le remplissage du vide interstitiel.

À 12 heures, l'ordre des ampleurs des variations volumiques est bien respecté par rapport à celui de 9 heures. Entre 9 heures et 12 heures, les vitesses moyennes linéaires de retrait sont de l'ordre de 15 µm/m/h pour le CEM I, 30 µm/m/h pour le CEM II/B et 127 µm/m/h pour le CEM V/A.

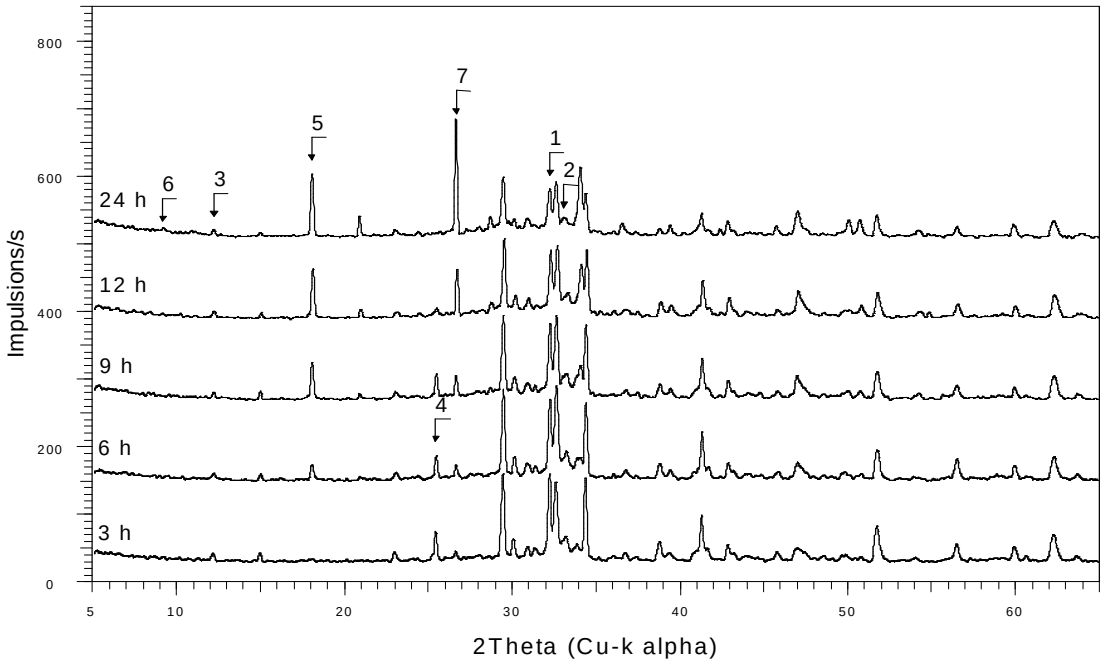
À 24 heures, les ampleurs des variations volumiques sont très faiblement plus élevées que celles de l'échéance de 12 heures dans les trois mortiers. Ceci traduirait un début de stabilisation des variations volumiques.

IV.6.1.2.4 – Analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X

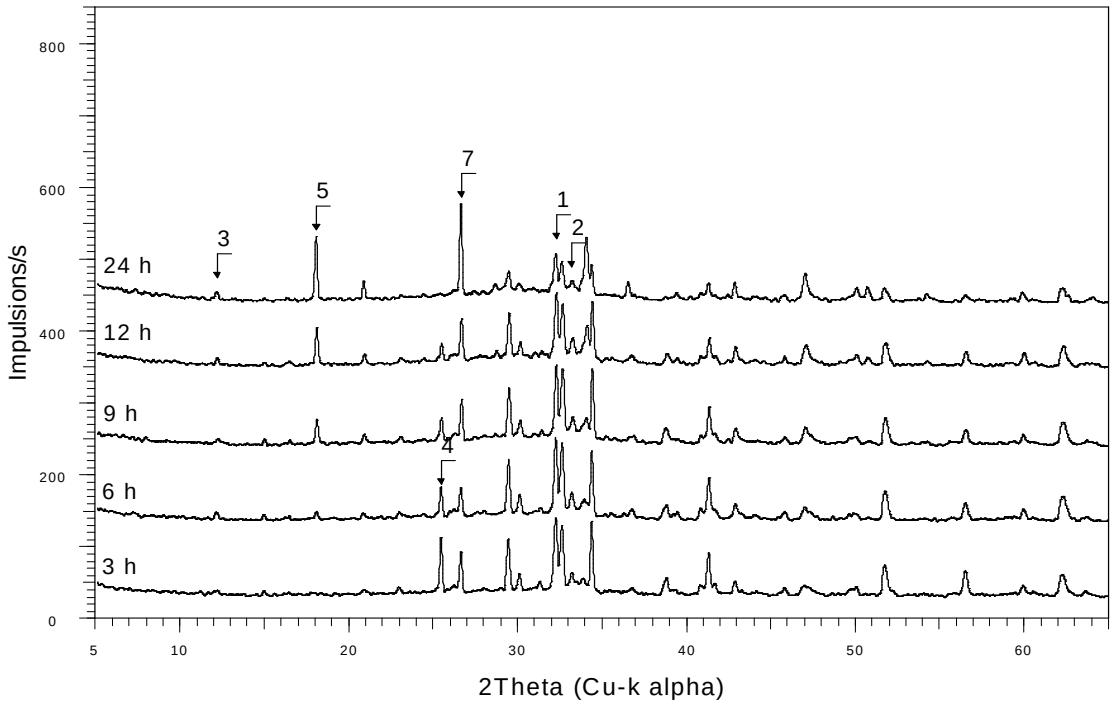
Les analyses minéralogiques par diffraction des rayons X ont été effectuées sur la matrice après séparation sélective du sable par tamisage successif. Les figures ci-après illustrent les résultats obtenus.



Diffractogrammes de mortier à base de CEM I à 3, 6, 9, 12 et 24 heures



Diffractogrammes de mortier à base de CEM II/B à 3, 6, 9, 12 et 24 heures



Diffractogrammes de mortier à base de CEM V/A à 3, 6, 9, 12 et 24 heures

Figure IV - 12 : Diffractogrammes des mortiers à base de différents ciments à différentes échéances

1 = C_3S + C_2S ; 2 = C_3A ; 3 = C_4AF ; 4 = anhydre ; 5 = Portlandite ; 6 = Aft ; 7 = quartz

Les résultats obtenus (figure IV - 12) montrent que la portlandite est détectée à 3 heures pour les mortiers à base de CEM I et CEM II/B, à 6 heures pour le mortier à base de CEM V/A. Pour les trois types de mortier, l'apparition de la Portlandite coïncide avec le premier gonflement mis en évidence lors de la mesure des variations volumiques et confirme les résultats obtenus par VERNET (103) et ACKER (104).

Les résultats montrent également que 12 heures après le gâchage, l'anhydrite est complètement consommée dans le mortier à base de CEM I et encore présent dans les mortiers à base de CEM II/B et CEM V/A.

D'après les mesures et les analyses réalisées dans cette étude. La fin de la consommation de l'anhydrite coïncide avec le début de stabilité des variations volumiques dans chacun des mortiers.

IV.6.1.2.5 – Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG – ATD)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur des échantillons moyens. Les résultats obtenus, exprimés en pourcentages massiques par rapport à la masse du mortier, montrent une tendance globale qui confirme les résultats obtenus par DRX.

Echéance	Type de ciment	CEM I	CEM II/B	CEM V/A
3 h	Portlandite (%)	0.0	0.0	0.0
	Eau liée totale (%)	0.5	0.7	0.7
	Retrait (µm/m)	425	1278	1280
6 h	Portlandite (%)	0.4	0.4	0.0
	Eau liée totale (%)	0.7	0.8	0.7
	Retrait (µm/m)	642	1495	1740
9 h	Portlandite (%)	0.8	1.2	0.4
	Eau liée totale (%)	1.3	1.2	0.9
	Retrait (µm/m)	886	1750	2065
12 h	Portlandite (%)	1.6	1.2	0.8
	Eau liée totale (%)	1.9	1.6	1.1
	Retrait (µm/m)	931	1840	2445

Tableau IV - 5 : Présentation de la teneur en eau liée et des variations volumiques des trois mortiers à différentes échéances

La Portlandite n'a pas été mise en évidence à l'échéance de 3 heures pour les trois mortiers. Ceci est très vraisemblablement lié au fait que les analyses ont été réalisées sur des échantillons moyens (tout le mortier) d'une part et à la limite de sensibilité de la technique d'autre part. Par ailleurs, la Portlandite n'a pas été détectée à l'échéance de 6 heures dans le mortier à base de CEM V/A, contrairement aux deux autres mortiers.

L'eau liée aux hydrates augmente en fonction du temps pour les trois mortiers. Elle est plus élevée dans le mortier à base de CEM I, intermédiaire dans le mortier à base de CEM II/B et plus faible dans le mortier à base de CEM V/A (tableau IV - 5).

Les résultats montrent également que les trois mortiers renferment la même quantité d'eau liée aux hydrates à 6 heures (de l'ordre de 0.7 %) alors que leur variations volumiques sont très différent. Ceci traduit que la majeure partie des variations volumiques s'effectue indépendamment de la quantité des hydrates formés, quelque que soit la nature du ciment. Ce résultat laisse penser que la quantité d'alcalins (voir tableau compositions chimiques table IV - 3) présents dans les ciments pourrait jouer un rôle non négligeable dans les variations volumiques.

IV.6.1.1.6 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage couplé à la micro-analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie ont été effectués sur les échantillons qui correspondent aux échéances 3, 6, 9, 12 et 24 heures. Ces examens montrent les points essentiels suivants :

Echéance trois heures :

Les assemblages des différents constituants de la matrice présentent une organisation et une compaction relative des grains. Cette densification apparaît relativement plus marquée dans les mortiers à base de CEM II/B et CEM V/A que dans le mortier base de CEM I (photo IV - 38 à 43). Ces différences de densification de l'ensemble des constituants de la matrice entre les premiers mortiers et celui à base de CEM I sont en accord avec les résultats obtenus par la mesure des variations volumiques (figure IV - 11). Par ailleurs, la matrice du mortier à base de CEM V/A montre souvent des agglomérations de grains fins autour de grains de taille élevée. Ces agglomérations sont souvent plus ou moins alignées, notamment à proximité et en surface des granulats (photo IV - 42 et 43). Les matrices des mortiers à base de CEM I et CEM II/B montrent la présence de quelques de silicates de calcium hydratés (C-S-H) enrobant les grains de clinker ou tapissant la surface des granulats (photo IV - 39 et 41).

Des cristaux en plaquettes hexagonales de sulfate de potassium sont mis en évidence dans les trois mortiers, notamment dans la matrice et dans les bulles d'air (photo IV - 39 et 41).

Quelques rares cristaux de portlandite sont identifiés dans le mortier à base de CEM I, notamment sur les parois internes des bulles d'air (photo IV - 44 et figure IV - 13).

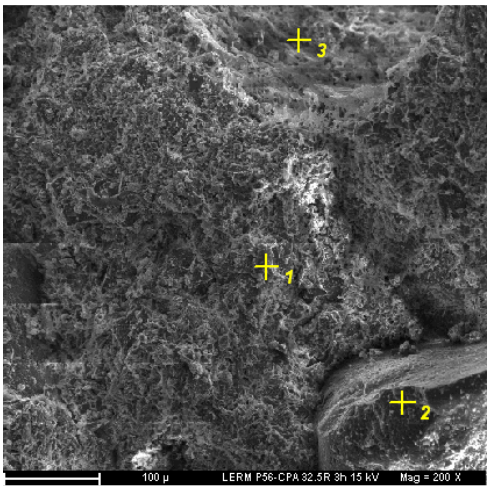


Photo IV - 38: MEB Aspect générale de la matrice. Echantillon CEM I - 3h
1 = matrice ; 2 = granulat ; 3 = bulle d'air

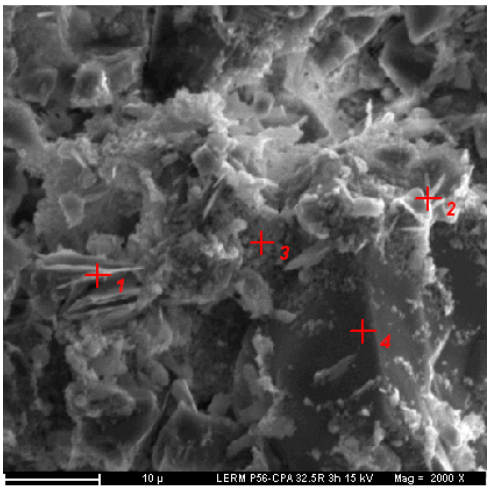


Photo IV - 39: MEB Sulfates dans la matrice. Echantillon CEM I - 3h
1 et 2 = sulfate de K ; 3 = C-S-H ; 4 = granulat

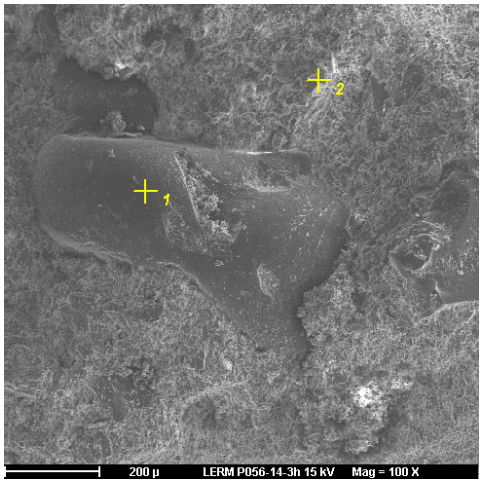


Photo IV - 40: MEB Aspect général du matériau. Echantillon CEM II/B - 3h
1 = granulat (sable) ; 2 = matrice

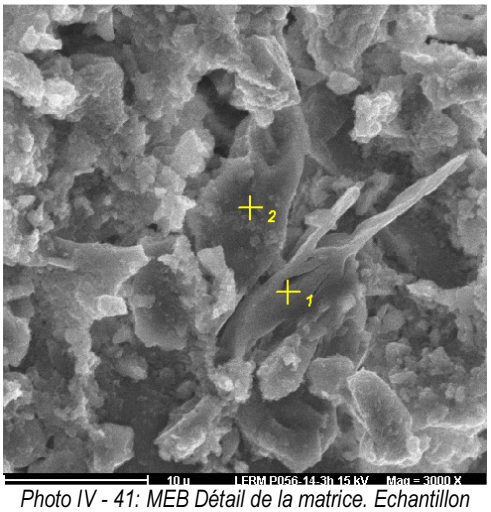


Photo IV - 41: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM II/B -3h
1 = sulfate de K ; 2 = grain de clinker enrobé d'hydrates (C-S-H)

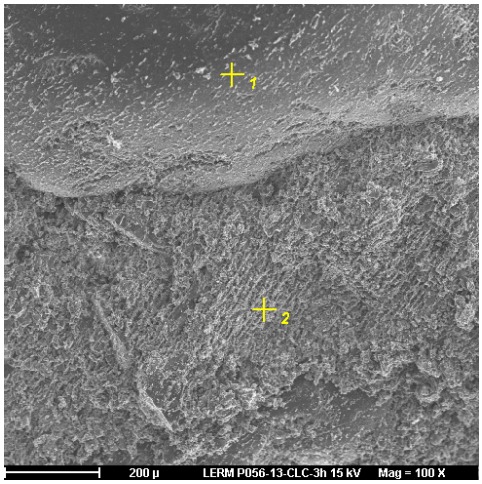


Photo IV - 42: MEB Aspect général du matériau. Echantillon CEM V/A - 3h
1 = granulat (sable) ; 2 = matrice

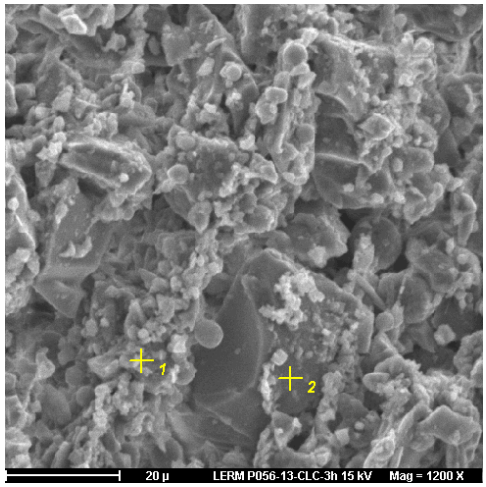


Photo IV - 43: MEB Agglomérat de grains fins. Echantillon CEM V/A - 3h
1 = agglomérat de grains fins ; 2 = grain de taille relativement élevée

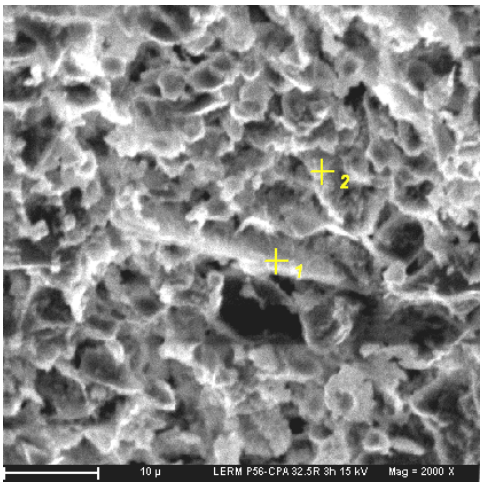


Photo IV - 44: MEB Portlandite dans une bulle d'air: Echantillon CEM I - 3h
1 = Portlandite ; 2 = Sulfate

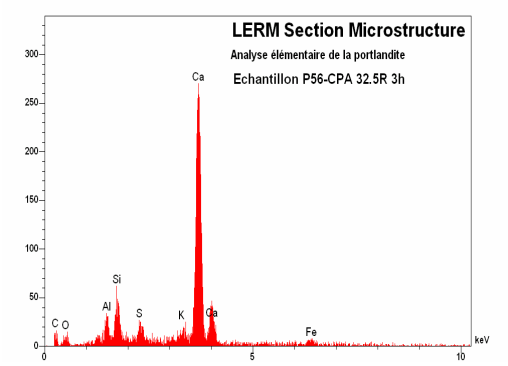


Figure IV - 13 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie de la portlandite de la figure précédente

Echéance six heures

L'organisation et la compacité relative des différents constituants apparaissent relativement plus affirmées qu'à trois heures, en particulier dans le mortier à base de CEM V/A. Alors que les hydrates constitutifs de la matrice ne montrent pas une évolution significative par rapport à l'échéance de trois heures pour ces deux mortiers, hormis la Portlandite qui y est nettement identifiée (photo IV - 45 à 47 et figure IV - 14). Quant au mortier à base de CEM I, les hydrates, y compris la Portlandite, apparaissent relativement plus fréquents que dans les deux autres mortiers. L'augmentation de la compacité des différents constituants de la matrice des mortiers à base de CEM II/B et CEM V/A d'une part et le développement de la Portlandite, en particulier dans le mortier à base de CEM I d'autre part coïncide assez bien avec l'ampleur des variations volumiques mesuré sur chacun des mortiers (photo IV - 48). Les cristaux de sulfates de potassium sont toujours visibles dans les trois mortiers (photo IV - 48 et figure IV - 15),

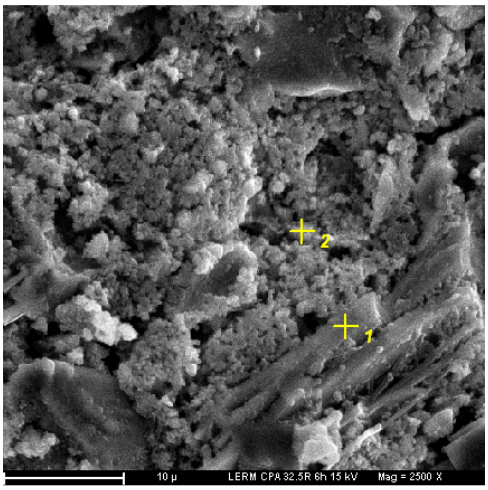


Photo IV - 45: MEB Portlandite dans la matrice: Echantillon CEM I - 6h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H

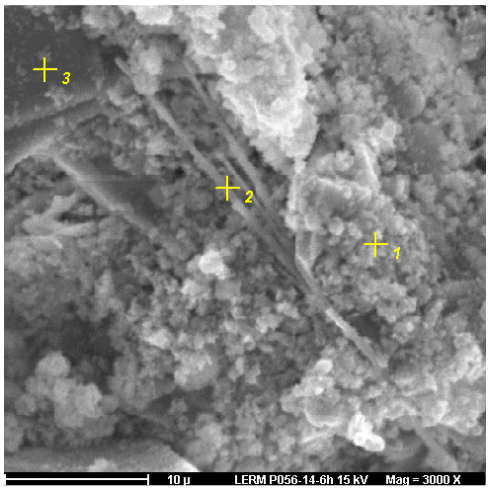


Photo IV - 46: MEB Détail (Portlandite) de la matrice. Echantillon CEM II/B - 6h
1 = C-S-H 2 = portlandite ; 3 = grain de laitier

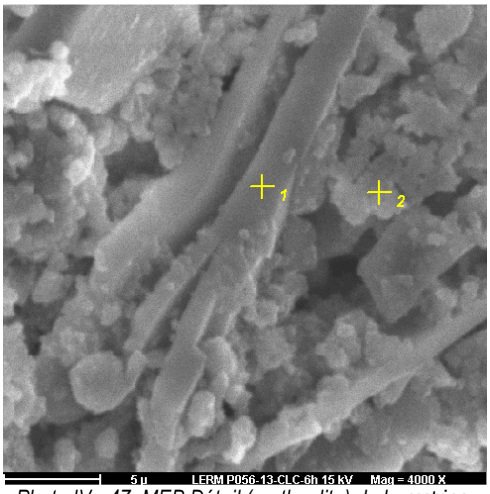


Photo IV - 47: MEB Détail (portlandite) de la matrice. Echantillon CEM V/A - 6h
1 = Portlandite ; 2 = C-S-H

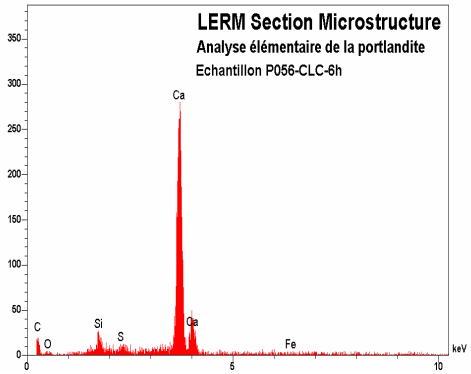


Figure IV - 14 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie de la portlandite de la figure précédente

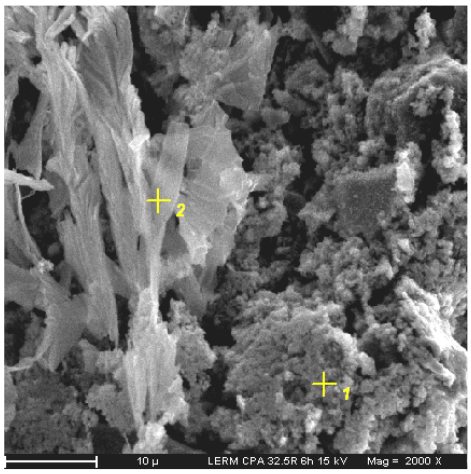


Photo IV - 48: MEB Sulfate de potassium dans la matrice: Echantillon CEM I - 6h
1 = C-S-H ; 2 = sulfate de K;

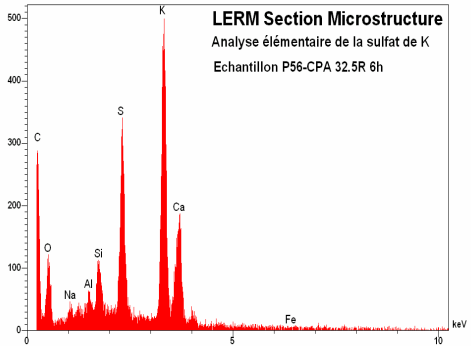


Figure IV - 15 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie du sulfate de potassium de la figure précédente

Echéance neuf heures :

Dans le mortier à base de CEM I, l'organisation et la compacité relative des différents constituants ne présentent pas une évolution très significative par rapport à l'échéance précédente (photo IV - 49). Par contre, les différents constituants de la matrice des mortiers à base de CEM II/B et CEM V/A présentent une compacité plus prononcée que dans les deux premières échéances, notamment dans le mortier à base de CEM V/A (photo IV - 50 et 51). Cette configuration (compacité des éléments constitutifs de la matrice) reflète raisonnablement l'allure des variations volumiques à cette échéance. Parallèlement, la matrice du mortier à base de CEM V/A, en particulier, présente une microstructure relativement « compacte » mais les agglomérats des grains fins ne sont pas totalement jointifs. Ce faciès laisse penser à un ''déficit'' d'hydrates à cette échéance. Ceci semble en accord avec les résultats obtenus par thermogravimétrie (photo IV - 52).

Les cristaux de sulfates de potassium sont toujours visibles dans les trois mortiers mais en quantités nettement plus faibles dans le mortier à base de CEM I.

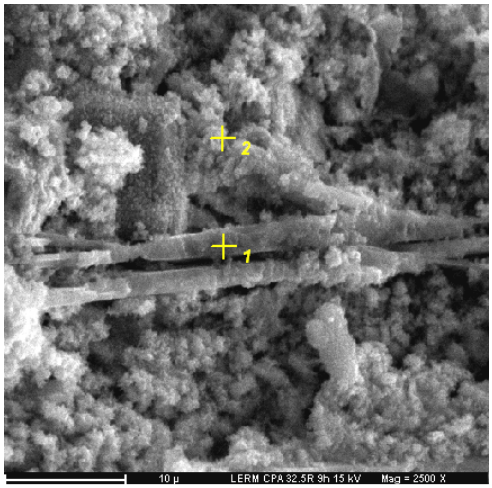


Photo IV - 49: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM I - 9h
1 = portlandite, 2 = C-S-H

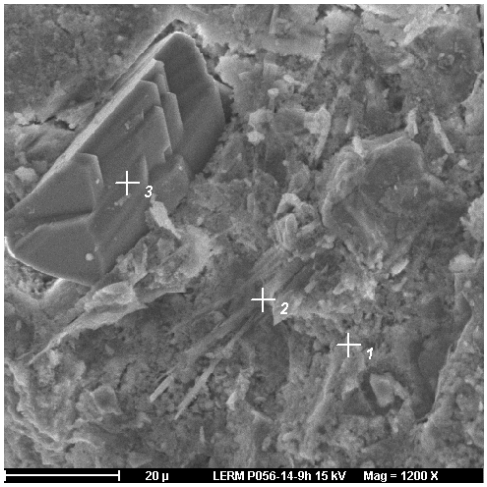


Photo IV - 50: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM II/B - 9h
1 = C-S-H ; 2 = portlandite; 3 = sulfate de Ca ;

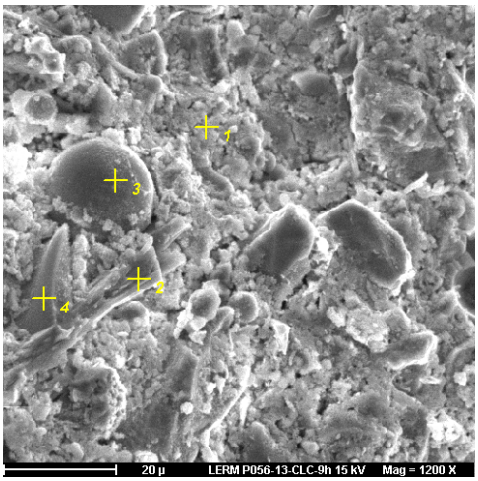


Photo IV - 51: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM V/A - 9h
1 = grains fins agglomérés par les hydrates ; 2 = Portlandite ;3 = grain de cendre volante ; 4 = grain de laitier de haut fourneau

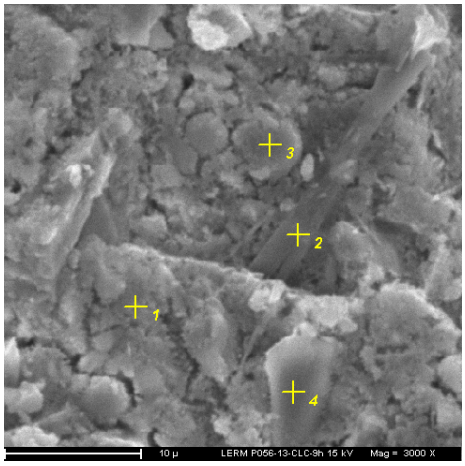


Photo IV - 52: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM V/A -9h
1 = C-S-H ; 2 = portlandite ; 3 = grain de cendre volante ; 4 = grain de laitier de haut fourneau

La matrice présente un aspect plus ou mois compact mais les agglomérats grains fins C-S-H ne sont pas totalement jointifs probablement du fait d'un relatif " déficit " d'hydrates à cette échéance. Cet aspect semble avoir une certaine relation avec les variations volumiques mesuré

Echéance douze heures :

La microstructure des mortiers à base de CEM I et CEM II/B présente une certaine densification de la matrice par rapport à celle de l'échéance de 9 heures. Ceci est vraisemblablement en relation avec le développement plus ou moins prononcé des hydrates (photo IV - 53 et 54). Par ailleurs, l'ettringite est détectée en très faible quantité dans le mortier à base de CEM I. La microstructure du mortier à base de CEM V/A ne présente pas de différence significative par rapport à l'échéance précédente (photo IV - 55 et 56). D'une manière générale, le mortier à base de CEM V/A possède une microporosité relativement plus élevée que celle des deux autres mortiers. Compte tenu de la microstructure des trois mortiers et de l'allure des courbes des variations volumiques, il semble qu'il y ait une relation entre la microstructure et l'ampleur des variations volumiques au moins à cette étape : les mortiers à base de CEM I et CEM II/B, relativement plus compacts grâce à la présence de plus d'hydrates qui confèrent une meilleure cohésion et une certaine stabilité des matériaux qui ne

montrent pas un retrait significatif. Alors que le mortier à base de CEM V/A, présente une microstructure relativement microporeuse à cause d'un certain déficit d'hydrates, qui se traduit par un aspect déformable. Ce dernière présente aussi un retrait nettement plus élevé que les deux autres mortiers. Les analyses thermogravimétriques (voire tableau IV - 5) tendent à confirmer le déficit d'hydrates observé dans le mortier à base de CEM V/A.

Il est à signaler que les sulfates alcalins sont encore visibles à cette échéance mais en nettement plus faibles quantités que dans les échéances précédentes. Ces sulfates sont observés essentiellement dans les bulles d'air entraîné.

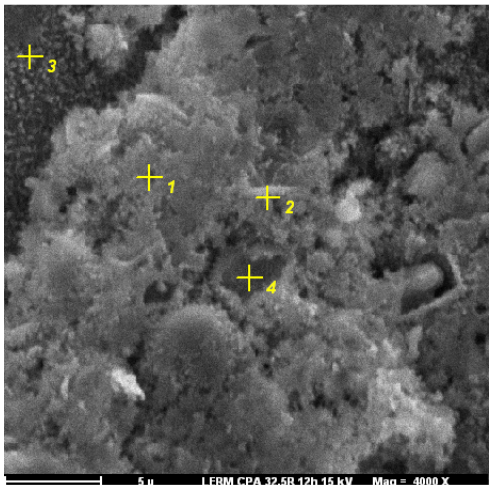


Photo IV - 53: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I - 12h
1 = C-S-H ; 2 = ettringite ; 3 = granulat ; 4 = grain de Hadley

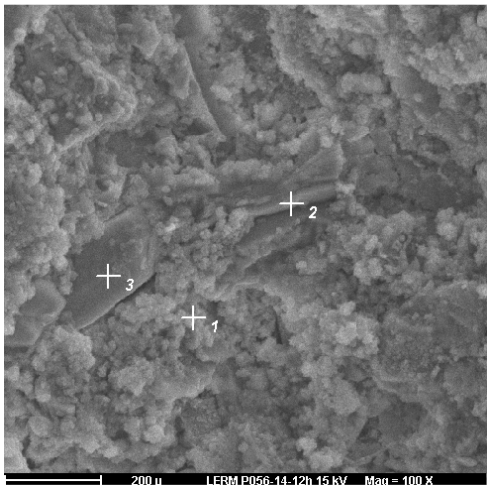


Photo IV - 54: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM II/B -12h
1 = C-S-H ; 2 = Portlandite ; 3 = grain de clinker

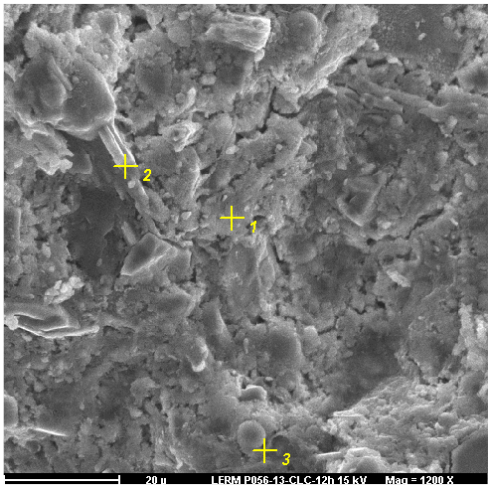


Photo IV - 55: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM V/A -12h
1 = C-S-H ; 2 = Portlandite ; 3 = cendre volante

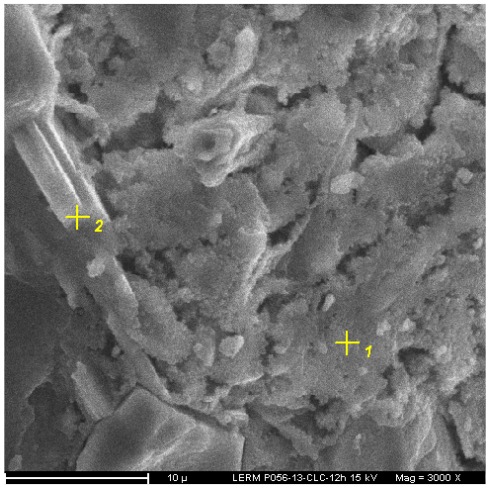


Photo IV - 56: MEB Détail de la photo précédente. Echantillon CEM V/A -12h
1 = C-S-H; 2 = Portlandite

Echéance vingt quatre heures :

A cette échéance, les trois mortiers présentent une microstructure nettement plus compacte et une cohésion clairement plus élevée que celles de l'échéance précédente. Ces caractéristiques microstructurales sont proches de celles d'un mortier « mur ». Les matrices des trois mortiers sont constituées essentiellement de C-S-H plus ou moins denses accompagnés de Portlandite, nettement plus visible dans le mortier à base de CEM I. Ce dernier renferme également des cristaux d'ettringite aciculaire plus fréquents que dans les autres mortiers (photo IV - 57 à 60).

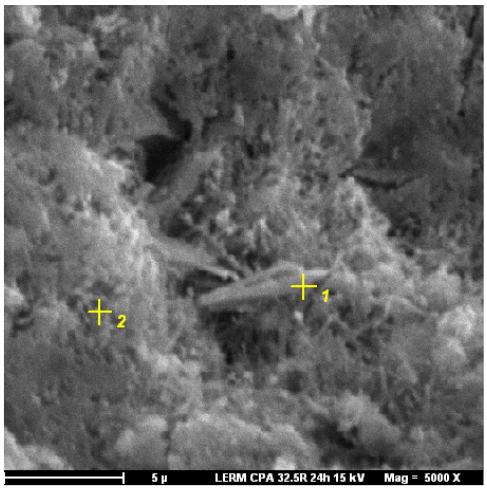


Photo IV - 57: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I - 24h
1 = ettringite; 2 = C-S-H

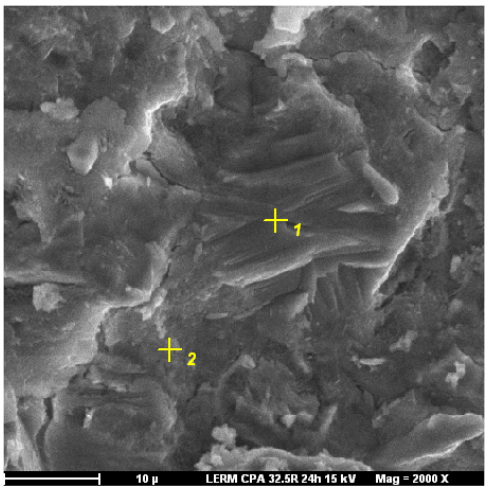


Photo IV - 58: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM I -24h
1 = portlandite, 2 = C-S-H

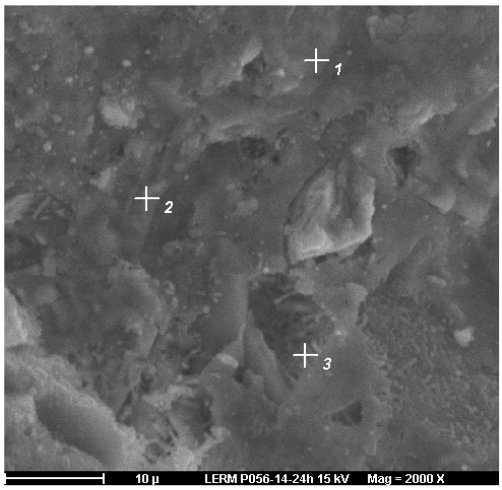


Photo IV - 59: MEB Aspect de la matrice. Echantillon CEM II/B - 24h
1 = C-S-H ; 2 = portlandite ; 3 = ettringite

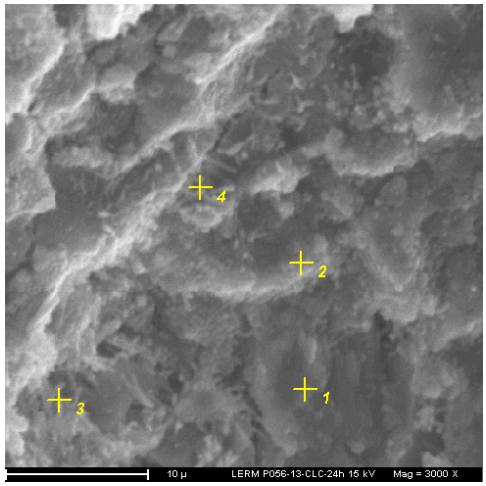


Photo IV - 60: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM V/A - 24h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H ; 3 et 4 = ettringite

IV.6.1.1.7 - Synthèse

L'état d'évolution de la microstructure des trois mortiers est globalement assez avancé. Les matériaux sont caractérisés par une certaine ''rigidité'' qui se traduit clairement par la stabilité des variations volumiques à partir de neuf heures (voire figure IV - 11).

L'ensemble de ces observations microscopiques est pleinement en accord avec les résultats obtenus par DRX et par ATD-ATG ainsi que par la mesure des variations volumiques. Les degrés d'organisation et de compacité des différents constituants de la matrice des cinq mortiers apparaissent en harmonie avec l'allure des courbes des variations volumiques et de leurs amplitudes.

Il est à signaler que la disparition de l'anhydrite coïncide avec une certaine stabilité de l'évolution des variations volumiques. L'apparition de la portlandite dans chacun des mortiers correspond parfaitement au léger gonflement observé sur la courbe de retrait.

D'après les observations microscopiques, l'ampleur des variations volumiques semble en relation avec l'assemblage des différents constituants de la matrice, sa microporosité et sa cohésion. Ces paramètres reflètent un certain comportement déformable du matériau : jusqu'à environ 12 heures après le gâchage.

Par ailleurs, dans les conditions de nos expériences, aucune relation évidente entre les mesures de l'élévation de température et l'ampleur de la courbe de retrait correspondante n'est constatée, hormis la coïncidence du début d'élévation de température et de celui du gonflement.

IV.6.2. – Deuxième série – Finesse Blaine

Dans cette partie, trois mortiers à base d'un même type de ciment (CEM I) ont été comparés. Ces ciments sont constitués du même clinker et présentent des classes de résistances mécaniques différentes (CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R et CEM I 52.5 R).

L'objectif de cette comparaison est d'étudier l'influence de la finesse Blaine et de la granulométrie sur les variations volumiques. Pour cette comparaison, un même adjuvant a été utilisé dans les trois mortiers, l'adjuvant a été dosé à saturation.

Les trois mortiers ont été étudiés sur les plans microstructural, chimique, minéralogique et physique afin de mieux comprendre les phénomènes associés aux variations volumiques aux jeunes âges et d'établir d'éventuelles corrélations entre ces différents paramètres. La composition chimique déclarée ainsi que la composition potentielle de Bogue du clinker donnée par les fournisseurs de chacun des ciments utilisés sont données dans les tableau IV – 6 et IV - 7.

Composition	**Type de ciment**		
	CPA 32.5 R	**CPA 42.5 R**	**CPA 52.5 R**
SiO_2	21.08	20.47	19.54
Al_2O_3	5.12	4.99	4.49
Fe_2O_3	2.58	2.67	2.6
CaO	61.24	61.30	62.64
MgO	4.76	4.67	4.57
SO_3	**2.73**	**3.18**	**3.60**
Na_2O	0.25	0.25	0.26
K_2O	1.12	1.16	1.09
TiO_2	0.27	0.24	0.22
P_2O_5	0.10	0.09	0.09
MnO	0.08	0.08	0.08
SrO	0.08	0.08	0.08
S^{2-}	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cl^-	0.02	0.02	0.02
Cr_2O_3	0.01	0.01	0.01
Perte au feu	0.48	0.77	0.61
CaO libre	0.95	1.85	2.25
$Na_2O_{éq}$	0.99	1.01	0.98
Masse volumique	**3.17 g/cm^3**	**3.17 g/cm^3**	**3.15 g/cm^3**
Finesse Blaine	**2770 cm^2/g**	**3950 cm^2/g**	**4620 cm^2/g**
Point de saturation	**1%**	**1.15%**	**1.3%**

Tableau IV - 6 : Composition chimique, masse volumique, finesse Blaine et point de saturation des trois ciments

Les trois ciments possèdent une composition chimique habituelle dans leur catégorie. L'observation de ces analyses montre que :

- les teneurs en alcalins (Na_2O, K_2O) sont quasiment identiques,
- la teneur en sulfate (régulateur de prise) est variable d'un ciment à l'autre.

Composition déclarée	**CEM I 32.5 R**	**CEM I 42.5 R**	**CEM I 52.5 R**
Clinker	96	96	100
Constituants secondaires	4	4	-
Anhydrite	5	5	6
C_3S	58	59	59
C_2S	24	23	23
C_3A	8	8	8
C_4AF	9	9	9

Tableau IV - 7 : Teneur en constituants (déclarée) et composition potentielle (selon le calcul de Bogue) du clinker des trois ciments

Le tableau ci-dessus (tableau IV - 7) montre que le régulateur de prise est de même nature minéralogique (anhydrite) dans les trois catégories de ciment. Parallèlement, la composition potentielle, selon le calcul de Bogue, confirme que le clinker est identique dans les trois ciments. Seule la finesse Blaine est différente d'un ciment à l'autre (tableau IV - 6).

IV.6.2.1 – Granulométrie des trois ciments étudiés

Les figures IV - 16 et 17 montrent les distributions de tailles des particules de ciment obtenues par granulométrie Laser. La figure IV - 18 représente la gamme 1 de l'analyse (diamètre compris entre 0 et 60µm), la figure IV - 19 représente la gamme 2 de l'analyse (diamètre compris entre 0 et 200µm).

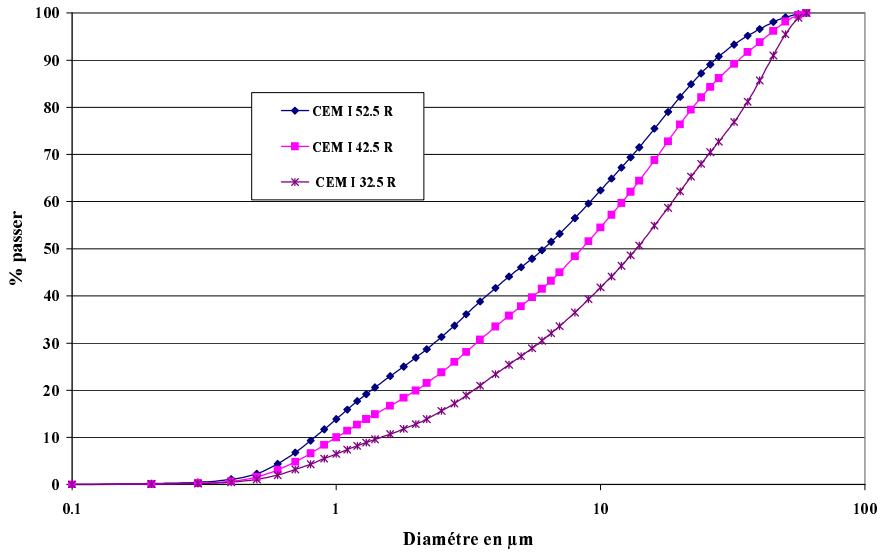


Figure IV - 16 : Distributions granulométriques des trois ciments (gamme 1)

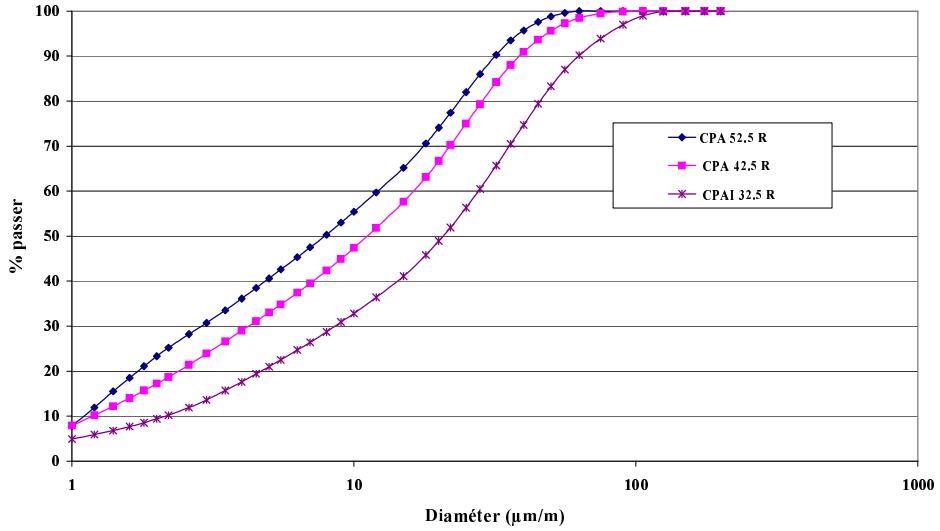


Figure IV - 17 : Distributions granulométriques des trois ciments (gamme 2)

Diamètre (µm) Gamme 1	CEM I 32.5	CEM I 42.5	CEM I 52.5
D_{10}	1.47	1.00	0.83
D Médian	**13.67**	**8.19**	**6.08**
D_{90}	43.98	33.23	27.05
Diamètre (µm) Gamme 2	CEM I 32.5	CEM I 42.5	CEM I 52.5
D_{10}	2.14	1.18	1.1
D Médian	**20.17**	**11.13**	**7.87**
D_{90}	62.46	38.71	31.68

Tableau IV - 8 : Présentation des diamètres (D_{10}, D médian et D_{90}) des trois ciments

Le tableau IV - 8 indique clairement la différence de finesse entre les trois types de ciment. La différence des D_{10}, $D_{médian}$ et D_{90} entre les deux gammes, est due au fait que dans la gamme 1, seule la fraction inférieure à 60 µm est analysée alors que dans la gamme 2, l'ensemble de l'échantillon est analysé. Cette dernière gamme est plus représentative de chacun des ciments, par ailleurs, la première gamme met en évidence la présence de plusieurs populations de grains et présente un détail des classes granulométriques illustré par les figures IV - 18 et 19. Les deux gammes sont complémentaires. Le tableau IV - 6 présente une comparaison des résultats obtenus par granulométrie laser et les finesses Blaine correspondantes.

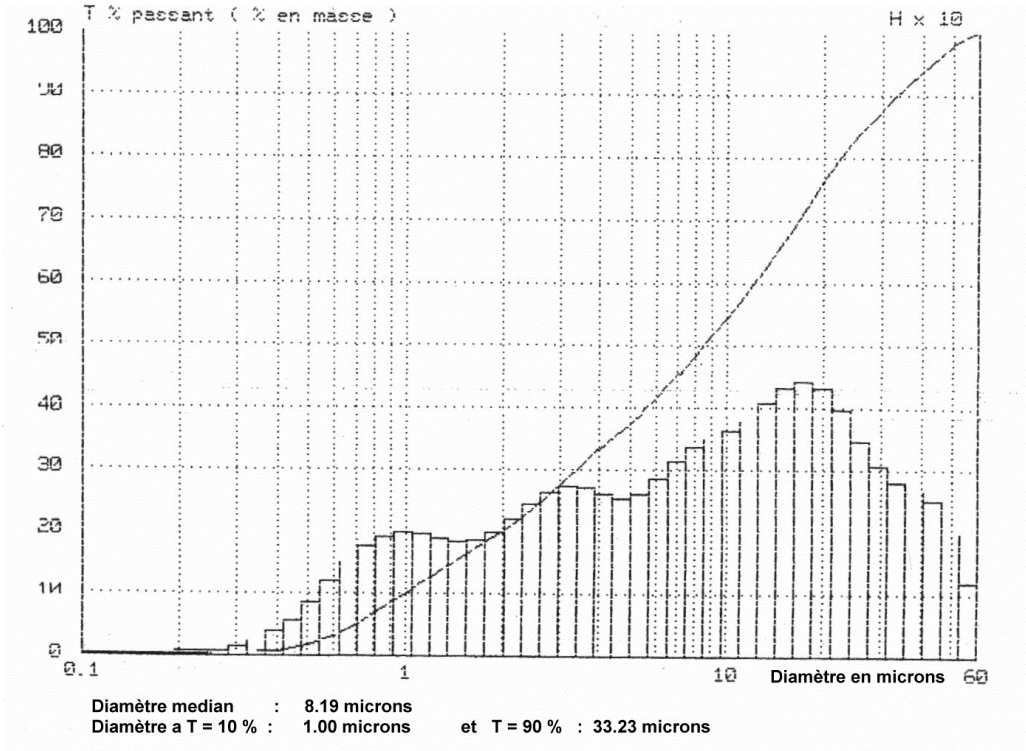


Figure IV - 18 : Distribution granulométrique de CEM I 42.5R (gamme 1)

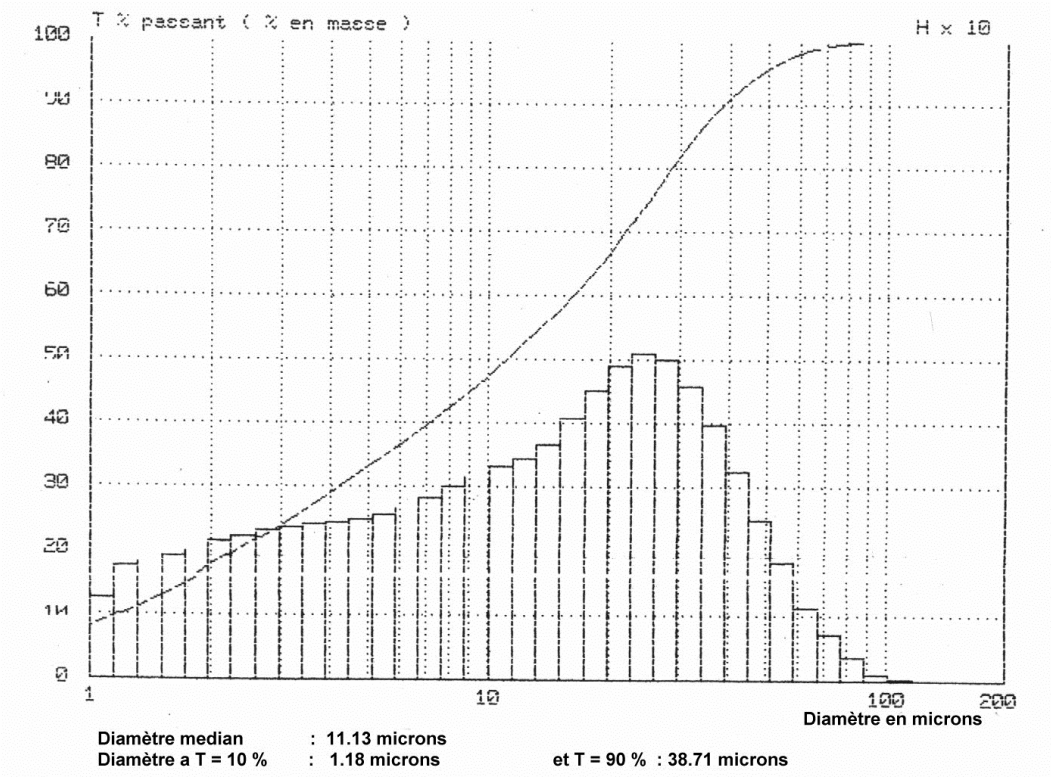


Figure IV - 19 : Distribution granulométrique de CEM I 42.5R (gamme 2)

IV.6.2.2 – Mesure des variations volumiques

Les résultats des mesures globales des variations volumiques aux jeunes âges présentés dans la figure IV - 20 font ressortir les remarques suivantes :

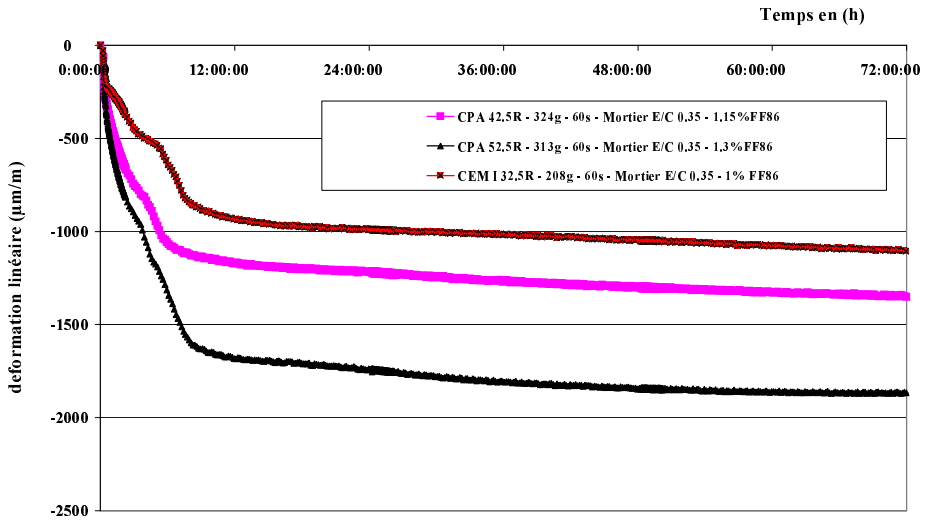


Figure IV - 20 : Variations volumiques des trois mortiers à base de CEM I 32.5R, CEM I 42.5R et CEM I 52.5R

Dès la première heure, les variations volumiques est nettement différent dans les trois mortiers. Le mortier à base CEM I 32.5 R présente le retrait le plus faible, celui à base CEM I 42.5 R un retrait intermédiaire et celui à base de CEM I 52.5 R présente le retrait le plus élevé.

A partir de la deuxième heure, les variations volumiques du mortier à base de CEM I 32.5 R présente un fléchissement plus ou moins marqué qui tend à minimiser son amplitude. Par contre, les variations volumiques des autres mortiers présente la même cinétique que celle de la première heure.

A 3 heures, les variation volumiques du mortier à base de CEMI 52.5 R sont le double de celui du mortier à base de CEM I 32.5 R, le retrait du mortier à base de CEM I 42.5 R présente une valeur intermédiaire.

Entre 3 heures et 6 heures, les vitesses moyennes linéaires de retrait, de l'ordre de 63 µm/m/h pour le CEM I 32.5 R, 104 µm/m/h pour le CEM I 42.5 R et 143 µm/m/h pour le CEM I 52.5R sont nettement différentes. Par ailleurs, les trois courbes de retrait présentent un début de léger gonflement aux alentours de 4 heures trente minutes. Ce gonflement plus marqué pour le mortier à base de CEM I 32.5 R, est moins marqué pour le mortier à base de CEM I 42.5 R et très faible pour le mortier à base de CEM I 52.5 R.

A 6 heures, le retrait est nettement plus faible pour le mortier à base de CEM I 32.5 R, intermédiaire pour le mortier à base de CEM I 42.5 R et plus élevé pour le mortier à base de CEM I 52.5 R.

Dans les trois cas, ce gonflement coïncide avec le début de prise. Ces gonflements tendent à confirmer les résultats déjà obtenus et discutés avant (première partie de ce chapitre, IV.6.1.1 et IV.6.1.2), mentionnant leur relation avec la précipitation de la portlandite, principalement en surface des granulats d'une part, et le remplissage du vide interstitiel d'autre part.

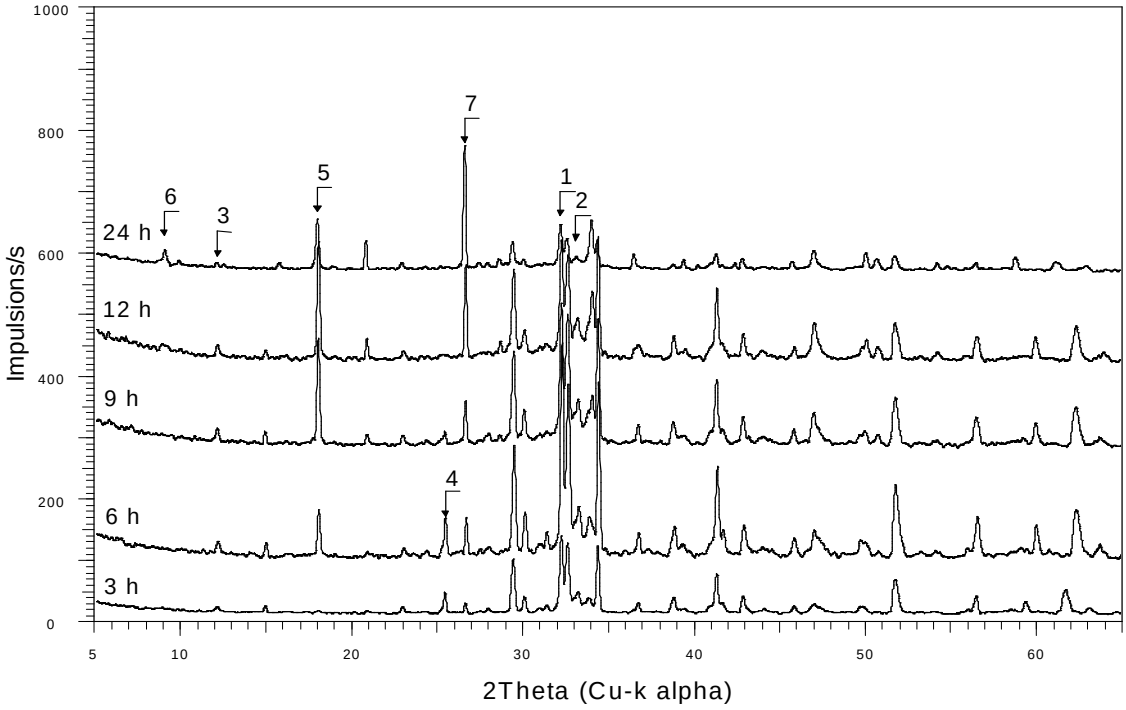
Entre 6 heures et 9 heures, les vitesses moyennes linéaires du retrait, de l'ordre de 81 µm/m/h pour le CEM I 32.5 R, 22 µm/m/h pour le CEM I 42.5 R et 95 µm/m/h pour le CEM I 52.5 R, sont globalement différentes de celles estimées entre 3 et 6 heures. Dans les trois cas, l'ordre des ampleurs des variations volumiques est bien respecté par rapport à celui de 6 heures. Il est à signaler que le retrait du mortier à base du ciment CEM I 42.5 R commence à se stabiliser.

Entre 9 heures et 12 heures, les vitesses moyennes linéaires du retrait sont de l'ordre de 15 µm/m/h pour le CEM I 32.5 R, 11 µm/m/h pour le CEM I 42.5 R et 19 µm/m/h pour le CEM I 52.5 R. Pour ces trois mortiers, l'ordre des ampleurs des variations volumiques est assez respecté par rapport à celui de 9 heures. Parallèlement, leur vitesse moyenne linéaire est globalement similaire (variant de 11 et 19 µm/m). Ceci est vraisemblablement en relation avec le début de stabilité des mortiers.

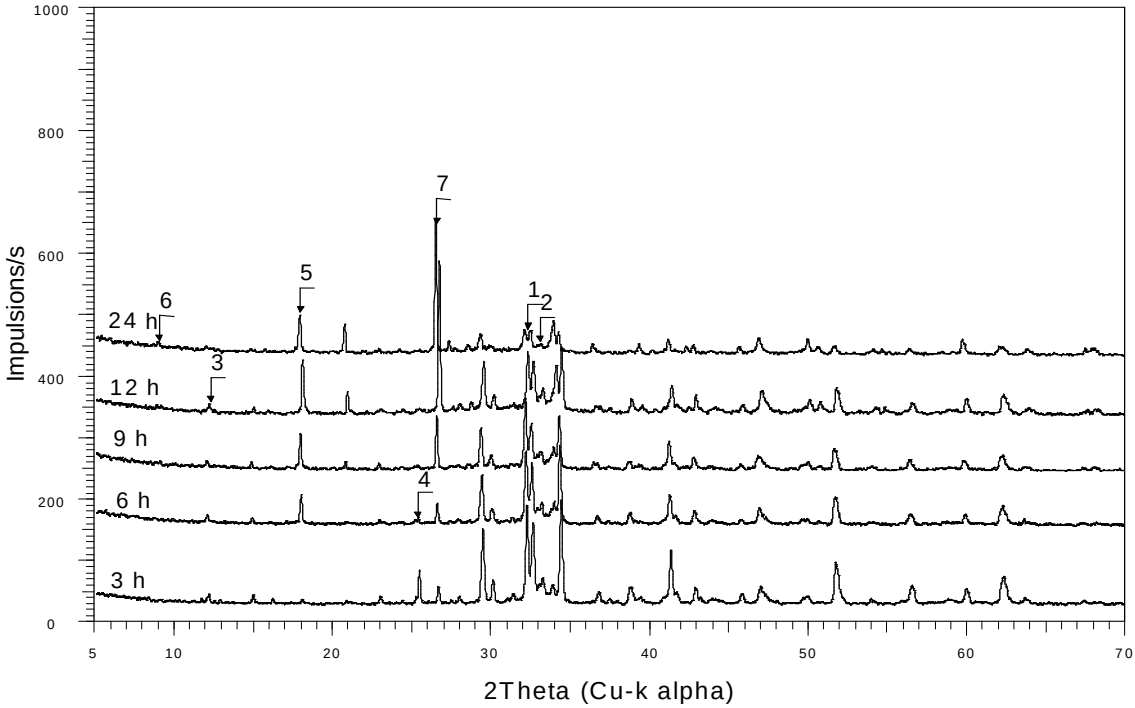
A 24 heures, les ampleurs des variations volumiques ont très peu évolué par rapport à celles de l'échéance de 12 heures dans les trois mortiers. Ces derniers sont en phase de stabilisation.

IV.6.2.3 – Analyses minéralogiques qualitatives par diffraction des rayons X

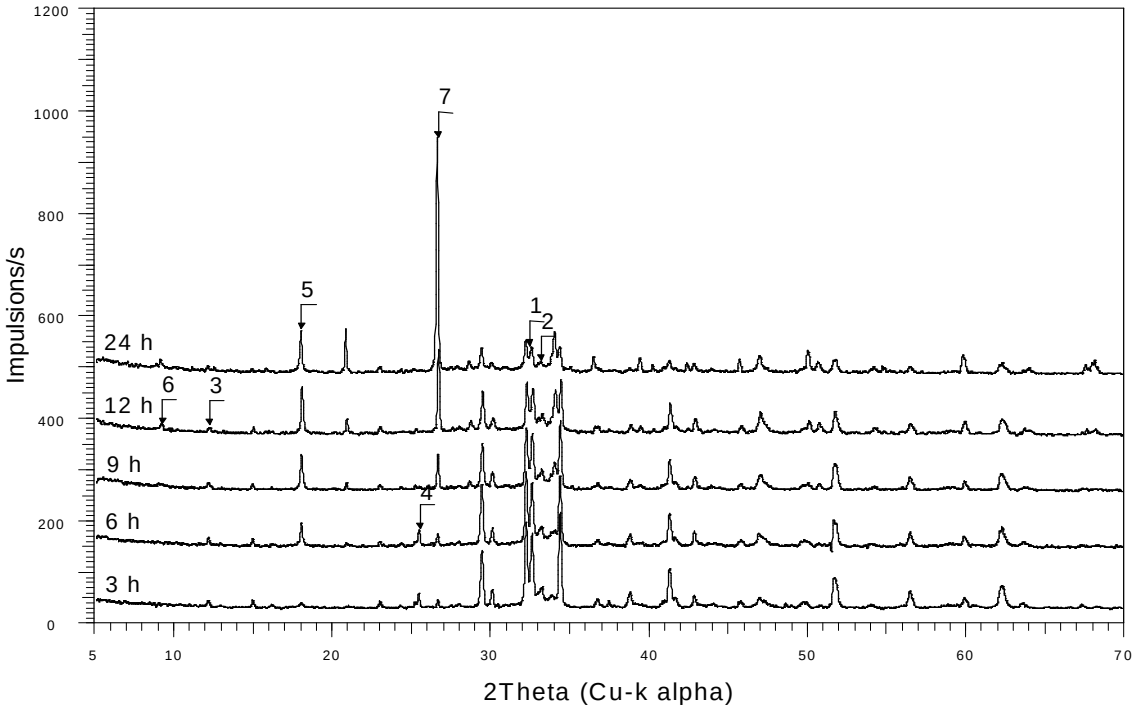
Les résultats sont illustrés par les diffractogrammes donnés dans la figure IV - 21. Pour chaque mortier, les analyses ont été réalisées à 3, 6, 9, 12 et 24 heures.



Diffractogrammes de mortier à base de CEM I 32.5R à 3, 6, 9 12 et 24 heures



Diffractogrammes de mortier à base de CEM I 42.5R à 3, 6, 9 12 et 24 heures



Diffractogrammes de mortier à base de CEM I 52.5R à 3, 6, 9 12 et 24 heures

Figure IV - 21 :Diffractogrammes des mortiers à base de différents ciments à différentes échéances

1 = C_3S + C_2S ; 2 = C_3A ; 3 = C_4AF ; 4 = anhydre ; 5 = Portlandite ; 6 = Aft ; 7 = quartz.

Les résultats obtenus montrent que la portlandite est détectée à 3 heures pour les trois mortiers. L'apparition de la portlandite coïncide avec le début du premier gonflement mis en évidence lors de la mesure des variations volumiques. Dans les trois échantillons, l'ettringite n'est détectée qu'à partir de 12 heures.

Les résultats montrent également que 12 heures après le gâchage, l'anhydrite (régulateur de prise) est complètement consommée dans les trois mortiers. La fin de la consommation de l'anhydrite semble coïncider avec le début de stabilité des variations volumiques, d'après les mesures et les analyses réalisées dans cette étude.

IV.6.2.4 – Analyses thermogravimétriques et thermique différentielle (ATG – ATD)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur des échantillons moyens. Elles ont été réalisées aux échéances de 3, 6, 9, 12 et 24 heures. Les résultats obtenus, exprimés en pourcentages massiques par rapport à la masse du mortier, reportés dans le tableau IV - 9 montrent une tendance globale qui confirme les résultats obtenus par DRX.

Echéance	Type de ciment	CEM I 32.5		CEM I 42.5		CEM I 52.5	
3 h	Portlandite (%)	0.0*	0.0**	0.0*	0.0**	0.1*	0.4**
	Eau liée totale (%)	0.5		0.6		0.9	
	Retrait (µm/m)	425		756		913	
6 h	Portlandite (%)	0.1*	0.4**	0.2*	0.8**	0.3*	1.2**
	Eau liée totale (%)	0.7		1.2		1.4	
	Retrait (µm/m)	642		1068		1343	
9 h	Portlandite (%)	0.2*	0.8**	0.4*	1.6**	0.6*	2.5**
	Eau liée totale (%)	1.3		1.8		2.3	
	Retrait (µm/m)	886		1135		1630	
12 h	Portlandite (%)	0.4*	1.6**	0.7*	2.9**	0.7*	2.9**
	Eau liée totale (%)	1.9		2.5		3.1	
	Retrait (µm/m)	931		1167		1683	
24 h	Portlandite (%)	0.8*	3.3**	1.0*	4.1**	1.1*	4.5**
	Eau liée totale (%)	3.0		3.8		4.3	
	Retrait (µm/m)	986		1218		1741	

Tableau IV - 9 : Présentation de la teneur en eau liée et des variations volumiques des trois mortiers à différentes échéances.

** = Eau liée au Portlandite, ** = Portlandite exprimée en pourcentage massique par rapport à la masse du béton*

L'observation des résultats obtenus permet de dégager les points essentiels suivants :

La portlandite n'est pas mise en évidence à l'échéance de 3 heures pour les mortiers à base de CEM I 32.5 R et CEM I 42.5 R. Ceci est très vraisemblablement lié au fait que les analyses ont été réalisées sur des échantillons moyens (tout le mortier) d'une part et à la limite de sensibilité de la technique d'autre part. Par ailleurs, la portlandite a été détectée à l'échéance de 6 heures dans les trois mortiers.

La teneur en Portlandite augmente en fonction du temps d'une manière relativement différente d'un mortier à l'autre. Entre 6 et 9 heures, le mortier à base de CEM I 32.5 R renferme une faible teneur de Portlandite, celui à base de CEM I 42.5 R en renferme une teneur moyenne et celui à base de CEM I 52.5 R une teneur plus élevée.

Par contre à 12 heures, les mortiers à base de CEM I 42.5 R et CEM I 52.5 R (2,9 %) renferme une quantité de Portlandite identique et supérieure à celle présente dans le mortier à base de CEM I 32.5 R (1,6%).

L'eau liée aux hydrates totaux augmente en fonction du temps d'une manière plus ou moins régulière dans les trois mortiers. Cependant, les quantités sont toujours différentes quelle que soit l'échéance.

L'observation des évolutions de la teneur en Portlandite et de celle de l'eau liée aux hydrates totaux ne semble pas avoir une relation directe et claire avec l'évolution des variations volumiques aux jeunes âges.

IV.6.2.5 – Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les examens au microscope électronique à balayage associé à la microanalyse par spectrométrie X à dispersion d'énergie ont été réalisés sur des échantillons prélevés à 3, 6, 9, 12 et 24 heures. Ces examens ont permis de mettre en évidence les points essentiels suivants :

Echéance trois heures :

L'observation à un grossissement relativement faible (x 200 à 300) ne montre pas une différence très significative entre les trois mortiers : les granulats sont plus ou moins enrobés d'amas de micrograins très partiellement hydratés (photo IV - 61 à 63). Par contre, les observations à un grossissement relativement fort (x 2000 à 4000) montre certaines différences entre les trois mortiers.

Le mortier à base de CEM I 32.5 R apparaît plus microporeux que les deux autres mortiers, sa matrice est constituée d'amas de micrograins plus ou moins lâches associés à quelques silicates de calcium hydratés (C-S-H), à des sulfates de potassium et à quelques cristaux de Portlandite observés essentiellement dans les bulles d'air. Le mortier à base CEM I 42.5 R présente une microporosité intermédiaire (photo IV - 64 à 66 et figures IV - 22 et 23), les micrograins constitutifs de la matrice cimentaire apparaissent plus compacts que dans le premier et montre la présence d'agglomérats de grains très fins disposés généralement entre les grains de taille plus élevée. Les grains très fins sont généralement accompagnés d'hydrates (C-S-H, Portlandite et sulfates alcalins). Le mortier à base de CEM I 52.5 R présente des caractéristiques très proches de celui à base de CEM I 42.5R mais les micrograins constitutifs de la matrice apparaissent plus compacts.

La disposition des différents constituants de chacun des mortiers concorde assez bien avec l'ampleur de leur variations volumiques (figure IV - 22) : la matrice du mortier à base de CEM I 32.5R apparaît nettement moins compacte que celle du mortier à base de CEM I 52.5R.

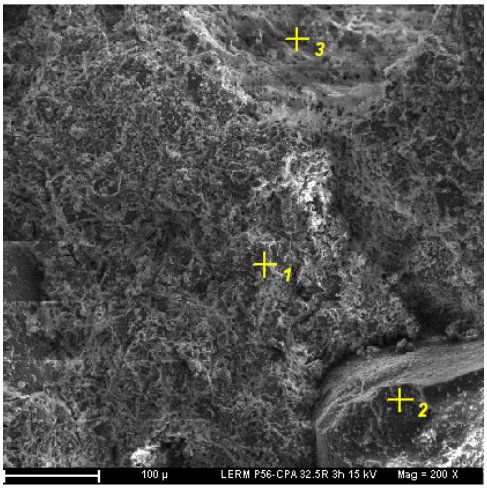


Photo IV - 61: MEB Aspect générale de la matrice. Echantillon CEM I 32.5 R 3h
1 = matrice ; 2 = granulat ; 3 = bulle d'air

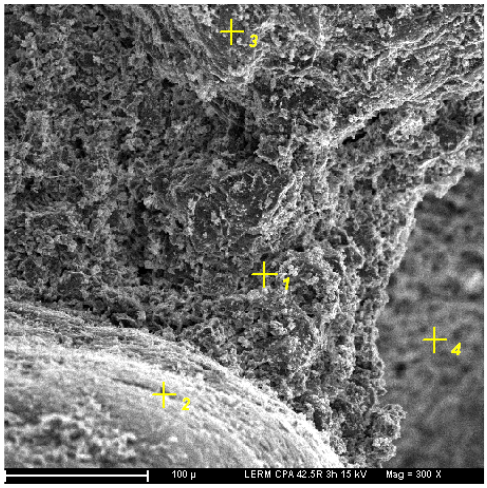


Photo IV - 62: MEB Aspect générale de la matrice . Echantillon CEM I 42.5 R-3h
1 = matrice ; 2 et 3 = granulat ; 4 = bulle d'air

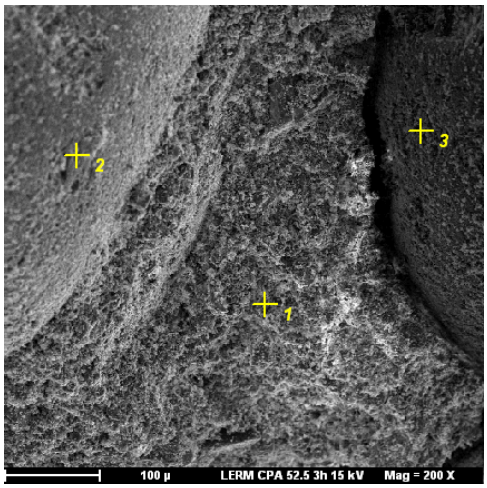


Photo IV - 63: MEB Aspect général de la matrice: Echantillon CEM I 52.5 R-3h
1 = matrice, 2et 3 = granulat ;

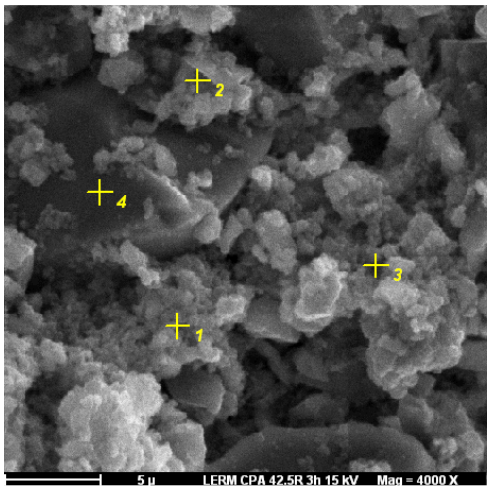


Photo IV - 64: MEB Aspect des petits amas. Echantillon CEM I 42.5 R -3h
1, 2 et 3 = amas de ''petits'' grains (agglomérés) ; 4 = ''gros'' grains

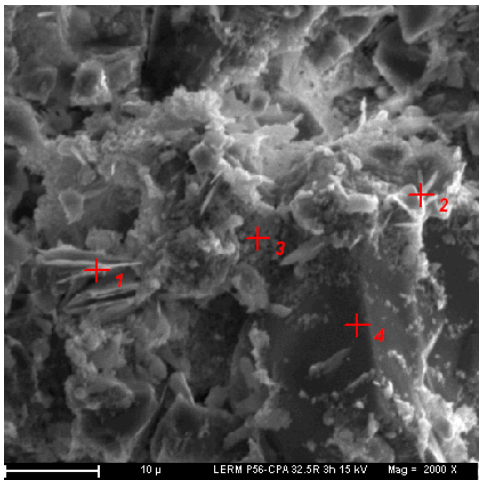


Photo IV - 65: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 32.5 R 3h
1 et 2 = sulfate de K ; 3 = C-S-H ; 4 = granulat

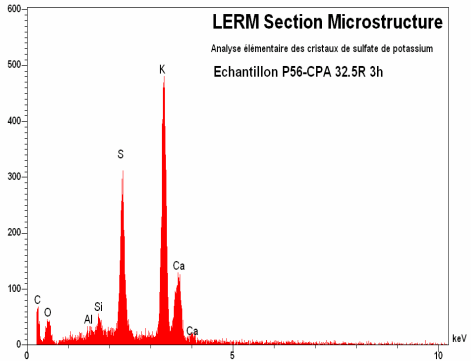


Figure IV - 22 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie du sulfate de potassium de la figure précédente

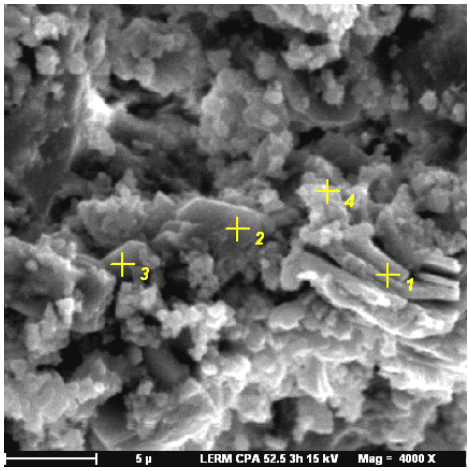


Photo IV - 66: MEB Portlandite dans la matrice Echantillon CEM I 52.5 R-3h
1= sulfate de Ca ; 2 = portlandite ; 3 = sulfate de potassium ; 4 = C-S-H

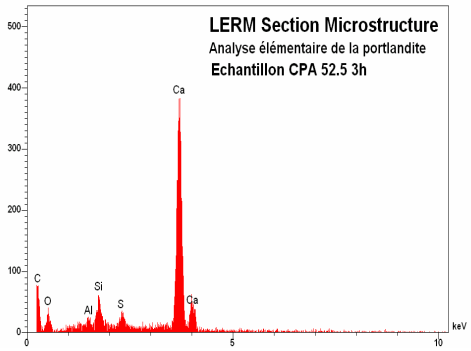


Figure IV - 23 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie de la portlandite de la figure précédente

Echéance six heures :

A cette échéance, les trois mortiers montrent une certaine évolution de la microstructure qui est caractérisée par une relative compacité par rapport à celle de l'échéance précédente.

Dans les trois cas, la quantité d'hydrates est relativement plus élevée que celle à trois heurs, cette augmentation d'hydrates est d'autant plus marquée que le ciment est à prise rapide. Il est à signaler que les sulfates de potassium sont toujours visibles à cette échéance. Par ailleurs, les cristaux de Portlandite apparaissent relativement massifs (taille comprise entre 20 et 30 µm) dans le mortier à base de CEM I 32.5 R, moyens (taille comprise entre 15 à 20 µm) dans le mortier à base de CEM 42.5 R et assez réduits (taille comprise entre 10 à 15 µm) dans le mortier à base de CEM I 52.5 R (photo IV - 67 à 69). La taille des cristaux de Portlandite formés dans chacun des mortiers semble en relation avec le gonflement observé sur les courbes des variations volumiques (figure IV - 20) indépendamment de la quantité de Portlandite formée à cette échéance. Le gonflement observé dans le mortier à base de CEM I 32.5 R, plus marqué que dans les autres mortiers, est en partie lié à la taille des cristaux massifs de Portlandite : plus la taille des cristaux de Portlandite est réduite moins le gonflement est visible. Néanmoins, compte tenu de la finesse de chacun des ciments utilisés, le gonflement lié à la formation de la Portlandite est sous-estimé, notamment dans les mortiers à base de CEM I 52.5 R et 42.5 R. Comme dans l'échéance précédente, dans ces deux mortiers, des agglomérats de grains fins présents entre les grains de taille plus élevée, sont également observés dans la matrice cimentaire (photo IV - 70).

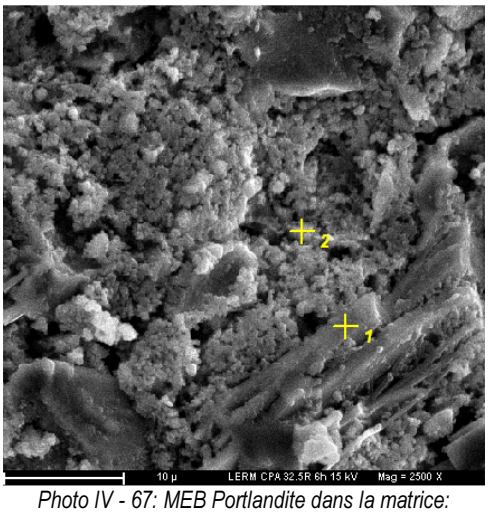


Photo IV - 67: MEB Portlandite dans la matrice: Echantillon CEM I 32.5 R -6h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H

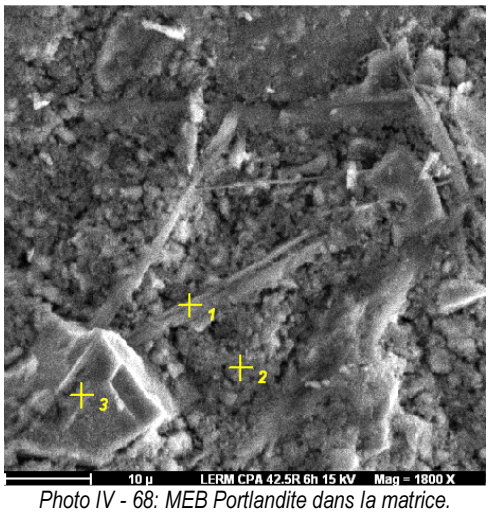


Photo IV - 68: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM I 42.5 R-6h
1 = portlandite ; 2 = C-S-H ; 3 = granulat

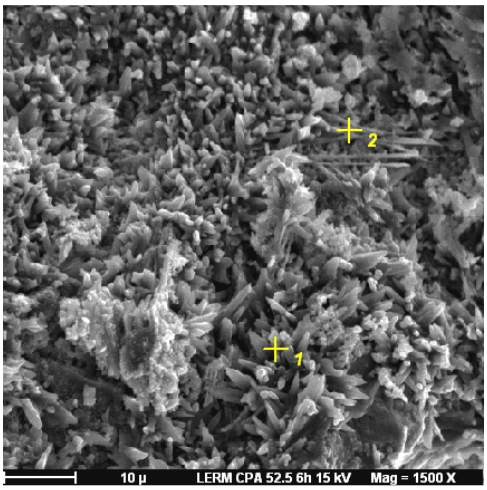


Photo IV - 69: MEB Zone riche en sulfate de K. Echantillon CEM I 52.5 R-6h
1 = sulfate de K ; 2 = portlandite

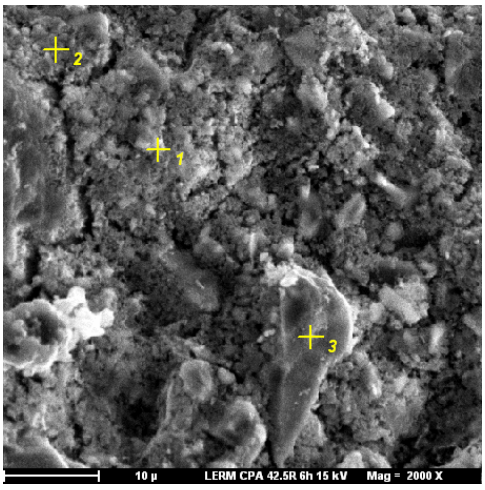


Photo IV - 70: MEB Détail de la matrice: Echantillon CEM I 42.5 R-6h
1 et 2 = ''anciens'' agglomérats; 3 = granulat

Echéance neuf heures :

A cette échéance, les trois mortiers présentent une microstructure relativement plus compacte et une cohésion meilleure que celles de l'échéance précédente. Les hydrates sont plus développés, en particulier les C-S-H et la Portlandite (photo IV - 71 à 73). Par contre, les sulfates alcalins sont peu ou pas identifiés.

La disparition des sulfates alcalins et l'augmentation du développement des phases cristallisées coïncident avec le début de stabilisation des variations volumiques mesuré (figure IV - 22).

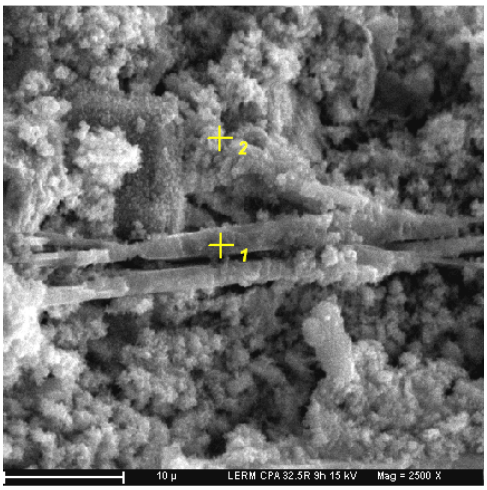


Photo IV - 71: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM I 32.5 R-9h
1 = portlandite, 2 = C-S-H

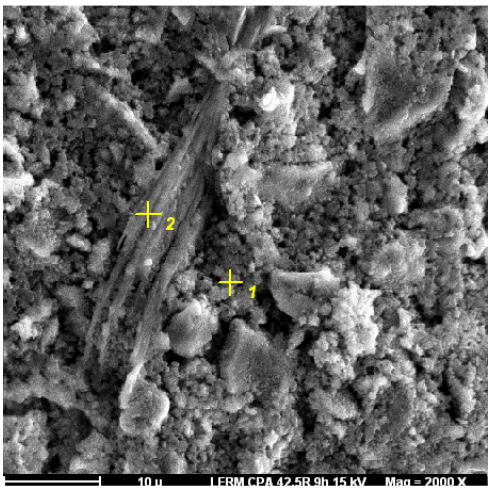


Photo IV - 72: MEB Portlandite dans la matrice. Echantillon CEM I 42.5 R-9h
1 = C-S-H , 2 = portlandite

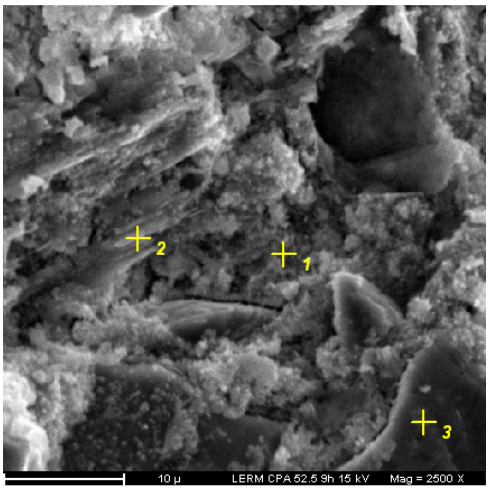


Photo IV - 73: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 52.5 R-9h
1 = C-S-H ; 2 = portlandite ; 3 = granulat;

Echéance douze heures :

A cette échéance, les trois mortiers présentent une microstructure globalement proche de celle des mortiers de l'échéance de neuf heures. Néanmoins, les matériaux apparaissent relativement plus compacts, cette compacité est d'autant plus élevée que le ciment est rapide. Par ailleurs, des cristaux fins d'ettringite sont observés dans les trois mortiers (photo IV - 74 à 76).

La microstructure des mortiers de cette échéance comparable à celle de l'échéance précédente concorde assez bien la faible évolution des variations volumiques entre neuf heures et douze heures (figure IV - 20).

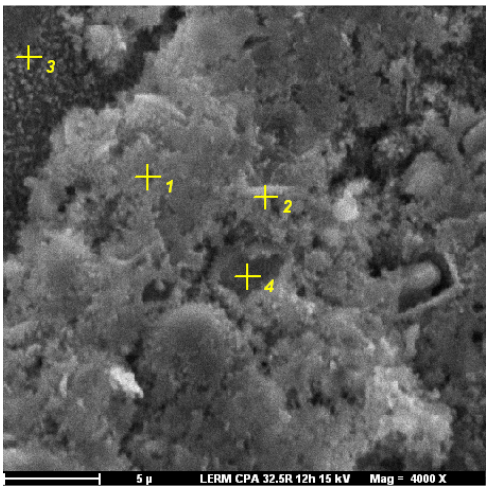


Photo IV - 74: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 32.5 R-12h
1 = C-S-H ; 2 = ettringite ; 3 = granulat ; 4 = grain de Hadley

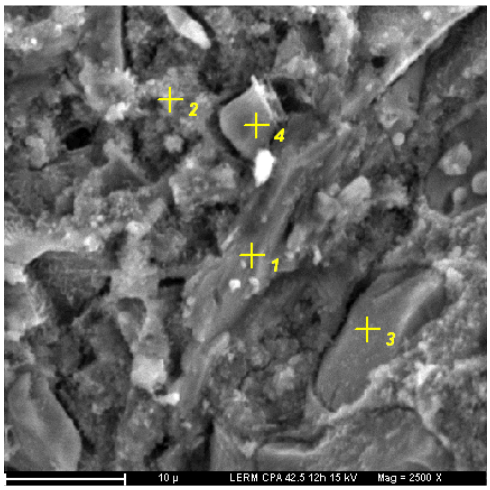


Photo IV - 75: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 42.5 R - 12h
1 = portlandite; 2 = C-S-H ; 3 = granulat ; 4 = grain de clinker

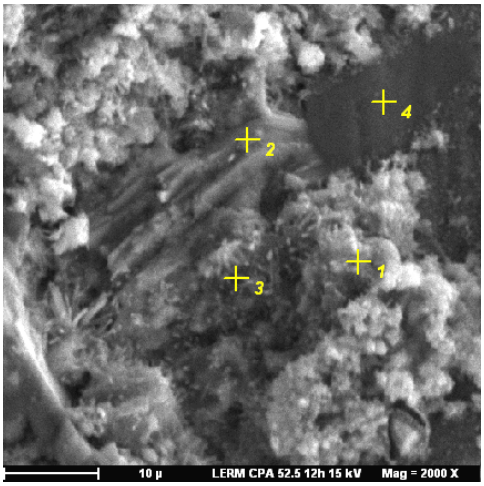


Photo IV - 76: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 52.5 R-12h
1 = C-S-H, 2 = portlandite, 3 = ettringite; 4 = granulat

Echéance vingt-quatre heures :

A cette échéance, les trois mortiers présentent une microstructure nettement plus compacte et une cohésion clairement plus élevée que celles de l'échéance précédente. La compacité est relativement plus marquée dans le mortier à base de CEM I 52.5 R, intermédiaire dans le mortier à base de CEM I 42.5 R et relativement moins marquée dans le mortier à base de CEM I 32.5 R. Les caractéristiques microstructurales sont proches de celles d'un mortier mur.

La matrice des trois mortiers est constituée essentiellement de C-S-H plus ou moins denses accompagnés de Portlandite, et de cristaux d'ettringite aciculaires qui sont nettement plus visibles à cette échéance, notamment dans le mortier à base de CEM I 52.5 R (photo IV - 77 à 80 et figure IV - 24). Compte tenu de l'état d'évolution de la microstructure des trois mortiers, assez avancé, les variations volumiques apparaît également dans ses phases finales et de stabilisation.

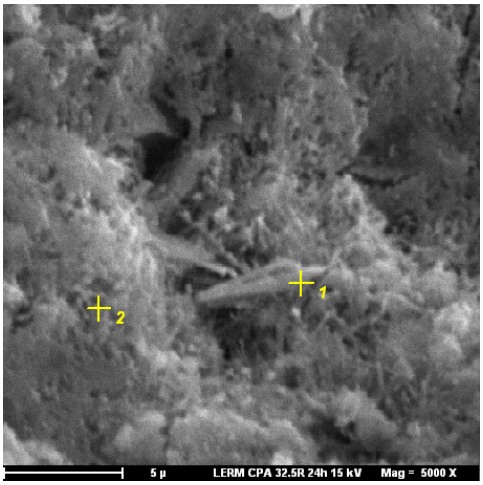


Photo IV - 77: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 32.5 R - 24h
1 = ettringite; 2 = C-S-H

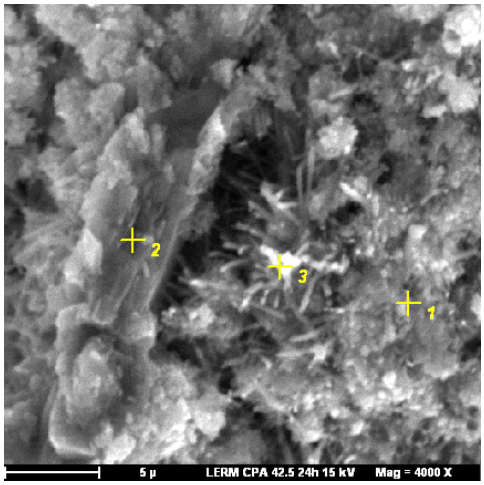


Photo IV - 78: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 42.5 R-24h
1 = C-S-H, 2 = portlandite; 3 = ettringite

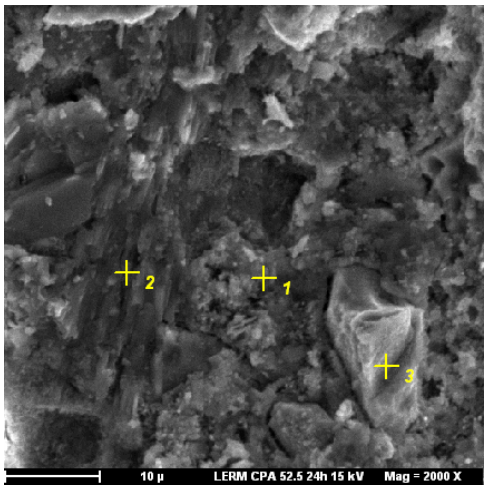


Photo IV - 79: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 52.5 R-24h

1 = C-S-H ; 2 = portlandite ; 3 = granulat

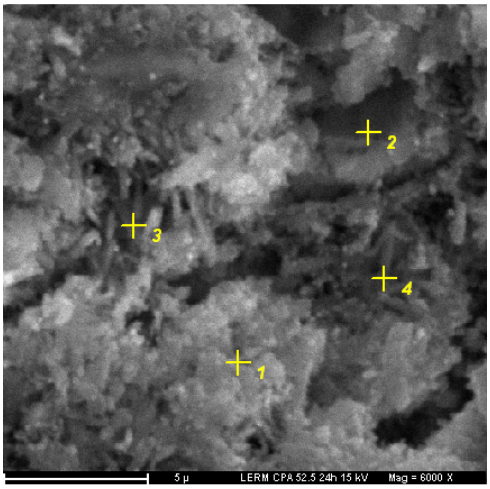


Photo IV - 80: MEB Détail de la matrice. Echantillon CEM I 52.5 R-24h

1 = C-S-H , 2 = portlandite; 3 et 4 = ettringite

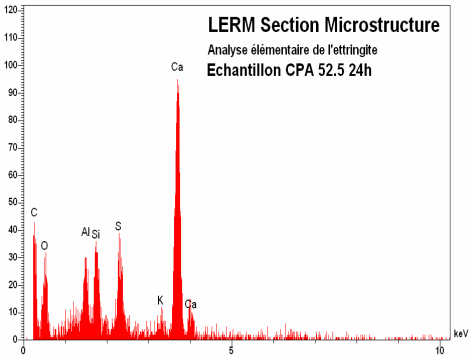


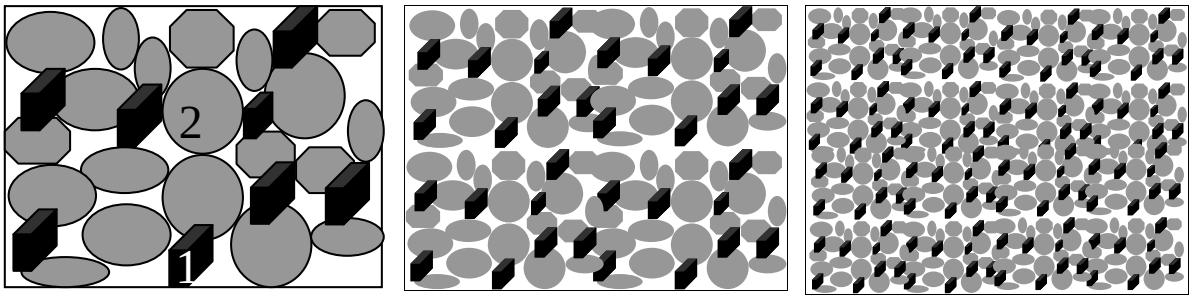
Figure IV - 24 : Analyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie de l'ettringite de la figure précédente

IV.6.2.5 - Synthèse

Comme dans la série I, les observations microscopiques des différents mortiers à toutes les échéances ont permis de « visualiser » l'influence de la finesse sur l'évolution des variations volumiques à travers la microstructure de chaque matériau.

L'étude et les comparaisons microstructurale et minéralogique des différents mortiers relatives à cette étude, montrent les points essentiels suivants :

- plus la finesse Blaine est élevée plus les variations volumiques sont élevé,
- lors de la deuxième phase des variations volumiques (entre 3 et 6 heures), le gonflement observé dans les trois mortiers est en relation, avec la formation de la portlandite. Dans le mortier à base de CEM I 32.5 R le gonflement est le plus marqué alors que la teneur en portlandite est relativement faible par rapport aux autres mortiers. Cependant, les cristaux de portlandite présentent souvent une taille élevée et un faciès massif dans le premier mortier, alors que dans les deux autres mortiers, la taille des cristaux est souvent plus réduite. La présence de portlandite de taille élevée et massive est en relation avec l'espace disponible. Ce dernier est directement en relation avec la granulométrie du ciment. La figure IV - 25 schématise l'influence de l'espace disponible lié à la granulométrie sur la taille des cristaux de portlandite. Ainsi, le gonflement est en relation avec la taille des cristaux de Portlandite et non avec sa quantité. La taille des cristaux dépend de l'espace disponible lui-même tributaire de la granulométrie.



CEM I 32.5R CEM I 42.5R CEM I 52.5R

Figure IV - 25 : Présentation schématique des espaces disponibles et de la taille des cristaux de portlandite des différents ciment

1 = portlandite, 2 = grain de ciment

Néanmoins, dans les mortiers qui présentent un maximum des variations volumiques à courtes échéances (à base de ciment CEM I42.5R et 52.5R), des agglomérations plus ou moins compactes de micrograins enrobant des grains de taille plus élevée ont été mises en évidence. Ce phénomène pourrait être en relation avec les variations volumiques.

IV.6.3. – Troisième série – effet de C_3A

Ce paragraphe traite de l'effet de C_3A sur l'allure et l'ampleur des variations volumiques. L'étude bibliographique a été évoquée dans le paragraphe II.4.2 : nature de ciments.

IV.6.3.1 – Variations volumiques avec différentes teneurs de C_3A et de gypse dans un même ciment

Le ciment utilisé est un CEM I 52.5 contenant 2.4% de C_3A. Un examen au microscope optique en lumière réfléchie sur section polie montre que le C_3A présent dans ce ciment est généralement de forme cubique (photo IV - 81). Le C_3A ajouté en différentes quantités correspond également à un C_3A cubique, parallèlement le gypse a été ajouté dans certains mélanges.

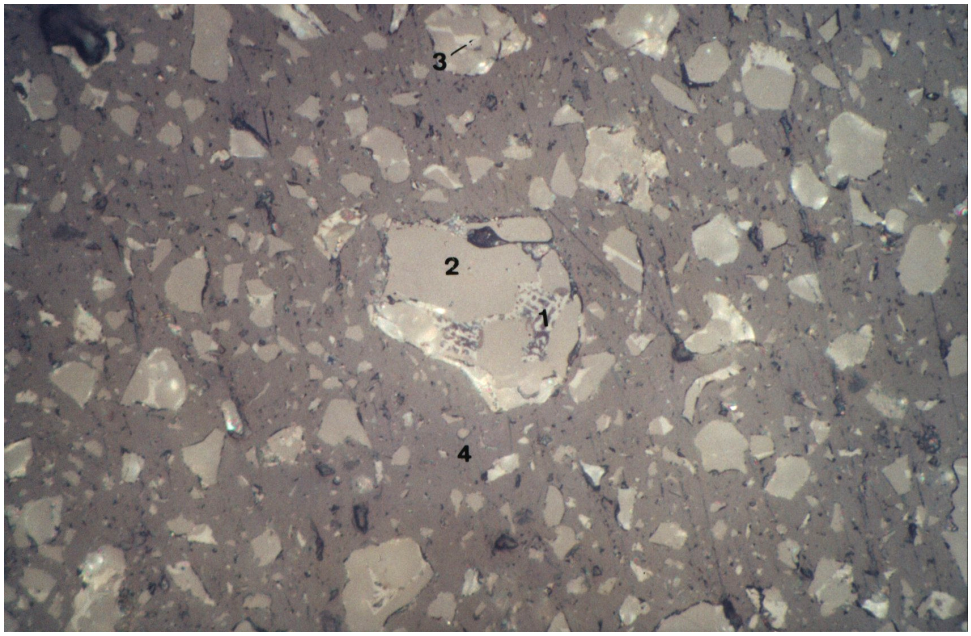


Photo IV - 81: Clinker de CEM I 52.5, 1 = C_3A, 2 = C_3S ou C_2S, 3 = C_4AF, 4 = Résine

Plusieurs mélanges on été réalisés :

- ajout du C_3A en différentes quantités (2.5, 5, et 7.5% par rapport à la masse du ciment) en maintenant celle du gypse constante,
- ajout du gypse en différentes quantités (2.5, 5, et 7.5% par rapport à la masse du ciment) en maintenant celle du C_3A constante,
- ajout du C_3A et du gypse en quantités proportionnelles, soit 2.5% de C_3A et 3.65% de gypse, 5% de C_3A et 7.3% de gypse et 7.5 de C_3A et 10.93% de gypse.

Les mesures des retraits endogènes obtenus à partir des différents mélanges sont les suivants :

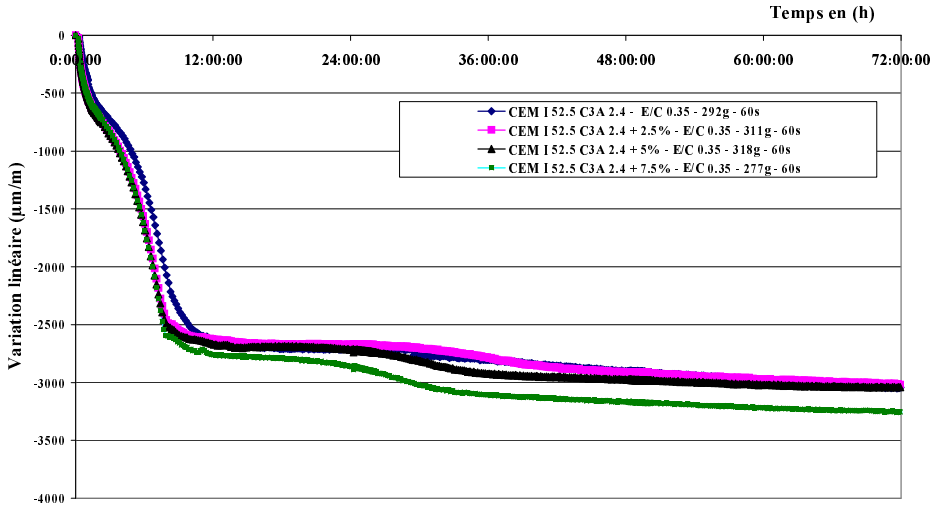


Figure IV - 26 : Variations volumiques des pâtes à base CEM I avec différents teneurs de C_3A avec une quantité constante de gypse

Les résultats montrent que l'augmentation d'aluminate tricalcique sans gypsage complémentaire ne conduit pas une augmentation de l'amplitude des variations volumiques figure IV - 26. La quantité de gypse disponible au cours de l'hydratation n'est pas suffisante pour assurer une hydratation totale des aluminates.

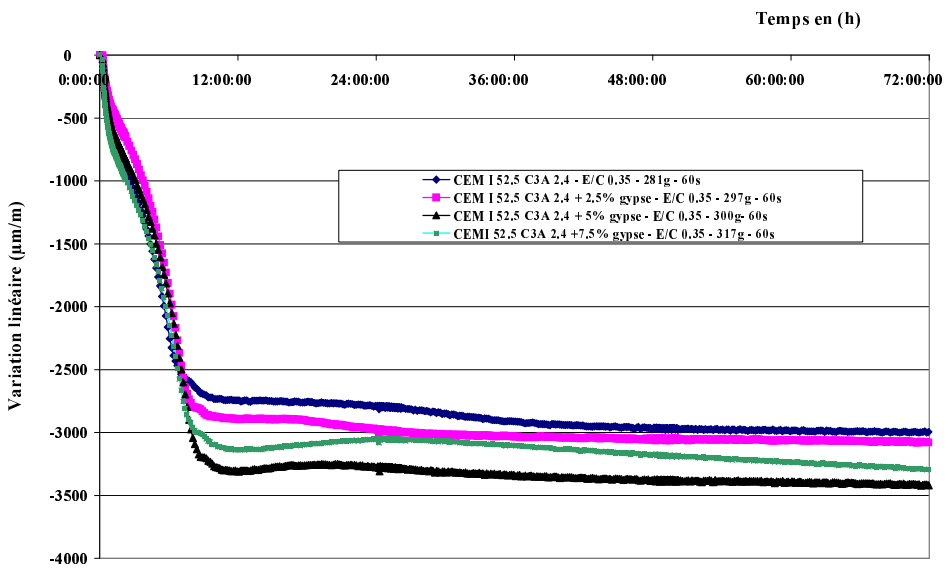


Figure IV - 27 : Variations volumiques des pâtes à base CEM I avec différents teneurs de gypse avec une constante quantité de C_3A

L'augmentation de la teneur en gypse sans augmentation de la teneur en aluminates ne conduit pas non plus à une augmentation remarquable des variations volumiques figure IV - 27. Mais, il existe une légère variation du retrait qui peut être reliée à la présence de sulfate, notamment à sa dissolution.

Par contre l'augmentation proportionnelle des quantités de gypse et d'aluminates présentes dans le ciment, favorise les variations volumiques de manière marquée (figure IV - 28). Le gonflement observé, à partir de neuf heures et demie est en relation avec la formation de la portlandite qui est favorisée par des concentrations élevées en CaO et en SO_4 (figure IV-29).

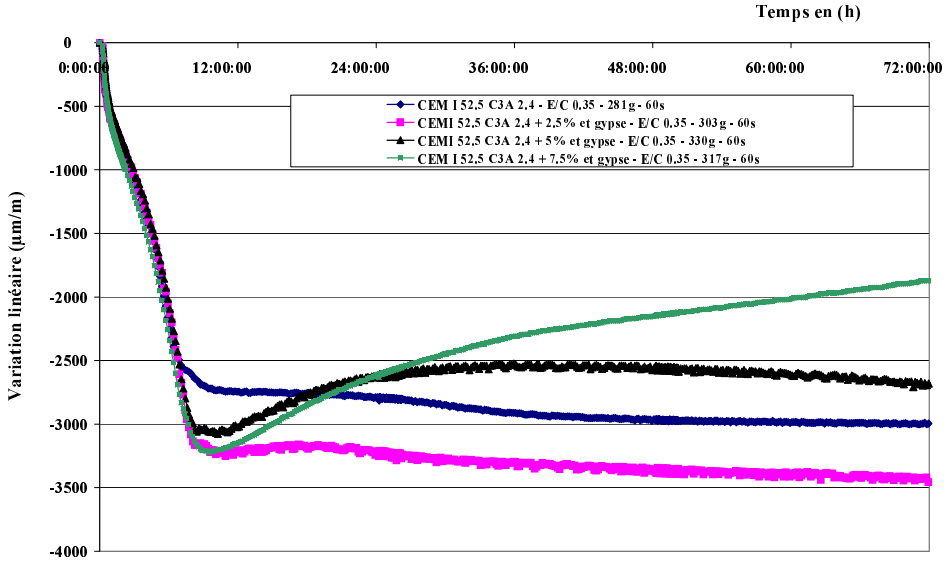


Figure IV - 28 : Variations volumiques des pâtes à base CEM I avec différentes teneurs en C_3A et des teneurs proportionnelles en gypse

Le diagramme d'équilibre thermodynamique théorique du système CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-H_2O établis par DAMIDOT et GLASSER (105) figure IV – 30 montre clairement le domaine de stabilité de la portlandite en particulier en présence ou non de sulfate. Le gonflement des matrices cimentaires en cours de la prise peut alors être attribué directement à la formation de la Portlandite. Le système a été étudié sans tenir compte de la présence d'alcalins dans la solution interstitielle du béton. Il est à signaler que ce diagramme a été réalisé à 50°C, alors que les essais de notre étude ont été effectués à une température de l'ordre de 20°C, cette différence de température n'induit pas de changement majeurs dans la stabilité des assemblages des hydrates.

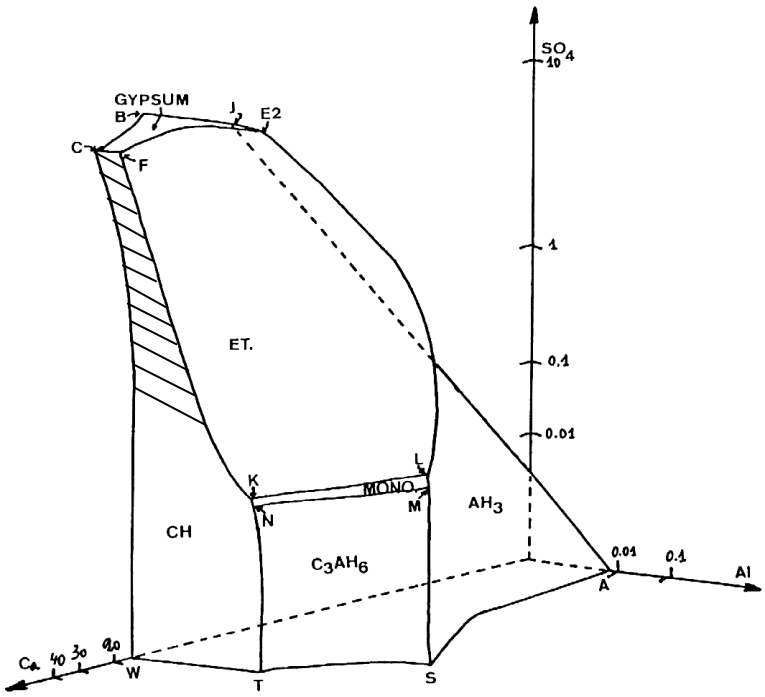


Figure IV - 29 : Diagramme d'équilibre de phase du système CaO – $CaSO_4$ – Al_2O_3 – H_2O à 50°C

L'étude du système, en l'absence de sulfates dans la solution, montre que seuls AH_3, C_3AH_6 et CH doivent être pris en compte. L'équilibre du système dépend alors de la concentration en calcium. Pour une concentration en calcium donnée, le système sera en équilibre avec l'hydrate qui présente la solubilité la plus faible. AH_3 est d'abord l'hydrate le plus stable puis, lorsque la concentration en calcium augmente, c'est C_3AH_6 qui devient stable et enfin la portlandite. Si la solution contient des sulfates dont la concentration est inférieure à 0.04 mM/l, les hydrates stables restent les mêmes que précédemment. Avec l'ajout de gypse la concentration est plus élevée que 0.04mM/l, dans ce diagramme la partie hachée correspond au domaine de notre étude.

IV.6.3.2 - Synthèse

Les résultats montrent que l'augmentation d'aluminate tricalcique sans gypsage complémentaire ne conduit pas une augmentation de l'amplitude des variations volumiques. L'augmentation de la teneur en gypse sans augmenter la teneur en aluminates ne conduit pas non plus à une augmentation remarquable des variations volumiques. L'augmentation proportionnelle des quantités de gypse et d'aluminates favorise la formation de la portlandite qui est responsable du gonflement.

VI.6.4 - Quatrième série – Influence de l'adjuvant sur les variations volumiques

Dans ce paragraphe, nous avons examiné l'effet de différents types d'adjuvants sur l'allure de la courbe des variations volumiques. Quelques résultats publiés dans la littérature concernant ce facteur sont déjà discutés dans la section II.2.4. – (Effet des adjuvants).

Dans cette partie trois adjuvants sont étudiés SIKAMENT HE 200 (Poly – Mélamine 1), SIKAMENT FF86 (poly – Mélamine 2) et SIKA 10 (Copolymère Vinylique) en utilisant différents types de ciments. Pour chaque ciment la même formulation a été utilisée en respectant le point de saturation pour chaque adjuvant (section III.3).

VI.6.4.1 – Effet des alcalins présents dans les adjuvants sur les variations volumiques

Nous avons étudié l'effet de la quantité d'alcalins présents dans les adjuvants mentionnés ci-dessous. Les quantités d'alcalins présentes dans chaque type d'adjuvants, ont été communiquées par le producteur. Les valeurs, données dans le tableau IV - 10, sont exprimées en pourcentage de la masse sèche.

Produit	Na_2O équivalent (%)	
	Moyenne	Ecart-type
Poly – Mélamine 1	6.7	0.3
Poly – Mélamine 2	5.36	0.2
Copolymère Vinyliques	3.25	0.15

Tableau IV - 10 : Quantité d'alcalins dans chaque type d'adjuvant

Suivant le point de saturation de l'adjuvant (Tableau III – 2), la teneur en alcalins, exprimée en pourcentage massique, dans chaque ciment utilisé a été calculée à partir des valeurs communiquées par le fournisseur. Ces teneurs sont regroupées dans le tableau suivant IV - 11.

On peut constater que la quantité d'alcalins varie en fonction de l'adjuvant et de la nature du ciment utilisé. Les adjuvants qui sont riches en alcalins influencent la composition chimique de la solution interstitielle et augmentent ainsi le retrait d'autodessiccation (section II.4.4). Les résultats obtenus montrant l'influence de la nature de l'adjuvant sont reportés dans les figures VI – 30 à 34.

Type de ciment	Type d'adjuvant	Quantité d'alcalins calculée dans la mélange (% massique)
CEM I 42.5R	Poly – Mélamine 1	0.063
	Poly – Mélamine 2	0.078
	Copolymère Vinylique	0.033
CEM V/A 32.5	Poly – Mélamine 1	0.088
	Poly – Mélamine 2	0.031
	Copolymère Vinylique	0.029
CEM III/C 32.5	Poly – Mélamine 1	0.126
	Poly – Mélamine 2	0.078
	Copolymère Vinylique	0.033
CEM II/B 42.5	Poly – Mélamine 1	0.100
	Poly – Mélamine 2	0.062
	Copolymère Vinylique	0.049
CEM III/B 32.5	Poly – Mélamine 1	0.082
	Poly – Mélamine 2	0.104
	Copolymère Vinylique	0.049

Tableau IV - 11 : Quantité d'alcalins calculée dans chacun des ciments, selon l'adjuvant.

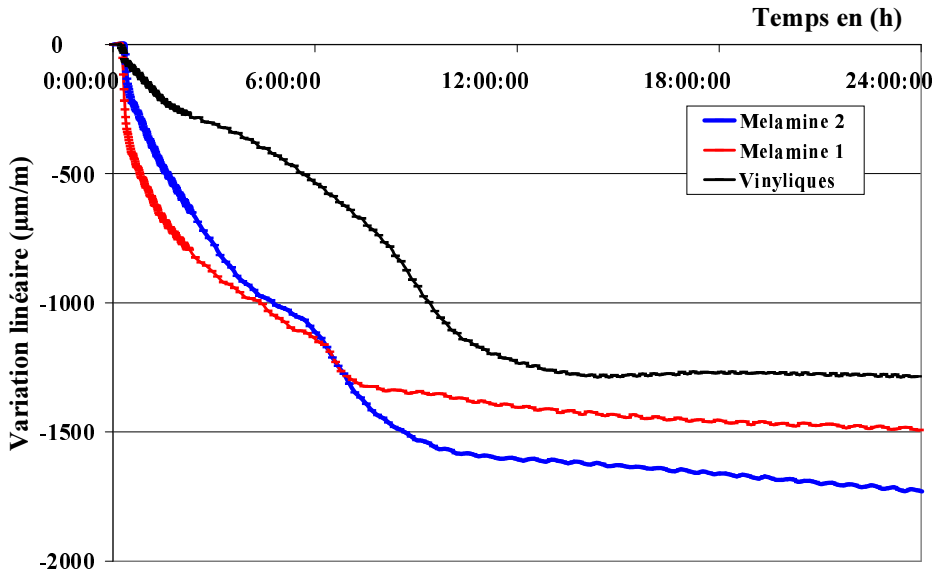


Figure IV - 30 : Variations volumiques du CEM I 42.5R avec les différents adjuvants

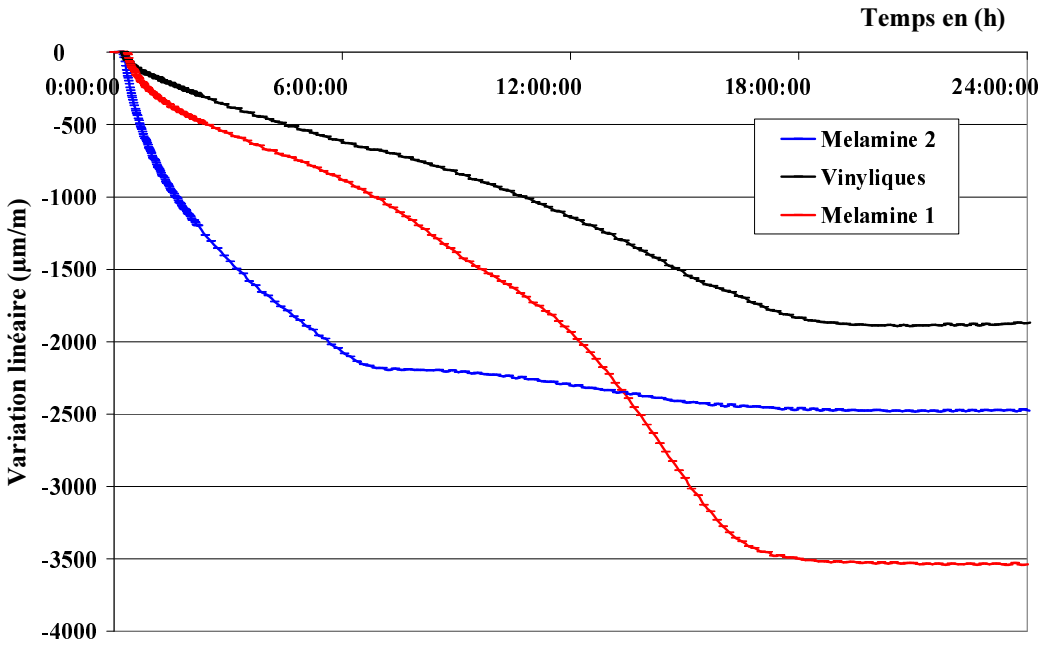


Figure IV - 31 : Variations volumiques du CEM A/V 32.5 avec les différents adjuvants

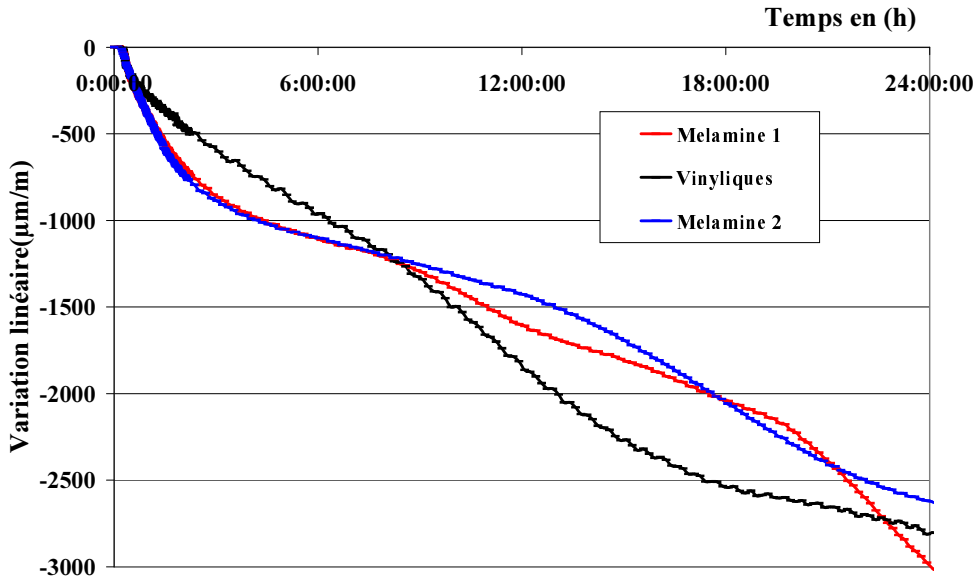


Figure IV - 32 ; Variations volumiques du CEM III/C 32.5 avec les différents adjuvants

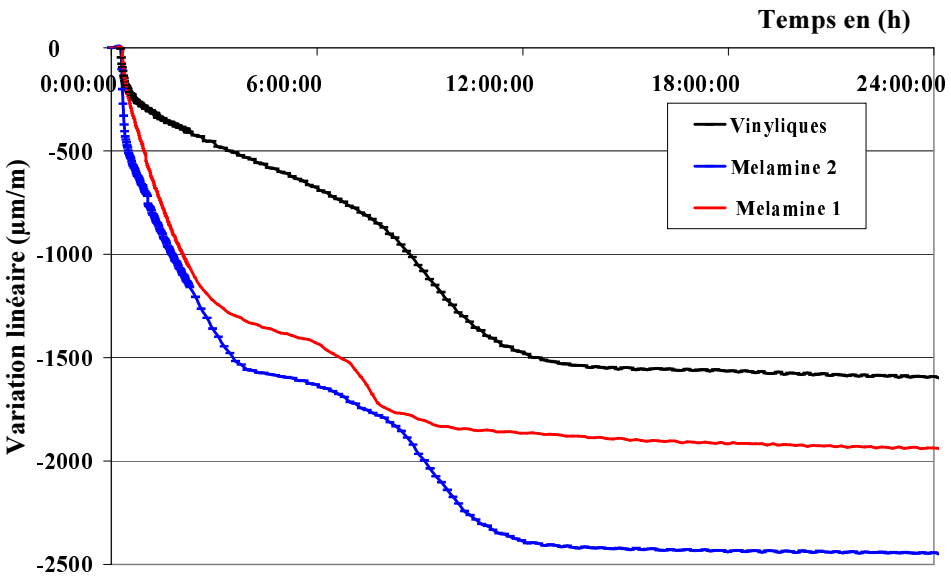


Figure IV - 33 : Variations volumiques du CEM II/B 32.5 avec les différents adjuvants

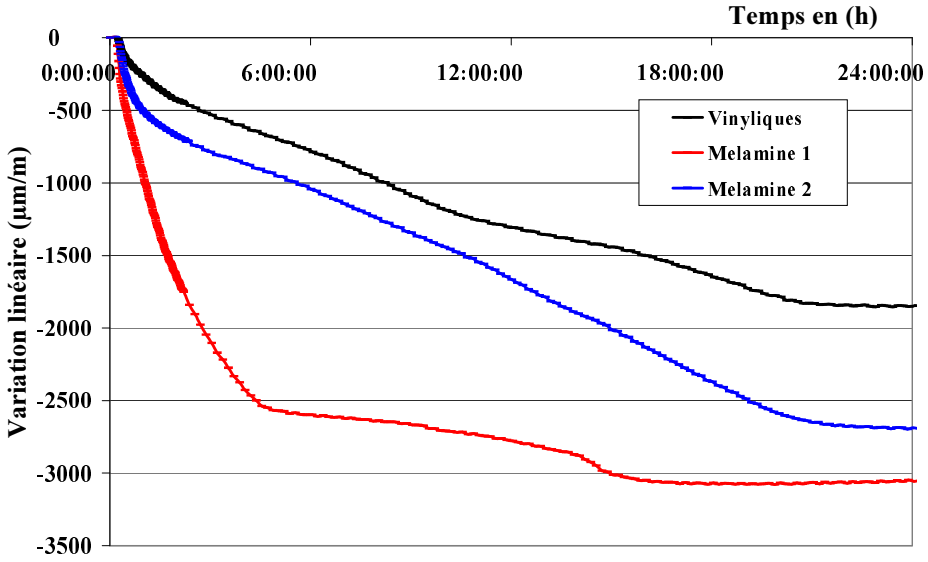


Figure IV - 34 : Variations volumiques du CEM III/B 32.5 avec les différents adjuvants

Selon la nature de l'adjuvant utilisé, les variations volumiques peut être très différent pour la plupart des ciments hormis par le ciment CEM III/C.

Par ailleurs, l'influence de la teneur en alcalins sur la valeur des variations volumiques n'est pas systématiquement mise en évidence.

D'après ces essais, les variations volumiques dépend certainement de plusieurs paramètres directement liés à la nature de l'adjuvant utilisé : teneurs en alcalins, nature du polymère, tension superficielle (SCHWARTZENTRUBER, 84) etc……. Ces différents paramètres ne peuvent être étudiés qu'avec une connaissance exacte et détaillée des adjuvants qui restent une propriété privée et secrète des industriels.

VI.6.4.2 - Synthèse

L'effet des adjuvants sur l'allure des variations volumiques et ses valeurs n'est pas relié seulement à la quantité des alcalins. Il existe certainement d'autres facteurs : nature et propriétés du polymère, électrochimiques …. Cependant, l'utilisation de l'adjuvant Copolymère Vinylique induit systématiquement les variations volumiques le plus faible par rapport aux autres adjuvants.

VI.6.5 - Cinquième série – L'approche physique des variations volumiques

L'explication de nature chimique, des variations volumique, fondée sur le principe de la contraction Le Châtelier est valable après la période dormante, cependant elle ne peut être retenue, avant ce stade. Cette hypothèse corrobore avec les résultats obtenus par DRX, ATD ATG et par MEB qui montrent que la formation des cristaux ne se produit que quelques heures après le gâchage. Ainsi, il convient de donner une interprétation qui tient compte des phénomènes physiques en considérant la nature colloïdale de la matrice au cours des premières heures après le gâchage.

VI 6.5.1. - La nature colloïdale de la matrice au cours des premières heures

Pour expliquer ce phénomène, un modèle englobant plusieurs étapes, est suggéré, en particulier pour un matériau hydraulique frais.

VI 6.5.1.1 - Modèle des forces internes au matériau frais

VI 6.5.1.1.1. - Suspension colloïdale.

Le béton frais apparaît comme un matériau à deux phases : une phase visqueuse constituée par la pâte de ciment et une phase solide composée par l'ensemble des granulats.

La pâte de ciment se présente sous forme d'une suspension concentrée où les micrograins de ciment, placés en milieu aqueux, se caractérisent par une taille d'ordre de grandeur colloïdal et par un état de surface désorganisé par le broyage. Celui-ci, en rompant les liaisons interatomiques de la matière, laisse apparaître sur le pourtour des micrograins des charges électriques essentiellement positives (car d'une part les électrons libres viennent saturer les sites positifs, et d'autre part les surfaces des sites positifs sont plus petites que celles des sites négatifs).

Ainsi, les ions présents dans la phase aqueuse, de charge opposée à celle de la surface se répartissent autour de chaque micrograin en une couche de quelques centaines d'Angstrœms : c'est la couche diffuse de Gouy-Chapmann.

VI 6.5.1.1.2. - Forces à l'œuvre dans la suspension.

Les grains constituant l'émulsion ne sont pas indépendants et ne tombent pas sous l'effet de la pesanteur pour former un sédiment surmonté d'une épaisse couche d'eau comme c'est le cas des grains de sable : il existe des forces interparticulaires qui expliquent la plus ou moins

grande stabilité de la suspension, laquelle peut être associée aux variations dimensionnelles du matériau (BELLINI, 110). On distingue:

- *les forces attractives de Van der Waals.*

L'atome, dont les électrons ne sont pas disposés de façon symétrique par rapport au noyau, se comporte comme un dipôle. Il existe donc une interaction de type dipôle-dipôle entre les différents grains, qui se décompose en deux parties. Une partie attractive et une partie répulsive et peut être présentées par les formules suivantes :

$$f_a=\alpha/r^7 \qquad (1)$$

$$f_r = \beta/r^{13} \qquad (2)$$

Où

f_a représente la force attractive,

f_r représente la force répulsive,

r est la distance entre deux grains

α et β des constantes.

La partie répulsive n'étant effective qu'aux très petites distances (quelques Angstrœms), seules les forces attractives dites de Van Der Waals, sont retenues.

- *les répulsions électrostatiques.*

La présence d'espèces ionisées à la surface des grains de ciment implique l'existence de forces interparticulaires répulsives de nature électrostatique.

Il existe donc une compétition entre les forces attractives de Van Der Waals qui tendent à faire floculer la suspension du matériau frais et les forces électrostatiques répulsives qui assurent la stabilité du colloïde, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par un retrait plus ou moins fort.

VI 6.5.2 - Justification qualitative de l'évolution du retrait au cours des premières heures.

Il s'agit de rendre compte de la diminution progressive de volume au cours des premières heures, ce qui peut être interprété à l'échelle mésoscopique comme un effondrement progressif du squelette colloïdal, une floculation due à une prépondérance croissante des

forces attractives par rapport aux forces répulsives électrostatiques. Le suivi de cette évolution nécessite une introduction d'un *facteur cinétique*. Celui-ci se manifeste par le passage progressif des ions alcalins et calcium dans le milieu aqueux de la suspension. Ainsi nous nous sommes intéressés au rôle joué par ces ions sur la stabilité de la suspension, autrement dit, sur les variations dimensionnelles du matériau. Ainsi, une série d'essais a été réalisée où l'eau de gâchage est remplacée par une solution de chlorure de sodium (BELLINI, 110).

VI 6.5.*2*.1. - Influence des ions alcalins sur la floculation de la suspension.

La concentration de la solution de chlorure de sodium utilisée est égale à 154 mmol.l^{-1}.

a) *Essai 1.* Il s'agit de l'essai témoin sans chlorure de sodium.

b) *Essai 2.* 60 % d'eau est remplacée par NaCl. Dans ce cas, le retrait au cours des dix premières heures est beaucoup plus élevé que dans l'essai témoin.

c) *Essai 3.* 100 % d'eau est remplacée par NaCl. Dans ce cas, le retrait au cours des dix premières heures est plus marqué que dans les deux premiers.

Une plus forte concentration en ions alcalins favorise le retrait de la pâte de ciment. C'est à dire que les ions alcalins font peptiser la suspension et provoquent un déséquilibre entre les forces attractives et les forces répulsives, au profit des premières (figure IV - 35).

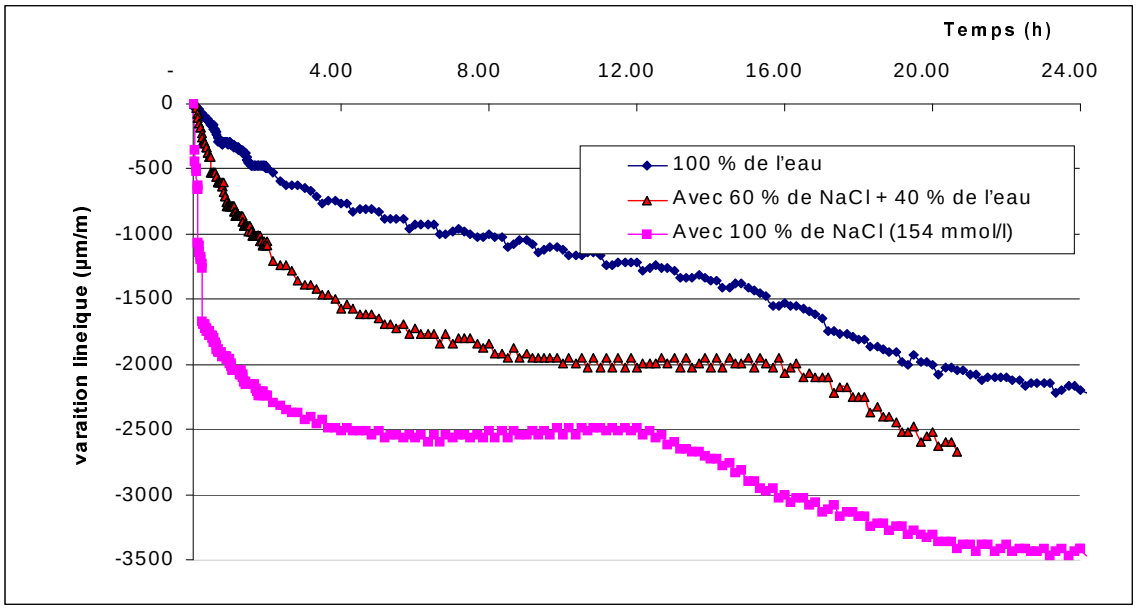


Figure IV - 35 : Courbes montrant l'influence de NaCl sur le retrait

VI 6.5.2.2 - Interprétation des résultats.

La justification qui suit s'appuie sur la théorie de la stabilité des suspensions colloïdales (FEYNMAN 106, ROSS et coll., 107).

La concentration en ions alcalins intervient sur la portée des répulsions électrostatiques entre grains. Le potentiel électrostatique à la surface du grain, qui détermine l'intensité de la force de répulsion, est de la forme suivante:

$$\psi = \psi_0 \exp.(-\kappa x) \qquad (3)$$

Où

ψ est le potentiel électrostatique

$\psi = \psi_0$ pour $x = 0$

$\psi = \psi_d$ pour $x = d$

$d\psi/dx = 0$ pour $x = d$

2d est la distance entre deux plaques (deux grains de ciment)

x représente la distance à partir de l'une des deux plaques (grain de ciment)

$1/\kappa$ est la portée de la force électrostatique appelée longueur de Debye-Huckel.

Celle-ci a pour expression:

$$1/\kappa = \sqrt{(\varepsilon kT/2n_i e^2 z^2)} \qquad (4)$$

Où

e : la charge élémentaire,

z : la valence des ions,

n_i : la concentration des ions ou le nombre d'ions par cm^3 d'espace i,

ε : la permittivité du milieu,

k : la constante de Boltzmann,

T : la température.

La portée des répulsions entre grains est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration n_i en ions. L'augmentation de la concentration en ions alcalins a donc pour effet d'atténuer l'intensité des répulsions coulombiennes alors que les forces attractives de Van Der

Waals restent inchangées. D'où une floculation progressive de la pâte. A l'échelle mésoscopique, les variations volumiques au cours des premières heures, sont ainsi interprété, comme un effondrement progressif du squelette colloïdal dû au passage des ions en solution.

La figure IV - 36 représente schématiquement le potentiel zêta, avec les ions aux alentours d'un grain de ciment.

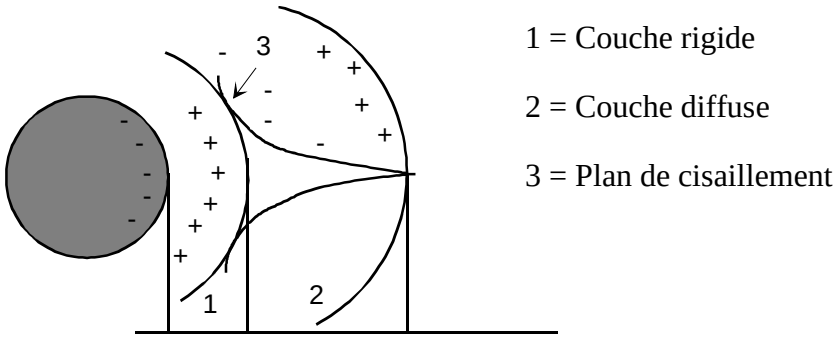


Figure IV - 36 : Présentation schématique du potentiel zêta d'un grain de ciment.

Quand l'électrolyte est ajouté à une suspension stable, la mobilité des particules diminue, indiquant un faible potentiel zêta. Généralement, quand le potentiel zêta est approximativement de moins de 25 mV, la suspension devient floculante. La floculation de suspension par ajout d'électrolytes est utilisée dans la purification de l'eau de nos jours (BAKER, et coll. 108). Cependant, la signification d'un potentiel zêta mesuré pour un système peptisé est moins évidente. Le potentiel zêta maximal n'indique pas toujours les conditions de plus grande stabilité (ROE et coll. 109). L'échec d'une telle relation qui apparaît évidente n'est pas surprenant même si les meilleurs traitements théoriques de la stabilité colloïdale sont réalisées. Ceux-ci montrent que la répulsion mutuelle ne dépend pas seulement du potentiel de surface, mais aussi de la concentration d'électrolytes libres et du potentiel à mi plaques (à mi-chemin entre deux plaques), développé comme c'est le cas des particules approchées l'une de l'autre. Donc, une connaissance du potentiel zêta seul n'est pas suffisante pour prédire l'effet de "contraintes" (au cas où il n'y a pas d'ajout d'électrolytes), ces dernières limitent la stabilité temporaire ou la stabilité sous le choc mécanique ou de cisaillement.

Le potentiel à mi-plaque entre particules est le point déterminant de la répulsion électrostatique, et ce potentiel est une fonction de ζ et de x, ainsi que de la dimension des particules. Le potentiel zêta des deux particules est présenté par les lignes PA et RB dans la figure IV - 37.

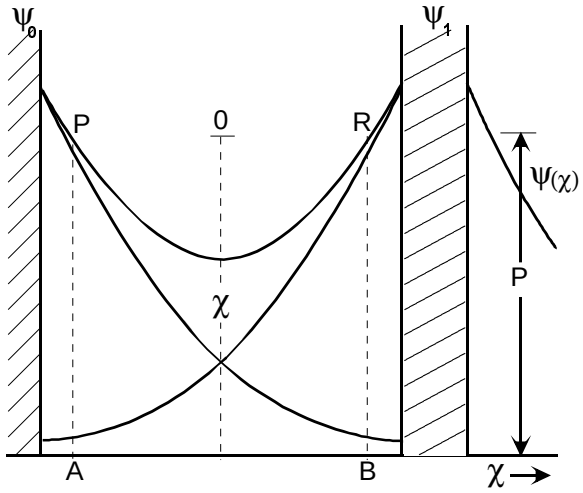


Figure IV - 37 : Le potentiel électrique entre deux plaques, comparé à une seule double couche, montrant la distribution du potentiel entre les points P et R localisé sur deux plans de cisaillement (107)

Quand il y a chevauchement de la double couche, le potentiel zêta efficace contrôle plusieurs phénomènes cinétiques, et il est réduit par la quantité Ox. Par conséquent, le potentiel zêta efficace de chaque particule est égal à la différence du potentiel au niveau du plan de cisaillement et le point de potentiel minimum qui existe entre leurs deux surfaces du cisaillement. Le chevauchement des doubles couches est représenté approximativement dans la figure IV - 37, du fait que l'effet total ne peut pas être décrit précisément comme une simple relation additive entre des particules isolées. Cependant, les affinages supplémentaires ont une importance plus théorique que pratique. En pratique, l'application du potentiel ne répond pas toujours à la question de la stabilité de dispersion colloïdale. Le degré de chevauchement de la double couche détermine la quantité de répulsion électrostatique établie entre deux particules de la même charge à une distance donnée. L'addition d'électrolyte à la solution comprime donc la double couche autour des particules. Ces dernières s'approchent l'une de l'autre avant que le chevauchement se produise. Quand les particules deviennent si proches, les forces de la dispersion d'attraction mutuelle deviennent considérables, les particules peuvent se coller. La floculation de dispersions colloïdales par l'ajout d'électrolyte est estimée par ce mécanisme.

VI 6.5.3 - Approche quantitative

Pour rendre compte de l'allure de la courbe donnant le retrait en pourcentage du volume de l'échantillon en fonction du temps écoulé, il reste plusieurs étapes à franchir:

- d'une part, à l'échelle mésoscopique de la suspension, un modèle d'interaction linéaire particule-particule ne peut suffire. Ecrire l'équation du mouvement selon une seule direction du type: $\mu\, d^2x/dt^2 = -\alpha/x^7 + f_0 \exp(-\kappa x)$ où κ est une fonction du temps revient à négliger les interactions avec toutes les autres particules et surtout le couplage entre les différentes directions de l'espace. Il faudrait donc mettre en place un modèle de type "champ moyen" qui tienne compte de ces corrélations.

- par ailleurs, une fois ce modèle établi, il doit être validé aussi bien à l'échelle mésoscopique qu'à l'échelle macroscopique.

- enfin, une description quantitative n'est possible que si l'on tient compte d'autres phénomènes tels que l'adsorption d'eau à la surface des grains. En effet, une part importante de l'eau à la surface des grains ne forme pas une phase volumique autonome, car elle est en interaction avec le solide, du fait des forces à distance. Il s'agit d'une phase superficielle « liée » aux propriétés physiques différentes de celles de la phase volumique. Sa masse volumique est supérieure à celle de l'eau « libre ». On comprend alors que si la quantité d'eau adsorbée augmente au cours du temps aux dépend de la quantité d'eau libre, le volume total diminue puisque globalement la masse volumique augmente alors que la masse de l'échantillon ne varie pas. Il reste alors à établir la cinétique de l'adsorption de l'eau.

VI 6.5.4 - Synthèse

Toutes les incertitudes concernant l'interprétation des phénomènes physiques intervenant dans les premières heures ne sont pas encore levées et des études théoriques complémentaires doivent être poursuivies. Quelques points méritent néanmoins d'être résumés dans cette partie. Deux origines pourraient expliquer ce retrait. Les théories physiques des milieux colloïdaux doivent alors être utilisées pour expliquer la première partie de retrait.

La concentration en ions alcalins favorise le retrait de la pâte. C'est-à-dire que les ions alcalins font peptiser la suspension ce qui provoque un déséquilibre entre les forces attractives et les forces répulsives pendant les premières heures.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail consiste à apporter une meilleure compréhension des mécanismes des variations volumiques aux jeunes âges et de déterminer les différents facteurs qui influencent ce phénomène.

La mise au point et l'amélioration du dispositif expérimental ont permis d'évaluer de manière qualitative, quantitative et répétable, l'évolution des variations volumiques dans les matrices cimentaires. La courbe des variations volumiques peut être découpée en trois phases : une phase rapide de retrait, une phase de gonflement et une phase de stabilité.

Pendant la première phase, caractérisée par un retrait rapide et élevé, ce sont les phénomènes physiques qui contribuent assez largement : le matériau se comportant comme un milieu viscoélastique où la concentration des ions alcalins favorisent le retrait par peptisation de la suspension et déstabilisation du système colloïdal. Ce processus provoque d'abord un déséquilibre entre les forces répulsives et les forces attractives puis ces dernières deviennent prédominantes.

Les observations microscopiques indiquent que l'ampleur des variations volumiques est en relation avec l'assemblage des différents constituants de la matrice, sa microporosité et sa cohésion. Ces paramètres reflètent un certain comportement déformable du matériau dans les premières heures. Pendant cette phase, les sulfates alcalins sont systématiquement visibles aussi bien dans la matrice que dans les bulles d'air entraîné.

Parallèlement, l'étude de l'influence de la finesse Blaine des ciments, montre que les mortiers présentant un maximum des variation volumiques à courtes échéances, renferment des agglomérations plus ou moins compactes de micrograins assemblant des grains de taille plus élevée, indiquant que plus la finesse Blaine est élevée, plus le retrait est élevé.

Par ailleurs, les variations volumiques sont en relation proportionnelle avec la quantité de laitier ayant une même granulométrie.

La seconde phase est caractérisée par un gonflement plus ou moins important. Ce dernier coïncide avec l'apparition de la portlandite en quantité relativement élevée (identifiée par microscopie, diffraction de rayons X et analyse thermogravimétrique). Cependant, ce gonflement semble plutôt en relation avec le faciès massif de la portlandite et non avec sa

quantité. Ce faciès massif est d'autant plus visible que l'espace est disponible. Il est à noter que le début de gonflement coïncide avec le début de prise. Par ailleurs, les sulfates alcalins semblent rares durant cette phase. La microstructure des matériaux présente une certaine évolution par rapport à la première phase : microporosité relativement plus faible et cohésion relativement meilleure.

La troisième et dernière phase est caractérisée par un retrait très faible et lent suivi par une stabilisation. Dans cette partie, d'une manière générale, les matériaux présentent une microstructure très proche de celle des matériaux murs. L'anhydrite et les sulfates alcalins ont disparu, parallèlement, l'ettringite est souvent visible.

L'ensemble des observations microscopiques, qui ont permis de « visualiser » les varitions volumiques, est pleinement en accord avec les résultats obtenus par DRX et ATD-ATG ainsi qu'avec la mesure des variations volumiques. Les degrés d'organisation et de compacité des différents constituants de la matrice des mortiers apparaissent en harmonie avec l'allure des courbes des variations volumiques et de leur amplitude.

L'étude du rôle de certains paramètres dans les variations volumiques montre que :

- la gravité, le temps de vibration et l'adsorption d'eau par les granulats n'interviennent pas dans la valeur du retrait,

- la quantité d'air occlus dans les mortiers à ultra haute performance modifie sensiblement l'amplitude des variations volumiques dans les premières vingt-quatre heures,

- la nature des adjuvants semble modifier l'amplitude des variations volumiques dans les très courtes échéances. Leur effet sur l'allure et l'amplitude des variations volumiques n'est pas relié seulement à la quantité des alcalins mais certainement à d'autres facteurs : nature du polymère, tension superficielle, etc.….

- l'augmentation d'aluminate tricalcique sans gypsage complémentaire et l'augmentation de la teneur en gypse seul ne conduisent pas à une augmentation de l'amplitude des variations volumiques. Par contre, l'augmentation proportionnelle des quantités de gypse et d'aluminates conduit au gonflement en favorisant la formation de la portlandite.

Dans les conditions de nos expériences, aucune proportionnalité évidente, entre les mesures de l'élévation de température (liée à la chaleur d'hydratation) et la valeur du retrait correspondant n'est observée.

Toutes les incertitudes concernant l'interprétation des phénomènes physiques intervenant dans les toutes premières heures ne sont pas encore levées et des études théoriques et expérimentales complémentaires doivent être poursuivies :

- Le rôle du potentiel zêta, dans les variations volumiques à très courtes échéances, mérite d'être approfondi afin de mieux comprendre les différents mécanismes, notamment celles liées aux forces attractives et répulsives.

- L'examen de la microstructure à l'aide d'un microscopique environnementale permettrait de confirmer ou d'infirmer la formation de sulfates alcalins dans les premières heures et de mieux appréhender leur rôle éventuel dans le retrait.

- Des essais mécaniques assez suffisants en nombre permettraient d'établir une liaison directe ou indirecte entre les variations volumiques et la microfissuration qui peut en résulter.

- La compréhension du rôle des adjuvants dans les variations volumiques passerait par une étude complète sur plusieurs séries tout en maîtrisant au maximum les autres paramètres qui peuvent participer dans les variations volumiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) LI G., Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les béton : comportement des enrobes de déchets radioactifs sulfates, thèse de doctorat ENPC, 241 pages, 1994.

2) CHATTERJI S., JEFFERY J., W., A new hypothesis of sulphate expansion, Magazine of concrete research, Vol. 15, No 44, pp 84-86, 1963.

3) REGOURD M., L'hydratation du ciment portland, le béton hydraulique, Paris presse de l'ENPC, sous direction de Jacques BARON et Raymond SAUTEREY, chapitre 11, pp191-211, 1995.

4) KLUR I., Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, université de Paris VI, 164 pages, 1996.

5) LONGUET L., BELLINA G., Processus physico-chimiques liés à l'hydraulicité. résultats d'une étude en milieu glycol, RMC ciment, béton, plâtres, chaux. No 686, pp 45-51, 1971.

6) LEA, Chemistry of cement and concrete, fourth edition, Edited by Peter. C. HEWLETT, pp 241-289, 1998.

7) BARRET P., Mécanismes d'hydratation des silicates de calcium (C_3S, C_2S) constituants des ciments vus à travers les concepts de la réactivité des solides, in Proceeding of 7th symp. Chemistry of cement Paris I, pp 86-92, 1980.

8) DAMIDOT D., and NONAT A., Investigations of the C_3S hydration process during the first hours of hydration, Hydration and setting of cements. Edited by A. NONAT and J.C MUTIN RILEM, pp 23-34, 1992.

9) REGOURD M., GAUTIER E., Comportement des ciments soumis au durcissement accéléré, Annales Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Public, Journée d'étude durcissement accéléré des bétons, pp 83-96, 1980.

10) DENT- GLASSER L., LACHOWSKI E., MOHAN K., TAYLOR H., A multi-method study of C_3S hydration. Cement Concrete Research, Vol. 8 No. 6, pp 733-740, 1978.

11) MONDAL P. and JEFFERY J.W., The crystal structure of tricalcium Aluminates. Acta. Cryst. B 31, 1975.

12) TAYLOR H.F.W., Cement chemistry. New York, Telford, 1997.

13) SIERRA R.; Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques. Rapport de recherche No 39. LCPC, Septembre, 1974.

14) DIAMOND S., Cement paste microstructure: an overview at several levels. Proc. of the conference of Sheffield on hydraulic cement pastes, cement and concrete Association, 8-9 April 1976.

15) KANTRO D. L., BRUNAUER S. and WEISE C. H. J., Phys. Chem. 66, pp 1804-1809, 1962.

16) FOLLIOT A., BAIL M., La structuration progressive de la pierre de ciment, le béton hydraulique Paris, presse de l'ENPC sous la direction J BARON et R. SAUTEREY pp. 223-236, 1995.

17) MENETRIER D., Thèse de doctorat d'état spécialité chimie-physique, université de Dijon, 1977.

18) LECOQ X., Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ces produits de réaction, université de Dijon, 1993.

19) DAMIDT D., NONAT A., BARRET P., BERTRANDIE D., ZANNI H. and RASSEM R., C_3S hydration in diluted and stirred suspension. 3-NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetics steps, advances in cement research 7(25), pp 1-8, 1995.

20) NONAT A. and LECOQ X.: The structure, stoechimetry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled conditions. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement – based materials. P. Colombet, A. - R Grimmer, H. Zanni and P. Sozzani, Springer, 197 pages, 1996.

21) TAYLOR H.F.W., Chem. Ind. 620 pages, 1981.

22) BAROGHEL-BOUNY V., Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Méthodes, Analyse, Interprétation, Thèse de doctorat, ENPC, 467 pages, 1994.

23) BRUNAUER S., ODLER I., YUDENFREU M., The new model of hardened Portland cement paste, Highway research Record N° 328 pp 89-101, 1970.

24) BRUNAUER S., A discussion of the helium flow results of R.F. Feldman, cement and concrete research N° 20, pp 484-492, 1972.

25) FELDMAN R., F., Assessment of experimental evidence for models of hydrated Portland cement. Highway research Record N° 370 pp. 8-24, 1972.

26) FELDMAN R., F., A replay to discussion by S. BRUNAUER, Cement and concrete research N° 2 pp. 493-498, 1972.

27) Normalisation Française des ciments NF EN 197-1.

28) BOGUE, R.H., La chimie du ciment Portland, Edition Eyrolles, pp 586, 1952.

29) HUA, C., ACKER, P., EHRLACHER, A., Retrait d'autodessiccation du ciment analyse et modélisation macroscopique, Bulletin de liaison des Laboratoires des ponts et chaussées, N° 196, pp 79 – 89, 1996.

30) AMMOUCHE, A., Caractérisation automatique de la microfissuration des bétons par traitement d'images. Application à l'étude des différents faciès de dégradation, thèse de doctorat (Université de Bourdeax1 – Université de Laval), 180 pages, 1999.

31) 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, ENPC, 251 pages, 1999.

32) VAN BREUGEL, K., Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Delft, The Netherlands, 1991.

33) COHEN, M.,D., Theory of expansion in sulfoaluminate – type expansive cement – schools of thought, cement and concrete research, Vol. 13, pp 809-818, 1983.

34) LÖCHER, F., RICHARTZ, W., SPRUNG, S., Studies on the behavior of C_3A in the early stages of cement hydration, seminar on the reaction of aluminates during the setting of cement, Eindhoven the Netherlands. Ed. Cembureau, 1977.

35) VAN DAMME H., La physique des liaisons entre les hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire, Journée Technique de L'industrie Cimentière, Orléans, 4 pages, 1998.

36) BARON J., Les retraits de la pâte de ciment, le béton hydraulique : connaissance et pratique. Sous la direction de J. BARON et R. SAUTEREY, Presses de l'école Nationale des Pont et Chaussées 1982, Chapitre 27 P (485-501) « Les retraits de la pâte de ciment ».

37) BOURNAZEL J. P., SCHWARTZENTRUBER A., RAFAÏ N. et WALTER A., Dispositif expérimental de mesure du retrait endogène à très courte échéance : cas particulier du béton a très hautes performances. soumis à la revue française de Génie civil.

38) AOUAD I., Etude de l'influence du rapport E/L, de la fumée de silice et d'un agent réducteur de retrait sur le retrait endogène de pâte de ciment. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Département de génie civil, 1998.

39) ACKER P., Retraits et fissuration du béton. Association française pour la construction, pp 10-40.1992.

40) AITCIN P.C., Le mûrissement des BHP, la mesure de retrait à paraître ACI materail Journal.

41) Proceeding of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete. Editor – Ei-Ichi TAZAWA, Japan Concrete Institute, Hiroshima 1998.

42) TAZAWA E., MIYAZAWA S., KASAI T., Chemical shrinkage and Autogenous shrinkage of hydrating cement paste., Cement and Concrete Research, Vol. 25, No.2, pp 288-292, 1995.

43) TAZAWA E., MIYAZAWA S., KASAI T., Shrinkage due to Chemical Reaction of Cement and Intrinsic Voids in Hardened Cement Past, CAJ Review of the 40TH general meeting 74, 1986,.

44) LEA F.M., DESCH C.H., The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Ltd. 1956.

45) MITANI H., Retrait endogène de BHP et BTHP aux jeunes âge, rapport de stage au LERM, DEA-MAISE, ENS Cachan, 1999.

46) AITCIN, P., C., NEVILLE, A., ACKER P., Les diffèrent types de retrait du béton, bulletin des laboratoires des ponts et chaussées N° 215, pp. 41-51, 1998.

47) LE CHATELIER, H, Sur le changement de volume qui accompagne le durcissement des ciments, Bulletin de la société de l'encouragement pour l'industrie nationale, 5^{éme} série, tome 5, pp 54-571900.

48) BARCELO L., Influence des caractéristiques des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge, thèse de doctorat, LMT-ENS de Cachan, Oct.2001.

49) ACKER P., comportement mécanique du béton apports de l 'approche physico-chimique, rapport de recherche des LPC, N° 152, 117 pages, 1988.

50) FISHER L., R., Forces due to capillary – condensed liquid: limits of calculations from thermodynamics, Advanced in colloid and interface science 16, pp. 17–125, 1982.

51) POWERS T.C., Absorption of water by Portland cement paste during hardening process, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 27, n°7, pp 790-794, 1935.

52) L'HERMITTE R, Retrait et fissuration spontanée des ciments et bétons, 4^{éme} Congrès des grands barrages. New Delhi, 1951.

53) DEL CAMPO M, A new method to study early volume changes on the neat cement paste, Bulletin RILEM, 4, pp 18-23, 1959.

54) YAMAZAKI Y; MONJI T., SUGIURA K., Early age expanding behaviour of mortars and concretes using expanding additives of CaO - $CaSO_4$ - 4 CaO - 3 Al_2O_3 - SO_3 system, VIth. Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Moscou, 1974.

55) DE HASS G.D., KREUGER P.C., NIEL E.M.M.G., SLAGTER J.C., STEIN H.N., The shrinkage of hardening cement paste and mortar, Cement and Concrete Research, Vol. 5, pp 295-320, 1975.

56) SETTER N., ROY D.M, Mechanical features of chemical shrinkage of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 8, pp 623-634, 1978.

57) BUIL, M., Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante, thèse de doctorat de l'ENPC 1979.

58) CHASSEVENT L, Etude des variations de volume des plâtres pendant et après leur prise, Publication technique du CERILH, n°17, pp 1-56, 1949.

59) BARON J, Fissuration du béton par hydratation localement différée du ciment, Thèse de la faculté des Sciences de Paris, 1971.

60) REY M, Nouvelle méthode de mesure de l'hydratation des liants hydrauliques, Publication technique du CERILH., n°31, 1950.

61) MESBAH H.A, Amélioration du comportement des mortiers à base de granulats recyclés par adjonction de fibres, thèse de doctorat de l'Université d'Artois., 223 pages, 1997.

62) JUSTNESS H., REYNIERS B., VANLOOD D., SELLEVOLD E., J., An evaluation of methods for measuring chemical shrinkage of cementitious pastes, Nordic concrete research publication, N° 14, pp. 45–61, 1994.

63) JUSTNESS H., VANGEMERT A., VERBOVEN F., SELLEVOLD E., J., Total and external chemical shrinkage of low W/C ratio cement pastes, Advanced in cement research, Vol. 8, N° 31, pp 121–126, 1996.

64) WILD S., KHATIB J., M., and ROOSE L., J., Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement – metakaokine pastes, Advanced in cement research, Vol. 10, N° 3, pp 109–119, 1998.

65) LOUKILI A, CHOPIN D., KHELDJ A., LE TOUZO J-Y., Anew approach to determine autogenous shrinkage of mortar at early age considering temperature history, Cement and concrete research, N° 30, pp 915–922, 2000.

66) Norme Française NF P – 15 – 433, Février, 1994.

67) LE ROY R, Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances, Etudes et recherches des LPC OA 22, 343 pages, 1996.

68) MIAO B., A new method to measure the early – age deformation of cement based materials, Shrinkage 2000, proceeding of the international RILEM workshop, Paris 2000.

69) KASAI Y., MATSI I., YOKOHAMA K., Volume changes of concrete at early ages, colloque international sur le béton jeune RILEM, Paris Vol. 1, pp 51–56, 1982.

70) TAZAWA E., MIYAZAWA S., Influence of autogenous shrinkage in cracking in high strength concrete, 4th international symposium on utilization high – strength / high performance concrete, Paris, pp. 321 – 330, 1996.

71) JENSEN M., D., and HANSEN F., P., A dilatometer measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste, Material and structure, Vol. 28, pp. 406 – 409, 1995.

72) FOURDRIN E., GUIGOV C., CHAPPUIS J., Early age shrinkage of mortars: conception of new device and detailed analysis of typical experimental curve, Shrinkage 2000, proceeding of the international RILEM workshop, Paris, 2000.

73) COPELAND L., E., and BRAGG R., H., Self-desiccation in Portland – cement pastes, research department Bulletin 52, research and development laboratories of the PCA 1955.

74) BARCELO L., Béton au jeune âge, mesure en continue des déformation endogène de la phase liante, dés coulage du matériau, mémoire de D.E.A, INSA Lyon, 1997.

75) BUIL M., Comportement physicochimique du système ciment – fumées de silice, annales de l'ITBTP, N° 483, série Béton 271,1990.

76) GAUSE G., R. and JUCKER J., Method for determining the moisture condition in hardened concrete, journal of research of the national bureau of standards, vol. 25, 1940.

77) SELLEVOLD E., J., and JUSTNES H., High strength concrete binders – part B : non evaporable water, self – desiccation and porosity of cement pastes with and with out

condensed silica fume, 4th international conference on fly ash, silica fume and natural pozzolans in concrete, Istanbul, pp 132-148, 1992.

78) GEIKER M., Measurement of chemical shrinkage and a systematic evaluation of hydration curves by means of the dispersion model, PhD thesis, technical university of Denmark, 1983.

79) BROOKS J.,J., CABRERA J., G., and MEGAT JOHARI M., A., Factors effecting autogenous shrinkage of silica fume high strength concrete, Proceeding of the international workshop on autogenous shrinkage of concrete , Hiroshima, Japan, pp. 185–192, 1998.

80) PERSSON B., Shrinkage of high performance concrete, proceeding of the international workshop on autogenous shrinkage of concrete, Hiroshima, Japan, pp 101–118, 1998.

81) DILGER W., H., WANG C., NITANI K., Experimental study on shrinkage and creep of high performance concrete, 4th international symposium on the utilization of high strength and high performance concrete, Paris, France, pp 311-319, 1996.

82) PARAK K., B., NOGUCHT T., TOMOSAWA F., A study on the hydration ration and autogenous shrinkage of cement paste, Proceeding of the international workshop on autogenous shrinkage of concrete , Hiroshima, Japan, pp 281– 290, 1998.

83) TAZAWA E., MIYAZAWA S., Effect of constituents and curing conditions on autogenous shrinkage of concrete, proceeding of the international workshop on autogenous shrinkage of concrete, Hiroshima, Japan, pp. 257–268, 1998.

84) SCHWARTZENTRUBER, A. Conception d'outils d'emboutissage en béton pour la mise en forme de tolés minces, thèse de doctorat, LMT-ENS de Cachan, Oct.2000.

85) BAROGHEL-BOUNY V. and KHEIRBEK A., Effect of – mix parameters on autogenous deformations of cement pastes – microstructures on autogenous deformations, proceeding of the international RILEM work shop « shrinkage 2000 » Paris, France 2000.

86) TAZAWA E., MIYAZAWA S., Influence of cement and admixtures on autogenous shrinkage of cement paste, concrete research Vol. 25, pp 281 – 287, 1995.

87) JENSEN O. M., Influence of cement composition on autogenous deformation and change in relative humidity, proceeding of the international RILEM work shop « shrinkage 2000 » Paris, France 2000.

88) TAZAWA E., And MIYAZAWA S., Influence of constituents and compositions on autogenous shrinkage of cementitious materials, magazine of concrete research, vol. 49, N°, 178, pp 15 – 22, 1997.

89) JENSEN M., O., and HANSEN F.,P., Autogenous deformation and change of the relative humidity in silica fume modified cement paste, ACI materials and structure Vol. 93 N° 6 pp. 539-543, 1995.

90) SCHIEBL P., PLANNERER M., BRANDES C., Influence of binders and admixtures on autogenous shrinkage of high performance concrete, proceeding of the international RILEM work shop « shrinkage 2000 » Paris, France 2000.

91) TOMA G., Comportement des béton au jeune âge, thèse de doctorat ès science, université de Laval, Canada, 264 pages, 1999.

92) KANSTAND T., BJONREGAURD O., SELLEVOLD E., J., HAMMER T., A. and FIDJESTOL P., Effect of silica fume on early age crack sensitivity of high performance concrete, proceeding of the international RILEM work shop « shrinkage 2000 » Paris, France 2000.

93) KRISHNA R., N., Dispersing action of superplasticizer with different grades of cement and fly ash. ACI material journal N° 93 M 39, pp. 351 – 355, 1996.

94) SHAH S., P., KARAGULER M., E., and SARIGAPHUTI M., Effect of shrinkage – reducing admixtures on restrained shrinkage cracking of concrete, ACI Materials journal, N° 89, pp. 289 – 295, 1992.

95) VAN BREUGEL K. and DE VRIES J., Mixture optimization of low water/cement ration high strength concrete in view in reduction of autogenous shrinkage, magazine of concrete research, pp. 365 –382, 1998.

96) VAN BREUGEL K., OUWERKERK H., and DE VRIES J., Effect of mixture composition and size effect on shrinkage of high strength concrete. Proceeding of the international RILEM work shop « shrinkage 2000 » Paris, France 2000.

97) WALTER, A., Mesure du retrait endogène aux jeunes âges, Rapport de stage au L.E.R.M, IUT, Mesure physique, Montpellier, 1998.

98) Norme française, NF 18 – 555, mesure des masses volumiques, coefficient d'absorption et teneur en eau des sables, Déc. 1990.

99) PETROV, N., MORIN, R., BONNEAU, O., and AÏTCIN, P, C., In-situ shrinkage in high-performance concrete structure, RILEM proceeding PRO 17, « shrinkage 2000 », Paris, 2000.

100) MITANI H., BOURNAZEL J., P., RAFAÏ N., Autogenous shrinkage of different types of cement and different types of Admixtures at early ages, international RILEM conference on early age cracking (EAC'01) Haifa, 2001.

101) MITANI H., BOURNAZEL J., P., RAFAÏ N, Autogenous shrinkage – from experiments to the understanding of physical origin, concreep – 6, MIT, Boston, 2001.

102) Norme Française NF P 15 – 438, 1988

103) VERNET C, Stabilité chimique des hydrates. Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques, Chapitre 5, La durabilité des bétons, Presses de l'ENPC, pp 129-172, 1992.

104) ACKER P., Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms, concreep – 6, MIT, Boston, 2001.

105) DAMIDOT D. et GLASSER F.P., Thermodynamic investigation of the CaO – Al_2O_3 – $CaSO_4$ – H_2O system at 50°C and 85°C, Cement and Concrete Research, Vol 22, 1992, pp 1179 – 1191

106) FEYNMAN, LEIGHTON, SANDS, 1964, *Lectures on Physics (II)*, Section 7.54. Editions Addison-Wesley.

107) ROSS SYDNEY et R.F. LONG, Electrophoresis as method of investigating elertic double layer, industrial and engineering chemistry, vol. 61 No. 10, pp 58–71, 1969.

108) BAKER, R. A., CAMPBELL, S. J., and ANSPACH, F., R. Journal Amer. Water Works Ass., No' 57, pp. 363, 1965.

109) ROE, C., P., and BRASS, P., D., Journal colloid Sci. No' 10, pp. 194, 1955.

110) BELLINI, B, Mémoire de stage, Contribution à l'étude des bétons a hautes performances, Université d'Orsay, Mastere en Physique. 1999.