HAL
open science

Absorption d'eau des granulats poreux : mesure et conséquences sur la formulation des mortiers et des bétons

Jennifer Nael-Redolfi

To cite this version:

Jennifer Nael-Redolfi. Absorption d'eau des granulats poreux : mesure et conséquences sur la formulation des mortiers et des bétons. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1008 . tel-01416393

HAL Id: tel-01416393

https://pastel.hal.science/tel-01416393

Submitted on 14 Dec 2016

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'UNIVERSITE PARIS-EST

Spécialité Science des Matériaux

par **Jennifer NAËL-REDOLFI**

Absorption d'eau des granulats poreux : Mesure et conséquences sur la formulation des mortiers et des bétons

Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie, Maître de conférences HDR, ESPCI, *Rapporteur*
Geert De Schutter , Professeur, Université de Ghent, *Rapporteur*
Sofiane Amziane, Professeur, Université de Clermont-Ferrand, *Examinateur*
Yannick Descantes, IDTPE HDR, IFSTTAR, *Examinateur*
Angélique Vichot, Directrice de département, Saint-Gobain Recherche, *Invitée*
Paméla Faure, Chargée de recherche, IFSTTAR, *Invitée*
Emmanuel Keita, IPEF, IFSTTAR, *Encadrant de thèse*
Nicolas Roussel, Directeur de recherche, IFSTTAR, *Directeur de thèse*

RESUME

Face à la pénurie de granulats alluvionnaires, l'utilisation de granulats issus du concassage de roches massives est devenue courante pour la formulation de mortiers ou de bétons. En parallèle, pour des raisons normatives dans le domaine du recyclage, la part des granulats recyclés issus du concassage de bétons de démolition est amenée elle aussi à augmenter dans les prochaines décennies.
La relation de ces granulats avec l'eau et, plus particulièrement, de leur fraction fine est beaucoup plus complexe que celle de leurs prédécesseurs, les granulats naturels alluvionnaires. Ces particules plus poreuses sont à même d'absorber des quantités d'eau plus importantes et elles le font, par ailleurs, avec des cinétiques peu comparables.
Pour contrôler l'absorption d'eau des granulats poreux, il est d'usage de compenser l'absorption des granulats au moment de la formulation et du malaxage après avoir caractérisé les granulats. Cependant, l'angularité et la rugosité de surface des granulats recyclés imposent d'adapter les normes actuelles utilisées pour la mesure de l'absorption de granulats alluvionnaires.

Dans ce travail de thèse, nous proposons de mettre en place différentes méthodes pour caractériser les granulats concassés et recyclés. Dans un premier temps, nous étudions la méthode consistant à déterminer l'absorption d'eau par séchage de granulats saturés et nous montrons que cette méthode est plus particulièrement adaptée dans le cas de granulats de morphologie anguleuse. En effet, nous montrons que la baisse du taux de séchage est bien associée au passage de l'évaporation inter-grains à l'évaporation de l'eau intra-grains et que cette méthode permet une bonne estimation de l'absorption de granulats fins poreux. Dans un second temps, nous montrons que l'étude de la perte de rhéologie d'un mortier, à travers des mesures d'étalement, permet de déterminer l'absorption d'eau de granulats poreux.

Nous étendons, dans une deuxième partie, notre étude aux conséquences inhérentes à l'utilisation de ces granulats dans un matériau cimentaire. Nous observons, à l'aide de la spectrométrie RMN, les transferts d'eau de la pâte de ciment fraîche vers les granulats poreux. Nous observons que l'absorption d'eau de granulats recyclés peut être réduite dans une pâte de ciment fraîche par rapport à l'absorption dans l'eau seule. Nous montrons que le prétraitement thermique généralement imposé en laboratoire aux granulats recyclés impacte la microstructure par la déshydratation d'hydrates tels que les aluminates. En présence de la solution interstitielle de la pâte de ciment, la réhydratation des anhydres peut mener à une surconcentration et à une précipitation de calcium dans la porosité qui limite alors l'absorption par colmatage des pores.

ABSTRACT

The environmental threat on non-renewable resources such as rounded natural aggregates strongly affects the materials available for the production of mortar or concrete. This leads to an increase in the relative contribution of alternative resources such as recycled or crushed aggregates. The interaction of water with these inclusions, especially the finest sand particles, is far more complex than in the case of the standard rounded natural aggregates. These alternative particles are indeed able to absorb far more water with very different kinetics than their previous counterparts.

In order to take into account aggregates water content and correct the resulting water absorption with the aim of always producing the same material with the same properties, it is usual to correct the amount of mixing water added in the mixer. However, the traditional standard used to measure rounded aggregates water absorption is not suitable for crushed aggregates.

We propose, as a first step, to develop tests allowing for the assessment of water absorption and its kinetics in the case of crushed and recycled sands. To achieve this, we measure rheology losses of mortars by slump flow test and drying kinetics of saturated porous aggregates. We show that these methods are suitable to determine water absorption of crushed or recycled aggregates.

In the second phase, we study the consequences of the use of porous aggregates in a new cementitious material. We assess the water transfers between aggregates and fresh cement paste using nuclear magnetic resonance. We measure a lower final water absorption of the recycled aggregate in the fresh cement paste than in pure water. We show that oven-drying of recycled aggregates in laboratory can impact cement paste microstructure by dehydration of hydrates such as aluminates. The rehydration of these products by the absorbed interstitial solution from the fresh cement paste leads to an increase in local calcium concentration and consequently calcium precipitation in the pores. This precipitation can reduce water absorption by clogging aggregates porosity.

REMERCIEMENTS

Je tiens dans un premier temps à remercier mon directeur de thèse, Nicolas Roussel, de m'avoir accueillie dans son équipe. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui suis reconnaissante de tout ce qu'il a fait pour moi. Je n'oublierais jamais tous les moments partagés ensemble pour parfaire ce travail de thèse, qui ressemble finalement à ce qu'il avait prévu. Merci Nicolas.

Un grand merci à Emmanuel Keita pour soutien inconditionnel pendant ces deux dernières années. Son énergie communicative et sa rigueur ont été pour moi des moteurs. Je lui suis très reconnaissante pour tout ce qu'il a pu m'apporter professionnellement mais également humainement avec des moments inoubliables.

Je remercie Geert De Schutter et Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail et pour leurs remarques pertinentes qui l'ont enrichie. Je suis très reconnaissante envers Sofiane Amziane d'avoir accepté de présider mon jury. Je tiens également à remercier Yannick Descantes d'avoir accepté d'examiner mon travail et pour son vif intérêt pour le sujet. Je remercie également Angélique Vichot pour ses remarques enrichissantes. Je remercie tout particulièrement Paméla Faure d'avoir accepté de participer à mon jury, pour son aide précieuse sur la partie RMN et sa gentillesse.

Je remercie toute l'équipe qui m'a permis de passer de très belles années de thèse. Rim qui a été là, de l'audition à la soutenance et pour son soutien sans faille. Hela, pour son sourire, sa bonne humeur et son grain de folie ! Aurélie, pour tous ses bons conseils et sa gentillesse. Nadou, la petite dernière, fournisseuse officielle de café pendant la rédaction, pour sa gentillesse et son soutien. Patrick, pour tous les bons moments et les discussions philosophiques ou presque. Je remercie également Bob qui a souvent pris le relais pendant la rédaction de ce manuscrit.

Merci à Blandine, Jennifer et Yasser pour leur sympathie. Merci à Marine de m'avoir si bien initiée à la RMN et pour les bons moments passés en Islande.

Je remercie également Jean-François Bouteloup pour sa gentillesse et son aide précieuse pour, entre autres, « casser des cailloux » en début et en fin de thèse.

Merci à Ingrid Lerebourg pour son aide et sa gentillesse. Un grand merci à Jean-Daniel Simitambe pour son professionnalisme et son humour froid digne des plus grands ! Bravo à lui de m'avoir fait croire à tout et n'importe quoi…

Je remercie Stéphane Lavaud et Béatrice Desrues pour leur aide à l'utilisation du MEB et leur sympathie. Je remercie également Michel Grasset pour son accueil à Nantes.

Je remercie Popo, THE super-secrétaire, pour tout et surtout pour tous les bons moments autour du café du matin. Les histoires de chat et de chien ont fait le bonheur de Patrick… Un grand merci à Jeanne Bata pour son professionnalisme, sa bonne humeur et son rire communicatif.

Je remercie Jean-Luc Clément pour sa gentillesse et pour ses conseils pendant ces années de thèse.

Merci à mes amis, Audrey, Aurélie, Vanessa, Sébastien, Jérémy, Kadia pour leur soutien et de m'avoir apporté tant de réconfort pendant les moments de doute.

Un grand merci à mes parents. Leur amour et leur soutien inconditionnels m'ont permis d'aller jusqu'au bout de mes projets. Merci également à mon frère, ma petite sœur, ma belle-sœur, mes neveux, mes cousins et ma belle-famille pour leur soutien de toujours.

Un énorme merci à mon mari, Michaël, pour son amour, son réconfort et son support au quotidien.

TABLE DES MATIERES

RESUME **3**

ABSTRACT **5**

REMERCIEMENTS **7**

TABLE DES MATIERES **9**

Liste des Figures **13**

Liste des Tableaux **18**

Introduction générale **19**

Chapitre 1 : Matériels et méthodes **25**

1.1. Présentation des matériaux 25

1.1.1 Ciment 25

1.1.2 Granulats 26

1.1.3. Préparation des matériaux 28

1.2. Présentation des méthodes utilisées 29

1.2.1. Détermination de l'absorption d'eau de granulats par la norme NF-1097-6 [8] 29

1.2.2. Pesée hydrostatique 30

1.2.3. Séchage 31

1.2.3.1. Conditions de l'essai et matériels 31

1.2.3.2. Méthode graphique utilisée pour la détermination de l'absorption d'eau des granulats 32

1.2.4. Mesure de la perte de rhéologie de mortiers par essai d'étalement 35

1.2.5. Résonance magnétique nucléaire 37

Spectrométrie 37

1.2.7. Microscopie électronique à balayage 38

1.2.8. Porosimétrie par intrusion de mercure 38

Chapitre 2 : Détermination de l'absorption d'eau de granulats poreux par séchage 41

2.1. Séchage d'un milieu poreux 41

2.1.1. Evaporation de l'eau 41

2.1.2. Séchage d'un milieu poreux : Ecoulement de l'eau et diffusion de la vapeur d'eau 42

2.2. Séchage d'un lit monocouche de particules millimétriques 44

2.2.1 Séchage d'un lit monocouche de billes de verre 45

2.2.2 Séchage d'un lit de granulats 51

2.2.2.1. Séchage de granulats en environnement contrôlé 52

2.2.2.2. Séchage de granulats en conditions non contrôlées 58

Conséquences pratiques 62

Conclusion du chapitre 62

Chapitre 3 : Influence de la cinétique d'absorption de granulats poreux sur le maintien de la rhéologie d'un matériau cimentaire 67

3.1. Rhéologie des matériaux cimentaires 67

3.1.1. Evolution du seuil d'écoulement de pâte de ciment – Contribution de l'hydratation du ciment 67

3.1.2. Rhéologie de mortiers de granulats poreux – Contribution de l'hydratation du ciment, du squelette granulaire et de l'absorption d'eau 72

3.1.3. Rhéologie de mortiers de granulats poreux – Contributions relatives de l'hydratation du ciment et de l'absorption d'eau 75

3.1.4. Rhéologie de mortiers de granulats poreux – Contribution de l'absorption d'eau des granulats 77

3.1.5. Corrélation entre la perte de rhéologie de mortiers et l'absorption d'eau des granulats 79

3.2. Influence de l'état initial d'humidité de granulats sur l'évolution du seuil de mortiers au cours du temps et de la formulation 80

3.2.1. Mortiers avec quantité d'eau totale constante 81

3.2.2. Mortiers avec quantité d'eau de gâchage constante 84

Conclusion du chapitre : 87

Chapitre 4 : Suivi de l'imbibition de granulats poreux par résonance magnétique nucléaire 91

4.1. Résonance magnétique nucléaire du proton : principe et séquences utilisées 92

4.1.1. Principe de la RMN 92

4.1.2. Séquences utilisées 94

4.1.2.1. Séquence de suivi de T_1 par inversion-récupération 94

4.1.2.2. Séquence de suivi de T_2 par spectrométrie RMN 97

4.2. Transferts d'eau dans les granulats poreux 100

4.2.1. Cinétique d'absorption de granulats poreux dans l'eau 100

4.2.1.1. Effet de la taille de l'échantillon 104

4.2.1.2. Effet de la viscosité du fluide 105

4.2.2. Transferts d'eau entre les granulats poreux et une pâte de ciment fraîche 107

4.2.2.1. Cinétique d'absorption d'eau de granulats poreux dans un pâte de ciment fraîche 108

4.2.2.2. Colmatage des pores par les inclusions solides 109

4.2.2.3. Conséquences du dégagement d'air pendant l'absorption d'eau 111

4.2.2.4. Effet de la fraction volumique solide 117

4.2.2.4.1. Absorption de granulats dans une suspension de billes de polystyrène 117

4.2.2.4.2. Absorption de granulats dans une pâte de ciment fraîche 120

4.2.2.5. Conséquence de la présence de calcium sur l'absorption d'eau 122

Conséquences pratiques 127

Conclusion du chapitre 128

Conclusion générale **129**

Bibliographie générale **133**

Liste des Figures

Figure 1-1. Sable calcaire concassé (à gauche) et sable de pâte de ciment concassé 26
Figure 1-2. Distributions granulaires des granulats roulés, concassés et recyclés utilisés 28
Figure 1-3. Montage expérimental de la pesée hydrostatique avec enregistrement de la masse au cours du temps 31
Figure 1-4. Tunnel de séchage 31
Figure 1-5. Taux de séchage et teneur en eau d'un lit de granulats poreux en fonction du temps. Le critère graphique permettant de déterminer l'absorption d'eau maximale des granulats est l'intersection des deux régimes de séchage. 32
Figure 1-6. Géométrie du cône pour mesure étalement 36
Figure 1-7. Evolution du diamètre d'étalement d'un mortier de granulats recyclés 36
Figure 1-8. Evolution du rayon d'étalement en fonction du volume du matériau et mesurée expérimentalement. Le seuil d'écoulement du matériau est de 60 Pa 37
Figure 1-9. Spectromètre RMN Bruker 38
Figure 2-1. Taux de séchage au cours du temps d'un empilement de sable roulé dans un bécher de hauteur 4cm et de diamètre 2,5cm. Régime 1 : taux de séchage constant ; Régime 2 : chute du taux de séchage induit par l'apparition d'un front sec dans l'empilement ; Régime 3 : séchage complet de l'échantillon 43
Figure 2-2. Perte de masse d'eau au cours du temps d'un lit de billes de diamètre 260µm saturé en eau 45
Figure 2-3. Evolution du taux de séchage dm/dt au cours du temps d'un lit de billes de diamètre 260µm saturé en eau 46
Figure 2-4. A gauche, schéma d'un lit monocouche de billes de verre sursaturé. La zone 1 correspond à une saturation de 1 et la zone 2 à une saturation de 0,5 par rapport à un volume définit par la surface du récipient et la taille des billes. 47
Figure 2-5. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de billes sèches de lits de billes de tailles 0.026, 1, 3, 5 et 7mm. Les traits pointillés rouges correspondent aux zones 1 et 2 explicités sur la figure 2-4 48
Figure 2-6. Schéma du dispositif de séchage d'un lit de billes de verre. Le gradient de concentration en vapeur d'eau dans l'air est représenté par une flèche allant de la saturation (n_{sat}) au niveau de la surface d'évaporation à la concentration en vapeur d'eau du courant d'air appliqué dans le tunnel de séchage (n_0). La longueur de diffusion δ est indépendante de la taille des billes et dépend des conditions de séchage (débit d'air, température,…) 49
Figure 2-7. Schéma représentant la tortuosité dans un empilement de grains réels. La longueur 1 correspond à la longueur de diffusion la plus courte sans gênes des grains et la longueur 2 représente une longueur de diffusion réelle dans un milieu poreux. 49
Figure 2-8. Schéma de l'évaporation de l'eau d'une surface non uniformément mouillée. 51

a) Quand λ≈δ, la diffusion est impactée par l'éloignement des patchs d'eau b) Quand λ<<δ, la diffusion est semblable à une surface uniformément mouillée c)Taux de séchage normalisé par le séchage d'une surface totalement mouillée en fonction du taux de saturation de surface pour différents rapports δ/λ (δ/D) [21] 51
Figure 2-9. Taux de séchage et absorption d'eau (masse d'eau/masse de granulats secs) en fonction du temps de granulats calcaires concassés (0-4mm) 53
Figure 2-10. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats calcaires (absorption d'eau) de différents diamètres allant de 1 à 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 2,8% par la norme NF-1097-6 54
Figure 2-11. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats siliceux roulés de diamètres compris entre 0 et 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 0.6% par la norme NF-1097-6 55
Figure 2-12. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats de pâte de ciment de diamètres compris entre 1 et 3mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 21,5% après séchage à 75°C et à 17% après séchage à 30°C par la norme NF-1097-6 et par pesée hydrostatique. Les granulats des échantillons 1, 2 et 3 sont en contact les uns avec les autres et forment un lit de quelques millimètres d'épaisseur et les granulats de l'échantillon 4 ont été espacés d'environ 1mm les uns des autres 57
Figure 2-13. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats calcaire de différents diamètres allant de 0 à 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 2,8% par la norme NF-1097-6. Les essais ont été réalisés à l'air libre dans des conditions non contrôlées 59
Figure 2-14. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats recyclés issus d'un béton fabriqué en laboratoire de différents diamètres allant de 0 à 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 9% par la norme NF-1097-6. Les essais ont été réalisés à l'air libre dans des conditions non contrôlées 60
Figure 2-15. Incertitude de mesure en fonction de la masse d'échantillon 61
Figure 3-1. Evolution au cours du temps du diamètre d'étalement de pâtes de ciment à différents rapports E/C allant de 0,35 à 0,5 68
Figure 3-2. Evolution au cours du temps du seuil d'écoulement de pâte de ciment à différents rapports E/C allant de 0,35 à 0,5. Le seuil a été mesuré par mesures d'étalement au cours du temps 69
Figure 3-3. Evolution du seuil d'écoulement de pâtes de ciment à différents E/C allant de 0,35 à 0,5 adimensionné par la valeur de seuil initial 69
Figure 3-4. Evolution du seuil d'écoulement d'une pâte de ciment à E/C=0,5 et d'un mortier composé de granulats roulés très peu absorbant et d'une matrice à E/C=0,5 71
Figure 3-5. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers de granulats recyclés en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA) HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est de ±0,2cm 73

Figure 3-6. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers de granulats recyclés en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA) HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est confondue avec les points de données 75
Figure 3-7. Morphologies de sables roulés (à gauche) et de sables concassés 76
Figure 3-8. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers de granulats recyclés adimensionné par le seuil initial en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA) HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est confondue avec les points de données 77
Figure 3-9. Evolution du seuil d'écoulement adimensionné par la valeur de seuil initial du mortier et corrigé par l'évolution du seuil de la pâte de ciment en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA). HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est confondue avec les points de données 78
Figure 3-10. Temps nécessaire pour doubler le seuil d'écoulement du mortier en fonction de l'absorption d'eau des granulats. Ici, seule la contribution de l'absorption d'eau des granulats est prise en compte dans l'évolution du seuil d'écoulement 79
Figure 3-11. Evolution du diamètre d'étalement D de mortiers au cours du temps en fonction de la teneur en eau initiale des granulats. La barre d'erreur est de ±0,2cm 81
Figure 3-12. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers en fonction de la teneur en eau initiale des granulats. La quantité d'eau totale est constante pour chaque système 82
Figure 3-13. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil final en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats 82
Figure 3-14. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil final et corrigé par l'évolution du seuil du système sans absorption (W0=3,29%) 84
Figure 3-15. Evolution du diamètre d'étalement D de mortiers au cours du temps en fonction de la teneur initiale des granulats. La barre d'erreur est de ±0,2cm 84
Figure 3-16. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats 85
Figure 3-17. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil initial en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats 86
Figure 3-18. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil initial et corrigé par la référence sans absorption en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats 87
Figure 4-1. Illustration de l'orientation des spins selon le champ magnétique imposé B_0 93
Figure 4-2. Représentation de la précession d'un spin 93
Figure 4-3. Distribution de temps de relaxation T1 d'un système granulats de pâte de ciment – pâte de ciment fraîche à E/C=0,5 en fonction du temps après le début de l'hydratation. Les pics à 29ms (2min) et à 16ms (90min) correspondent à la pâte de ciment fraîche autour des granulats et les autres pics correspondent à l'eau dans les granulats 96
Figure 4-4. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans une pâte de ciment fraîche à E/C=0,5 répétée sur 2 échantillons différents 97

Figure 4-5. Distribution de temps de relaxation T_2 d'un système granulats de pâte de ciment – eau. Le pic à 2,1s correspond à l'eau autour des granulats et les autres pics correspondent à l'eau dans les granulats. L'aire sous chaque pic est proportionnelle à la quantité d'eau dans les pores 98
Figure 4-6. Courbe de calibration du signal RMN correspondant au pic de l'eau seule sans granulats 98
Figure 4-7. Courbe de calibration de l'évaporation de l'eau pure en fonction du temps 99
Figure 4-8. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau répétée sur 2 échantillons différents 99
Figure 4-9. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau 100
Figure 4-10. Représentation de l'imbibition d'une sphère 101
Figure 4-11. Imbibition de granulats de pâte de ciment durcie au cours du temps déterminé par RMN et par la loi de Washburn avec un rayon de pores équivalent de 5 nm 103
Figure 4-12. Cinétique d'absorption de pâte de ciment durcie en fonction de la taille de l'échantillon. Les mesures sur les granulats 10-25mm ont été réalisées par pesée hydrostatique 104
Figure 4-13. Cinétique d'absorption de granulats de pâte de ciment dans l'eau + éthers de cellulose HEMC C 105
Figure 4-14. Distribution de tailles de pores des granulats de pâte de ciment à E/C=0,5 106
Figure 4-15. Cinétique d'absorption de granulats de pâte de ciment dans l'eau + PEG à différentes concentrations 107
Figure 4-16. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau et dans une pâte de ciment fraîche à E/C=0,5. Les granulats ont été séchés à 75°C avant chaque essai 108
Figure 4-17. Evolution typique du dégagement de chaleur au cours du temps d'une pâte de ciment CEM I [61] 109
Figure 4-18. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau, dans une pâte de ciment fraîche à E/C=0,5 et dans une pâte de filler à E/F=0,5 111
Figure 4-19. Clichés MEB de mortiers de granulats de pâte de ciment durcie initialement secs (à gauche) et saturés en eau (à droite) 112
Figure 4-20. Clichés MEB de mortiers de granulats de pâte de ciment durcie initialement secs re-malaxés après 26 minutes de repos et vibrés pendant 2 minutes après coulage 114
Figure 4-21. Absorption d'eau des granulats dans une pâte de ciment fraîche en fonction du protocole de malaxage. La référence correspond à la valeur d'absorption moyenne du plateau obtenu après 15 minutes d'absorption (fig. 4-14). (+) : premier malaxage suivi d'un repos de 26 minutes et d'un nouveau malaxage pendant 10 minutes et d'une vibration de 4 minutes. (++) : Mêmes premières étapes que (+) suivies d'un repos de 10 minutes et d'une nouvelle vibration pendant 4 minutes 115
Figure 4-22. Absorption d'eau des granulats de pâte de ciment (SPC) dans une pâte de ciment fraîche avec et sans superplastifiant (Tempo 9 SIKA) 116
Figure 4-23. Cinétiques d'absorption d'eau d'un granulat (4mm) dans une suspension de billes de polystyrène (d=6µm) de fraction volumique solide initiale ϕ_0=0,26 et de 3 granulats dans l'eau pure 118

Figure 4-24. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans une suspension de billes de polystyrène (d=6µm) de fraction volumique solide initiale ϕ_0=0,47 119
Figure 4-25. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans une pâte de ciment à E/C=0 ,5, soit une fraction volumique solide initiale ϕ_0=0,38. Après absorption, le concentration en ciment est estimé à E/C=0,49, soit ϕ_f=0,39 dans le système contenant 1 granulat et E/C=0,41, soit ϕ_f=0,43 dans le système contenant 3 granulats 120
Figure 4-26. Cinétiques d'absorption d'eau de 3 granulats SPC dans une pâte de ciment en fonction du E/C initiale de la pâte 121
Figure 4-27. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans l'eau, dans une pâte de ciment et dans une solution interstitielle synthétique d'une pâte de ciment 123
Figure 4-28. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans l'eau, dans une pâte de ciment, dans une pâte de filler calcaire et dans des solutions d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) à différents dosages 124
Figure 4-29. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC (20mm de diamètre) dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium à 0,85g/L mesurées par pesée hydrostatique 125
Figure 4-30. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC (20mm de diamètre) dans l'eau après séchage à 30°C, 75°C et 105°C pendant 14 jours 126

Liste des Tableaux

Tableau 1-1. Composition chimique du ciment CEMI Saint Vigor 25
Tableau 1-2. Caractéristiques des granulats naturels concassés et roulés déterminés par la norme NF 1097-6 26
Tableau 1-3. Caractéristiques des granulats fabriqués en laboratoire déterminées par la norme NF-1097-6 27
Tableau 1-4. Formulation du béton utilisé pour la fabrication de granulats recyclés 27
Tableau 1-5. Caractéristiques des granulats recyclés issus d'un béton fabriqué en laboratoire déterminées par la norme NF-1097-6 28
Tableau 1-6. Absorptions d'eau des différents granulats 35
Tableau 1-7. Formulation des mortiers pour les mesures d'étalement 35
Tableau 3-1. Formulation des mortiers de granulats roulés 70
Tableau 3-2. Procédure de malaxage des mortiers 71

Introduction générale

Face à la pénurie de granulats alluvionnaires, l'utilisation de granulats issus de roches massives est devenue systématique. De plus, les bâtiments en béton de l'après-guerre arrivant en fin de vie, les déconstructions vont se multiplier et créer des gisements en granulats recyclés qu'il ne sera pas possible d'enterrer ou de stocker. Le secteur du BTP produit environ 300 millions de tonnes de déchets inertes par an dont le béton déconstruit. Le recyclage de ces matériaux complexes, composés d'ancien granulat naturel et de mortier adhérent très poreux, s'impose donc face à l'enfouissement avec un objectif européen de 70% de valorisation d'ici 2020 en sous couche routière mais aussi en remplacement de granulats naturels [1][2].

L'influence de la porosité élevée et de l'angularité de ces granulats concassés et recyclés, liées à la présence de pâte de ciment adhérente et au concassage mécanique, sur le comportement des matériaux cimentaires à l'état frais et à l'état durci est extrêmement importante et très étudiée dans la littérature.

De nombreuses études ont été réalisées sur les conséquences de l'absorption d'eau de granulats recyclés grossiers sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et de durabilité de bétons intégrant ces nouveaux matériaux. L'absorption d'eau élevée des granulats grossiers peut réduire l'ouvrabilité des matériaux cimentaires par l'absorption d'une part de l'eau de gâchage avant la mise en place. A l'état durci, la fragilité de ces grains composés en grande partie de mortiers poreux induit une diminution de la résistance mécanique et de la durabilité vis-à-vis des espèces agressives telles que les chlorures [3-7]. L'absorption d'eau et la microstructure de ce type de granulats sont donc des paramètres clés à maîtriser pour la prédiction du comportement rhéologique et mécanique de matériaux intégrant des granulats recyclés. Dans la littérature existante, les travaux sont essentiellement réalisés sur des bétons dont une part des granulats naturels a été substituée par des granulats recyclés de bétons concassés. En revanche, le sable recyclé, souvent composé uniquement de mortier concassé, est très peu utilisé en substitution du sable naturel. En effet, l'absorption du sable recyclé est difficilement mesurable par la norme actuellement utilisée pour caractériser les granulats. Cette norme consiste à déterminer un état dit « saturé surface sèche » et dans le cas de

granulats recyclés, la rugosité de surface rend particulièrement difficile la détermination visuelle de cet état [8].
Des études portent également sur la cinétique d'absorption. Les granulats recyclés, étant composés de fragments de bétons dont l'origine est souvent mal connue, peuvent avoir des cinétiques d'absorption différentes. L'absorption d'eau est plus ou moins rapide en fonction de la microstructure de la matrice cimentaire du béton concassé. Ceci peut avoir un impact sur la rhéologie du matériau en diminuant sa fluidité pendant la mise en place. Pour les granulats grossiers de taille centimétrique, des méthodes de pesée hydrostatique ont été mises en place mais dans le cas de sable, le dégagement de l'air contenu dans les grains rend difficile l'interprétation des résultats [9-11].

De nombreux travaux existent donc sur les granulats concassés et recyclés grossiers dont l'absorption d'eau est mesurable par la norme actuelle adaptée aux granulats roulés. Cependant, dans le cas des sables poreux dont la rugosité de surface est importante, la mesure de l'absorption d'eau reste difficile par les méthodes existantes.
Dans ce cadre, nous choisissons de focaliser notre étude sur les sables poreux. Nous étudions plusieurs types de sables représentant les gisements existant : un sable roulé alluvionnaire, un sable concassé issus de roche massive et un sable recyclé issu d'un béton concassé. Ce dernier sable étant un sable hétérogène composé de granulats naturels et d'un mortier adhérent aux granulats naturels, nous choisissons d'étudier également un sable recyclé composé uniquement de pâte de ciment fabriqué et concassé pour les besoins de l'étude. Le but étant de connaître toutes les caractéristiques (absorption d'eau et porosité) d'un granulat recyclé homogène.
Au cours de ce travail de thèse, nous proposons de mettre en place des méthodes fiables permettant de déterminer la cinétique et l'absorption d'eau de sable poreux.
Nous étudions également l'impact des transferts d'eau entre les granulats recyclés et la matrice cimentaire sur les propriétés du matériau à l'état frais.

Dans un premier chapitre, nous décrivons les matériaux étudiés dans ce travail. Nous présentons les différentes méthodes utilisées pour mesurer l'absorption d'eau des granulats et les différentes propriétés des matériaux.

Dans un second chapitre, nous étudions une première méthode pour déterminer l'absorption d'eau par séchage de granulats poreux sursaturés.
Nous étudions, dans un premier temps, les variations de taux de séchage d'une couche de billes de verre non poreuses dans le but de rappeler la physique liée au séchage d'un milieu poreux et d'observer les variations de taux de séchage de matériaux dont la porosité interne est nulle. Dans un second temps, nous étudions le séchage de granulats poreux et la possibilité d'attribuer une chute du taux de séchage au passage de l'évaporation de l'eau entre les grains à l'évaporation de l'eau dans la porosité des granulats.

Dans un troisième chapitre, nous présentons une seconde méthode développée pour déterminer l'absorption d'eau de granulats poreux à travers des mesures d'étalement de mortiers. La rhéologie d'un matériau cimentaire dépend dans la disponibilité de l'eau dans la matrice. Lors de l'absorption de l'eau de gâchage par les granulats recyclés poreux, la fluidité du matériau diminue considérablement et nous proposons de corréler l'évolution du seuil d'écoulement du matériau au cours du temps à l'absorption des granulats.

Dans le quatrième chapitre, nous mesurons la cinétique d'absorption d'eau de granulats recyclés modèles par résonnance magnétique nucléaire du proton. Nous étudions les différences entre l'absorption de granulats dans l'eau pure et dans une pâte de ciment fraîche et nous nous intéressons aux conséquences du prétraitement thermique de granulats composé de pâte de ciment durcie sur l'absorption.

Chapitre 1

Matériels et méthodes

Chapitre 1 : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous décrivons les matériaux utilisés au cours de ces travaux. Nous détaillons les différents protocoles de préparation des matériaux et les méthodes expérimentales utilisées.

1.1. Présentation des matériaux

Dans cette section, nous présentons les caractéristiques des différents matériaux utilisés et les traitements appliqués pour chaque type d'essais. Pour ce travail de thèse, nous étudions des sables poreux dont le diamètre varie entre 0 et 4mm et des billes de verre, de porosité interne nulle et de tailles comparables au sable, que nous utilisons comme matériaux modèles.

1.1.1 Ciment

Nous utilisons un ciment CEM I 52.5 N fourni par l'usine du Havre de Lafarge (Saint Vigor). Sa masse volumique apparente est de 3.15 t/m^3 et sa composition chimique, déterminée par spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES), est donnée dans le tableau 1-1.

Composé	%massique
SiO_2	21,81%
Al_2O_3	3,67%
Fe_2O_3	5,54%
CaO	64,10%
MgO	1,31%
SO_3	2,41%
Cl	0,04%

Tableau 1-1. Composition chimique du ciment CEMI Saint Vigor déterminée par ICP-AES

1.1.2 Granulats

Dans cette étude, nous utilisons des granulats naturels roulés ou concassés et recyclés fabriqués en laboratoire de diamètres compris entre 0 et 4mm. Les granulats naturels roulés ou alluvionnaires sont issus de l'érosion naturelle de roche et cela leur confère une forme sphérique et une surface lisse. Les granulats concassés, issus de roche massive comme le calcaire, ont des formes assez aléatoires et irrégulières. La rugosité de surface de ces granulats est également plus élevée que les granulats alluvionnaires.

Les caractéristiques des sables naturels roulés et concassés utilisés dans ce travail sont données dans le tableau 1-2 et ont été déterminées à l'aide de la norme NF-1097-6 [8].

	Sable calcaire concassé	Sable roulé Palvadeau
Masse volumique absolue (t/m^3)	2,65±0,01	2,69±0,01
Absorption d'eau (%)	2,8±0,3	0,6±0,05

Tableau 1-2. Caractéristiques des granulats naturels concassés et roulés déterminés par la norme NF 1097-6. Les résultats donnés sont la moyenne de 3 essais.

Nous utilisons des granulats recyclés issus d'une pâte de ciment (E/C=0,5) fabriquée et concassée au laboratoire. Ces granulats, composés uniquement de pâte de ciment, présentent l'avantage d'être homogène et nous les utilisons comme matériaux réels modèles pour notre étude (Figure 1-1).

Figure 1-1. Sable calcaire concassé (à gauche) et sable de pâte de ciment concassé (à droite)

Les caractéristiques des granulats recyclés sont données dans le tableau 1-3.

	Sable de pâte de ciment (SPC)
Masse volumique absolue (t/m^3)	2,00±0,03
Absorption d'eau (%)	21,50±0,26

Tableau 1-3. Caractéristiques des granulats fabriqués en laboratoire déterminées par la norme NF-1097-6. Les résultats sont la moyenne d'environ 10 essais

Pour les mesures de rhéologie, nous avons utilisé des granulats recyclés issus du concassage d'un béton fabriqué en laboratoire dont la formule est donnée dans le tableau 1-4.

Constituants	Quantité (kg/m^3)
Granulats calcaires concassés 12,5-20 mm	619
Granulats calcaires concassés 4-12,5 mm	388
Sable calcaire concassé 0-5 mm	453
Sable siliceux roulé 0-4 mm	446
Ciment CEM I	230
E/C	0,84

Tableau 1-4. Formulation du béton utilisé pour la fabrication de granulats recyclés

Ces granulats ont été imprégnés dans des solutions de polymères hydrophobes de type silane/siloxane dans le but de réduire leur absorption d'eau et ces traitements nous ont permis d'obtenir une gamme d'absorption d'eau variant de 2,5 à 9%. Nous ne détaillerons pas les traitements qui ne font pas l'objet de ce travail de thèse [11]. Les caractéristiques de ces granulats sont données dans le tableau 1-5.

	Sable recyclé sans traitement SR0	Sable recyclé Traitement 1 SR1	Sable recyclé Traitement 2 SR2
Masse volumique absolue (t/m³)	2,54±0,04	2,56±0,12	2,62±0,17
Absorption d'eau (%)	9,05±0,64	5,10±0,21	2,52±0,05

Tableau 1-5. Caractéristiques des granulats recyclés issus d'un béton fabriqué en laboratoire déterminées par la norme NF-1097-6. Les résultats sont la moyenne d'environ 10 essais

Les distributions granulaires des différents granulats utilisés, obtenue par tamisage successif, sont sensiblement les mêmes dans la gamme de taille 0-4mm (Figure 1-2).

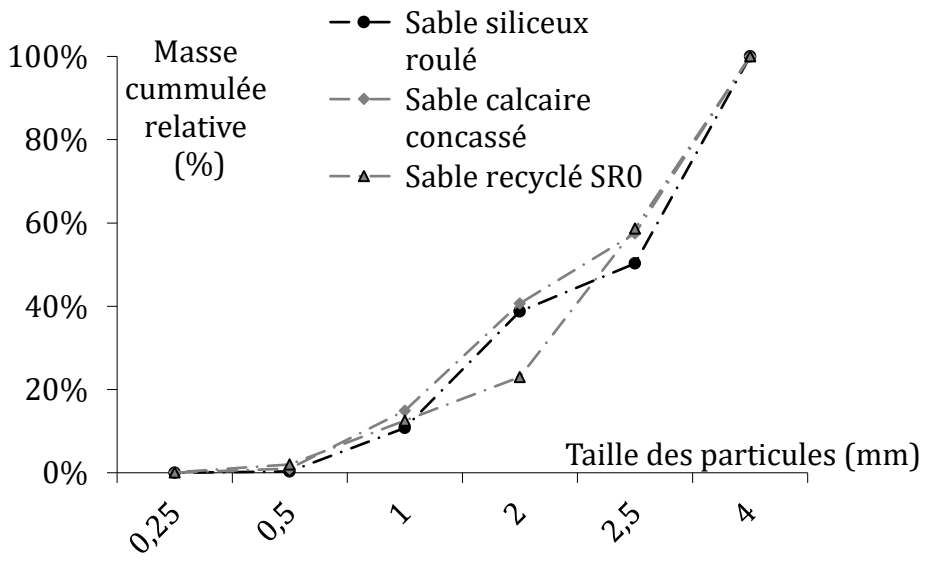

Figure 1-2. Distributions granulaires des granulats roulés, concassés et recyclés utilisés

1.1.3. Préparation des matériaux

Les granulats naturels concassés et roulés sont tous préalablement séchés à l'étuve à 105°C, ce qui correspond à la température généralement imposée pour sécher ces matériaux en laboratoire. Dans le cas de granulats recyclés composés de granulats naturels et de mortier adhérent, nous choisissons de réduire la température de séchage

à 75°C de façon à éviter de fissurer ou de modifier la microstructure de la pâte de ciment adhérente.

Les granulats de pâte de ciment (SPC) sont issus d'une pâte de ciment coulée dans des moules cylindriques et démoulée à 24h. Les éprouvettes ont ensuite été immergées pendant 4 mois dans l'eau pour assurer une hydratation complète de la pâte de ciment.
La porosité à l'eau de la pâte a été mesurée avant concassage et est égale à 35,5±0,2%, soit une absorption d'eau de 21,5% par rapport à la masse sèche de l'échantillon.
Après concassage, les granulats ont été de nouveau plongés dans l'eau pour s'assurer de l'hydratation des anhydres rendus accessibles par le concassage puis séchés à l'air libre et à 75°C jusqu'à masse constante avant chaque essai nécessitant un séchage préalable.
De cette façon, les granulats recyclés sont rendus inertes vis à vis de l'eau et leur microstructure ne risque plus d'évoluer au contact de l'eau pendant les différents essais.

Les granulats ont été conservés dans une enceinte climatique à humidité relative contrôlée par gel de silice (HR<10%) et chaux sodée. Ces conditions de conservation permettent d'éviter tout phénomène de carbonatation qui pourrait diminuer la porosité et fausser les résultats pendant la durée de la thèse.

1.2. Présentation des méthodes utilisées

Dans cette section, nous présentons les différentes méthodes et techniques utilisées au cours de ce travail de thèse. Nous détaillons, pour chaque méthode, le principe de l'essai ainsi que la préparation des échantillons.

1.2.1. Détermination de l'absorption d'eau de granulats par la norme NF-1097-6 [8]

Les granulats sont généralement caractérisés par des essais normalisés donnant des informations sur leur masse volumique et leur absorption d'eau à 24h.

Pour cette étude, nous avons déterminé l'absorption d'eau à 24h de chaque type de sables par l'essai normalisé qui consiste à immerger les granulats dans un pycnomètre rempli d'eau et à compléter la baisse du niveau de l'eau au cours de l'essai. La difficulté de cet essai pour les sables provient de l'élimination des bulles qui peuvent rester

piégées entre les grains. Il convient donc de secouer régulièrement le pycnomètre et surtout à la fin de l'essai afin d'éliminer le maximum de bulles pour compléter le volume d'eau effectivement absorbé par les grains.

Dans le cas de sables recyclés composés essentiellement d'ancienne pâte de ciment, nous avons relevé une autre difficulté provenant des laitances expulsées par le matériau pendant l'essai dues à la lixiviation qui rendent le niveau de l'eau moins visible. De nombreuses erreurs de mesure peuvent s'accumuler pendant cet essai et fausser le résultat final.

En fin d'essai, les granulats sont séchés en surface à l'aide d'un sécheur et l'état dit « saturé surface sèche » est déterminé visuellement. Des indications sont données dans la norme NF 1097-6 dans le cas de sable mais cette étape est source d'erreurs qui s'accumulent aux précédentes.

A la fin de l'essai, nous pouvons déterminer la mase volumique et l'absorption d'eau à 24h des granulats à l'aide des relations 1-1 et 1-2.

$$\rho = \rho_0 \frac{m_4}{m_4-(m_2-m_3)} \qquad 1\text{-}1$$

$$WA_{24} = 100 \frac{m_1-m_4}{m_4} \qquad 1\text{-}2$$

avec ρ_0 : masse volumique de l'eau à 20°C ; m_1 : masse de la prise d'essai saturée surface sèche ; m_2 : masse du pycnomètre rempli d'eau+prise d'essai ; m_3 : masse du pycnomètre rempli d'eau ; m_4 : masse de la prise d'essai séchée à l'étuve et du pycnomètre

1.2.2. Pesée hydrostatique

La pesée hydrostatique a été développée pour déterminer la cinétique d'absorption de granulats [9-10]. L'échantillon est placé dans un récipient en verre et l'ensemble est immergé dans un bain thermostaté à 20°C (Figure 1-3). La masse de l'échantillon immergé est enregistrée au cours du temps et dans les premières minutes, l'échantillon est remué de façon à éliminer les bulles d'air pouvant rester coincées dans l'empilement.

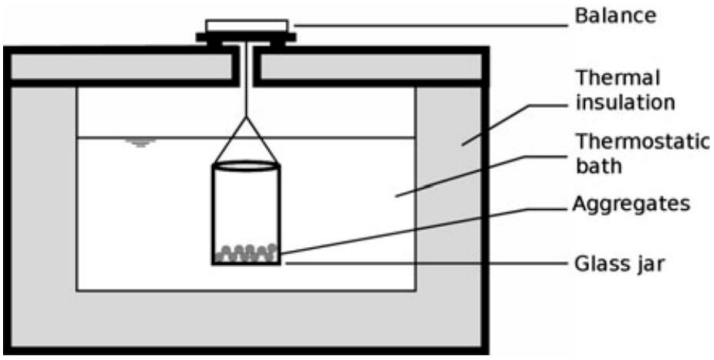

Figure 1-3. Montage expérimental de la pesée hydrostatique avec enregistrement de la masse au cours du temps [9-10]

1.2.3. Séchage

1.2.3.1. Conditions de l'essai et matériels

Les essais de séchage sont réalisés dans un tunnel de séchage de section 50x70cm (Figure 1-4). Les conditions ont ainsi pu être contrôlées pendant l'essai. Un sécheur d'air permet d'injecter de l'air sec à un débit contrôlé de 40L/min. La température dans le tunnel oscille entre 20 et 22°C.

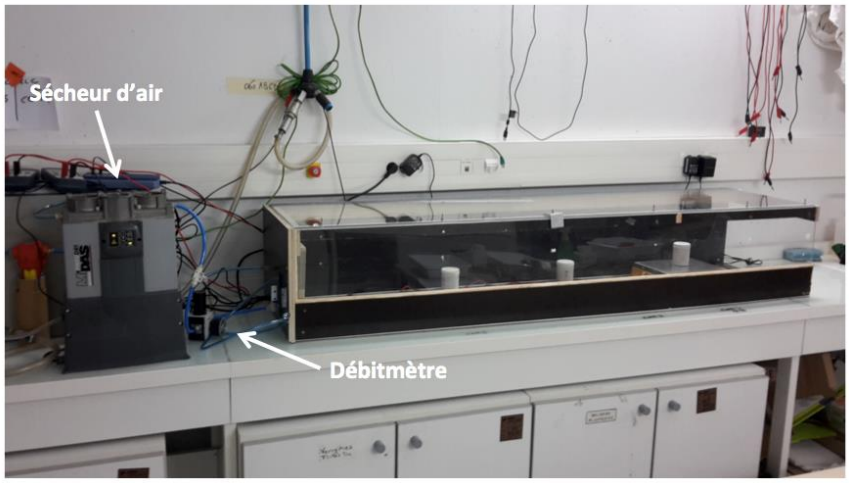

Figure 1-4. Tunnel de séchage

Les granulats sont pré-saturés pendant 24 heures et étalés dans un récipient rectangulaire de dimensions 18x22 cm de façon à obtenir un lit relativement homogène et monocouche de granulats. Dans le cas de mélanges de granulats de tailles différentes,

il est assez difficile d'obtenir une seule couche de granulats mais l'épaisseur du lit ne dépasse pas la taille du plus gros granulat (4-5mm de diamètre).

Des balances connectées à un ordinateur permettent d'obtenir un suivi de masse des échantillons au cours du temps. A la fin de l'essai, l'échantillon est séché à l'étuve à 105°C dans le cas des granulats naturels et à 75°C dans le cas des granulats recyclés.

1.2.3.2. Méthode graphique utilisée pour la détermination de l'absorption d'eau des granulats

Pendant l'essai, nous suivons la perte de masse au cours du temps d'un lit de granulats poreux à partir de laquelle nous déterminons un taux de séchage $\frac{dm}{dt}$. Dans le cas de granulats poreux, une diminution du taux de séchage est attribuée au passage de l'évaporation de l'eau entre les grains à l'évaporation de l'eau dans la porosité des grains [25]. De cette façon, nous pouvons définir un critère graphique correspondant à l'intersection des deux phases de séchage (Figure 1-5).

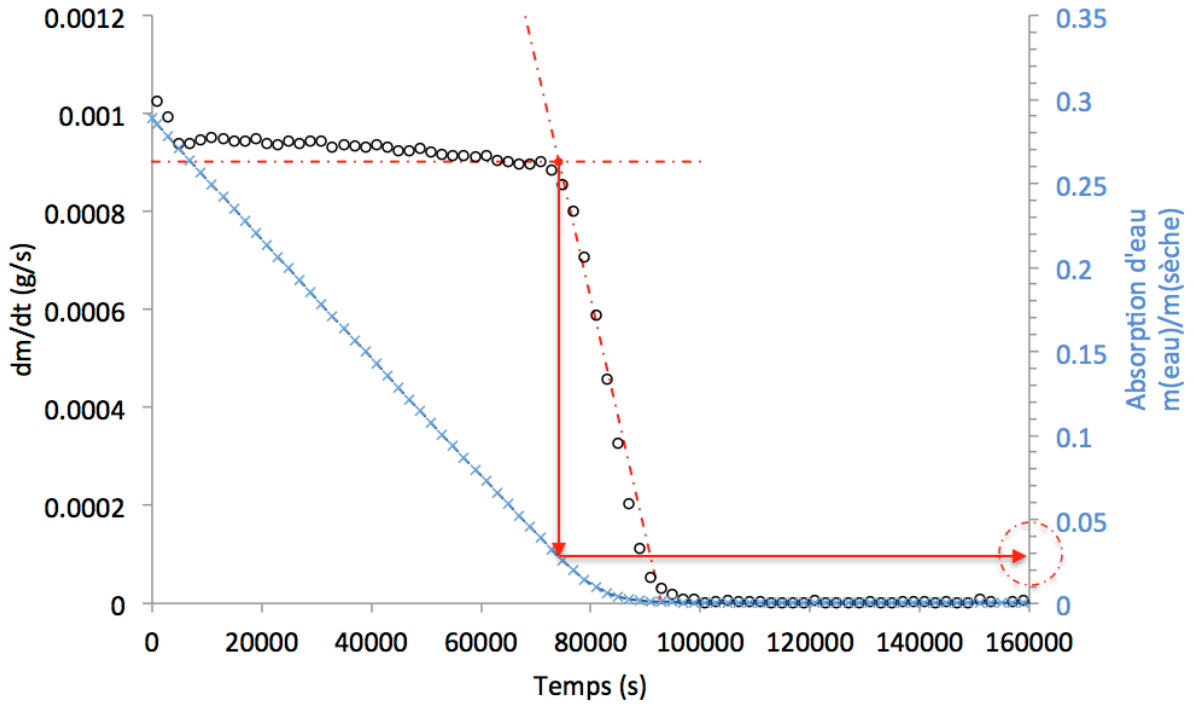

Figure 1-5. Taux de séchage et teneur en eau (masse d'eau rapportée à la masse sèche) d'un lit de granulats poreux en fonction du temps. Le critère graphique permettant de déterminer l'absorption d'eau maximale des granulats est l'intersection des deux régimes de séchage.

Comme explicité sur la figure 1-5, nous déterminons graphiquement l'intersection des deux régimes de séchage et nous en déduisons un temps correspondant à la transition entre le séchage de l'eau externe et le séchage de l'eau interne des granulats. Nous reportons ce temps sur le suivi de perte de masse et nous pouvons déterminer la quantité d'eau contenue dans les pores des granulats permettant de calculer l'absorption d'eau des granulats en connaissant la masse sèche de l'échantillon. Cette méthode revient à déterminer l'état saturé surface sèche étant donné que l'eau présente à la surface des granulats s'évapore, en théorie, à taux de séchage constant. Cette méthode a été utilisée pour tous les granulats étudiés dans cette étude et présentés dans la section 1.1.2 de ce chapitre. Les résultats d'absorption d'eau déterminés par cette méthode sont donnés dans le tableau 1-6.

Sable calcaire concassé	
Granulométrie (mm)	Absorption d'eau %
1-2	2,83
2-3.15	2,78
2-3,15	2,87
2-3,15	3,21
3.15-4	3,22
1-4	2,68
0-4	2,85
0-4	2,69
Moyenne **Ecart relatif = $3\sigma/\sqrt{n}$, avec σ l'écart-type et n le nombre d'essai**	**2, 89** **0,21**
Sable siliceux roulé	
Granulométrie (mm)	Absorption d'eau %

0-4	2,1 2,2 2,6 2,06 2,91 2,8 2,55
Moyenne **Ecart relatif = $3\sigma/\sqrt{n}$, avec σ l'écart-type et n le nombre d'essai**	**2,46** **0,36**
Sable de pâte de ciment SPC	
Granulométrie (mm)	Absorption d'eau %
1,25-3,15 1,25-3,15 1,25-3,15 2-4 1-4	16,92 16,08 17,24 17,01 16,01
1-4 1-4 1-4 1-4 1-4	16,88 16,74 16,19 16,92 16,08
Moyenne **Ecart relatif = $3\sigma/\sqrt{n}$, avec σ l'écart-type et n le nombre d'essai**	**16,63** **0,47**
Sable recyclé SR0	
Granulométrie (mm)	Absorption d'eau %

0-4	9,02 8,97 9,57 9,77 9,22 9,66 9,42
Moyenne **Ecart relatif = $3\sigma/\sqrt{n}$, avec σ l'écart-type et n le nombre d'essai**	**9,38** **0,33**

Tableau 1-6. Absorptions d'eau des différents granulats utilisés déterminées par séchage

1.2.4. Mesure de la perte de rhéologie de mortiers par essai d'étalement

Les mesures d'étalement ont été réalisées sur des mortiers dont la formule est donnée dans le tableau 1-7. La formule donnée ici concerne la référence avec les granulats naturels roulés. La masse volumique a été prise en compte pour les formules des mortiers de granulats recyclés SR0, SR1 et SR2 afin de conserver une fraction volumique solide constante pour chaque mélange.

	Quantité (kg/m^3)
Sable	986
Ciment CEM I	692
eau	345
E/C	0,5

Tableau 1-7. Formulation des mortiers pour les mesures d'étalement. La formule donnée ici concerne la référence avec les granulats naturels roulés. La masse volumique a été prise en compte pour les formules des mortiers de granulats recyclés SR0, SR1 et SR2.

Après le premier contact entre les composants, le malaxage dure 3 minutes 30 secondes et la première mesure est réalisée à 4min. Le mélange est placé dans un cône (Figure 1-6) que nous soulevons pour obtenir une galette de mortier. Deux diamètres sont mesurés et le diamètre d'étalement final représente la moyenne des deux.

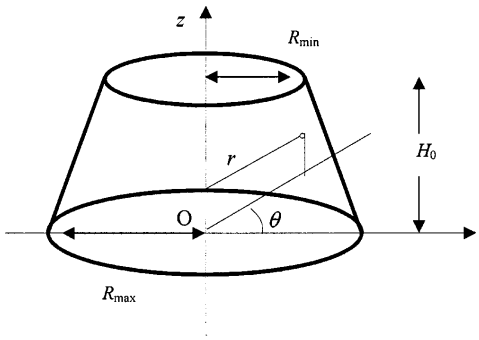

Figure 1-6. Géométrie du cône pour mesure étalement [13]

Dans notre cas, la hauteur initiale H_0 est de 4,5cm et le rayon R_{min}=R_{max}=5,5cm. Les mesures sont réalisées tous les quarts d'heure et nous obtenons une diminution du diamètre d'étalement au cours du temps (Figure 1-7) qui nous permet de déterminer l'évolution du seuil d'écoulement. En effet, en se plaçant dans des conditions d'écoulement où la hauteur finale d'affaissement H est très inférieure au rayon final d'étalement R (H<<R), nous pouvons déterminer le seuil par la relation $\tau = 225\rho g\Omega^2/128\pi^2 R^5$ avec Ω le volume de l'échantillon et ρ la densité du matériau. A seuil d'écoulement τ fixé, cette relation a été validée expérimentalement en faisant varier le volume de l'échantillon (Figure 1-8) [13]. Dans notre cas, l'imprécision sur la mesure du diamètre est de l'ordre de ±0,2cm.

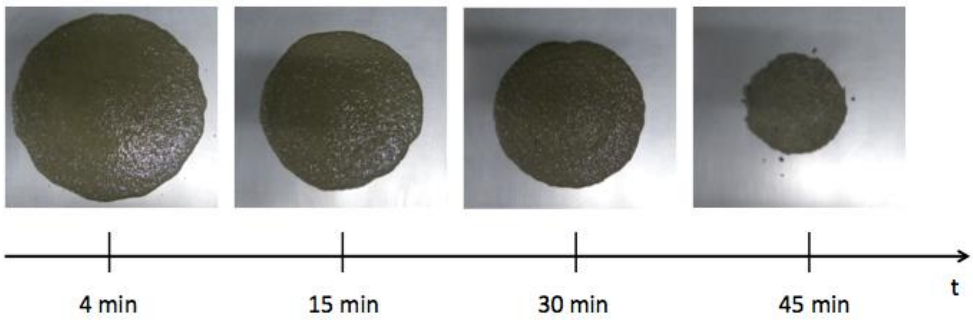

Figure 1-7. Evolution du diamètre d'étalement d'un mortier de granulats recyclés

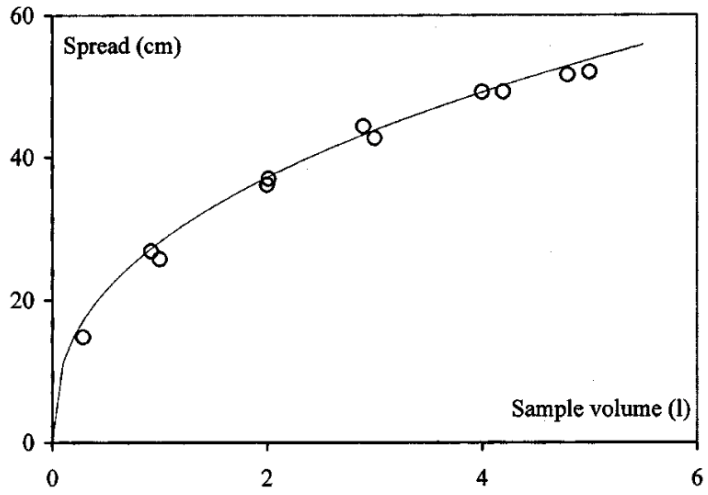

Figure 1-8. Evolution du rayon d'étalement en fonction du volume du matériau calculée par l'équation $\tau = 225\rho g\Omega^2/128\pi^2 R^5$ (ligne continue) et mesurée expérimentalement (cercle). Le seuil d'écoulement du matériau est de 60 Pa [13]

1.2.5. Résonance magnétique nucléaire

Spectrométrie

Les échantillons destinés aux essais de spectrométrie RMN ont été préalablement séchés à l'étuve à 75°C. Pour cette étude, nous avons uniquement utilisé les granulats de pâte de ciment SPC de diamètre 4-5 mm. Le principe de la méthode et les différents essais sont détaillés dans le chapitre 4.

Chaque échantillon de granulats est pesé puis placé dans un tube de 18mm de diamètre sur environ 1cm de hauteur pour assurer une mesure quantitative [14].
Pour chaque essai, une mesure est réalisée sur l'échantillon sec et le temps entre la mise en contact des granulats et des différents mélanges et la première mesure est chronométrée.
Pour éviter tout séchage pendant les mesures, les échantillons sont placés dans un tube de 4cm de hauteur qui est lui même placé dans un grand tube fermé adapté au spectromètre. Les mesures ont été réalisées dans un spectromètre MQ20 ND-Series de Bruker opérant à 0,5 Tesla, soit une fréquence de résonance du proton de 20 MHz (Figure 1-8).

Figure 1-9. Spectromètre RMN Bruker

1.2.7. Microscopie électronique à balayage

Pour les observations au MEB, les échantillons ont été sciés de façon à obtenir des cubes qui ont ensuite été séchés à 45°C jusqu'à masse constante. Les échantillons ont ensuite été enduits de résine epoxy sous vide. Après un séchage de 24h, les échantillons résinés ont été polis et métallisés au carbone. Les observations ont été réalisées avec un MEB conventionnel.

1.2.8. Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de caractériser l'évolution de la structure d'un matériau poreux. Nous utilisons un porosimètre équipé de deux postes basse et haute pression : « Pascal 140 » (0,01 kPa ≤ P_{Hg} ≤ 100 kPa) et « Pascal 440 » (0,1 MPa ≤ P_{Hg} ≤ 400 MPa) permettant d'accéder aux pores de rayon compris entre 1,8 nm et 60 µm. Cette technique permet d'obtenir une distribution en taille de pores.
Avant la mesure, les échantillons sont séchés sous vide à 45°C dans le cas de nos matériaux. Pour que le mercure, liquide non mouillant, pénètre une structure poreuse, il faut lui appliquer une pression d'autant plus forte que la porosité est fine.
Un échantillon est placé dans un bain de mercure et à chaque incrément de pression, le volume cumulé de mercure pénétrant les pores est mesuré. Le rayon moyen r_p des pores envahis, supposés cylindriques, est calculé par l'équation de Washburn :

$$r_p = -\frac{2\gamma_{Hg}\cos\theta_{Hg}}{p_{Hg}} \qquad 1\text{-}3$$

avec γ_{Hg} = 0,474 N.m^{-1} la tension superficielle du mercure et θ_{Hg} ≈ 141° l'angle de contact.

Chapitre 2

Détermination de l'absorption d'eau de granulats poreux par méthode évaporative

Chapitre 2 : Détermination de l'absorption d'eau de granulats poreux par séchage

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au séchage d'une couche mince de granulats comme méthode pour déterminer l'absorption d'eau des granulats.
Dans un premier temps, à partir de la littérature existante sur le séchage des milieux poreux, nous rappelons les différents paramètres physiques entrant en jeu dans le phénomène d'évaporation-séchage.
Dans un second temps, nous étudions la possibilité d'utiliser les connaissances existantes sur le séchage d'un empilement poreux pour comprendre les différentes phases de séchage d'un lit monocouche de billes de verre dont la porosité interne est nulle.

Dans une dernière partie, nous nous intéressons au séchage d'un lit de granulats poreux et nous observons les changements de taux de séchage liés au passage de l'évaporation à taux constant de l'eau entre les grains à l'évaporation de l'eau contenue dans les pores des granulats. Nous étudions la possibilité d'utiliser ce changement de taux de séchage pour déterminer l'absorption d'eau totale de granulats poreux.

2.1. Séchage d'un milieu poreux

Dans cette section, nous rappelons les principes physiques de l'évaporation et du séchage des milieux poreux.

2.1.1. Evaporation de l'eau

Le séchage d'un milieu poreux dépend fortement des conditions du milieu environnant. L'air extérieur peut contenir une quantité maximale d'eau qui varie avec la température (23.4 g/m^3 à 25°C et HR=100%). Par ailleurs, quand l'air est saturé en vapeur d'eau (HR=100%), l'évaporation et donc le séchage s'arrête. Pour une teneur relative en vapeur d'eau plus faible, l'eau liquide se vaporise et les molécules d'eau diffusent dans l'air ambiant sur une distance donnée liée aux conditions extérieures (température, humidité, débit du flux d'air).

Dans cette étude, nous étudions un séchage convectif grâce à un dispositif permettant de renouveler l'air et sa teneur en humidité au-dessus de l'échantillon et assurant donc une évaporation rapide (Cf chapitre 1).
Nous pouvons considérer que le taux de séchage est dicté par l'épaisseur de la couche de diffusion de la vapeur d'eau située entre la surface liquide et le flux d'air selon la relation 2.1 :

$$\rho_0 V_e = -\frac{1}{S_0}\frac{dm}{dt} = D\,\frac{n_{sat}-n_0}{\delta} \qquad 2\text{-}1$$

avec ρ_0 (kg/m^3) la masse volumique de l'eau, S_0 (m^2) la surface libre de l'échantillon, D le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (D=2,7.10^{-5} m^2/s à 25°C), m (kg) la masse d'eau, V_e (m/s) la vitesse d'écoulement de l'eau liquide nécessaire pour approvisionner la surface, n_0 (kg/m^3 d'air) la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air, n_{sat} (kg/m^3 d'air) la quantité maximale de vapeur d'eau pouvant être contenue dans l'air et δ (m) la longueur de diffusion de la vapeur d'eau.

2.1.2. Séchage d'un milieu poreux : Ecoulement de l'eau et diffusion de la vapeur d'eau

Lors du séchage d'un milieu poreux, nous pouvons voir apparaître plusieurs régimes de séchage. Dans un premier temps, le taux de séchage est constant : l'évaporation se fait à la surface libre et l'apport d'eau à cette surface est constant. La vitesse de séchage est uniquement dictée par la couche de diffusion (régime 1). L'air envahit les pores et les rééquilibrages capillaires deviennent le moteur de l'écoulement vers la surface. Les grands pores se vident les premiers au profit des petits pores et ces rééquilibrages permettent de conserver un apport suffisant d'eau à la surface d'évaporation pour conserver un taux de séchage constant [15-18].
Dans un second temps, lorsque l'afflux d'eau vers la surface n'est plus suffisant pour conserver un séchage constant, un front sec apparaît dans le milieu poreux [19-21]. Ce front sec entraîne l'augmentation de la longueur de diffusion δ et la diminution du taux de séchage (régime 2). Ces régimes sont visibles sur la figure 2-1 correspondant à l'évolution du taux de séchage en fonction du temps d'un empilement de sable alluvionnaire assimilé à des billes non absorbantes (porosité interne négligeable) [22].

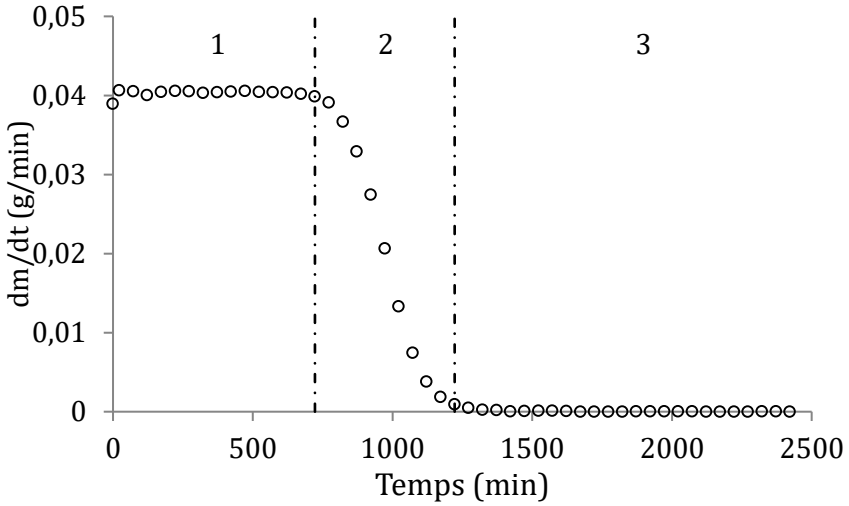

Figure 2-1. Taux de séchage au cours du temps d'un empilement de sable roulé (diamètre moyen 2mm et absorption d'eau de 0.6% en masse) dans un bécher de hauteur 4cm et de diamètre 2,5cm. Régime 1 : taux de séchage constant ; Régime 2 : chute du taux de séchage induit par l'apparition d'un front sec dans l'empilement ; Régime 3 : séchage complet de l'échantillon

Dans le cas d'un empilement poreux, le séchage est constant tant que l'approvisionnement d'eau à la surface de l'échantillon est assuré. La vitesse d'approvisionnement V_{app} est associée aux rééquilibrages capillaires (effets capillaires) et est donnée par la loi de Darcy :

$$V_{app} = \frac{K}{\mu}\frac{dP}{dx} \qquad 2\text{-}2$$

où K (m2) est la perméabilité du milieu poreux, μ (Pa.s) la viscosité dynamique et le gradient de pression $\Delta P = \frac{2\gamma cos\theta}{r} - \rho g L$ avec γ (N/m) la tension de surface entre l'eau et l'air, g la constante gravitationnelle, θ = 0° pour un liquide parfaitement mouillant et L (m) la hauteur de l'empilement.

Dans un milieu poreux saturé, la perméabilité K varie comme le carré du rayon des pores r et la porosité ϕ :

$$K = F(\phi) \qquad 2\text{-}3$$

avec F(ϕ) estimé par la formule de Kozeny-Carman : $F(\phi) = \phi^3/(K_C S^2(1-\phi)^2)$ avec $K_C = 5$ pour des particules sphériques faiblement polydisperses et S la surface spécifique estimée à 3/r.

Finalement,

$$K = \frac{\phi^3}{45(1-\phi^2)} r^2 \qquad 2\text{-}4$$

La perméabilité et donc, la vitesse d'écoulement diminuent lorsque le taux de saturation du milieu diminue.

Pendant le séchage du milieu poreux, l'approvisionnement en eau à la surface est constant si la vitesse d'écoulement permettant les rééquilibrages capillaires est supérieure à la demande en eau imposée par les conditions d'évaporation de l'eau à la surface.

Par ailleurs, il faut noter que les rééquilibrages capillaires, et donc l'approvisionnement en eau nécessaire à une évaporation constante, sont possibles si les effets gravitaires sont négligeables. Dans le cas de l'ascension capillaire de l'eau dans un tube de hauteur h, la longueur capillaire, définit comme la longueur pour laquelle les effets capillaires et les effets gravitaires sont de même ordre, peut être estimée par comparaison entre pression capillaire ($P_{cap} = \frac{\gamma}{h}$) et pression hydrostatique ($P_h = \rho g h$) à $h = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} = 2{,}6mm$.

Dans le cas de l'ascension capillaire dans un empilement poreux, nous considérons que les rééquilibrages capillaires sont possibles pour des diamètres de pores inférieurs à 1mm. Les effets gravitaires qui s'opposent aux effets capillaires sont alors négligeables.

2.2. Séchage d'un lit monocouche de particules millimétriques

Le séchage d'un lit de granulats poreux est à priori caractérisé par deux régimes de séchage : le premier régime à taux de séchage constant correspondant à l'évaporation de l'eau entre les grains suivi d'un deuxième régime caractérisé par une chute du taux de séchage associée au séchage de l'eau absorbé par les grains [22].

Cependant, nous avons vu que plusieurs paramètres peuvent influencer la vitesse de séchage d'un milieu poreux dans le premier régime. En faisant l'hypothèse que nous pouvons adapter les connaissances sur le séchage d'un empilement poreux caractérisé par une perméabilité, nous allons observer et tenter de comprendre les différents régimes de séchage de lit mince de particules.

Dans un premier temps, nous étudions le séchage d'un lit de billes de verre dont la porosité interne est nulle avant d'étudier le séchage d'un lit de sable poreux. De cette façon, nous observons les changements de taux de séchage liés à la porosité entre les particules non poreuses avant d'étudier les changements de taux de séchage liés au passage de la porosité externe à la porosité interne de particules poreuses. Nous espérons découpler les deux phénomènes et faciliter l'interprétation des cinétiques de séchage de lit mince de granulats poreux dans le but de déterminer leur absorption d'eau.

2.2.1 Séchage d'un lit monocouche de billes de verre

Nous réalisons tous les essais de séchage présentés dans cette section à débit d'air sec constant ($n_0 \approx 0 g/m^3$; q_{air}=40L/min) dans un tunnel de séchage permettant un séchage rapide et non perturbé par l'environnement extérieur (Cf. chapitre 1).
Nous étudions le séchage d'un lit monocouche de billes de verre sur un plateau de 18x22cm. La masse du plateau contenant les billes et l'eau est enregistrée pendant toute la durée du séchage (Figure 2-2).

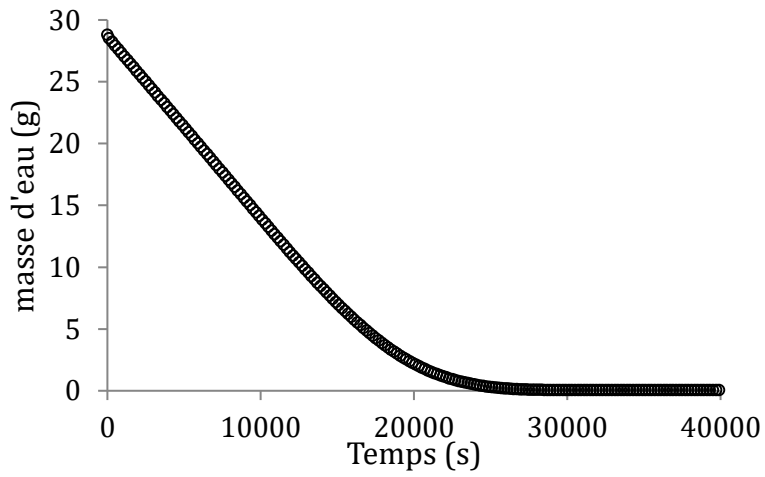

Figure 2-2. Perte de masse d'eau au cours du temps d'un lit de billes de diamètre 260µm saturé en eau

La perte de masse en fonction du temps présentée sur la figure 2-2 est typique d'un essai de séchage en conditions contrôlées. Ces résultats permettent d'observer les différents

régimes de vitesse de séchage. Dans cette section, nous utiliserons ces résultats bruts pour déterminer le taux de séchage en grammes d'eau par seconde (Figure 2-3). Les données brutes sont moyennées et lissées avec le logiciel Matlab avant dérivation.

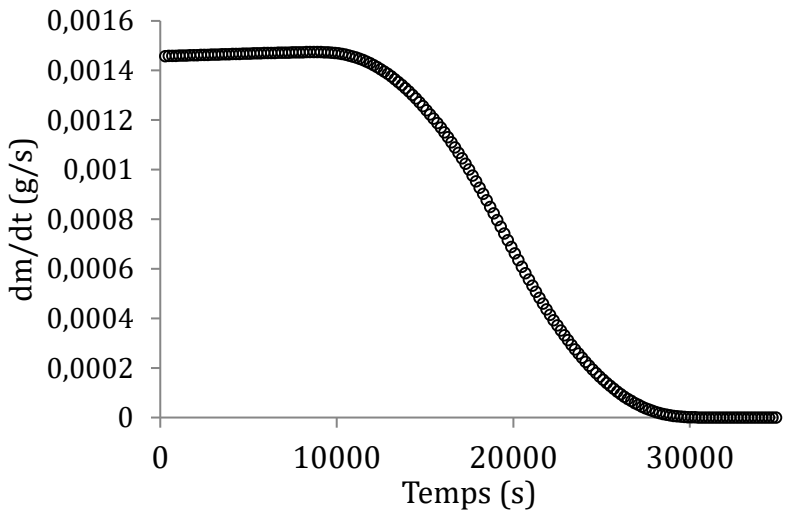

Figure 2-3. Evolution du taux de séchage dm/dt au cours du temps d'un lit de billes de diamètre 260µm saturé en eau

Nous retrouvons les 2 régimes observés dans le cas d'un empilement de billes de verre [19]. Dans cette section, nous nous intéressons à l'influence de la taille des billes sur l'évolution du taux de séchage au cours du temps. Les essais ont été réalisés dans un tunnel de séchage à débit d'air sec constant (40L/min). Nous étudions le séchage de lit de billes de diamètre variant de 260µm à 7mm. Les résultats expérimentaux de ce chapitre sont tous exprimés de la même manière : le taux de séchage est normalisé par le taux de séchage initial et est exprimé en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de matériaux secs. De cette façon, nous nous affranchissons des variations induites par les conditions extérieures d'un essai à l'autre.

En première approximation et pour estimer le volume d'eau contenu dans les pores, nous considérons que les billes déposées dans l'essai sont organisées sous la forme d'un empilement compact monocouche à base hexagonale (Figure 2-4). Nous pouvons, à partir de cette géométrie, déterminer les quantités d'eau critiques correspondantes aux zones 1 et 2 du schéma de la figure 2-4. La zone 1 correspond à une saturation complète des billes et la zone 2 à une saturation de 50% (en considérant un volume total égal au volume des billes et de l'eau dans les pores).

Nous calculons le volume d'eau dans les pores avec la densité des billes d_{billes} = 2,55 :

$$\frac{m_{eau}}{m_{billes}} = \frac{V_{eau}}{d_{billes}V_{billes}} = \frac{V_{losange} - V_{sphère}}{d_{billes}V_{sphère}} \qquad 2\text{-}5$$

Nous obtenons 25,6% pour la zone 1 et 12,8% pour la zone 2. Ces valeurs sont indépendantes de la taille des billes et au dessus de 25,6% d'eau par rapport à la masse sèche de billes, l'empilement monocouche est donc sursaturé en eau.

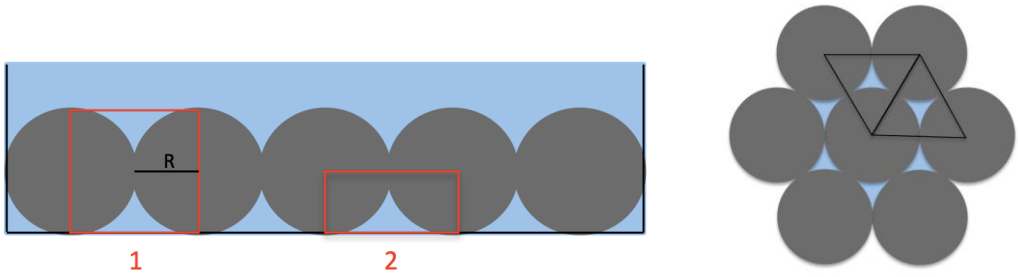

Figure 2-4. A gauche, schéma d'un lit monocouche de billes de verre sursaturé. La zone 1 correspond à une saturation de 1 et la zone 2 à une saturation de 0,5 par rapport à un volume définit par la surface du récipient et la taille des billes.

Comme nous l'avons vu, la taille des pores d'un empilement de billes influence le séchage. La taille des pores est directement liée à la taille des billes et nous estimons, pour ce type d'agencement des billes, une distribution de taille de pores variant de 0.2 à 0,8D avec D le diamètre des billes [23].

Sur la figure 2-5, nous traçons l'évolution du taux de séchage normalisé par le taux de séchage initiale en fonction de la teneur en eau par rapport à la masse sèche.
Dans le cas de billes dont le diamètre est inférieur ou égal à 1mm, le taux de séchage reste constant jusqu'à ce que la quantité d'eau atteigne 5% par rapport à la masse sèche. Ce changement de taux de séchage correspond, selon la littérature existante, à l'entrée d'un front sec dans l'échantillon qui augmente la longueur de diffusion des molécules d'eau.

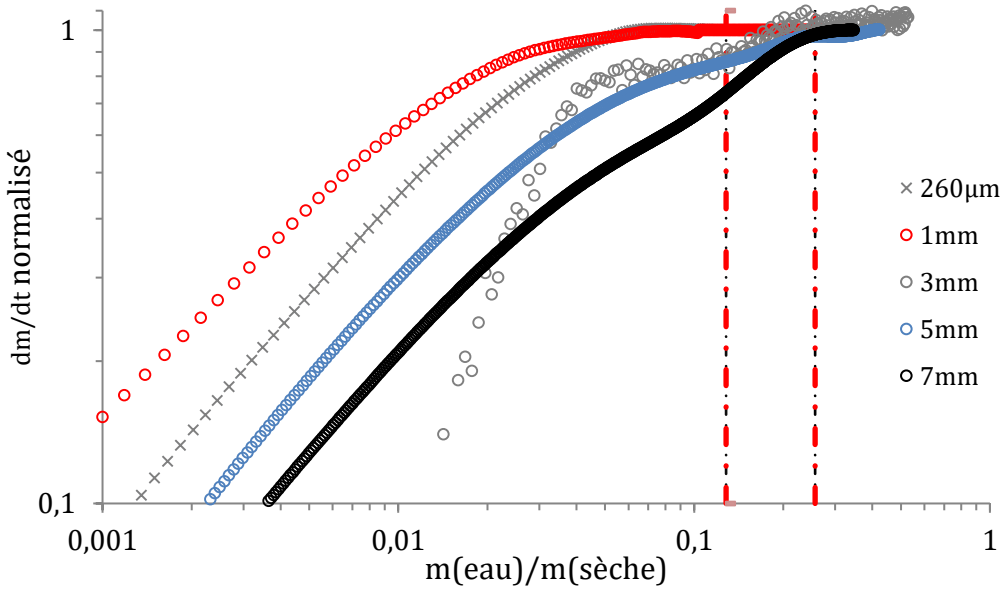

Figure 2-5. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de billes sèches de lits de billes de tailles 0.026, 1, 3, 5 et 7mm. Les traits pointillés rouges correspondent aux zones 1 et 2 explicités sur la figure 2-4

Dans le cas de billes dont le diamètre est supérieur à 1mm, la chute du taux de séchage est observée dès que la quantité d'eau atteint 22% de la masse sèche et la chute devient significative quand la quantité d'eau atteint 13%, soit la quantité d'eau contenue dans la porosité inférieure du lit de billes (zone 2).

Nous avons vu que le taux de séchage reste constant tant que les rééquilibrages capillaires sont possibles et apportent de l'eau vers la surface d'évaporation. Lorsque l'apport d'eau n'est plus suffisant, un front sec apparaît dans le milieu poreux et augmente la longueur de diffusion des molécules d'eau.

Pour tous les systèmes, nous calculons une longueur de diffusion initiale δ=1,6 cm à partir du taux de séchage initiale de $1{,}54.10^{-3}$ g/s et de l'équation 2-1 (Figure 2-6).

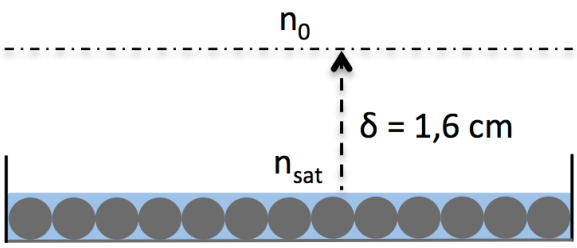

Figure 2-6. Schéma du dispositif de séchage d'un lit de billes de verre. Le gradient de concentration en vapeur d'eau dans l'air est représenté par une flèche allant de la saturation (n_{sat}) au niveau de la surface d'évaporation à la concentration en vapeur d'eau du courant d'air appliqué dans le tunnel de séchage (n_0). La longueur de diffusion δ est indépendante de la taille des billes et dépend des conditions de séchage (débit d'air, température,)

Lorsqu'un front sec apparaît dans un empilement poreux, la longueur de diffusion augmente. Ici, si un front sec apparaît dans le lit de granulats, l'augmentation de la longueur de diffusion ne peut augmenter que de l'épaisseur du lit L pondéré par un coefficient de tortuosité associé à la porosité externe du lit de grains. Il est difficile de déterminer ce coefficient qui correspond à un rapport de la longueur de diffusion sans grains (1) et de la longueur de diffusion avec des grains qui gênent le parcours des molécules d'eau pendant la diffusion (2) (Figure 2-7).

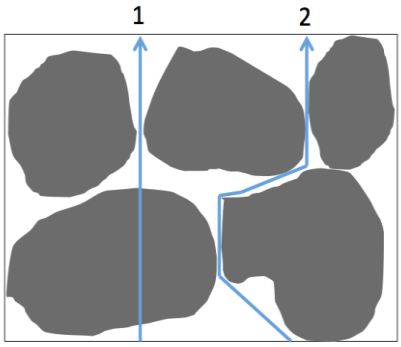

Figure 2-7. Schéma représentant la tortuosité dans un empilement de grains réels. La longueur 1 correspond à la longueur de diffusion la plus courte sans gênes des grains et la longueur 2 représente une longueur de diffusion réelle dans un milieu poreux.

Ce coefficient est d'autant plus élevé que l'angularité des grains est importante. Dans le cas de couches de billes de taille comprise entre 3 et 7mm, les rééquilibrages capillaires ne semblent pas possibles et les effets gravitaires dominent (Cf. section 2.2). Un front sec apparaît dès le début de la désaturation dans l'empilement monocouche et augmente la distance sur laquelle les molécules d'eau diffusent.

La tortuosité du milieu poreux induit l'augmentation de la longueur de diffusion de façon significative. Si nous considérons un coefficient de tortuosité de 2, la longueur de diffusion δ est augmentée de $l=2D_{billes}$ soit 0,6, 1 et 1,4cm dans le cas de billes de diamètres 3, 5 et 7mm. La longueur de diffusion initiale a été évaluée à 1,6cm donc la tortuosité peut ainsi potentiellement doubler la distance de diffusion et donc diviser la vitesse de séchage par 2 (Cf. équation 2-1).

Nous observons, sur la figure 2-5, une diminution de 50% de la vitesse de séchage lorsque le lit monocouche de billes de 7mm contient moins de 4% d'eau par rapport à la masse de billes sèches. Cette diminution peut ainsi correspondre à une distance de diffusion de la vapeur d'eau doublée par rapport à la distance initiale.
En dessous ces quelques pourcents d'eau restant, le taux de séchage diminue encore. Ceci s'explique par l'éloignement entre les patchs d'eau subsistant à la base des billes. Lorsque la distance λ entre les surfaces mouillées est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion δ, le taux de séchage diminue car la diffusion de la vapeur d'eau est impactée par la localisation des patchs d'eau (Figure 2-8) [24].

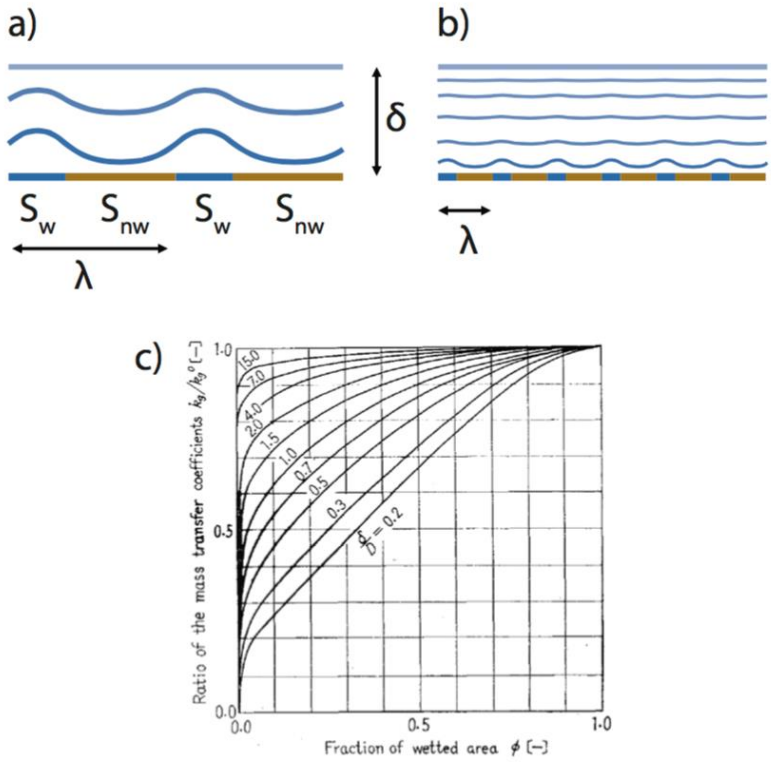

Figure 2-8. Schéma de l'évaporation de l'eau d'une surface non uniformément mouillée. a) Quand λ≈δ, la diffusion est impactée par l'éloignement des patchs d'eau b) Quand λ<<δ, la diffusion est semblable à une surface uniformément mouillée c)Taux de séchage normalisé par le séchage d'une surface totalement mouillée en fonction du taux de saturation de surface pour différents rapports δ/λ (δ/D) [21]

A partir de la littérature existante sur le séchage de milieu poreux et de nos résultats de séchage de lits monocouches de billes, nous étudions le séchage des matériaux réels qui nous intéressent dans ces travaux.

2.2.2 Séchage d'un lit de granulats

En théorie, il est possible de déterminer l'absorption d'eau de granulats poreux en observant les changements de taux de séchage [25]. Cependant, nous avons vu que le séchage d'un milieu poreux composé de matériaux modèles non poreux (billes de verre) n'est pas si simple. Des changements de taux de séchage peuvent être observés et sont liés à l'apparition d'un front sec dans l'échantillon qui augmente la longueur de diffusion de la vapeur d'eau. Malgré la petite taille des matériaux réels étudiés dans ce travail, la longueur de diffusion est susceptible d'être augmentée de façon significative par la porosité et la tortuosité du système. Cette augmentation de longueur de diffusion peut

diminuer la vitesse de séchage de la même façon qu'un changement de gamme de tailles de pores (passage de la porosité externe à la porosité interne de granulats).

Lors du séchage d'un lit de sable poreux, cette diminution du taux de séchage peut s'additionner au changement de vitesse lié à la porosité interne du matériau et fausser la détermination de l'absorption finale en fin d'essai identifiée par un changement brutal de la vitesse de séchage.

Dans cette section, nous étudions la possibilité d'utiliser ce type d'essai pour déterminer la porosité interne de granulats poreux en prenant en compte les différents paramètres explicités dans le cas du séchage d'un lit de billes de verre.

2.2.2.1. Séchage de granulats en environnement contrôlé

Dans un premier temps, les essais sur matériaux réels sont réalisés en conditions extérieures contrôlées dans un tunnel de séchage. Nous utilisons trois types de granulats : un granulat siliceux roulé, un granulat calcaire concassé et un granulat de pâte de ciment concassé dont les absorptions d'eau sont respectivement 0,6 ; 2,8 et 21,5% par rapport à la masse sèche de sable (Cf Chapitre 1).

Evolution du taux de séchage d'un lit de granulats calcaires concassés

Les granulats concassés ont généralement une morphologie anguleuse et leur rugosité de surface est plus importante que les granulats alluvionnaires qui ont subi une érosion naturelle.
La morphologie des granulats concassés permet difficilement la disposition d'une seule couche de grains. Il est possible que les grains se chevauchent et crée une porosité entre les grains plus importante que dans le cas d'un lit monocouche de billes de verre parfaitement sphériques et lisses. Le chevauchement, l'angularité et la rugosité des grains favorisent les contacts entre grains et une distribution plus étendue de tailles de pores entre les granulats.
Dans le cas de granulats poreux concassés, nous retrouvons les différents régimes de séchage observés dans le cas d'empilements de billes de verre (Figure 2-9).

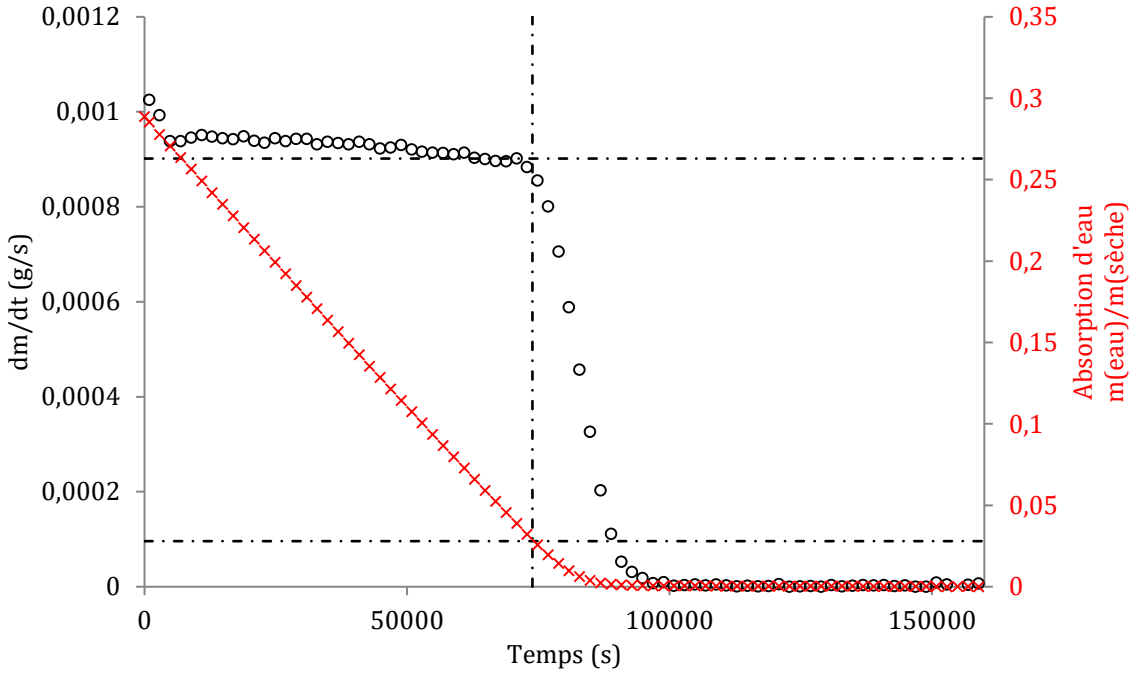

Figure 2-9. Taux de séchage et absorption d'eau (masse d'eau/masse de granulats secs) en fonction du temps de granulats calcaires concassés (0-4mm)

Nous observons une chute du taux de séchage pour une quantité d'eau correspondant à environ 2,8% d'eau par rapport à la masse de granulats secs. Ce résultat est en accord avec l'absorption d'eau mesurée par la norme NF 1097-6 (Cf chapitre 1).
Cette façon d'exprimer les résultats permet de déterminer précisément le décrochage du taux de séchage et de le mettre en parallèle avec l'évolution de la teneur en eau dans le système. Cela nous permet d'avoir un critère graphique permettant la détermination de l'absorption d'eau finale des granulats étudiés.

Dans la suite de ce chapitre, nous exprimons le taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction du pourcentage d'eau par rapport à la masse sèche. De cette façon, plusieurs essais sur les mêmes granulats peuvent être comparés aux résultats obtenus sur les matériaux modèles. Le but étant d'observer les différences pouvant exister en fonction de la morphologie des granulats et de la porosité inter et intra-grains.

Sur la figure 2-10, nous traçons l'évolution du taux de séchage normalisé en fonction de la teneur en eau exprimée en absorption d'eau pour différentes granulométries des granulats calcaires concassés.

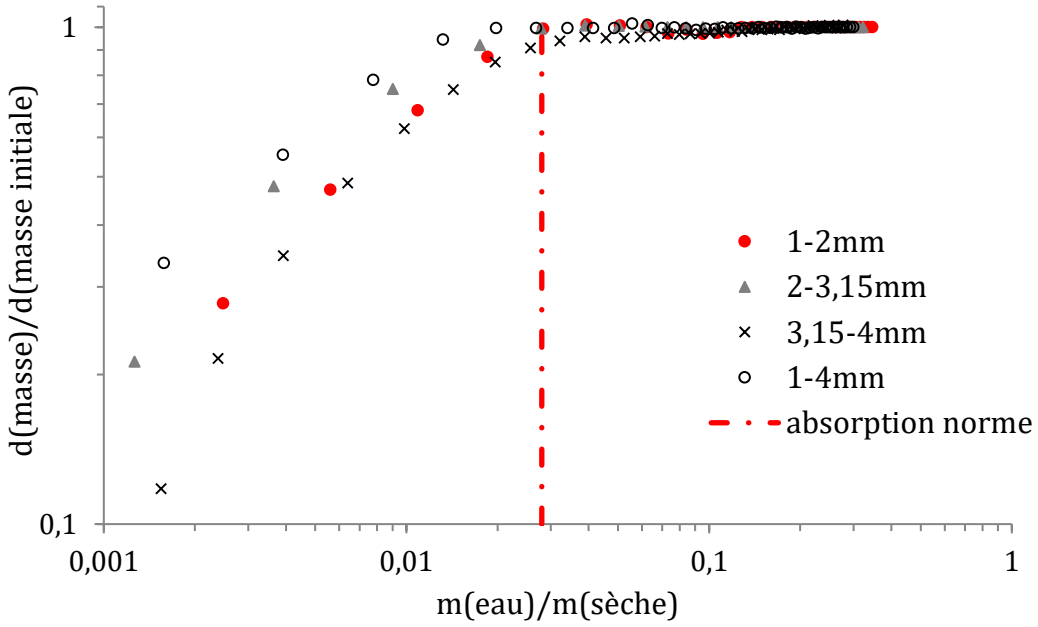

Figure 2-10. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats calcaires (absorption d'eau) de différents diamètres allant de 1 à 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 2,8% par la norme NF-1097-6

Le décrochage du taux de séchage n'a pas lieu pour la même teneur en eau pour toutes les coupes granulométriques. Il est possible que l'absorption d'eau varie en fonction de la taille des grains.

Nous n'observons pas ici de changement de taux de séchage avant d'atteindre l'absorption des granulats correspondant à un changement de régime de séchage au passage de l'évaporation de l'eau inter-grains à l'évaporation de l'eau intra-grains. Le phénomène observé dans le cas de billes non poreuses ne semble pas jouer dans le cas de granulats poreux.

Nous expliquons ces résultats par la forte porosité externe du lit de granulats induit par l'angularité et la rugosité des grains. Nous suggérons que, contrairement aux cas des billes de verres, les dépressions capillaires liées à la distribution étendue de tailles de pores favorisent l'extraction de l'eau entre les grains vers la surface d'évaporation et font basculer la compétition entre gravité et capillaire en faveur du capillaire. De cette façon, le taux de séchage est conservé constant par ces rééquilibrages capillaires jusqu'à ce que l'eau entre les granulats soit totalement évaporée et que le séchage de l'eau contenue dans les pores des grains commence.

La chute du taux de séchage observée à partir de 2,8% correspond à un changement de gamme de pores, c'est-à-dire au séchage de l'eau contenue dans les pores des granulats (d_{pores}<1µm).

<u>Evolution du taux de séchage d'un lit de granulats siliceux roulés</u>

Afin d'observer l'influence de la morphologie des granulats sur les phases de séchage d'un lit de grains, nous réalisons le même type d'essai sur un échantillon de granulats siliceux roulés en conditions contrôlées.

La morphologie des granulats alluvionnaires est différente de la morphologie des granulats concassés mécaniquement. Issus de cours d'eau, ces granulats subissent une érosion naturelle qui leur confère une forme quasi sphérique et une rugosité de surface faible.

La figure 2-11 présente l'évolution du taux de séchage en fonction de la quantité d'eau restante dans le système. Nous remarquons que la chute du taux de séchage devient significative lorsque la quantité d'eau atteint 5% par rapport à la masse de granulats secs alors que l'absorption d'eau de ces granulats a été évaluée à 0,6% par la norme NF 1097-6.

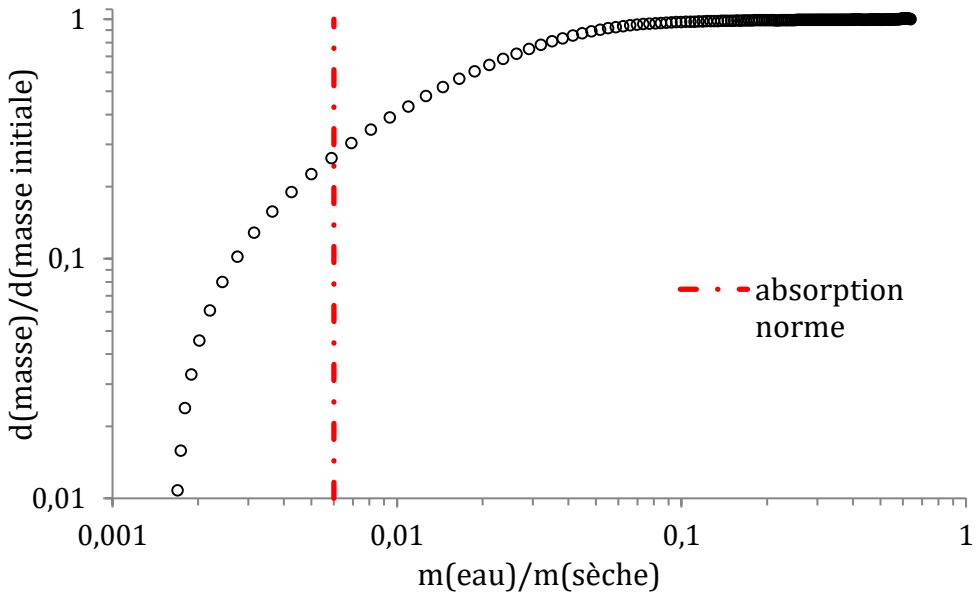

Figure 2-11. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats siliceux roulés de diamètres compris entre 0 et 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 0.6% par la norme NF-1097-6

L'épaisseur du lit étant approximativement la même quel que soit le type de granulats, nous attribuons ces différences à la morphologie des grains. Dans le cas de granulats roulés, nous nous rapprochons de la morphologie de billes de verre et nous pouvons donc faire les mêmes hypothèses concernant les phases de séchage.

Les rééquilibrages capillaires permettant la conservation d'un taux de séchage constant sont limités par la morphologie des grains qui ne favorise pas les contacts entre les grains. Les tailles de pores entre les grains ne sont pas suffisamment faibles pour garantir une extraction de toute l'eau « libre » vers la surface d'évaporation et les effets gravitaires jouent un rôle en limitant l'approvisionnement de la surface.

La faible part d'eau restante dans le milieu poreux désaturé s'évapore et diffuse sur une distance plus importante et cette augmentation de la longueur de diffusion entraîne la diminution du taux de séchage.

Le taux de séchage diminue encore lors du séchage de l'eau contenue dans les pores des granulats mais il est difficile de différencier les deux phénomènes qui s'additionnent et interviennent simultanément pour un taux de saturation faible du système.

De ce fait, dans le cas de granulats roulés, la morphologie proche de billes de verre empêche la mesure de l'absorption d'eau par séchage. Les changements de taux de séchage observés ne peuvent pas être uniquement attribués au passage de l'évaporation de l'eau inter-grains à l'évaporation de l'eau intra-grains.

<u>Evolution du taux de séchage d'un lit de granulats de pâte de ciment concassé</u>

Dans le cas d'un lit de granulats de pâte de ciment concassé, la morphologie des grains est similaire aux granulats calcaires concassés. Il est possible d'anticiper que les contacts entre les grains anguleux facilitent les rééquilibrages capillaires et devraient permettre de conserver un taux de séchage constant jusqu'au séchage de l'eau des pores des granulats (Figure 2-12).

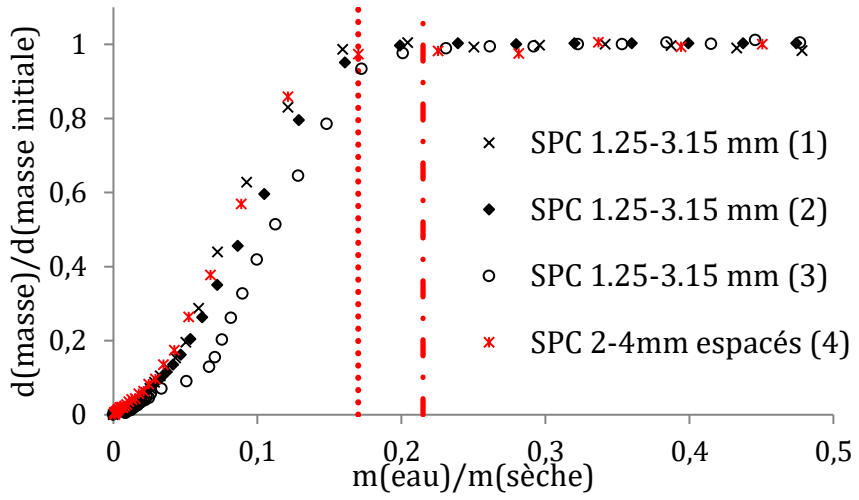

Figure 2-12. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats de pâte de ciment de diamètres compris entre 1 et 3mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 21,5% après séchage à 75°C et à 17% après séchage à 30°C par la norme NF-1097-6 et par pesée hydrostatique. Les granulats des échantillons 1, 2 et 3 sont en contact les uns avec les autres et forment un lit de quelques millimètres d'épaisseur et les granulats de l'échantillon 4 ont été espacés d'environ 1mm les uns des autres

Nous observons effectivement une chute du taux de séchage à partir d'une quantité d'eau correspondant à l'absorption d'eau des granulats (17% d'eau par rapport à la masse de granulats secs). Il peut être noté que les granulats de pâte de ciment utilisés pour les essais de séchage n'ont pas été séchés en étuve au préalable. A la fin de l'essai de séchage, les granulats ont été séchés à 45°C pour obtenir la masse sèche et en considérant que cette température de séchage en étuve permet de conserver l'intégrité des hydrates des granulats de pâte de ciment, l'absorption d'eau maximale est de l'ordre de 17% (Cf. Chapitre 4).

Nous considérons donc, pour ces essais de séchage de granulats de pâte de ciment, que le changement de taux de séchage a bien lieu dès le début de l'évaporation de l'eau contenue dans la porosité du sable recyclé. La porosité entre les granulats du système est suffisamment fine pour permettre le mouvement de l'eau vers la surface d'évaporation par effets capillaires avec des effets gravitaires négligeables.

En espaçant les granulats de quelques millimètres les uns des autres, nous observons la même tendance (Figure 2-12). Dans ce système espacé, il n'y a pas de rééquilibrages

capillaires et le séchage est alors uniquement dicté par la longueur de diffusion de la vapeur d'eau δ. Cette longueur n'est que très peu augmentée par le séchage de l'eau entre les grains étant donné la longueur de diffusion initiale (δ = 1,5 cm), la taille des grains (3 mm) et la tortuosité égale à 1. Le changement de taux de séchage est donc attribué au seul séchage de l'eau contenue dans les pores des granulats.

Cette méthode pourrait permettre de s'affranchir des conséquences des effets gravitaires que nous avons pu observer dans le cas des billes et des sables roulés alluvionnaires. Cependant, même si, dans le cas des granulats homogènes utilisés dans cette section, la taille de l'échantillon en configuration espacée restait suffisante pour obtenir une mesure répétable dans le cas de granulats recyclés issus de bétons concassés, les hétérogénéités des grains composés d'ancien mortier et de granulats naturels nécessiteraient des surfaces de lit très importantes pour atteindre une taille d'échantillon représentative.

2.2.2.2. Séchage de granulats en conditions non contrôlées

L'essai de séchage de ce chapitre a été étudié dans le but de faciliter la détermination de l'absorption d'eau de sables poreux. Pour être facilement applicable, il est nécessaire de pouvoir le mettre en place avec un minimum de matériel. Le tunnel de séchage utilisé dans cette étude ne fait pas partie du matériel facile à se procurer étant donné qu'il a été fabriqué en laboratoire et dimensionné pour répondre à nos besoins.

Nous avons donc réalisé les mêmes essais sur différents granulats poreux dans des conditions non contrôlées. Le montage est composé d'une balance connectée disposée dans une salle d'essai à l'abri de forts courants d'air et de changements brutaux de température (température comprise entre 20 et 22°C et humidité relative comprise entre 50 et 55%).

Les essais ont été réalisés sur différents types de granulats : calcaires concassés, siliceux roulés et recyclés issus d'un béton fabriqué en laboratoire (SR0) dont les absorptions d'eau ont été évaluées à, respectivement, 2,8%, 0,6% et 9% par la norme NF1097-6 (Cf. Chapitre 1).

Evolution du taux de séchage d'un lit de granulats calcaires concassés

Dans le cas de granulats calcaires concassés, les résultats sont en accord avec les résultats de séchage sur les mêmes granulats réalisés en conditions contrôlées (Cf. Figure 2-10). Nous obtenons une répétabilité de la mesure satisfaisante (Figure 2-13).

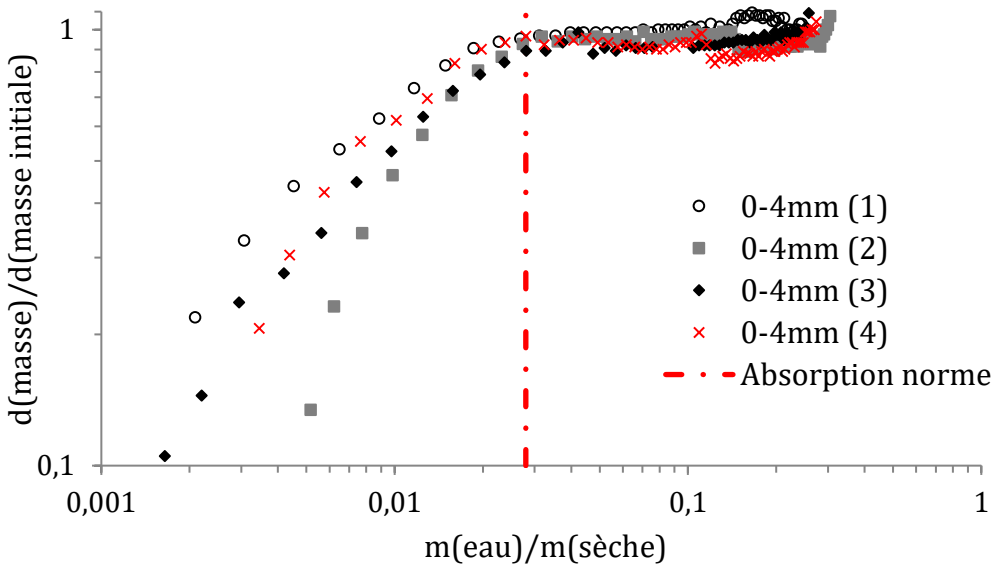

Figure 2-13. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats calcaire de différents diamètres allant de 0 à 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 2,8% par la norme NF-1097-6. Les essais ont été réalisés à l'air libre dans des conditions non contrôlées

Pour ces essais, le sable n'a pas été tamisé pour enlever la partie fine entre 0 et 1mm de diamètre. Les résultats obtenus avec et sans fines sont similaires (Cf partie 2.2.2.1) et nous permettent de conclure que la taille caractéristique de la porosité d'un mélange composé de granulats anguleux de taille comprise entre 1 et 4mm est suffisamment fine pour permettre un mouvement d'eau continu vers la surface d'évaporation. L'ajout des fines permet de réduire la taille de ces pores mais n'a pas d'effet particulier sur le séchage qui reste limité par la vitesse d'évaporation.

Evolution du taux de séchage d'un lit de granulats recyclés fabriqués à partir de béton concassé

Dans le cas de granulats recyclés issus d'un béton fabriqué en laboratoire, nous obtenons une bonne répétabilité de la mesure malgré l'hétérogénéité des granulats composés d'ancienne pâte de ciment et de granulats naturels (Figure 2-14). Au vu de la taille de nos particules, ces grains naturels sont principalement des grains de sable.

Il semble que, dans le cas d'essais sur des grains recyclés de taille millimétrique, la masse de l'échantillon (entre 100 et 200g) soit suffisante pour avoir une mesure répétable de l'absorption d'eau. Nous obtenons une valeur d'absorption d'eau en accord avec les résultats obtenus par la norme NF 1097-6 (Cf. chapitre 1).

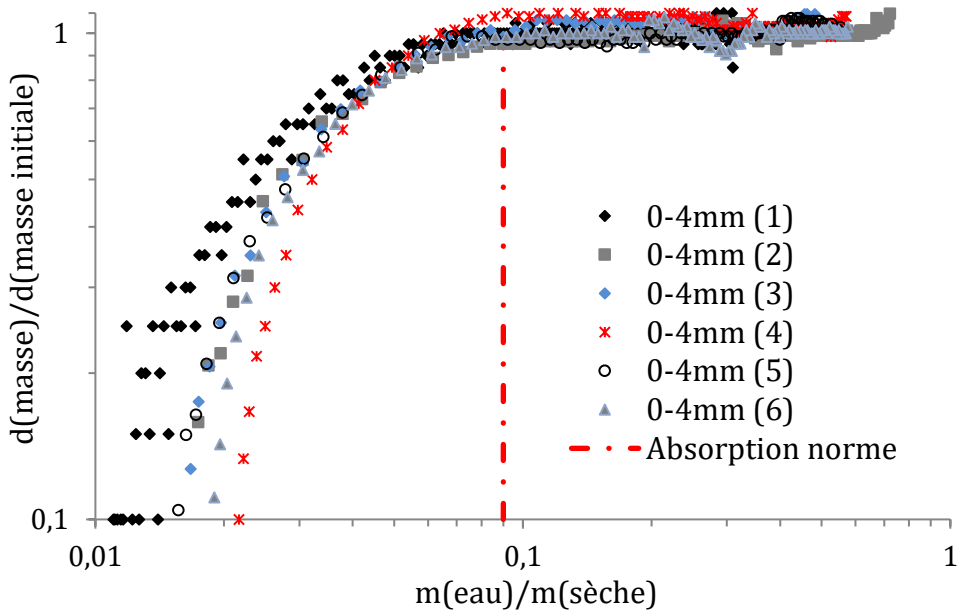

Figure 2-14. Taux de séchage normalisé par le taux de séchage initial en fonction de la masse d'eau rapportée à la masse de granulats recyclés issus d'un béton fabriqué en laboratoire de différents diamètres allant de 0 à 4mm. L'absorption d'eau maximale de ces granulats a été estimée à 9% par la norme NF-1097-6. Les essais ont été réalisés à l'air libre dans des conditions non contrôlées

De façon à estimer la masse minimale de l'échantillon permettant d'obtenir une mesure répétable et représentative, nous calculons l'incertitude de la mesure en fonction de la masse de l'échantillon en considérant une loi binomiale de paramètres N et p. Nous renouvelons ainsi N fois (le nombre de grains dans l'échantillon avec dans notre cas, 80 grains par gramme) de manière indépendante une épreuve de Bernoulli de paramètre p

(expérience aléatoire à deux issues possibles, la probabilité d'un succès étant p, celle d'un échec étant q=1-p). p représente alors la proportion de grains composés de pâte et (1-p) la proportion de grains de sable naturel non poreux. Nous faisons ainsi l'hypothèse simplificatrice que les grains sont soit des grains de pâte soit des grains de sable naturels et négligeons la présence de grains composites. L'écart relatif sur la proportion en nombre s'écrit alors $\frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{(1-p)}{Np}}$.

Pour la propriété d'absorption, l'incertitude, avec une probabilité de 99%, associée à cet écart type (3 fois l'écart type pour une mesure unique) varie en fonction de la masse testée comme illustrée sur la figure 2-15. Cette incertitude est estimée ici pour des particules de diamètre moyen 2mm contenant une proportion de 50% de matrice et 50% de grains de sable naturel. Pour quelques centaines de grammes, cette incertitude n'induit qu'une variation de l'ordre de 1 à 2 % de la valeur mesurée.

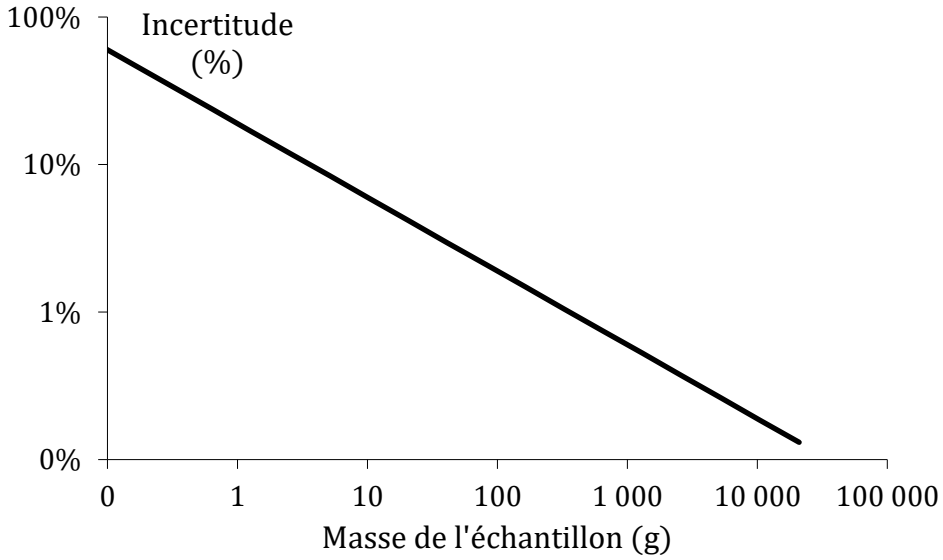

Figure 2-15. Incertitude de mesure en fonction de la masse d'échantillon

Conséquences pratiques

Dans la pratique, les granulats anguleux concassés et recyclés sont de plus en plus utilisés en raison de la pénurie en granulats roulés issus de lit de rivières. La méthode normalisée consistant à déterminer visuellement l'état dit « saturé surface sèche » ou SSD a été développée pour la caractérisation des granulats roulés alluvionnaires mais dans le cas des granulats anguleux et poreux, cette méthode n'est pas du tout adaptée en raison des difficultés à déterminer l'état SSD. La recommandation de la norme pour déterminer cet état hydrique consiste à observer l'affaissement un empilement de grains après le séchage de la surface des granulats à l'aide d'un courant chaud. Cette méthode est difficilement applicable dans le cas de granulats de taille millimétrique rugueux et surtout anguleux.

La méthode de séchage étudiée dans ce chapitre semble être une bonne alternative pour s'affranchir des difficultés à sécher la surface des sables anguleux et poreux. La méthode permet également d'éviter de sécher de façon trop brutale les granulats recyclés composés en grande partie de mortier adhérent sensible à la température.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de déterminer l'absorption maximale de granulats à partir de la cinétique de séchage d'un lit mince de grains. Nous sommes partis de l'hypothèse qu'une chute de la vitesse d'évaporation pouvait être associée au passage de l'évaporation de l'eau inter-grains à l'évaporation de l'eau intra-grains.

Dans un premier temps, nous avons rappelé les différents paramètres influençant la vitesse de séchage d'un milieu poreux saturé en eau à travers la littérature existante.

Dans un second temps, nous avons étudié le séchage d'un lit monocouche de billes de verre non poreuse. Nous avons pu constater que la taille des billes de verre et la taille des pores entre les billes influencent les phases de séchage. Lorsque la taille des billes, et donc des pores, est petite (d_{billes}<1mm), la phase à taux de séchage constant se prolonge jusqu'à un taux de saturation du système faible (5% d'eau par rapport à la masse sèche). Au delà, l'afflux d'eau vers la surface, conditionné par les effets capillaires, est réduit et un front sec apparaît dans le milieu. La longueur de diffusion augmente et le taux de séchage diminue significativement.

Lorsque la taille des billes est supérieure à 1mm, les effets gravitaires dominent les effets capillaires. Les rééquilibrages capillaires sont impossibles et la désaturation du milieu poreux se fait par l'apparition d'un front sec dans la couche de billes. La longueur de diffusion de la vapeur d'eau augmente et est d'autant plus grande que la tortuosité du système est élevée. Dans nos conditions d'essais, la chute du taux de séchage est observée dès le début de la désaturation du système car la longueur de diffusion initiale n'est pas suffisamment grande par rapport à la taille des billes utilisées.

Dans un second temps, nous avons réalisé des essais de séchage sur des matériaux poreux réels. Nous avons observé que l'angularité des granulats est favorable à cette méthode d'essai. En effet, les granulats concassés sont anguleux et rugueux et crée une porosité importante entre les grains en favorisant les contacts. Cette porosité, plus fine que dans le cas de billes sphériques, est nécessaire pour garantir un approvisionnement en eau de la surface d'évaporation par effets capillaires et « vider » la porosité externe de toute l'eau disponible à taux de séchage constant. Le passage de la porosité externe à la porosité interne est donc visible via un changement de taux de séchage pour ce type de granulats.

Dans le cas de granulats roulés, dont la morphologie se rapproche de la morphologie de billes de verre, nous observons un changement de taux de séchage avant la valeur d'absorption des granulats. Nous expliquons ceci par l'apparition d'un front sec dans le milieu poreux et l'augmentation importante de la longueur de diffusion de la vapeur d'eau induite par la tortuosité de l'empilement de grains. Dans ce cas, il semblerait que les effets gravitaires ne soient pas négligeables face aux effets capillaires. La porosité entre les grains n'est pas suffisamment fine pour garantir une extraction d'eau à vitesse constante vers la surface d'évaporation.

Nous concluons de nos résultats et analyses que cette méthode est adaptée pour déterminer l'absorption d'eau maximale de granulats fins. Dans le cas de granulats anguleux, les conditions externes imposées dans notre étude sont adaptées. Dans le cas de granulats quasi-sphériques, il serait intéressant d'augmenter la longueur de diffusion initiale en diminuant le débit d'air sec. De cette façon, l'augmentation de la longueur de diffusion suite à la pénétration du front sec dans le milieu poreux serait négligeable par rapport à la longueur de diffusion initiale. Les granulats peuvent également être éloignés les uns des autres dans le cas de granulats homogènes qui ne nécessitent pas une prise d'essai trop importante.

Chapitre 3

Influence de la cinétique d'absorption de granulats poreux sur le maintien de la rhéologie d'un matériau cimentaire

Chapitre 3 : Influence de la cinétique d'absorption de granulats poreux sur le maintien de la rhéologie d'un matériau cimentaire

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de l'absorption d'eau de granulats poreux sur la perte de rhéologie de mortiers mesurée par étalement. Nous déterminons, dans un premier temps, l'évolution de la perte de rhéologie de pâte de ciment sans inclusions de façon à observer uniquement la contribution de l'hydratation à la perte de fluidité au cours du temps en fonction du rapport E/C. Dans un second temps, nous observons la perte de rhéologie de mortiers en isolant les différentes contributions à la perte de fluidité : l'hydratation du ciment, la compacité du squelette granulaire et la teneur en eau dans le système. En isolant la contribution de la teneur en eau et donc, indirectement, de l'absorption d'eau des granulats, nous discutons de la possibilité de corréler l'absorption d'eau de granulats poreux à la perte de rhéologie mesurée par une méthode simple et rapide.

Dans une seconde partie, nous nous intéressons à l'influence de la teneur en eau initiale des granulats sur la perte de rhéologie de mortiers et l'impact de l'ajustement de l'eau, réalisé dans la pratique industrielle, dans la formulation des matériaux cimentaires sur leur comportement à l'état frais.

3.1. Rhéologie des matériaux cimentaires

3.1.1. Evolution du seuil d'écoulement de pâte de ciment – Contribution de l'hydratation du ciment

L'évolution de la rhéologie d'une pâte de ciment à partir de la rhéologie initiale à la fin du malaxage est liée à l'hydratation du ciment au cours du temps [26].

Le seuil d'écoulement initial de la pâte est fixé par la fraction volumique solide et par le dosage en polymère adsorbant qui modifie les interactions entre grains de ciment [27][28][29]. Le système évolue ensuite par la nucléation progressive d'hydrates pendant la durée de la phase dite dormante [30][31]. Nous cherchons tout d'abord à identifier cette évolution de façon à la distinguer d'une évolution liée à l'absorption

d'eau par les granulats poreux. Pour observer l'influence de la concentration en ciment sur la rhéologie de pâte de ciment, nous avons réalisé des essais d'étalement afin d'en déduire l'évolution du seuil d'écoulement τ au cours du temps.

Les pâtes de ciment sont malaxées, dans un malaxeur à pâle fixée à un mélangeur à mouvement planétaire, pendant 1 minute à 67 tours/min après le premier contact entre l'eau et la poudre de ciment suivi d'un malaxage rapide à 125 tours/min pendant 3 minutes. Après chaque mesure, les mélanges sont constamment malaxés à 67 tours/min Ces essais ont été réalisés dans des conditions d'écoulement nous permettant d'utiliser la relation :

$$\tau = \frac{225\rho g\Omega^2}{128\pi^2 R^5} \qquad 3\text{-}1$$

avec Ω le volume de l'échantillon, ρ la densité du matériau et R le rayon d'étalement. (Cf chapitre 1) [13].

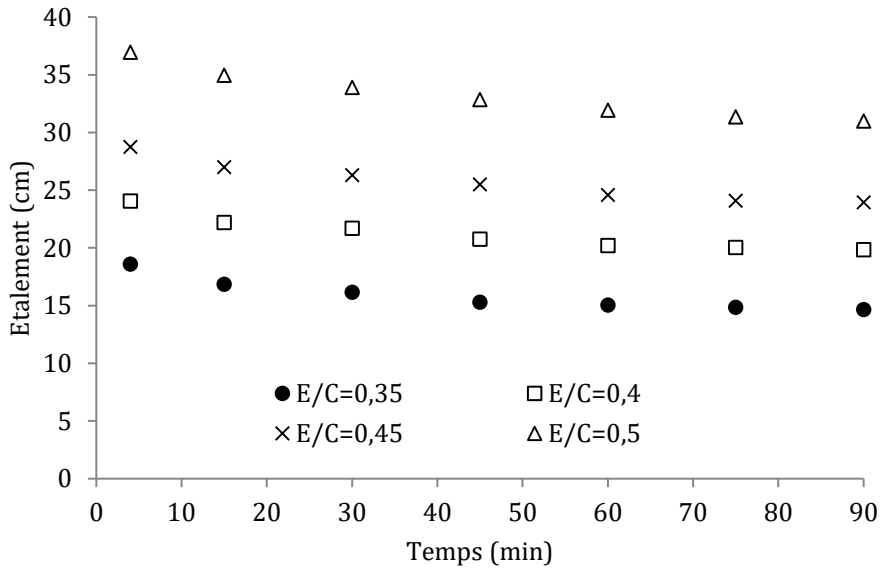

Figure 3-1. Evolution au cours du temps du diamètre d'étalement de pâtes de ciment à différents rapports E/C allant de 0,35 à 0,5

A partir de ces résultats et de l'équation (3-1), nous pouvons déterminer l'évolution du seuil d'écoulement sur la figure 3-2.

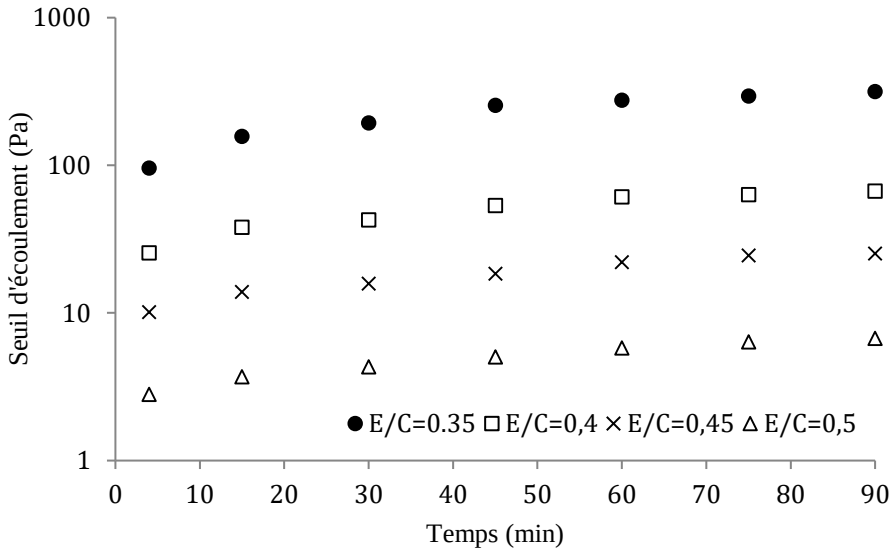

Figure 3-2. Evolution au cours du temps du seuil d'écoulement de pâte de ciment à différents rapports E/C allant de 0,35 à 0,5. Le seuil a été mesuré par mesures d'étalement au cours du temps

Nos systèmes sont constamment cisaillés entre chaque mesure de façon à prévenir toute restructuration liée au caractère thixotrope des matériaux cimentaires [32]. De cette façon, nous observons essentiellement les conséquences irréversibles de l'hydratation du ciment sur la rhéologie du système.

Nous normalisons ensuite nos résultats de seuil par la valeur du seuil initial déduite de la mesure d'étalement (Figure 3-3).

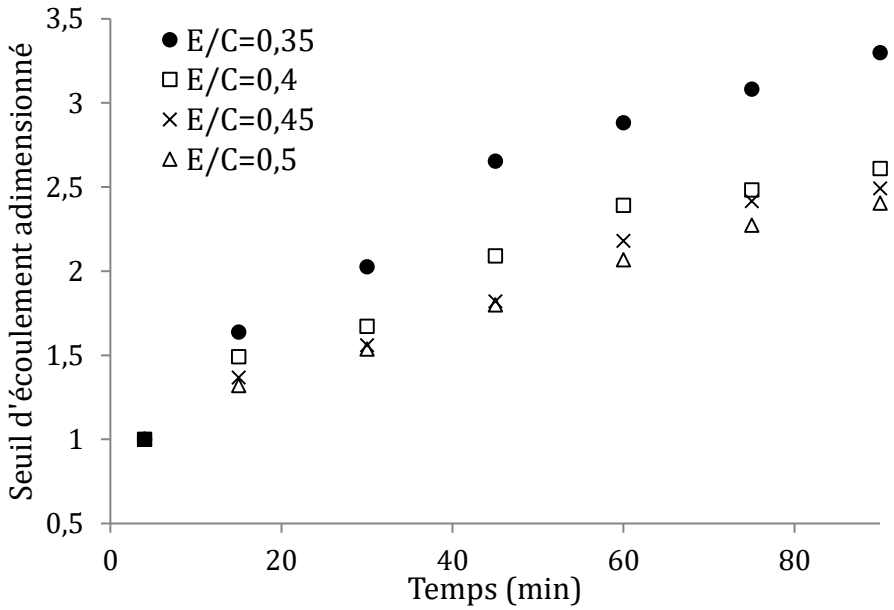

Figure 3-3. Evolution du seuil d'écoulement de pâtes de ciment à différents E/C allant de 0,35 à 0,5 adimensionné par la valeur de seuil initial

Nous observons sur la figure 3-3 la même évolution relative du seuil d'écoulement pour les pâtes de ciment ayant un rapport eau/ciment compris entre 0,4 à 0,5. Ce n'est pas le cas pour la pâte de ciment à E/C égal à 0,35 qui présente une réactivité plus forte dès le premier contact avec l'eau et une évolution plus rapide du seuil d'écoulement [33].

Pour cette étude, nous cherchons à distinguer les conséquences de l'absorption progressive d'eau des granulats poreux sur la rhéologie de celles de la perte de fluidité liés à l'hydratation. La gamme de rapport eau/ciment de 0.4 à 0.5 correspond à l'évolution du rapport E/C d'une matrice cimentaire de rapport E/C initial 0,5 contenant des granulats absorbant jusqu'à 9% de l'eau de gâchage. Or, les résultats de la figure 3-3 montrent que l'évolution relative du seuil de la pâte de ciment liée à l'hydratation est la même pendant la durée de l'essai pour des rapports eau/ciment variant entre 0,4 et 0,5.

Nous pouvons donc conclure à ce stade que, sur cette plage de rapport E/C, la perte de fluidité relative liée à l'hydratation n'est pas affectée par une absorption éventuelle des granulats poreux.

Nous ajoutons maintenant des inclusions solides à la pâte de ciment. Nous utilisons des granulats roulés (1-4mm) dont l'absorption d'eau est considérée négligeable. La formulation du mortier est donnée dans le tableau 3-1.

	Quantité (kg/m^3)
Sable	986
Ciment CEM I	692
eau	345
E/C	0,5

Tableau 3-1. Formulation des mortiers de granulats roulés

La procédure de malaxage, dans un malaxeur à pâle fixée à un mélangeur à mouvement planétaire, est donnée dans le tableau 3-2. Entre chaque mesure, le mortier est malaxé à 67 tours/min.

Eau+ciment : 67 tours/min pendant 30s
Ajout du sable : 30s à 67 tours/min + 30s à 125 tours/min
Malaxage manuel pendant 15s
120s à 125 tours/min

Tableau 3-2. Procédure de malaxage des mortiers

Si nous ajoutons des inclusions solides non absorbantes dans la pâte de ciment, le comportement rhéologique est évidemment différent (Figure 3-4). L'hydratation du ciment influe toujours sur l'évolution du seuil mais les inclusions augmentent le volume solide de la suspension et augmentent le seuil d'écoulement [34].

Par ailleurs, pendant le malaxage, la présence de ces éléments solides peut modifier la microstructure de la matrice cimentaire fraiche en détruisant des hydrates déjà formés lors du contact ciment/eau et en augmentant ainsi potentiellement la surface disponible pour la nucléation d'espèces.

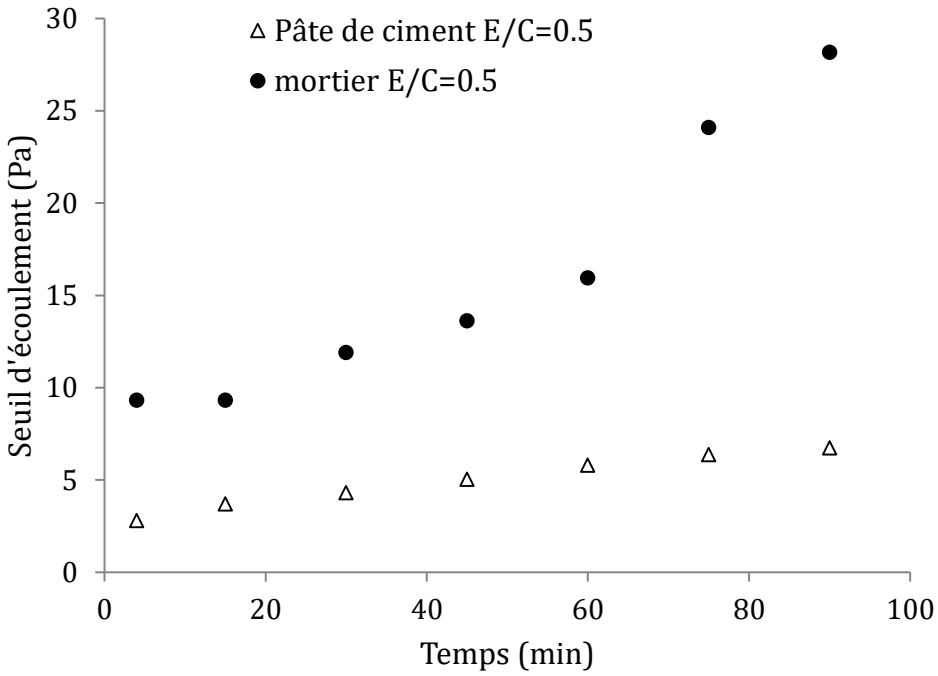

Figure 3-4. Evolution du seuil d'écoulement d'une pâte de ciment à E/C=0,5 et d'un mortier composé de granulats roulés très peu absorbant et d'une matrice à E/C=0,5

3.1.2. Rhéologie de mortiers de granulats poreux – Contribution de l'hydratation du ciment, du squelette granulaire et de l'absorption d'eau

Dans le but d'observer l'influence de l'absorption d'eau de granulats poreux sur la perte de rhéologie de mortiers, nous choisissons de déterminer le seuil d'écoulement des mortiers à partir de mesures d'étalement au cours du temps.

Nous utilisons dans cette étude des granulats secs ayant une absorption de 0.6% (granulats roulés naturels) à 9% (granulats recyclés) décrits au chapitre 1. La formulation des mortiers de granulats roulés est donnée dans le tableau 3-1 et la fraction volumique de granulats a été conservée constante pour chaque mélange. La procédure de malaxage initiale est donnée dans le tableau 3-2 et les mélanges ont été malaxés entre chaque mesure afin d'éviter tout phénomène de thixotropie. Nous avons conservé la quantité d'eau de gâchage constante, c'est-à-dire sans ajustement de l'eau absorbée par les granulats au cours de l'essai.

Pour le mélange contenant des éthers de cellulose (HEMC), les polymères à l'état solide ont été dissous dans l'eau de gâchage (0,2% par rapport à la masse d'eau) et la solution a été agitée pendant 12h à 300 tours/min.

Pour le mélange contenant des granulats recyclés saturés, les granulats ont été plongés dans l'eau 24h avant l'essai et séchés en surface à l'aide d'un sécheur.

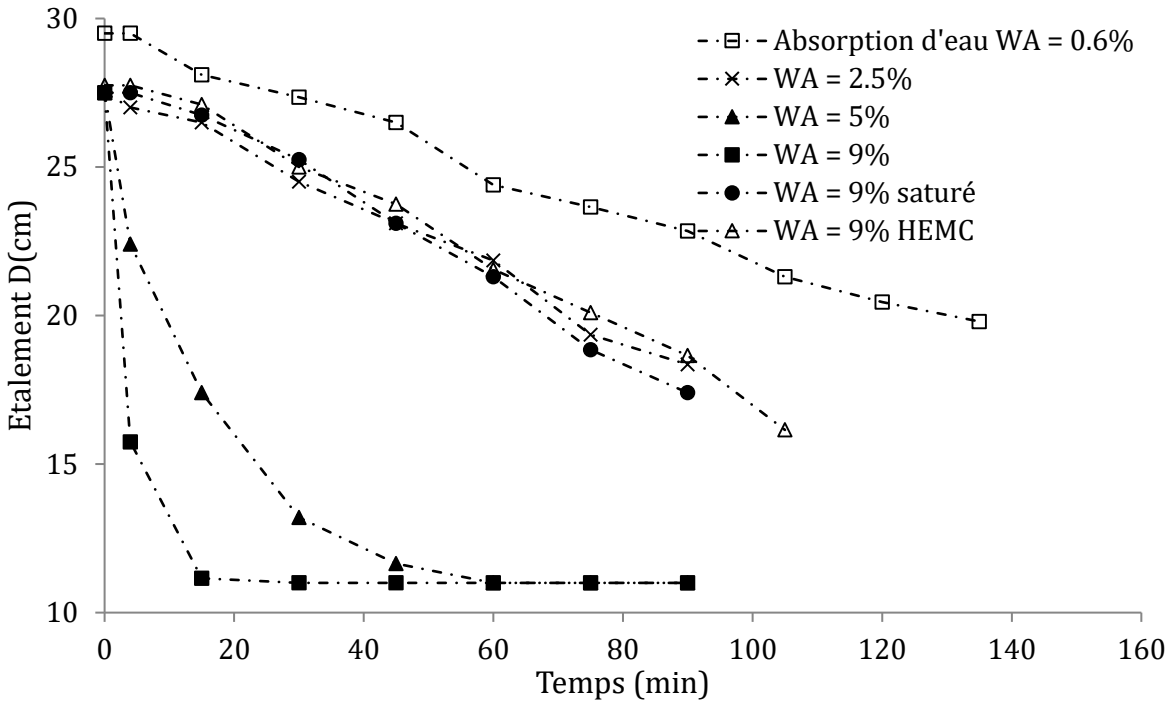

Figure 3-5. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers de granulats recyclés en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA) HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est de ±0,2cm

Dans cette étude, nous choisissons comme référence le mortier composé de granulats naturels roulés ayant une absorption d'eau de 0,6%. Nous admettons pour cette référence que l'absorption d'eau a lieu dès le premier contact entre les composants du mortier et avant la première mesure à 4 minutes.

Nous notons que le seuil d'écoulement du mélange de référence est plus faible en raison de la morphologie des grains quasiment sphériques. La compacité maximale d'un empilement de grains sphériques est en effet plus élevée que la compacité maximale de grains anguleux.

Dans un premier temps, nous pouvons observer pour ce mortier une perte de rhéologie lente exprimée par une diminution du diamètre d'étalement de 10cm en 135 minutes (Figure 3-5).

Ensuite, nous pouvons observer que l'absorption des granulats influence fortement la perte de rhéologie des mortiers et que ces mesures peuvent nous donner des informations sur la cinétique d'absorption des granulats. En effet, dans le cas du mortier de granulats recyclés ayant une forte absorption (9%), le diamètre d'étalement diminue très rapidement. Quinze minutes après le premier contact entre les composants, nous

atteignons un plateau correspondant à l'étalement minimal imposé par notre méthode d'essai (Cf chapitre 1).

Dans le cas des granulats ayant une absorption d'eau de 5%, la cinétique est plus lente et nous atteignons la limite du test d'étalement au bout d'une heure d'essai. La diminution du diamètre d'étalement reste cependant brutale, ce qui suggère une cinétique d'absorption rapide.

Nous avons également utilisé des granulats recyclés avec une absorption d'eau plus faible de l'ordre de 2,5%. Dans le cas de ce mortier, nous observons que la perte de rhéologie est plus lente.

Nous obtenons la même perte de rhéologie au cours du temps pour des granulats plus poreux saturés en eau et pour un système dans lequel nous avons ajouté des éthers de cellulose connus pour leur capacité à retenir l'eau dans la matrice cimentaire [35-37].

Ces résultats nous suggèrent que, dans le cas de nos granulats, l'ajout de ces agents rétenteurs d'eau permet de réduire l'absorption d'eau effective de granulats de 9 à 2,5% sur notre période d'observation.

Nous verrons, dans le chapitre 4, que les éthers de cellulose ne bloquent pas l'absorption mais la ralentissent fortement. Il semble que, pour le type de granulats recyclés issus de béton concassé utilisé dans ce chapitre, les polymères ralentissent ainsi fortement l'absorption d'eau pendant la durée de l'essai d'étalement étudiée ici.

Il est important de garder à l'esprit que la perte de fluidité de matériaux cimentaires contenant des inclusions absorbantes dépend de la perte de rhéologie de la pâte de ciment seule liée à l'hydratation du ciment et à l'absorption de l'eau libre dans le système par les granulats poreux. Le seuil initial dépend par ailleurs des propriétés d'empilement des inclusions. C'est donc une réponse globale de ces deux paramètres que nous observons par l'essai d'étalement.

Afin d'isoler l'influence de l'absorption d'eau des granulats sur la perte de fluidité des mortiers, nous corrigeons nos résultats pour nous affranchir des contributions du squelette et de la pâte de ciment seule au comportement rhéologique de nos systèmes.

3.1.3. Rhéologie de mortiers de granulats poreux – Contributions relatives de l'hydratation du ciment et de l'absorption d'eau

Les résultats d'étalement nous permettent là encore de déterminer l'évolution du seuil d'écoulement de chaque système au cours du temps à partir de la relation (1).

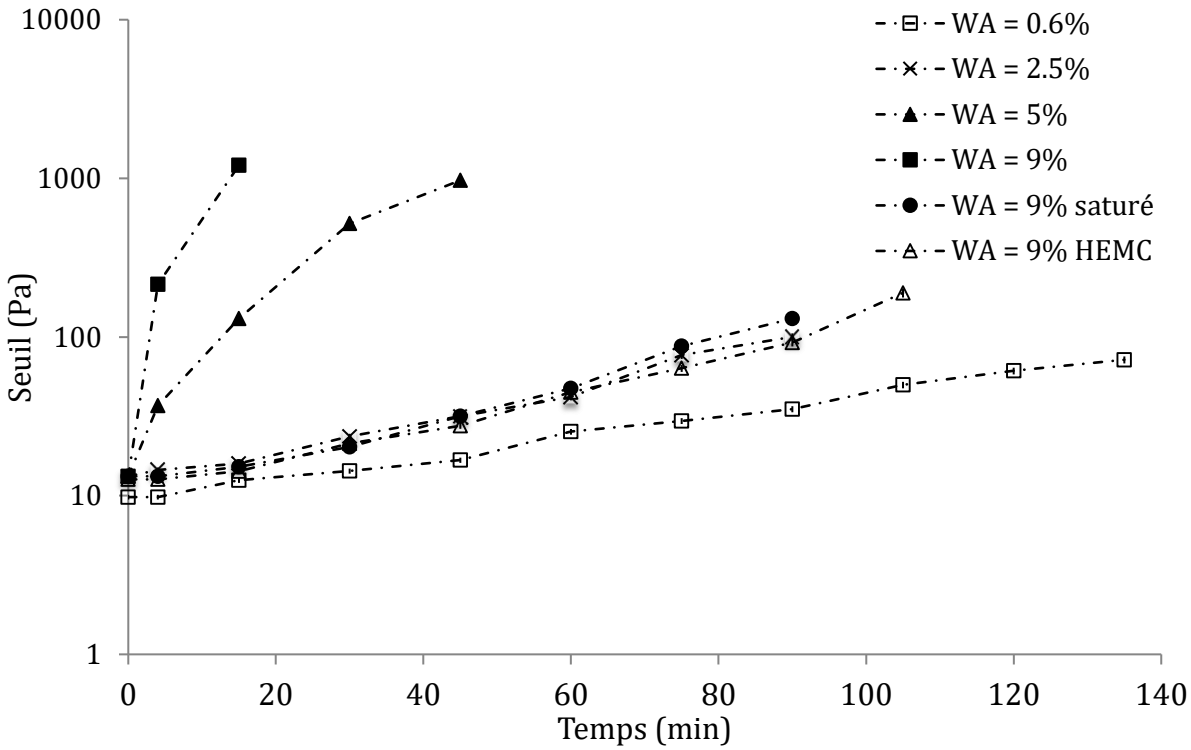

Figure 3-6. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers de granulats recyclés en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA) HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est confondue avec les points de données

Nous observons ici une différence de seuil initial entre les systèmes composés de granulats très poreux et notre système référence. Cette différence, qui est assez marquée pour les diamètres d'étalement initiaux (Figure 3-5), peut être expliquée, comme évoquée précédemment, par la différence de compacité maximale de chaque type de granulats.

Nous mesurons la compacité des sables utilisés en compactant un échantillon de grains, de masse connue, dans un bécher par une série de 10 chocs sous la contrainte d'une masse faisant office de piston.

La fraction volumique en granulats est conservée pour chaque formulation mais nous mesurons une compacité maximale de 57% pour les granulats recyclés et de 62% pour les granulats roulés de référence.

Le seuil d'écoulement dépend du rapport de la fraction volumique solide du système et de la compacité maximale des inclusions. La fraction volumique en inclusions étant conservée constante dans tous les mortiers, cette différence de compacité mesurée va dans le sens de nos résultats de rhéologie.

En effet, la compacité d'un ensemble d'inclusions est directement liée à leur morphologie. Dans notre cas, nous utilisons des granulats recyclés concassés qui présentent une angularité importante et des granulats roulés qui sont plus sphériques et moins rugueux comme illustrés sur la figure 3-7 [38][39].

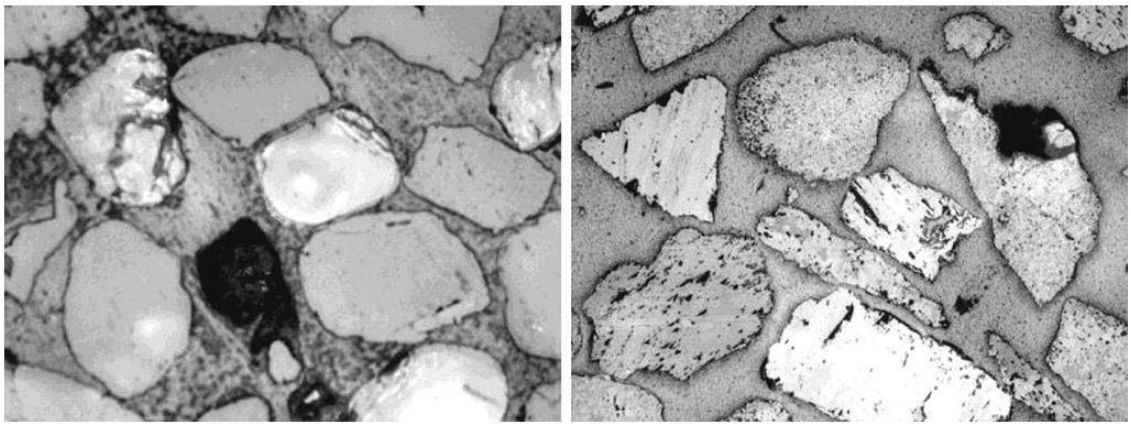

Figure 3-7. Morphologies de sables roulés (à gauche) et de sables concassés (à droite) [38]

Nous choisissons, sur la figure 3-8, de normaliser la valeur du seuil d'écoulement par la valeur du seuil d'écoulement initial, ce qui nous permet d'éliminer la contribution du squelette granulaire et des variations de compacité maximale à la perte de rhéologie de chaque système.

De cette façon, l'évolution du seuil est ici uniquement liée à l'hydratation du ciment et à la quantité d'eau libre dans le système.

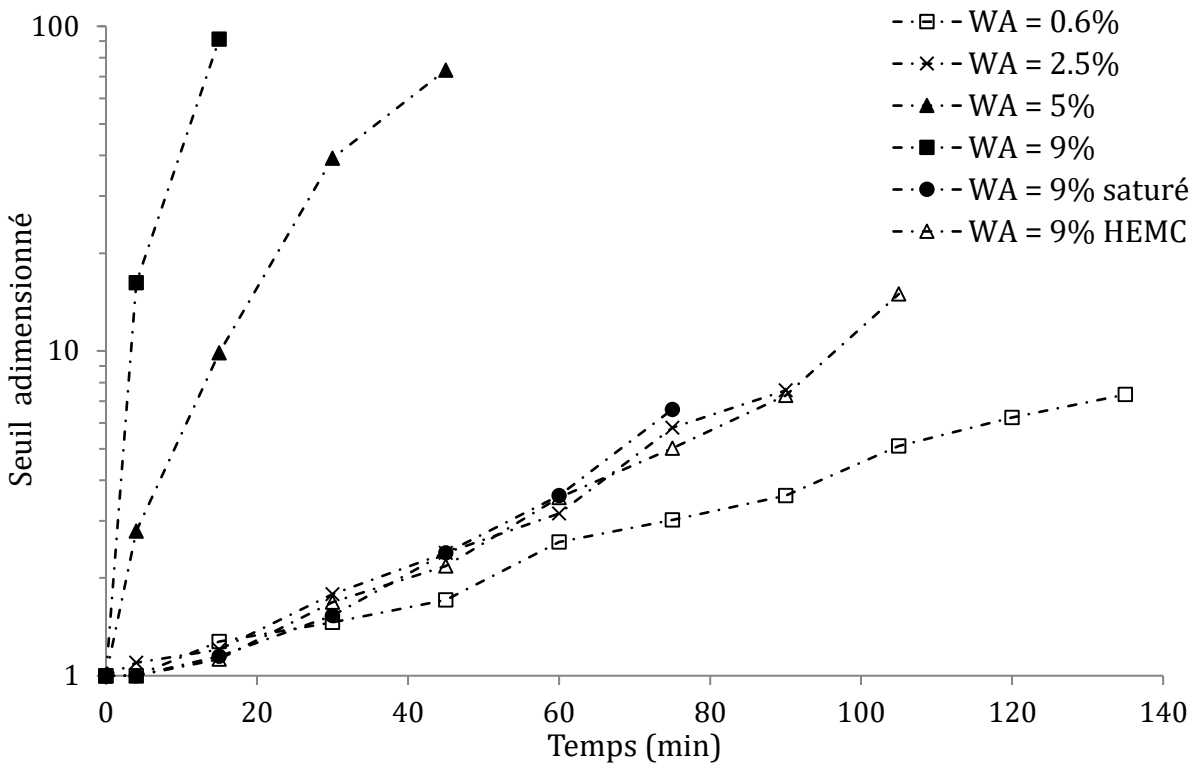

Figure 3-8. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers de granulats recyclés adimensionné par le seuil initial en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA) HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est confondue avec les points de données

Nous pouvons observer que l'évolution du seuil d'écoulement est rapide pour des granulats qui absorbent de 5 à 9% d'eau. Le seuil augmente à raison de deux décades dans le cadre de notre méthode d'essai (diamètre minimal de 11cm).

Dans le cas des mortiers de granulats moins poreux ou de granulats dont l'absorption est réduite par une saturation préalable ou par l'utilisation d'agents rétenteurs d'eau dans la matrice, l'évolution du seuil est plus lente et augmente d'une décade au terme de l'essai.

3.1.4. Rhéologie de mortiers de granulats poreux – Contribution de l'absorption d'eau des granulats

Nous devons maintenant nous affranchir de la contribution de l'hydratation du ciment au seuil d'écoulement. Nous avons émis l'hypothèse que l'absorption d'eau des granulats roulés est immédiate et complète. Dans ce cadre, nous admettons que seules la compacité du squelette granulaire et l'hydratation du ciment interviennent dans l'évolution du seuil d'écoulement au cours du temps du mortier de granulats naturels

roulés. Ayant déjà éliminée la contribution du squelette granulaire dans la figure 3-8, nous utilisons l'évolution du seuil de notre référence pour éliminer la contribution de l'évolution du seuil d'écoulement de la pâte de ciment sur la figure 3-9. Cette approche est rendue possible par le fait que nous avons montré précédemment que l'évolution relative de la fluidité liée à l'hydratation ne dépendait pas la quantité d'eau libre sur la plage de E/C comprise entre 0,4 et 0,5.

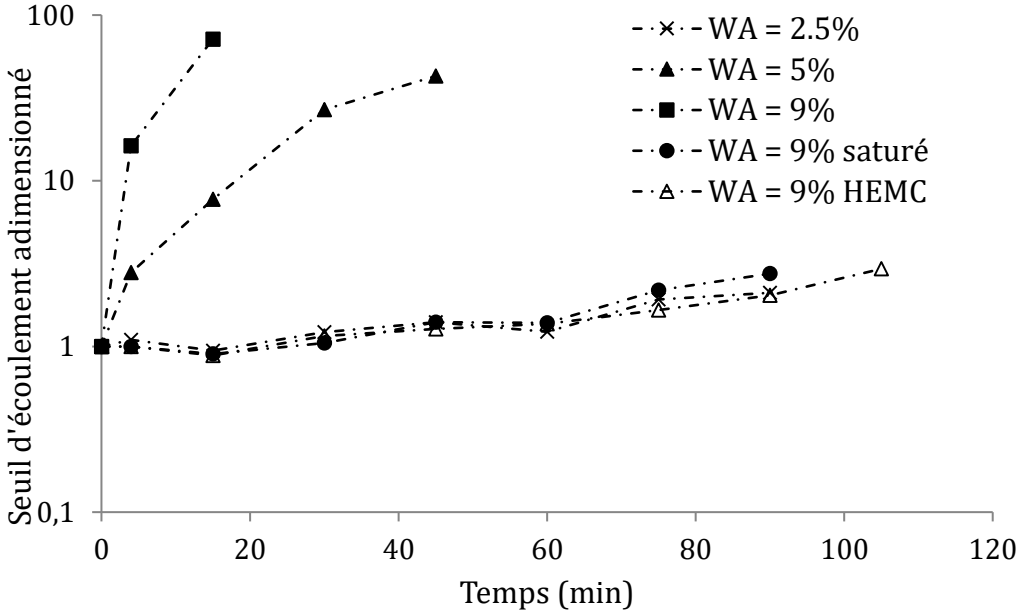

Figure 3-9. Evolution du seuil d'écoulement adimensionné par la valeur de seuil initial du mortier et corrigé par l'évolution du seuil de la pâte de ciment en fonction du temps et de l'absorption d'eau des granulats (WA). HEMC : éthers de cellulose. La barre d'erreur est confondue avec les points de données

Nous obtenons sur cette figure des évolutions de seuil d'écoulement uniquement liées à la quantité d'eau libre dans le système et donc, liées directement à l'absorption d'eau des granulats. Les matériaux dont l'absorption est faible, qui sont préalablement saturés ou dont l'absorption est ralentie par la présence d'éthers de cellulose ne subissent pas d'évolution autre que celle liée à l'hydratation.

L'utilisation de granulats recyclés poreux secs impacte donc directement la fluidité des matériaux cimentaires de façon rapide (quelques dizaines de minutes). Ces résultats suggèrent aussi qu'il est possible de contrôler cette absorption d'eau par l'utilisation d'agents rétenteurs d'eau qui permettent, par des effets de viscosité ou de colmatage des pores, de ralentir considérablement la cinétique d'absorption.

Il apparaît également possible de limiter les conséquences de l'absorption des granulats recyclés sur la fluidité des matériaux cimentaires en les pré-saturant. Nous observons cependant un effet de l'absorption pour le mortier de granulats recyclés saturés sur la figure 3-9. Il est possible que les granulats n'aient pas été totalement saturés puisqu'ils ont été plongés dans l'eau avant l'essai puis séchés en surface et le procédé de séchage n'est pas optimal pour ce type de granulats à la rugosité de surface importante.

3.1.5. Corrélation entre la perte de rhéologie de mortiers et l'absorption d'eau des granulats

Un simple essai d'étalement répété au cours du temps nous a permis d'obtenir plusieurs informations sur des mortiers contenant des granulats avec différentes absorptions d'eau. D'une part, nous pouvons déterminer le seuil d'écoulement mais nous pouvons également le relier à l'absorption d'eau des granulats.

Nous pouvons, par exemple, déterminer le temps nécessaire pour doubler le seuil d'écoulement et le relier à l'absorption d'eau maximale des granulats. De cette façon, un essai facile à mettre en œuvre, nécessitant peu de matériau et très souvent réalisé en laboratoire ou sur chantier peut nous donner un ordre de grandeur de l'absorption d'eau des granulats s'ils n'ont pas été caractérisés d'une autre façon.

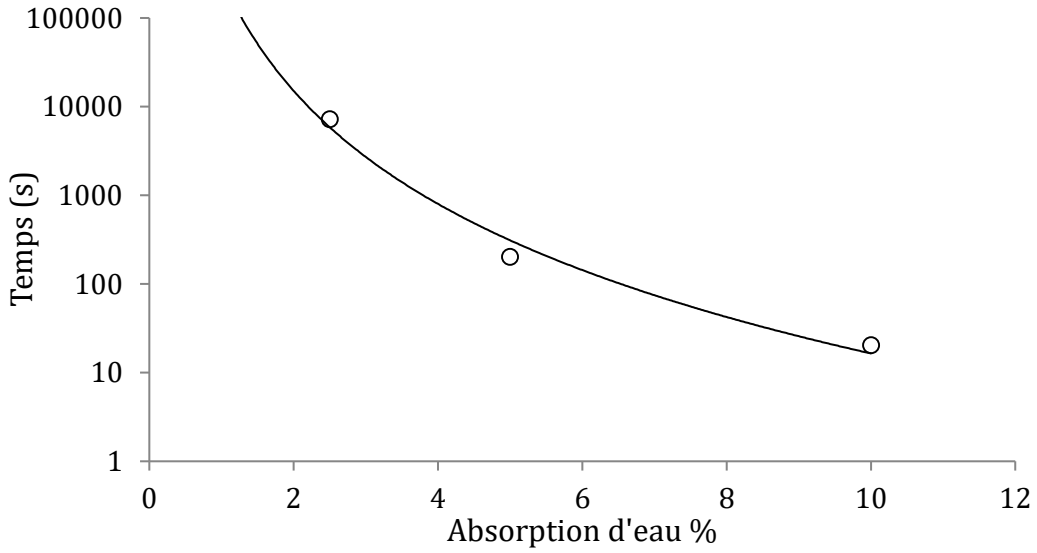

Figure 3-10. Temps nécessaire pour doubler le seuil d'écoulement du mortier en fonction de l'absorption d'eau des granulats. Ici, seule la contribution de l'absorption d'eau des granulats est prise en compte dans l'évolution du seuil d'écoulement

Sur la figure 3-10, nous avons déterminé le temps nécessaire pour doubler le seuil d'écoulement initial pour chaque type de granulats. Nous remarquons que ce temps peut varier de quelques dizaines à plusieurs milliers de secondes. Il semble donc que la méthode proposée couvre une gamme intéressante d'absorption d'eau associée à des pertes de rhéologie observables par un simple essai d'étalement.

3.2. Influence de l'état initial d'humidité de granulats sur l'évolution du seuil de mortiers au cours du temps et de la formulation

Dans cette partie, nous observons l'influence de la teneur en eau initiale des granulats sur la perte de rhéologie de mortiers. Nous nous intéressons également à l'influence de la stratégie de formulation des mortiers vis à vis de la forte absorption d'eau qui consiste à prendre en compte et à corriger la part d'eau qui sera absorbée par les granulats avant la prise.

Nous étudions l'évolution de la perte de rhéologie de ces différents mortiers par des mesures d'étalement au cours du temps. Le système est malaxé en continu entre chaque mesure dans le but d'éviter tout phénomène de thixotropie.

Pour cette étude, nous avons fait varier la teneur en eau initiale de granulats concassés ayant une absorption maximale de l'ordre de 3% et nous avons observé le comportement rhéologique de mortiers. Dans un premier temps, nous avons conservé la quantité d'eau totale de chaque système constante en ajustant à partir de la teneur en eau initiale des granulats et dans un second temps, la quantité d'eau de gâchage a été gardée constante. La première méthode correspond à ce qui est couramment employé sur chantier et consiste à compenser l'absorption par un ajout d'eau de gâchage. Cette technique permet d'éviter le transfert d'une partie de l'eau de gâchage dans les granulats et une perte d'ouvrabilité du matériau après gâchage.

La formule et le protocole de malaxage des mortiers sont donnés dans les tableaux 3-1 et 3-2. Entre chaque mesure, les mélanges ont été constamment malaxés à 67 tours/min

3.2.1. Mortiers avec quantité d'eau totale constante

Le comportement rhéologique des différents mortiers a été observé au travers de mesures d'étalement (Figure 3-11).

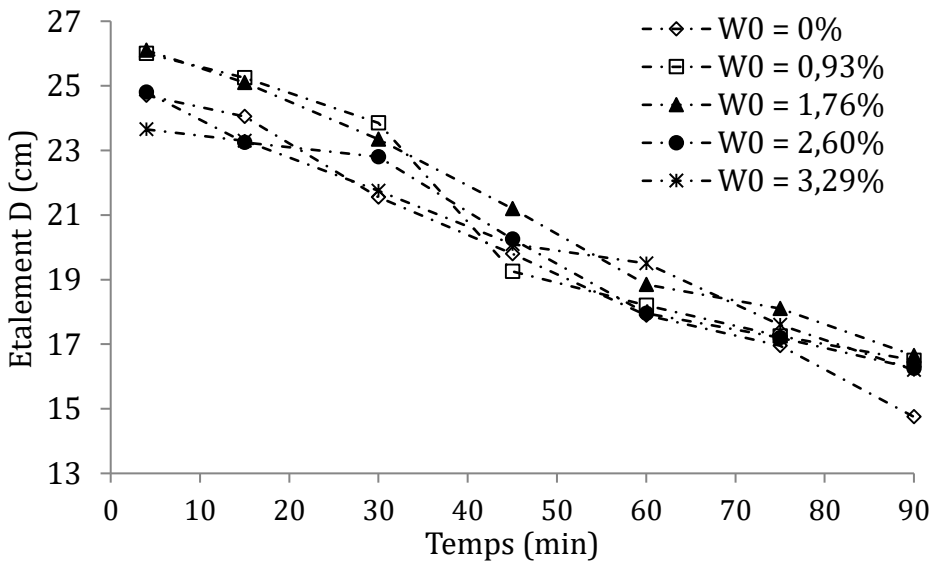

Figure 3-11. Evolution du diamètre d'étalement D de mortiers au cours du temps en fonction de la teneur en eau initiale des granulats. La barre d'erreur est de ±0,2cm

La différence observée entre les diamètres d'étalement initiaux de chaque système est liée aux volumes d'échantillons testés. Pour détecter de réelles différences de comportement rhéologique, nous déterminons l'évolution du seuil d'écoulement au cours du temps (Figure 3-12).

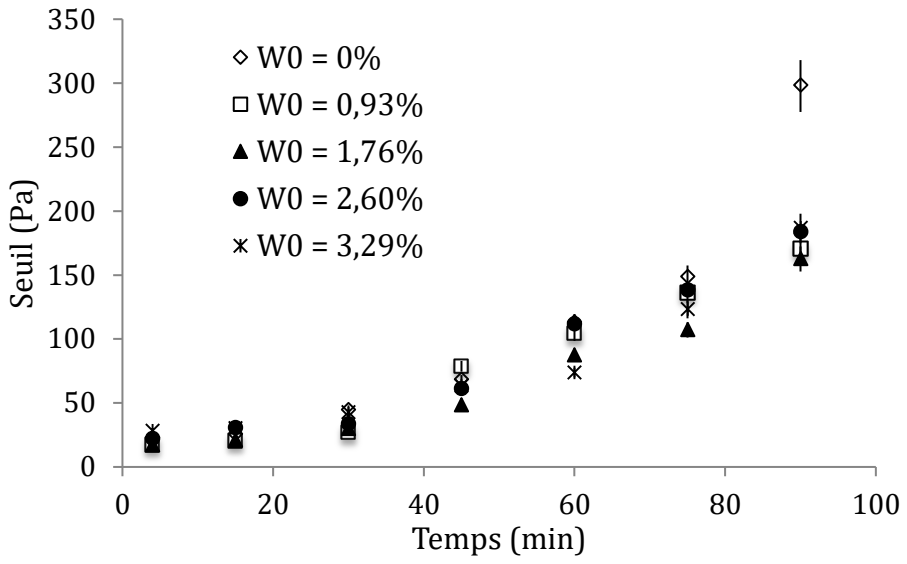

Figure 3-12. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers en fonction de la teneur en eau initiale des granulats. La quantité d'eau totale est constante pour chaque système

Nous observons une forte augmentation du seuil pour le système contenant les granulats secs. Pour enlever la contribution du squelette à l'évolution du seuil, nous normalisons nos résultats par la valeur de seuil final pour chaque mélange. Nous considérons ainsi l'état final comme la référence après absorption des granulats. Si la compensation de l'eau est efficace, les systèmes devraient, en effet, être similaires après l'absorption de l'eau en surplus par les granulats.

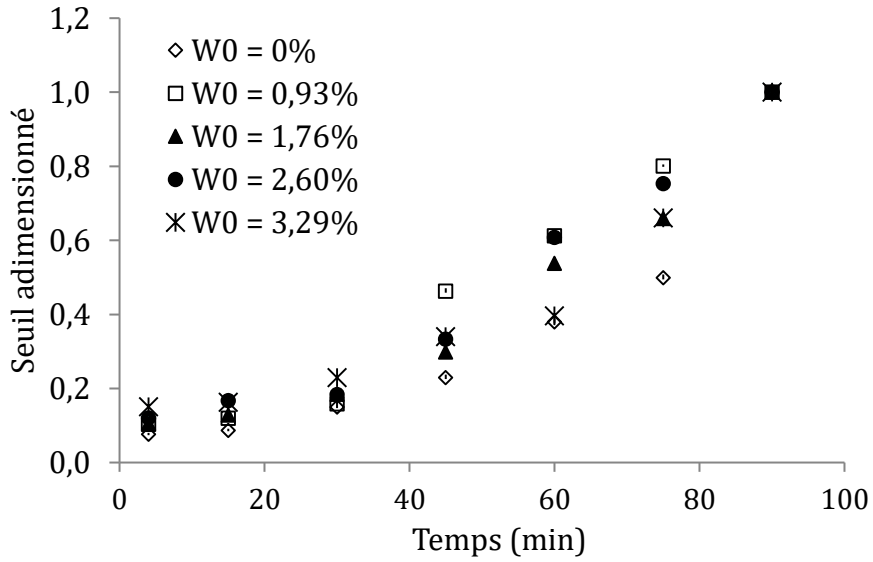

Figure 3-13. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil final en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats. ***La barre d'erreur est confondue avec les points de données***

La quantité d'eau totale est conservée dans chaque système. Dans ce cas, si l'absorption des granulats est immédiate et totale, la quantité d'eau disponible pour l'écoulement doit être la même et les comportements rhéologiques similaires.

Ici, nous observons des évolutions de seuil d'écoulement très différentes pour chaque système. Dans le cas de granulats saturés (W0=3.29%), le seuil est multiplié par 7 en 90 minutes et dans le cas de granulats secs (W0=0%), le seuil est multiplié par 13 en 90 minutes.

Nous corrigeons les résultats afin d'isoler la contribution de l'absorption à l'évolution du seuil. Nous choisissons le système contenant des granulats sursaturés (W0=3,29%) comme la référence sans absorption.

La figure 3-14 présente les évolutions de seuil au cours du temps uniquement liées à la quantité d'eau dans le système qui dépend de l'absorption d'eau des granulats. De manière globale, les systèmes commencent avec une fluidité supérieure liée à l'excès d'eau dans la matrice.

L'évolution de chaque système devrait tendre vers l'évolution du système sans absorption. Les résultats de la figure 3-14 ne vont pas dans ce sens. Nous observons une augmentation du seuil liée à l'absorption mais nous avons vu que l'évolution du seuil de la pâte de ciment dépend du rapport eau/ciment (Figure 3-2). Dans ce cas, les variations du rapport E/C de la matrice au cours de l'absorption des granulats font varier le seuil d'écoulement. Si le rapport E/C de la pâte passe de 0,5 à 0,45, le seuil peut doubler et donc fausser notre analyse. Ces écarts devraient disparaitre suite à la prise en compte de notre référence mais les variations finales sont de l'ordre de l'erreur de notre mesure.

Dans le cas de granulats poreux constitués de calcaire concassé, la cinétique d'absorption semble être lente et il est ainsi difficile d'utiliser des mesures d'étalement pour capturer le phénomène d'absorption.

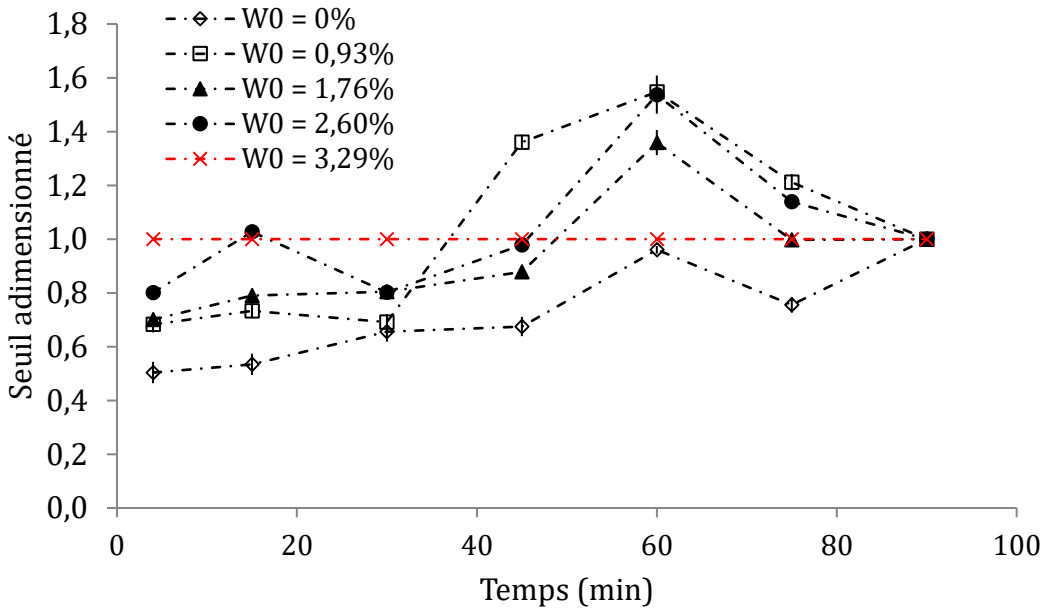

Figure 3-14. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil final et corrigé par l'évolution du seuil du système sans absorption (W0=3,29%)

3.2.2. Mortiers avec quantité d'eau de gâchage constante

Nous nous intéressons maintenant au comportement rhéologique de mortiers dont l'eau de gâchage est maintenue constante. Nous n'avons donc pas fait d'ajustement de l'eau par rapport à l'eau déjà contenue dans les granulats.

Nous faisons varier la teneur en eau initiale de granulats dont l'absorption maximale est de l'ordre de 2,8%.

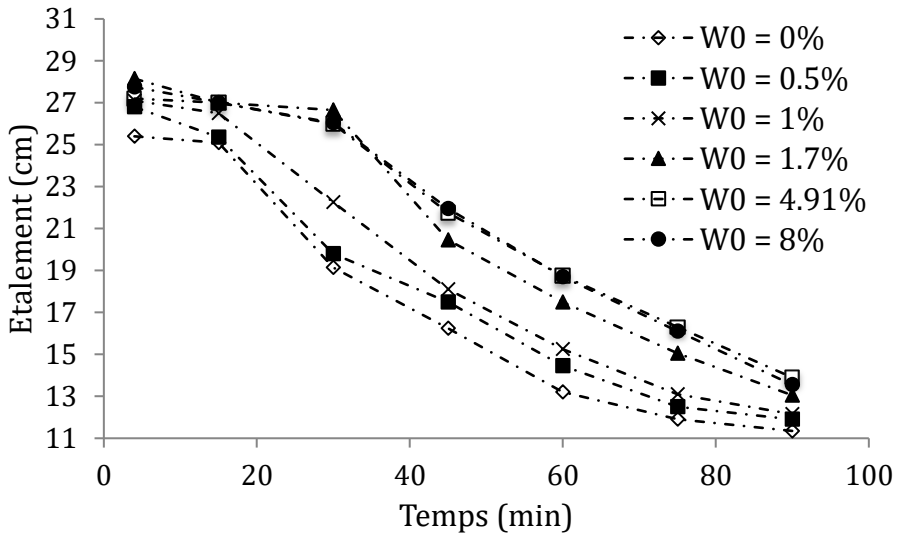

Figure 3-15. Evolution du diamètre d'étalement D de mortiers au cours du temps en fonction de la teneur initiale des granulats. La barre d'erreur est de ±0,2cm

Les mesures d'étalement montrent une perte de rhéologie importante pour tous les systèmes. Le diamètre d'étalement minimal imposé par notre méthode d'essai (11 cm) est pratiquement atteint pour tous les mortiers en 90 minutes.

Nous traduisons ces résultats en valeur de seuil dans le but d'observer l'effet de cette technique de formulation et de l'absorption des granulats sur la rhéologie des différents mortiers (Figure 3-16)

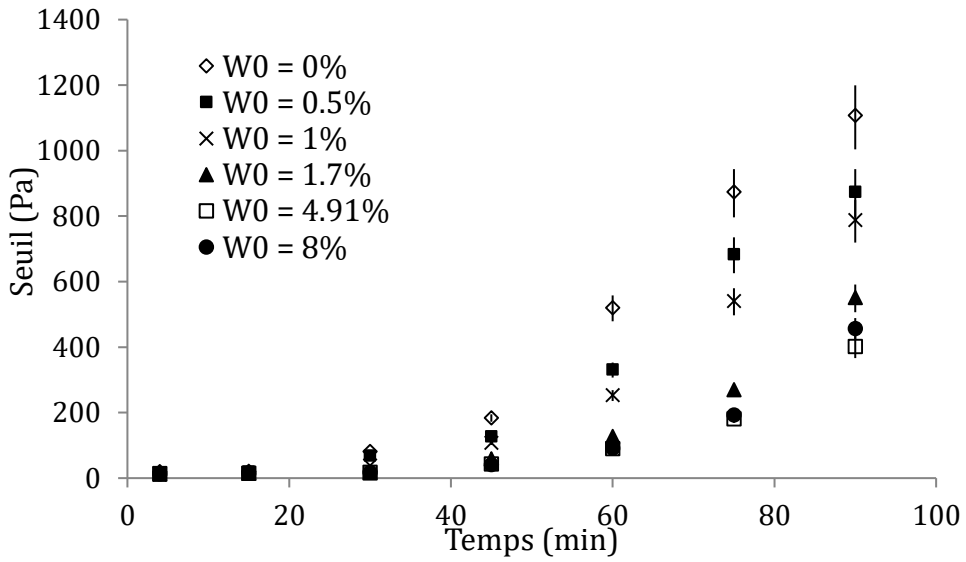

Figure 3-16. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats

Dans nos systèmes, la quantité d'eau de gâchage est la même donc plus les granulats absorbent et plus la quantité d'eau disponible pour l'écoulement est faible.

C'est ce que nous observons sur la figure 3-16 : l'évolution du seuil d'écoulement du mortiers contenant des granulats secs est plus rapide et importante que l'évolution du seuil des autres mortiers. Nous arrivons ensuite à un stade où les granulats sont complètements saturés et l'eau en excès vient s'ajouter à l'eau de gâchage en favorisant l'écoulement du mortier.

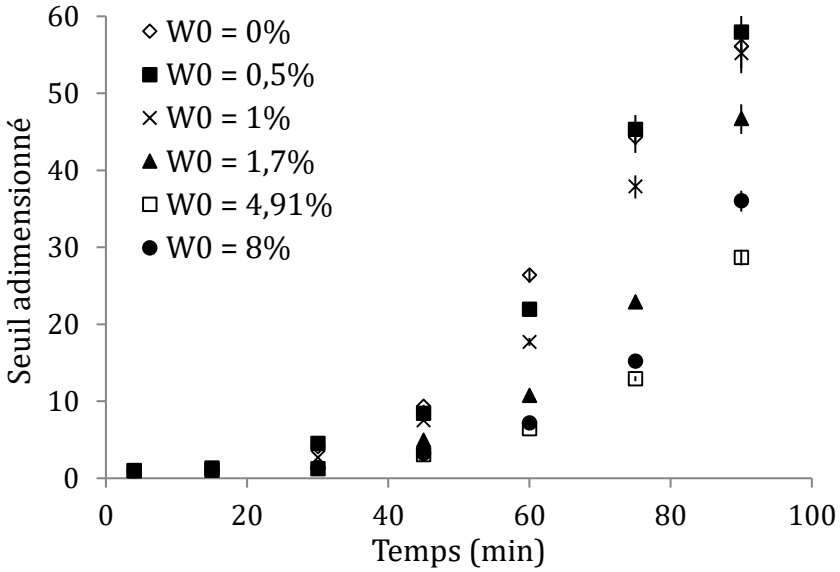

Figure 3-17. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil initial en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats

En normalisant les résultats par le seuil initial, nous éliminons la contribution du squelette granulaire au seuil d'écoulement. De cette façon, nous observons sur la figure 3-17 l'évolution du seuil de chaque mortier dépendant du seuil de la pâte de ciment et de l'absorption des granulats.

Afin d'isoler uniquement la contribution de l'absorption d'eau des granulats à l'évolution du seuil des mortiers, nous choisissons les systèmes contenant des granulats sursaturés (W0 = 4,91% et W0 = 8%) comme référence sans absorption. Nous corrigeons à partir de la référence les résultats sur la figure 3-17 sur la figure 3-18.

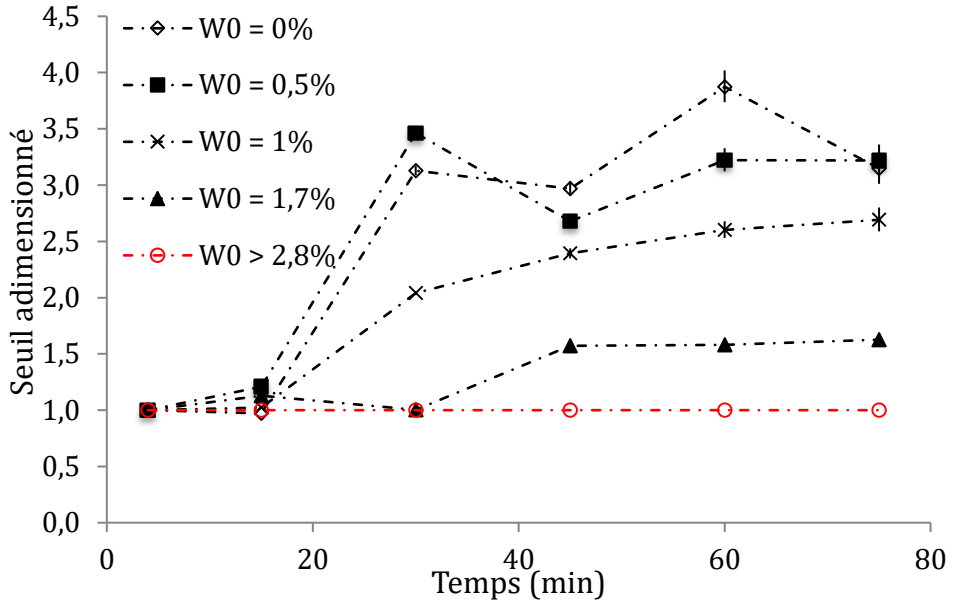

Figure 3-18. Evolution du seuil d'écoulement de mortiers adimensionné par le seuil initial et corrigé par la référence sans absorption en fonction du temps et de la teneur en eau initiale des granulats

Nous observons ici que l'absorption d'eau des granulats joue un rôle important sur la rhéologie des matériaux cimentaires. A 45 minutes, le seuil du mortier de granulats secs est le triple du seuil du mortier de granulats saturés.

L'absorption de l'eau de gâchage par les granulats entraine une diminution de la quantité d'eau dans le système et une diminution du rapport E/C de la matrice environnante qui implique une augmentation non négligeable du seuil d'écoulement.

Sans compensation de l'eau absorbée par les granulats, il est difficile de contrôler le comportement rhéologique d'un mortier.

Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la rhéologie de mortiers de granulats recyclés poreux. Dans un premier temps, nous avons fait varier l'absorption d'eau des granulats et nous avons pu observer que l'absorption d'eau a un effet considérable sur la perte de fluidité des matériaux cimentaires. Les granulats absorbent une partie de l'eau qui est nécessaire pour l'écoulement et pour l'hydratation du ciment.

Dans le cas de granulats recyclés, nous avons vu que l'absorption est rapide donc nous avons pu proposer une corrélation entre l'absorption d'eau maximale des granulats et l'évolution du seuil d'écoulement des matériaux cimentaires.

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de la formulation sur la perte de rhéologie de mortiers contenant des granulats naturels poreux. La méthode la plus couramment utilisée pour compenser la perte de fluidité liée à l'absorption des granulats est l'ajustement de l'eau de gâchage en fonction de la quantité d'eau initialement présente dans les granulats et en fonction de l'absorption à 24h des granulats. Les résultats de cette étude ont montré l'intérêt de l'ajustement préalable de l'eau dans la formule du matériau. Il apparaît difficile de contrôler la perte de rhéologie de mortiers sans compenser l'eau qui va être potentiellement absorbée par les granulats durant la phase de malaxage et de mise en place.

La cinétique d'absorption des granulats influe également sur ce procédé de formulation. Une cinétique d'absorption lente peut induire des variations progressives de seuil en changeant le rapport Eau/Ciment effectif de la matrice environnante. Il sera donc difficile dans le cas de granulats à la porosité fine de prévoir la rhéologie du mélange si l'eau absorbée n'a pas été compensée au préalable.

La pré-saturation des granulats est bénéfique à la conservation de la fluidité du mélange mais peut avoir des conséquences sur les propriétés du matériau durci.

Chapitre 4

Suivi de l'imbibition de granulats poreux par résonance magnétique nucléaire

Chapitre 4 : Suivi de l'imbibition de granulats poreux par résonance magnétique nucléaire

Les granulats poreux tels que les granulats recyclés ont généralement une cinétique d'absorption d'eau rapide. Cette cinétique n'est pas déterminée par la norme actuelle qui consiste à mesurer l'absorption d'eau après 24h de saturation. Ce laps de temps est généralement suffisant pour une absorption totale du granulat.

Cependant, dans le cas de granulats poreux, la cinétique d'absorption d'eau est un paramètre important qu'il faut prendre en compte dans la formulation et dans le procédé de malaxage des matériaux fabriqués avec ce type de granulats dont la microstructure varie en fonction de leur origine. En effet, l'absorption des granulats poreux est, dans la pratique, compensée par un ajout d'eau permettant d'estimer le rapport E/C final du matériau après l'absorption par les granulats supposée complète avant la fin du malaxage. Cependant, si la cinétique d'absorption est lente, nous avons montré dans le chapitre précédent que les granulats n'absorbent pas la quantité d'eau maximale qu'ils peuvent absorber et le surplus est disponible pour l'hydratation du ciment en augmentant le E/C final de la matrice. Ceci peut avoir des conséquences sur le comportement rhéologique du matériau mais également sur les résistances mécaniques après durcissement. A contrario, si la cinétique d'absorption des granulats poreux est rapide, le fort dégagement de l'air contenu dans les pores des granulats est également rapide et doit être pris en compte.

La méthode de suivi de l'absorption par pesée hydrostatique, définie au chapitre 1, peut être utilisée pour déterminer la cinétique d'absorption de granulats poreux grossiers que nous définissons comme des grains de taille supérieure à 5mm [9-10]. Cependant, dans le cas du sable, cette méthode est difficilement applicable en raison des difficultés à éliminer correctement les bulles d'air dégagées pendant l'absorption. Ces bulles d'air restent alors piégées dans l'échantillon et affectent la pesée. Cette difficulté technique nous impose de chercher d'autres moyens pour déterminer la cinétique d'absorption de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la cinétique d'absorption de granulats poreux mesurée par résonance magnétique nucléaire du proton. Cette technique permet de

quantifier l'eau à l'état liquide en fonction des temps de relaxation des spins des protons et d'observer les échanges hydriques entre deux milieux poreux [40][41] [14].

Dans ce chapitre, nous détaillons, dans un premier temps, la méthode d'essai adaptée à nos matériaux en commençant par une brève introduction à la RMN du proton et ses applications. Ensuite, nous rappelons la physique décrivant l'absorption d'eau d'un matériau poreux à travers nos résultats et nous cherchons à comprendre les paramètres physiques pouvant limiter l'absorption d'un granulat dans un fluide contenant des inclusions solides. Dans une dernière partie, nous nous intéressons aux différences entre l'absorption dans l'eau pure et dans une pâte de ciment fraîche et nous étudions l'influence de la température de séchage préliminaire des granulats sur ces résultats.

4.1. Résonance magnétique nucléaire du proton : principe et séquences utilisées

Dans cette section, nous décrivons le principe de la résonnance magnétique nucléaire (RMN) du proton. Nous détaillons ensuite les différentes séquences utilisées en fonction des différents mélanges étudiés dans cette étude.

4.1.1. Principe de la RMN

La résonance magnétique nucléaire est basée sur l'interaction entre le moment magnétique de spin de noyaux d'atomes et un champ magnétique externe. Dans notre étude, nous utilisons la RMN du proton de spin ½ de l'eau à l'état liquide.
L'échantillon est placé dans un champ magnétique homogène B_0. Deux niveaux d'énergie sont observés pour le noyau d'hydrogène pour lesquels les spins sont orientés parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique B_0 (figure 4-1). A l'équilibre thermodynamique, les spins se répartissent entre ces deux orientations selon la statistique de Boltzman. Les spins des protons sont en précession autour de B_0 (figure 4-2).

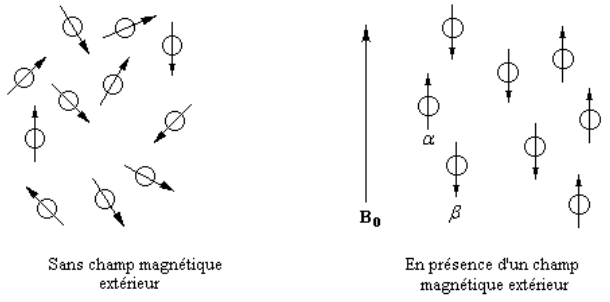

Figure 4-1. Illustration de l'orientation des spins selon le champ magnétique imposé B_0

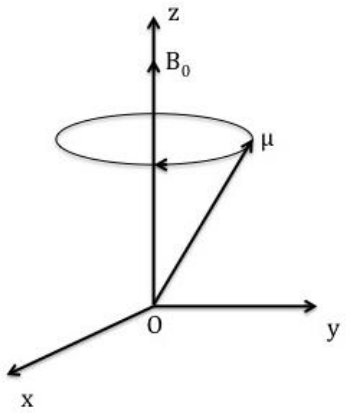

Figure 4-2. Représentation de la précession d'un spin

La somme des contributions des spins précessant autour de leur position d'équilibre induit une composante non nulle correspondant à l'aimantation M sur laquelle nous allons agir pendant les mesures.

Une impulsion radiofréquence est appliquée par l'intermédiaire d'un champ magnétique tournant B_1 de façon à perturber l'équilibre en excitant les spins. Les changements de niveaux d'énergie induits par l'excitation provoquent une diminution de la composante longitudinale de l'aimantation. L'excitation résulte également en l'apparition d'une aimantation transverse associée à l'établissement d'une cohérence entre les spins.

Après l'arrêt de l'excitation, les spins relaxent pour revenir à leur état d'équilibre dans le champ magnétique fixe B_0. Au cours de la relaxation, il est possible de mesurer deux temps de relaxation : T_1 le temps de relaxation longitudinale M_z (spin-réseau) lié au retour à la position initiale de l'aimantation et T_2 le temps de relaxation transversale M_{xy} (spin-spin) lié à la perte de cohérence des spins pour retourner à leur position initiale.

A ces temps de relaxation est associée une intensité de signal RMN qui est directement proportionnelle à la quantité de protons dans l'échantillon.

L'expérience est répétée pour améliorer le rapport signal/bruit. Entre chaque répétition, un temps d'attente T_R est ménagé pour laisser le temps aux spins de revenir à l'équilibre thermodynamique.

En RMN des milieux poreux, Brownstein et Tarr ont proposé une théorie reliant les temps de relaxation T_1 et T_2 à la taille des pores [42]. Selon cette théorie, dans un pore sphérique, les protons situés à la surface et les protons situés au cœur ont des temps de relaxation différents. Les premiers relaxent rapidement et les seconds plus lentement. Dans les petits pores, les protons subissent tous l'influence de la surface et T_1 s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{S}{V} \qquad 4\text{-}1$$

avec S la surface de contact entre l'eau et le solide et V le volume d'eau.

En considérant les pores sphériques, le rapport volume sur surface peut être assimilé à une taille de pores [40][42][43][44].

De cette façon, en ayant des gammes de pores distinctes, nous pouvons faire la différence entre l'eau contenue dans le réseau poreux du matériau et l'eau libre autour du matériau. Cette méthode permet aussi d'être semi-quantitatif dans certaines conditions (Cf chapitre 1) et de déterminer les proportions d'eau en fonction de leur localisation. En paramétrant une séquence assez courte, nous sommes en mesure de déterminer la quantité d'eau pénétrant dans le matériau au cours du temps dès le premier contact avec l'eau.

4.1.2. Séquences utilisées

Nous avons utilisé plusieurs séquences pour ces travaux qui ont été adaptées en fonction de l'échantillon traité. Nous étudions ici des granulats recyclés composés uniquement de pâte de ciment durcie fabriquée en laboratoire. La porosité de ces granulats est de l'ordre de 35,5% pour une absorption d'eau de l'ordre de 21,5% par rapport à la masse sèche.

4.1.2.1. Séquence de suivi de T_1 par inversion-récupération

Nous utilisons la méthode d'inversion-récupération pour mesurer la décroissance de l'aimantation longitudinale (impulsions 180-90°). La séquence de mesure se compose

d'une inversion de l'aimantation par une impulsion de 180°. Une impulsion de 90° est appliquée, après un temps d'inversion t_i, pour faire apparaître une composante transversale permettant la détection du signal par le récepteur. Le retour de l'aimantation vers sa position d'équilibre thermodynamique (M_0) est appelé « Free Induction Decay (FID). Nous nous intéressons ici à la quantité de signal associée au FID pour un temps d'inversion t_i donné.

Le retour à l'équilibre de l'aimantation dans le champ magnétique B_0 est donnée par la relation exponentielle $M(t_i) = M_0(1 - 2\exp\left(-\frac{t_i}{T_1}\right))$. L'inversion de la Laplace des mesures de relaxation a été calculée pour déterminer les composantes en T_1 par un programme type Contin [28]. Dans le cas des systèmes multi-échelles ayant des temps de relaxation différents, la courbe de repousse de l'aimantation est considérée comme la somme de composantes mono-exponentielles.

Paramètres des mesures

Une séquence de suivi de temps de relaxation T_1 a été utilisée pour le suivi de l'imbibition des granulats dans une pâte de ciment fraîche. Nous avons choisi cette séquence qui permettait d'obtenir le signal de l'eau dans les granulats et le signal de l'eau dans la pâte environnante en un temps de mesure court (2min).

Connaissant au préalable les temps de relaxation associés à notre système, nous pouvons choisir la gamme de temps d'inversion à explorer. Nous choisissons $t_{i,min}=T_{1,min}/10$ et $t_{i,max}=5T_{1,max}$. Dans le cas d'un système complexe avec plusieurs T_1, nous choisissons 10 points par décade de t_i qui sont répartis de manière logarithmique. Pour s'assurer que l'aimantation ait complètement repoussé avant un nouveau cycle d'inversion-récupération, nous imposons un temps de répétition T_R égal à 5 fois la valeur de T_1. De cette façon, nous récupérons 99% du signal initial. Le temps de répétition est la principale contrainte pour réduire le temps d'expérience. Par exemple, l'eau libre, avec un T_1 de 2,5s, impose un T_R de 12,5s.

Nous choisissons ensuite le nombre de scans permettant de moyenner la mesure et d'augmenter le rapport signal/bruit (4 scans minimum dans notre cas).

Après traitement des mesures de relaxation, nous obtenons une distribution de signal en fonction de T_1 comme illustrée sur la figure 4-3.

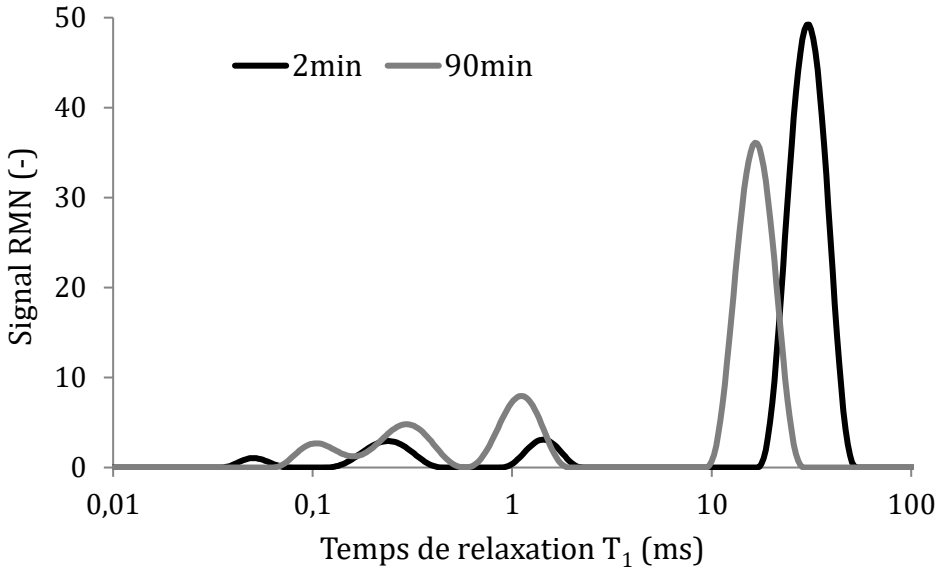

Figure 4-3. Distribution de temps de relaxation T1 d'un système granulats de pâte de ciment – pâte de ciment fraîche à E/C=0,5 en fonction du temps après le début de l'hydratation. Les pics à 29ms (2min) et à 16ms (90min) correspondent à la pâte de ciment fraîche autour des granulats et les autres pics correspondent à l'eau dans les granulats

Les pics obtenus nous permettent de distinguer correctement l'eau présente dans les pores et l'eau de la pâte de ciment fraîche. L'aire sous chaque pic est proportionnelle à la quantité d'eau dans les pores. De cette façon, en connaissant la quantité d'eau ajoutée au système, nous pouvons déterminer la quantité d'eau transférée de la pâte de ciment aux granulats de façon assez précise. Il faut par contre garder à l'esprit qu'une partie de l'eau de la pâte de ciment peut être consommée par l'hydratation du ciment et malgré le temps de mesure total relativement court (moins d'une heure), nous quantifions l'eau totale du système à partir de la première distribution à 2 minutes et nous calculons l'absorption d'eau à partir de la quantité de signal sous les pics correspondant aux pores des granulats.

Après validation de la séquence, la répétabilité de la mesure a été vérifiée sur 2 échantillons de granulats différents (Figure 4-4).

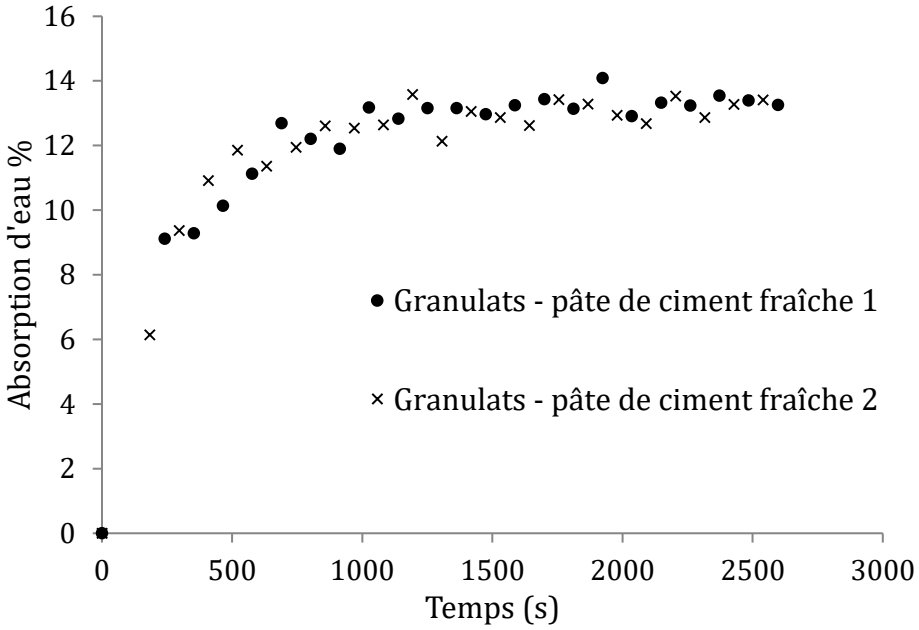

Figure 4-4. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans une pâte de ciment fraîche à E/C=0,5 répétée sur 2 échantillons différents

4.1.2.2. Séquence de suivi de T_2 par spectrométrie RMN

Dans cette étude, nous utilisons également une séquence de suivi de temps de relaxation transversal T_2 notamment pour le suivi de l'imbibition simple de granulats dans l'eau. Nous choisissons d'utiliser cette méthode dans le cas de l'eau pour réduire le temps de mesure.

Nous utilisons la séquence CPMG, développée par Carr, Purcell, Meiboom et Gill, dite « d'écho de spin » qui consiste à perturber le champ en imposant une impulsion de 90° qui amène l'aimantation dans le plan x,y, suivie d'un train de *n* impulsions 180° séparées d'un intervalle de temps 2τ [45]. Au milieu de chaque intervalle, un écho est formé. Son amplitude décroit selon $M(t_i) = M_0 \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right)$.

Nous choisissons un intervalle τ constant et l'acquisition des échos sont fait successivement, sans attente de la repousse de l'aimantation. Ceci permet d'obtenir des temps de mesures plus courts que dans le cas d'un suivi de T_1.

Cette méthode nous permet d'obtenir un suivi très précis de la pénétration de l'eau dans les granulats et nous choisissons ici de suivre la décroissance du pic de l'eau libre autour des granulats pour déterminer la part d'eau qui a été absorbée (Figure 4-5). Nous

focalisons les mesures sur des valeurs de T_2 comprises en 10 et 10000 ms pour réduire le temps de mesure.

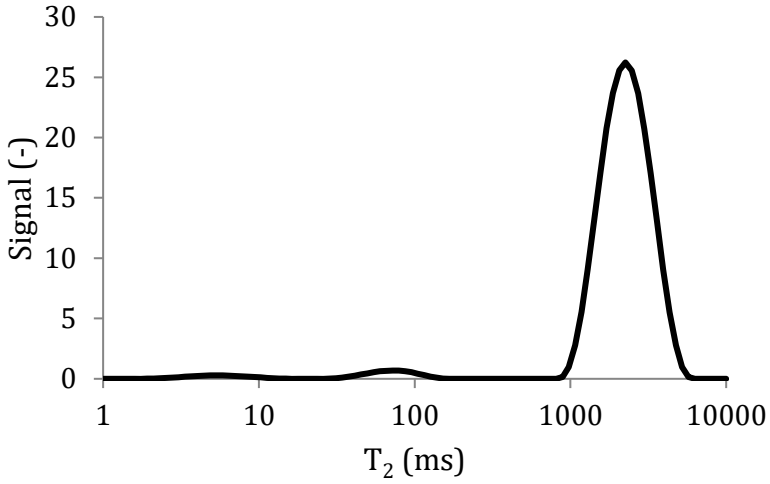

Figure 4-5. Distribution de temps de relaxation T_2 d'un système granulats de pâte de ciment – eau. Le pic à 2,1s correspond à l'eau autour des granulats et les autres pics correspondent à l'eau dans les granulats. L'aire sous chaque pic est proportionnelle à la quantité d'eau dans les pores

Pour cela, nous avons utilisé des courbes de calibration de quantité de signal en fonction de la masse d'eau seule permettant de déterminer la quantité d'eau absorbée par les granulats (Figure 4-6).

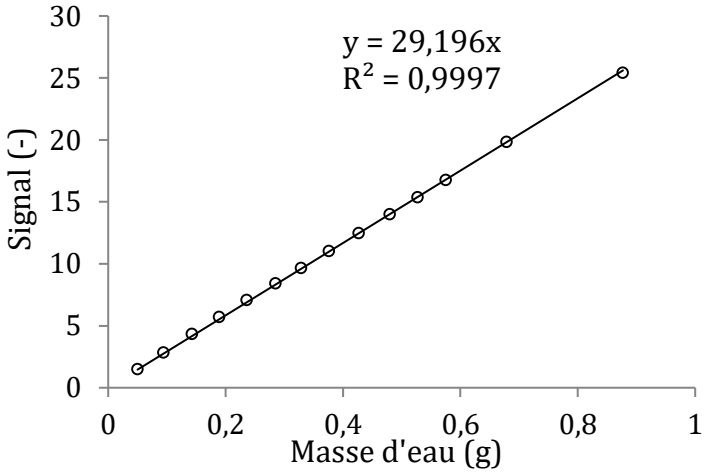

*Figure 4-6. Courbe de calibration du signal RMN correspondant au pic de **l'eau seule sans granulats***

Le suivi des temps de relaxation T_2 nous permet d'avoir des temps de mesure très courts (environ 1min30) et nous évite de traiter les données par inversion de Laplace. Nous remarquons cependant une évaporation pendant les mesures due à un échauffement de l'échantillon. L'évaporation de l'eau a été prise en compte dans tous les suivis

d'imbibition en réalisant des courbes de calibration correspondant à l'évaporation de l'eau (Figure 4-7). Nous remarquons une évaporation pendant les 15 premières minutes de l'essai suivi d'une stabilisation. A partir de ce moment, un équilibre se produit entre l'eau évaporée et l'eau condensée sur la paroi qui s'écoule vers le fond du tube. La condensation sur les parois du tube est visible sur environ 2 cm au dessus de l'échantillon.

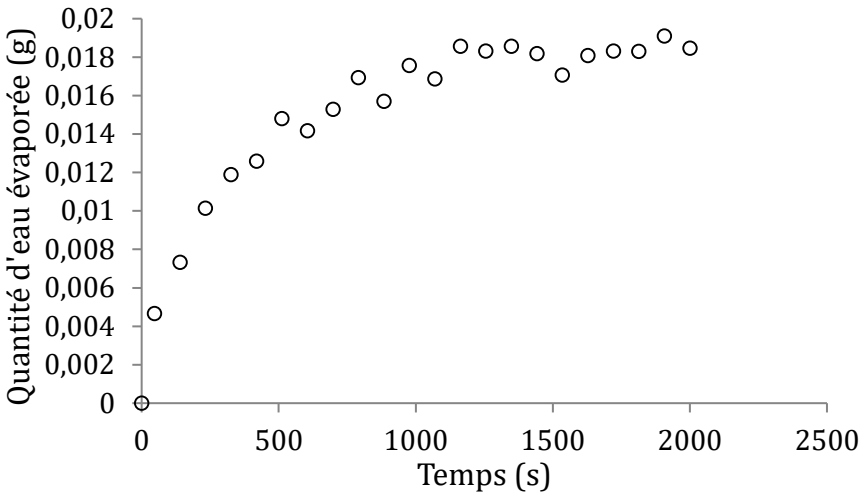

Figure 4-7. Courbe de calibration de l'évaporation de l'eau pure en fonction du temps

Après validation des paramètres, nous vérifions la répétabilité des mesures sur deux échantillons différents (Figure 4-8).

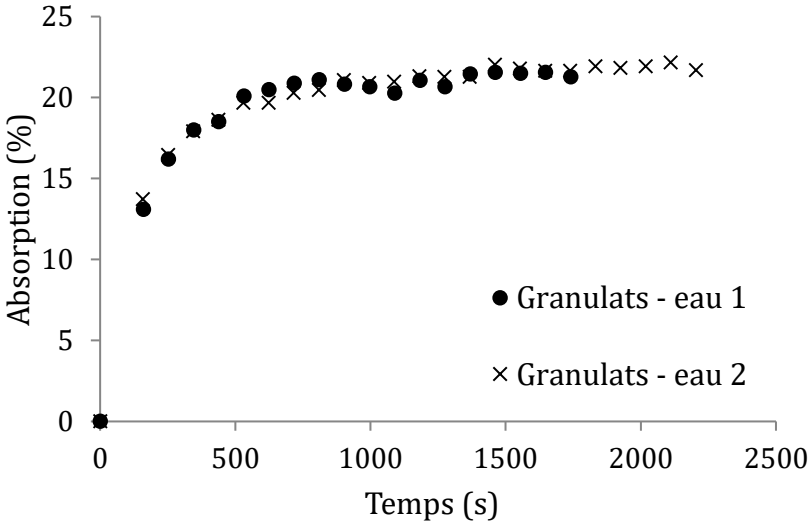

Figure 4-8. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau répétée sur 2 échantillons différents

4.2. Transferts d'eau dans les granulats poreux

Les granulats poreux sont généralement caractérisés de la même façon que les granulats peu poreux (calcaire ou siliceux). En laboratoire, les granulats sont séchés à 105°C puis l'absorption d'eau et la masse volumique des grains sont déterminées d'après la norme NF 1097-6. Dans le cas de granulats recyclés, la température de séchage peut être réduite à 75°C afin d'éviter toute fissuration de la pâte de ciment adhérente [46]. L'absorption d'eau est déterminée dans l'eau pure et cette valeur d'absorption est intégrée dans la formulation des matériaux cimentaires afin de compenser l'eau absorbée par les granulats pendant le gâchage. L'absorption d'eau est donc considérée, dans la pratique industrielle, comme étant similaire dans l'eau pure et dans une pâte de ciment fraîche.

4.2.1. Cinétique d'absorption de granulats poreux dans l'eau

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'imbibition d'un sable de pâte de ciment immergé dans l'eau. Les granulats ont été préalablement séchés à 75°C. Nous observons, par mesure de RMN du proton, la cinétique d'absorption d'un sable constitué de pâte de ciment durcie (décrit au chapitre 1) et mature dans l'eau (Figure 4-9).

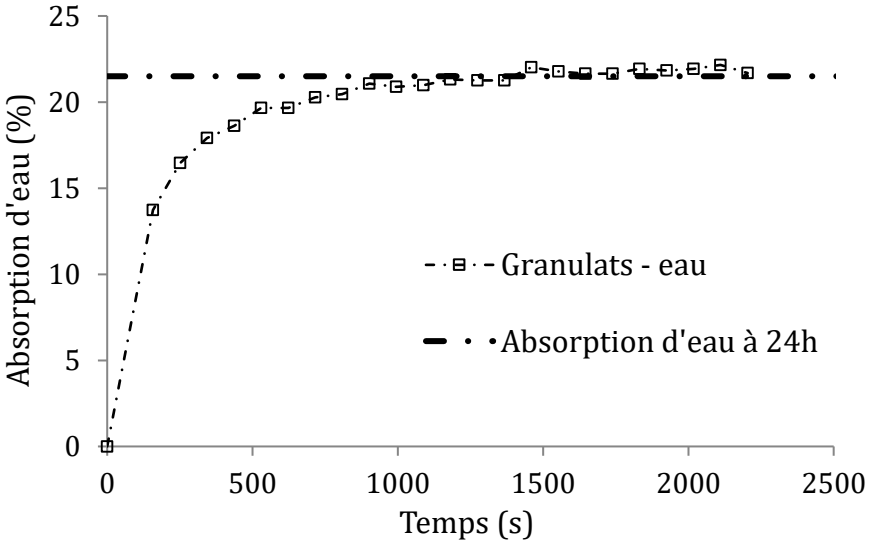

Figure 4-9. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau

Nous observons que la cinétique d'absorption d'un granulat très poreux (35% de porosité) est très rapide. Avant la première mesure, le matériau a déjà absorbé plus de 50% de l'eau qu'il peut absorber.

L'absorption d'eau des matériaux poreux est souvent décrite de la même façon que l'ascension capillaire h dans un tube de rayon r par la loi de Lucas-Washburn [47] :

$$h = (\frac{\gamma r cos\theta}{2\eta})^{1/2} t^{1/2} \qquad 4\text{-}2$$

avec ϒ (N/m) la tension de surface entre l'eau et l'air, r (m) le rayon équivalent des pores, θ = 0° pour un liquide parfaitement mouillant, η (Pa.s) la viscosité du fluide.

L'imbibition des matériaux poreux, tels que les roches ou les bétons, est souvent décrite par cette loi en faisant l'hypothèse d'une taille de pores équivalente correspondante au diamètre du capillaire [48-52]. Nous pouvons déterminer le rayon des pores équivalent de notre système en considérant l'imbibition d'une sphère poreuse suivant la loi de Lucas-Washburn (Figure 4-10).

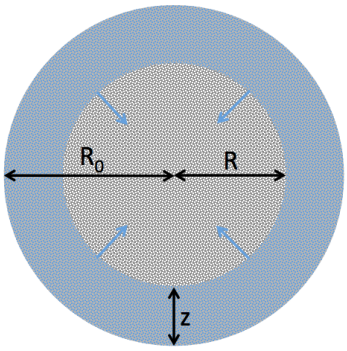

Figure 4-10. Représentation de l'imbibition d'une sphère

L'imbibition d'une sphère poreuse de rayon R_0 s'écrit :

$$\frac{V(t)}{V\infty} = \left(1 - \left(1 - \frac{z(t)}{R_0}\right)^3\right)\phi \qquad 4\text{-}3$$

avec V(t) le volume d'eau pénétrant la sphère au cours du temps, V∞ le volume de la sphère et ϕ la porosité des grains.

La vitesse d'écoulement v dans un milieu poreux d'épaisseur z est donnée par la loi de Darcy :

$$v = \frac{K}{\eta}\frac{\Delta P}{\Delta z} \qquad 4\text{-}4$$

avec $\Delta z = R_0 - R$, le gradient de pression $\frac{\Delta P}{\Delta z} = \frac{\gamma}{\Delta z r}$.

La perméabilité du milieu poreux varie en fonction du carré du rayon des pores et de la porosité ϕ :

$$K = F(\phi) r^2 \qquad 4\text{-}5$$

avec F(ϕ) estimé par la loi de Kozeny-Carman (Cf. section 2.1.2) :

$$F(\phi) \approx \frac{\phi^3}{45(1-\phi)^2} \qquad 4\text{-}6$$

Finalement, la distance parcourue par le fluide au cours du temps selon la loi de Lucas-Washburn s'écrit :

$$z(t) = \left(\frac{2\gamma F(\phi) r}{\eta} t\right)^{1/2} \qquad 4\text{-}7$$

Nous négligeons, dans notre cas, la contribution inertielle au mouvement capillaire pouvant être observée au temps très court de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes [53][54] et nous faisons l'hypothèse que l'imbibition de notre milieu poreux suit la loi de Washburn en régime purement visqueux. Nous pouvons déterminer un rayon de pores équivalent à partir des résultats d'absorption d'eau (Figure 4-11).

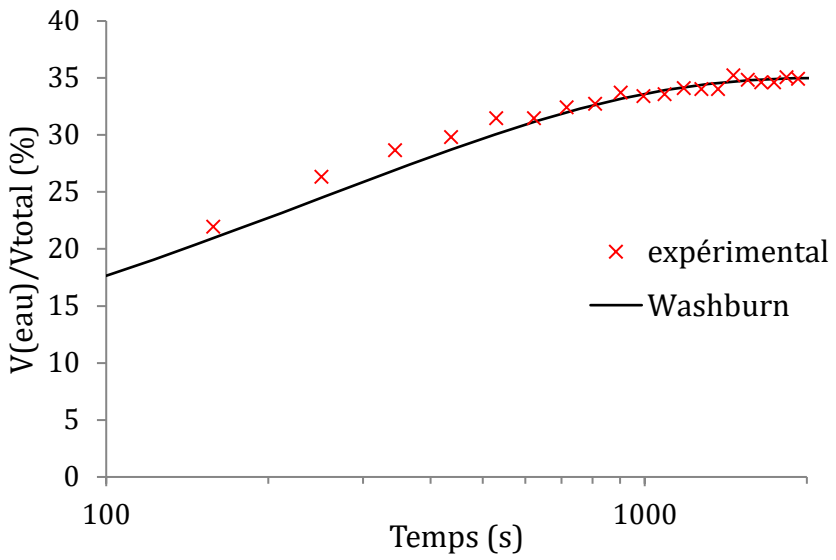

Figure 4-11. Imbibition de granulats de pâte de ciment durcie au cours du temps déterminé par RMN et par la loi de Washburn avec un rayon de pores équivalent de 5 nm

A partir des résultats et de la théorie, nous obtenons un rayon de pores équivalent $r_{éq}$ égal à 5 nm. Ce rayon de pores équivalent est en bon accord avec la taille de pores moyen de l'ordre de 11 nm mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure 4-14).

La perméabilité des granulats de pâte de ciment est estimée, à partir du rayon de pores équivalent, à 6.10^{-20} m².

La perméabilité à l'eau de pâtes de ciment est souvent difficile à déterminer par mesure directe du fait de leur faible perméabilité. La mesure peut, cependant, être réalisée indirectement à partir des cinétiques de séchage expérimentales [55][56][57].

La perméabilité à l'eau intrinsèque d'une pâte de ciment durcie et mature à E/C =0,45, déterminée par cette méthode, est de l'ordre de 13.10^{-20} m² [58].

Des méthodes analytiques permettent également d'évaluer la perméabilité à l'eau de pâte de ciment : la méthode analytique de Katz-Thompson, adaptée dans le cas de pâte de ciment jeune et la méthode de Aït-Mokhtar, adaptée dans le cas de pâte de ciment mature [56][57]. La perméabilité d'une pâte de ciment mature à E/C=0,45 est estimée à $1,4.10^{-20}$ m² par la méthode d'Aït-Mokhtar prenant en compte la taille et la tortuosité du réseau poreux.

Dans le cas d'un matériau dont la microstructure est aussi complexe et tortueuse, il paraît donc possible de déterminer un rayon de pores équivalent ainsi que la perméabilité du milieu poreux à partir de la cinétique d'imbibition.

Nous avons vu que les lois de Darcy et de Lucas-Washburn nous permettent d'identifier les paramètres influençant la cinétique d'absorption d'eau. La cinétique d'imbibition des granulats que nous exprimons ici par une quantité d'eau rapportée à la masse sèche au cours du temps dépend fortement de la taille de l'échantillon, de la viscosité η et de la tension de surface γ du fluide.
Dans cette partie, nous vérifions ces dépendances dans le cas de notre matériau.

4.2.1.1. Effet de la taille de l'échantillon

Nous utilisons la RMN du proton pour déterminer la cinétique d'absorption de sable poreux (4mm de diamètre) et la pesée hydrostatique (Cf. chapitre 1) pour les échantillons de diamètre supérieur à 1cm. Les échantillons étudiés ici sont issus de la même pâte de ciment durcie et mature.
Les résultats présentés sur la figure 4-12 montrent l'évolution de la cinétique d'absorption en fonction de la taille des granulats entre 4 et 25mm.

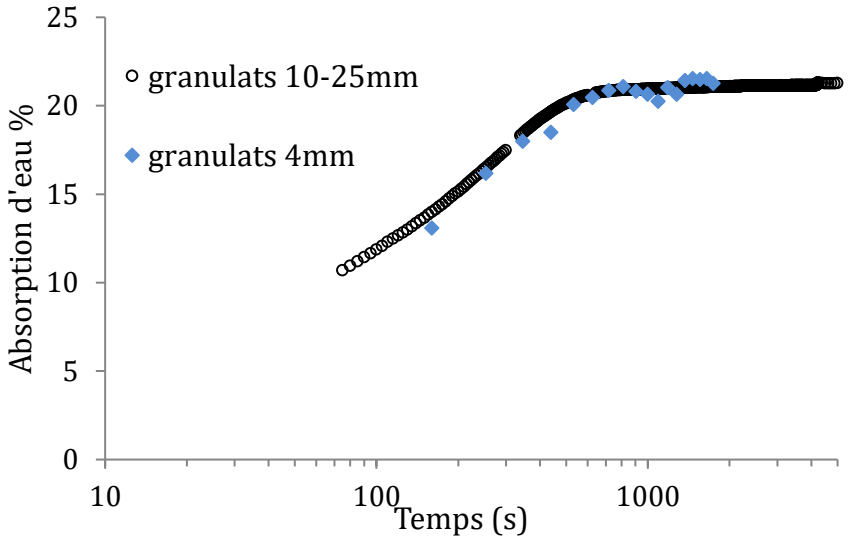

Figure 4-12. Cinétique d'absorption de pâte de ciment durcie en fonction de la taille de l'échantillon. Les mesures sur les granulats 10-25mm ont été réalisées par pesée hydrostatique

La durée de l'imbibition des granulats sphériques augmente en fonction du carrée du rayon des granulats selon Washburn (équation 4-7). Nous n'observons cependant pas d'influence dans le cas de granulats de pâte de ciment de taille variant de 4 à 25mm. Nous expliquons ce résultat par la morphologie anguleuse des granulats. Dans le cas de

granulats plongés dans l'eau, seule la longueur la plus courte est importante donc si les grains sont sous la forme d'aiguilles, la cinétique d'absorption est similaire à la cinétique d'absorption de granulats millimétriques.

4.2.1.2. Effet de la viscosité du fluide

Nous faisons varier la viscosité de l'eau en ajoutant à la solution environnante des polymères tels que les éthers de cellulose et le polyéthylène glycol (PEG). Ces polymères sont très utilisés dans les matériaux cimentaires comme agent de viscosité ou rétenteur d'eau [35-37]. Nous choisissons ici des polymères de forte masse molaire (950000 g/mol pour les éthers de cellulose HEMC et 4000000 g/mol pour le PEG) de façon à provoquer une augmentation significative de la viscosité à faible dosage.

Les résultats de cinétique d'absorption de granulats poreux dans l'eau contenant des éthers de cellulose sont donnés dans la figure 4-13. Nous exprimons la quantité d'eau dans les granulats en fonction de leur masse sèche au cours du temps. Plusieurs dosages allant de 0,1 à 0,8% de la masse d'eau ont été testés. La référence correspond à l'absorption dans l'eau sans polymères.

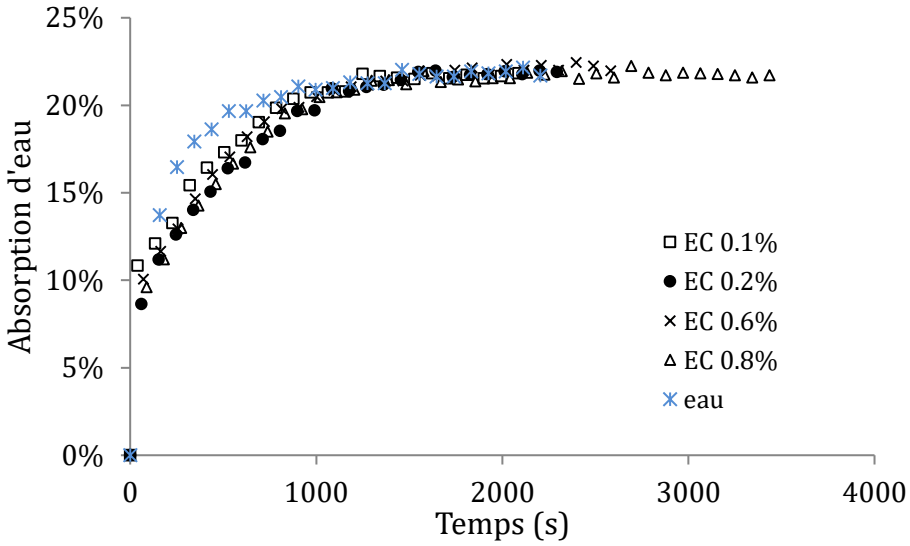

Figure 4-13. Cinétique d'absorption de granulats de pâte de ciment dans l'eau + éthers de cellulose HEMC C

La cinétique est ralentie dans l'eau contenant 0,1% d'éthers de cellulose mais n'est pas plus impactée en augmentant le dosage en polymères. Il semble que l'augmentation de la viscosité du fluide environnant n'a pas d'effet sur la cinétique d'imbibition des granulats.

Nous suggérons d'expliquer ces résultats de la façon suivante. Nous utilisons ici des éthers de cellulose (HEMC) dont le rayon hydrodynamique dans l'eau est de l'ordre de 80nm [59]. Par ailleurs, au-dessus d'une concentration critique de l'ordre de 0,1%, ces polymères s'associent pour former des objets de taille supérieure à 80nm en solution.

Si nous nous intéressons maintenant à la distribution de la taille des pores des granulats déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure, nous remarquons que les plus grands pores sont de l'ordre de la taille des polymères en solution (Figure 4-14). Par ailleurs, la taille capillaire estimée ci-dessus est de l'ordre de 90nm et n'est que peu supérieure à la taille des polymères en solution même lorsqu'ils ne sont pas associés.

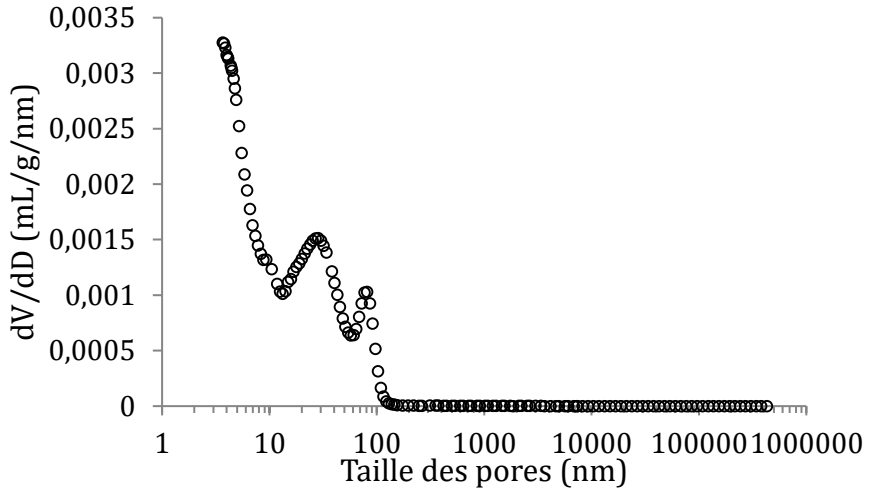

Figure 4-14. Distribution de tailles de pores des granulats de pâte de ciment à E/C=0,5

Il semble donc probable que les éthers de cellulose augmentent certes la viscosité du fluide environnant mais ne pénètrent pas dans les pores des granulats. La pénétration du liquide n'est donc pas affectée et les éthers de cellulose ne semblent pas bloquer la surface d'accès puisque l'absorption finale reste la même.

Lorsque nous utilisons le PEG pour augmenter la viscosité de l'eau, nous obtenons la même tendance (Figure 4-15). La viscosité de l'eau augmente dès un faible dosage en polymères et la cinétique est ralentie à faible dosage mais n'est pas impactée par l'augmentation additionnelle de la concentration en polymères. Le rayon hydrodynamique du PEG utilisé a été évalué à 90nm et même si ces polymères ne

s'associent pas, ils ne semblent pas à même de pénétrer totalement le milieu poreux [60].

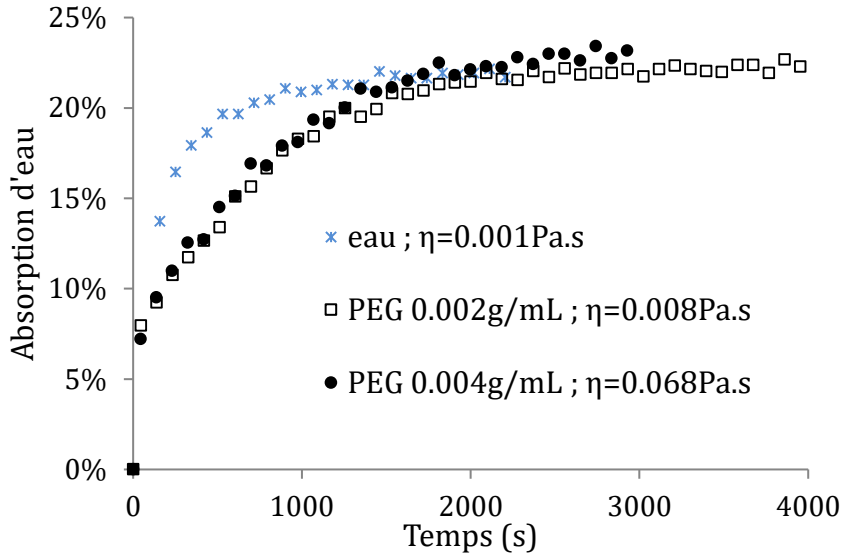

Figure 4-15. Cinétique d'absorption de granulats de pâte de ciment dans l'eau + PEG à différentes concentrations

Ces résultats mettent en avant la difficulté à augmenter la viscosité de l'eau pénétrant les granulats à l'aide de polymères. Ces polymères peuvent ralentir la cinétique d'absorption à faible dosage mais il est difficile d'observer clairement une influence de la viscosité du fluide. L'utilisation de polymères plus petits est envisageable mais les dosages nécessaires pour augmenter significativement la viscosité de l'eau sont très élevés par rapport aux dosages testés dans cette étude.

Nous avons vu les différents paramètres pouvant influencer l'absorption d'eau en s'appuyant sur la physique des écoulements d'eau dans un milieu poreux.
Dans la partie suivante, nous étudions les différences entre l'absorption de granulats poreux dans de l'eau pure et l'absorption de granulats poreux dans une suspension telle qu'une pâte de ciment fraîche.

4.2.2. Transferts d'eau entre les granulats poreux et une pâte de ciment fraîche

Dans cette section, nous nous intéressons aux transferts d'eau entre des granulats poreux et une pâte de ciment fraîche. Nous avons vu les différents paramètres pouvant influencer la cinétique d'absorption d'eau à travers les lois de Darcy et de Washburn et

nous observons, dans cette partie, l'effet d'inclusions sur l'absorption d'eau de granulats très poreux.

4.2.2.1. Cinétique d'absorption d'eau de granulats poreux dans un pâte de ciment fraîche

Nous comparons la cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment durcie dans une pate de ciment fraîche à E/C=0,5 et dans l'eau pure (Figure 4-16).

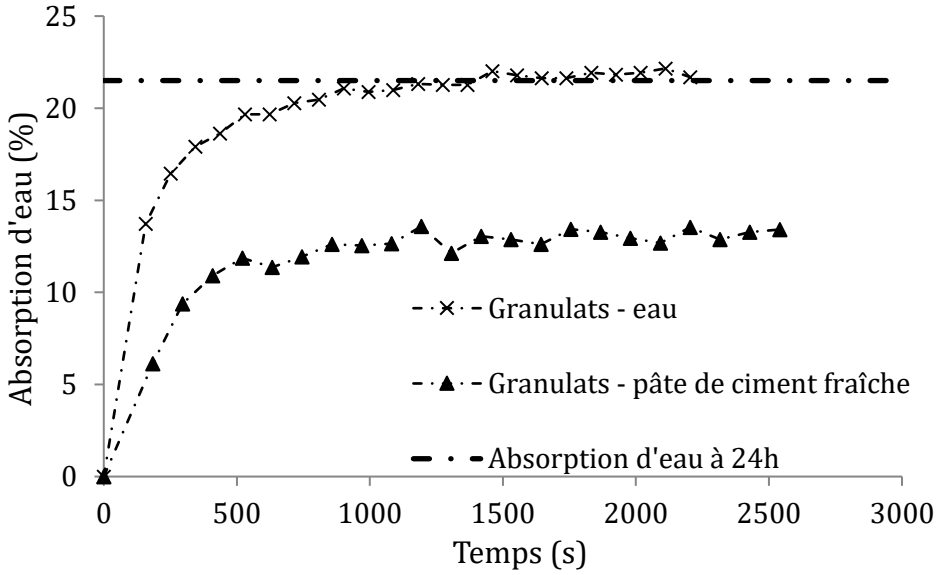

Figure 4-16. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau et dans une pâte de ciment fraîche à E/C=0,5. Les granulats ont été séchés à 75°C avant chaque essai

Nous observons, dans le cas de granulats plongés dans une pâte de ciment, une cinétique d'absorption d'eau rapide et une absorption maximale moins élevée que dans l'eau pure. Après quelques minutes, un plateau apparaît correspondant à l'absorption maximale dans une pâte de ciment fraîche (environ 13% par rapport à la masse sèche de grains), soit la moitié de l'absorption maximale des granulats dans l'eau.

Afin de comprendre ce phénomène surprenant, plusieurs hypothèses ont été proposées et étudiées au cours de ce travail de thèse.

4.2.2.2. Colmatage des pores par les inclusions solides

Le ciment est un mélange solide composé de silicate tricalcique Ca_3SiO_5 (noté C_3S), de silicate dicalcique Ca_2SiO_4 (noté C_2S), d'aluminate tricalcique $Ca_3Al_20_6$ (noté C_3A), d'aluminoferrite tétracalcique $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ (noté C_4AF) et de gypse $CaSO_4,2H_20$.
L'hydratation du ciment est fortement exothermique et peut être suivie par calorimétrie (Figure 4-17).

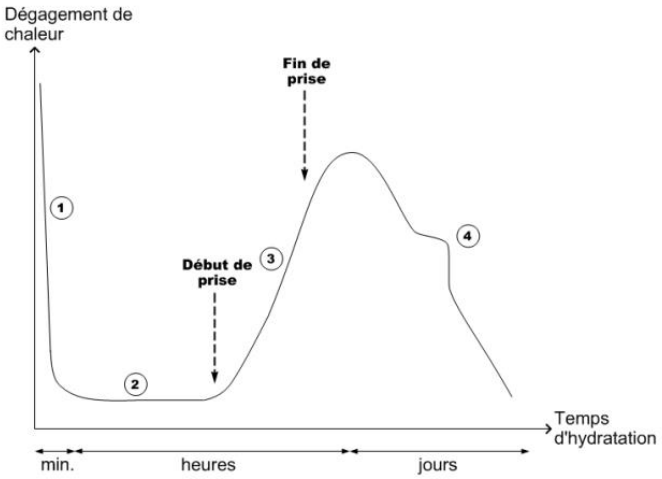

Figure 4-17. Evolution typique du dégagement de chaleur au cours du temps d'une pâte de ciment CEM I [61]

Cette méthode de suivi très utilisée pour l'étude des matériaux cimentaires a permis d'identifier 4 phases lors de la prise du ciment [62]:
- Période 1 : Cette période dure quelques minutes après le premier contact entre le ciment et l'eau. Elle correspond à la dissolution des silicates et des aluminates et à une première consolidation liée à la précipitation d'hydrates aux points de contact entre les grains. Les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté) et les silicates réagissent en formant des C-S-H (silicate de calcium hydraté) métastables. A partir d'une sous-saturation critique, la dissolution des anhydres ralentit
- Période 2 : Cette période, souvent appelée phase dormante, est caractérisée par une faible activité chimique et un faible dégagement de chaleur. La dissolution se poursuit lentement jusqu'à atteindre une concentration critique en ions.

- Période 3 : La sursaturation en ions Ca^{2+} et OH^- induit la formation d'ettringite, de portlandite $Ca(OH)_2$ et de C-S-H. Ces réactions de dissolution/précipitation impliquent un fort dégagement de chaleur visible par suivi calorimétrique. Les hydrates formés s'enchevêtrent et rigidifient le matériau (prise du matériau cimentaire). L'hydratation se poursuit tant que les anhydres restent accessibles à l'eau.
- Période 4 : Période de ralentissement de l'hydratation liée à la couche d'hydrates formée autour des anhydres rendant difficile l'accès à l'eau. La cinétique d'hydratation diminue fortement et est associée à une chute du dégagement de chaleur.

Dans notre étude, nous ajoutons la pâte de ciment quelques minutes après le gâchage. La pâte est cisaillée quelques minutes puis ajoutée aux granulats. Nous nous situons donc entre la période initiale et la période dormante. Pendant l'essai, les premiers hydrates se forment et en l'absence de sollicitations, ces hydrates qui forment déjà des ponts entre les grains peuvent créer des amas d'anhydres. En considérant ces amas d'anhydres suffisamment résistants face à une dépression capillaire et grands par rapport à la taille des défauts de surface des granulats de pâte durcie, nous pouvons faire l'hypothèse que ces agrégats bloquent la porosité en s'agglomérant dans la rugosité de surface des granulats et arrêtent l'absorption d'eau.
Dans le cas de petites particules déplacées au cours de l'absorption dans un milieu poreux, il peut se produire un effet de blocage similaire à ce qui peut être observé lors d'une filtration de particules [63].

Pour confirmer ou non cette hypothèse, nous réalisons le même suivi de l'absorption d'eau dans une pâte de filler calcaire supposée inerte (Figure 4-18). Le diamètre moyen des grains de filler calcaire est de 12µm, soit de taille comparable aux grains de ciment de diamètre moyen de 10µm.

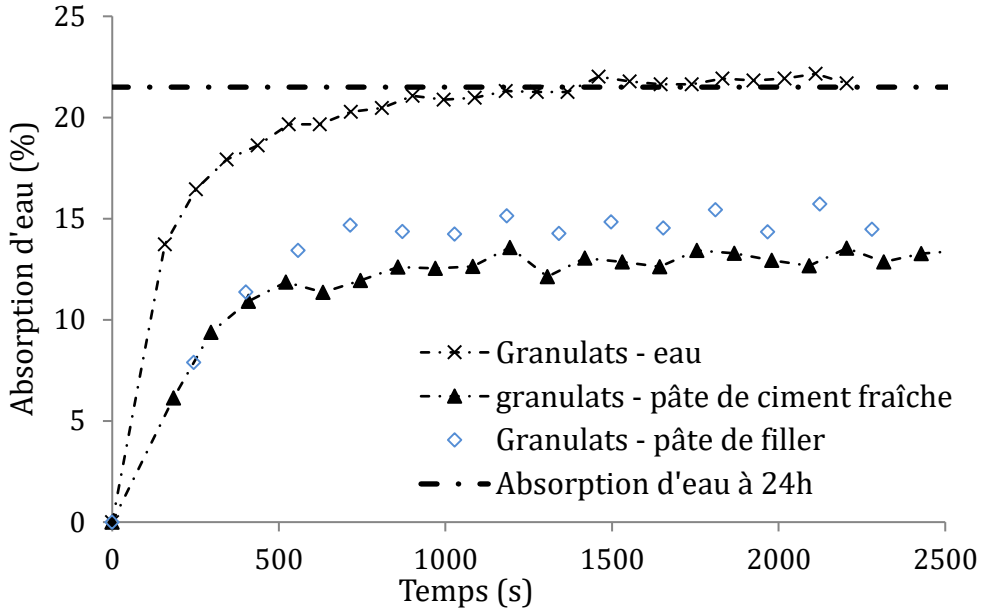

Figure 4-18. Cinétique d'absorption d'eau de granulats de pâte de ciment dans l'eau, dans une pâte de ciment fraîche à E/C=0,5 et dans une pâte de filler à E/F=0,5

Nous observons la même tendance dans une pâte de filler calcaire. La cinétique est similaire et l'absorption d'eau maximale est d'environ 14%. Ces résultats infirment l'hypothèse liée à la dissolution des particules avant la phase dormante et à la création de ponts entre les grains de ciment pouvant bloquer les pores et l'absorption d'eau.

4.2.2.3. Conséquences du dégagement d'air pendant l'absorption d'eau

Lors de l'absorption, l'air contenu dans les granulats est progressivement remplacé par l'eau et le dégagement important de bulles d'air est à l'origine des difficultés à mesurer correctement l'absorption par les méthodes actuelles.

Dans un empilement de granulats, l'air peut rester piégé entre les grains et fausser les mesures. Dans le cas de nos mesures par RMN, le dégagement de bulles ne présente pas de problème particulier tant que les bulles n'augmentent pas le niveau du mélange dans le tube au delà du niveau acceptable pour une mesure quantitative (Cf. chapitre 1).

Dans un système composé d'un granulat et d'eau, les bulles vont remonter vers la surface mais dans une pâte de ciment, les bulles ne vont pas s'évacuer facilement. En effet, la contrainte seuil de la pâte de ciment s'oppose à l'évacuation des bulles vers la surface et ces bulles d'air peuvent rester agglomérées autour des granulats.

Généralement, lors de l'utilisation de granulats naturels peu poreux, les mortiers et bétons sont vibrés pour éliminer le maximum d'air occlus pendant la fabrication et libéré par les granulats pendant l'absorption.

Dans le cas de granulats très poreux, le volume de vide et donc d'air dégagé pendant l'absorption est très élevé. Dans le cas des granulats utilisés dans cette étude, le volume poreux est de 35%, soit autant d'air libéré dans la matrice cimentaire pendant l'absorption d'eau.

Pour illustrer ce phénomène, nous avons fabriqué un mortier composé de pâte de ciment à E/C=0,5 et de sables de pâte de ciment durcie (1-4 mm) préalablement séchés à 75°C ou saturés en eau. Les mélanges ont été malaxés pendant 4 minutes, coulés dans des moules prismatiques 4x4x16cm puis vibrés sur une table vibrante pendant 30 secondes à une fréquence de 3000 vibrations par minute.

Les échantillons ont été démoulés à 24h puis mis en cure dans l'eau pendant 28 jours.

Après sciage et prétraitement, les mortiers ont été observés au microscope électronique à balayage (Cf. Chapitre 1).

La figure 4-19 présente deux clichés MEB de ces échantillons de mortiers :

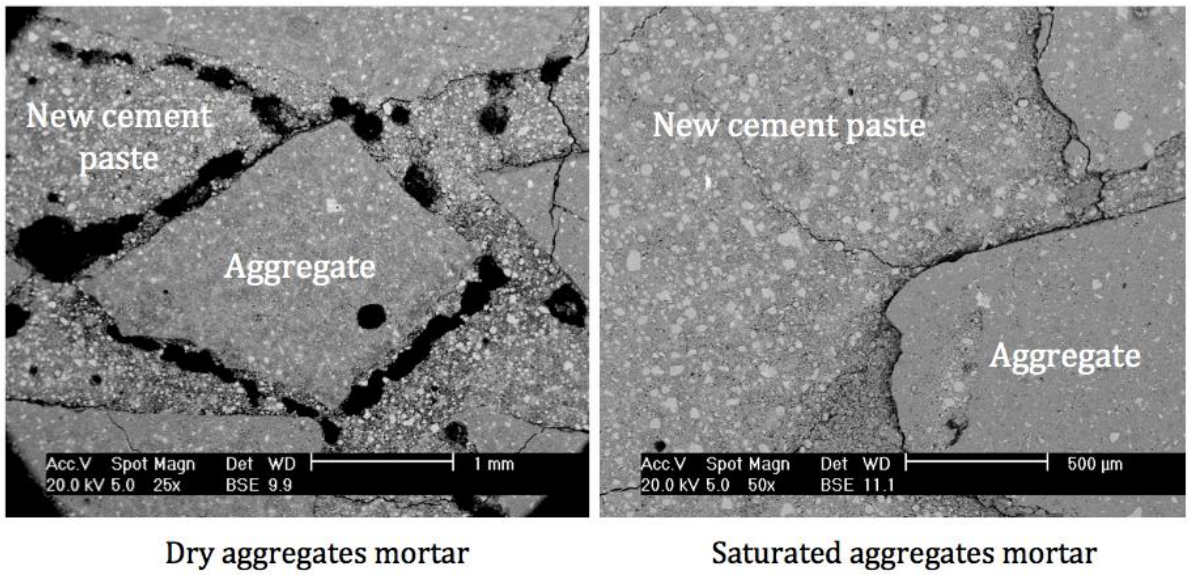

Figure 4-19. Clichés MEB de mortiers de granulats de pâte de ciment durcie initialement secs (à gauche) et saturés en eau (à droite)

Dans le cas de granulats secs, nous constatons qu'une barrière de bulles d'air se forme autour des granulats. Ce n'est pas le cas pour le mortier de granulats saturés donc il s'agit bien là de l'air dégagé pendant l'absorption d'eau du sable.

Il semble que les modes de fabrication et de vibration usuellement utilisés pour ce type de mortier de consistance assez fluide ne sont pas suffisants pour éliminer l'air évacué par les granulats pendant l'absorption. Par ailleurs, la cinétique d'absorption des granulats recyclés dans une pâte de ciment fraîche, tracée sur la figure 4-16, nous indique que l'absorption s'arrête environ 10 minutes après le premier contact entre les granulats et la pâte de ciment fraîche. La vibration des mortiers en laboratoire dure environ 30 secondes après un malaxage d'environ 4 minutes après le premier contact entre les composants du mortier. Il est donc envisageable que le dégagement de bulles d'air se poursuive après le malaxage et la vibration du matériau.

Au vu des résultats de microscopie et d'absorption d'eau des granulats dans une pâte de ciment fraîche, nous pouvons émettre l'hypothèse que cette barrière de bulles d'air peut arrêter l'absorption en empêchant le contact entre les grains et la pâte de ciment qui représente la réserve d'eau. Il faudrait pour cela que l'air recouvre la surface des grains ou bloque les chemins d'accès préférentiels vers la porosité des grains et nous n'avons vu par microscopie qu'une seule coupe de plusieurs grains entourés de bulles d'air.
Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons, dans un premier temps, réaliser de nouvelles observations microscopiques après des temps de malaxage et de vibration plus longs. Le but était de tenter d'évacuer tout l'air contenu dans les granulats pendant la durée de l'absorption qui a été estimée à 10 minutes par les mesures de cinétique d'absorption par RMN.

Nous avons fabriqué un nouveau mortier de granulats secs que nous avons malaxé pendant 4 minutes puis laissé au repos 26 minutes et de nouveau malaxé pendant 10 minutes. Le mélange a ensuite été placé dans des moules prismatiques puis vibré pendant 4 minutes à 3000 vibrations/minute.

La figure 4-20 présente deux clichés du nouveau mortier de granulats secs :

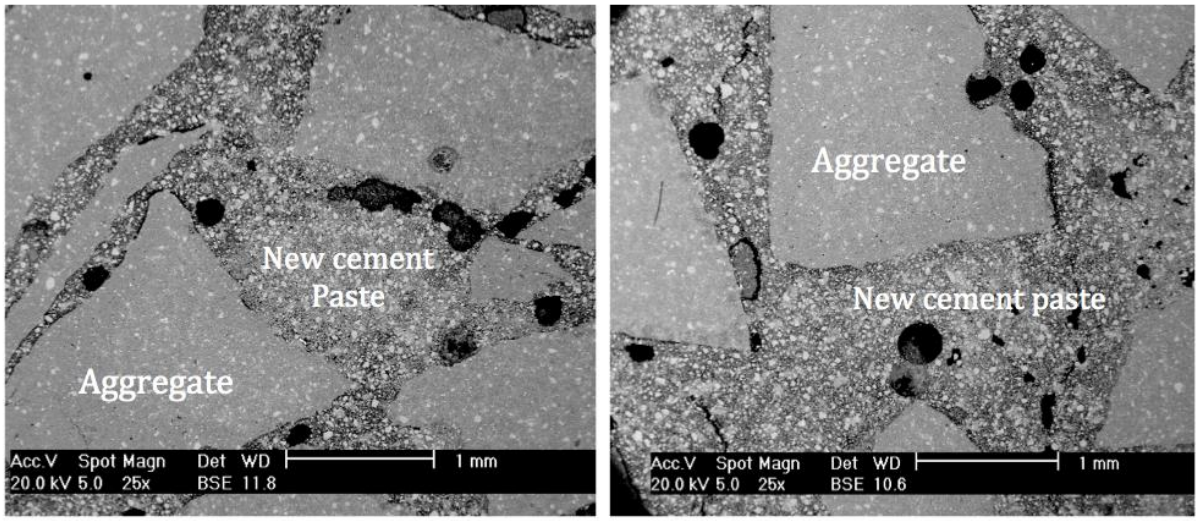

Figure 4-20. Clichés MEB de mortiers de granulats de pâte de ciment durcie initialement secs re-malaxés après 26 minutes de repos et vibrés pendant 2 minutes après coulage

D'après ces observations, il semble qu'un malaxage plus intensif soit en mesure de favoriser l'extraction des bulles d'air vers la surface. Sur tous les échantillons observés, des bulles d'air sont encore visibles dans la matrice mais ne sont plus localisées autour des grains donc ne devraient plus « bloquer » l'absorption si blocage il y a. Dans ce cas, l'absorption devrait reprendre après le déplacement ou l'évacuation des bulles par malaxage/vibration.

Pour observer cette reprise ou non de l'absorption, nous avons utilisé la RMN. Dans un premier temps, nous avons repris le protocole de malaxage/vibration réalisé et nous avons réalisé une mesure d'absorption après 40 minutes (Figure 4-21)(+). Le mélange a ensuite été de nouveau malaxé pendant 2 minutes puis vibré pendant 1 minute (++) et l'absorption mesurée. Nous avons mesuré le signal total (granulats + pâte de ciment fraîche) dès le premier malaxage pour prendre en compte une éventuelle perte de signal liée à l'hydratation du ciment.

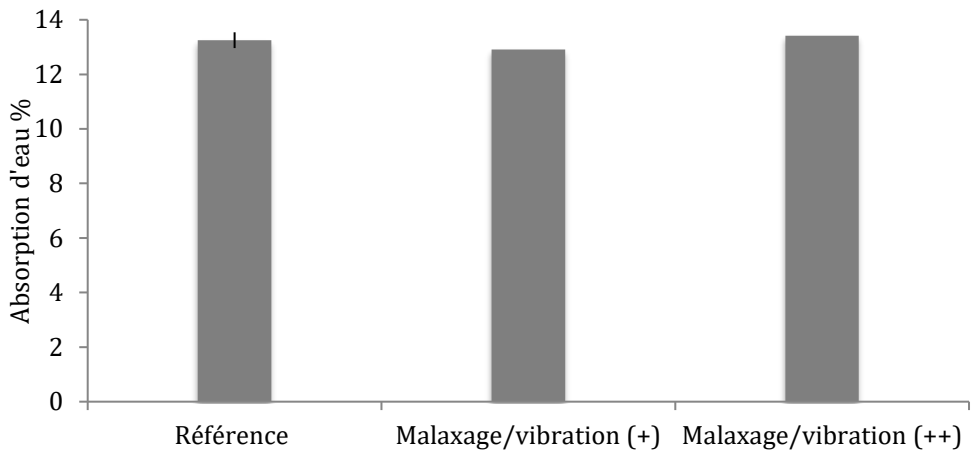

Figure 4-21. Absorption d'eau des granulats dans une pâte de ciment fraîche en fonction du protocole de malaxage. La référence correspond à la valeur d'absorption moyenne du plateau obtenu après 15 minutes d'absorption (fig. 4-14). (+) : premier malaxage suivi d'un repos de 26 minutes et d'un nouveau malaxage pendant 10 minutes et d'une vibration de 4 minutes. (++) : Mêmes premières étapes que (+) suivies d'un repos de 10 minutes et d'une nouvelle vibration pendant 4 minutes

La référence correspond à l'absorption maximale moyenne des granulats dans une pâte de ciment fraîche (Figure 4-16). Concernant les deux mélanges malaxés et vibrés plusieurs fois, nous n'observons pas de reprise de l'absorption qui reste au plateau à 13%.

Dans un second temps, nous ajoutons à la pâte de ciment un superplastifiant (Tempo 9 SIKA à 0,5% par rapport à la masse de ciment) qui agit en défloculant les grains de ciment de façon à augmenter la fluidité de la pâte en diminuant son seuil d'écoulement. De cette manière, nous espérons faciliter l'évacuation des bulles d'air du mélange par vibration et faciliter la reprise de l'absorption d'eau. Nous gardons à l'esprit qu'utiliser ces molécules tensioactives pourrait modifier la cinétique d'absorption mais nous nous intéressons ici à la valeur d'absorption finale.

La figure 4-22 présente les résultats de suivi d'absorption d'eau dans une pâte de ciment contenant un superplastifiant. Avant les deux dernières mesures, le système a été vibré pendant 5 minutes.

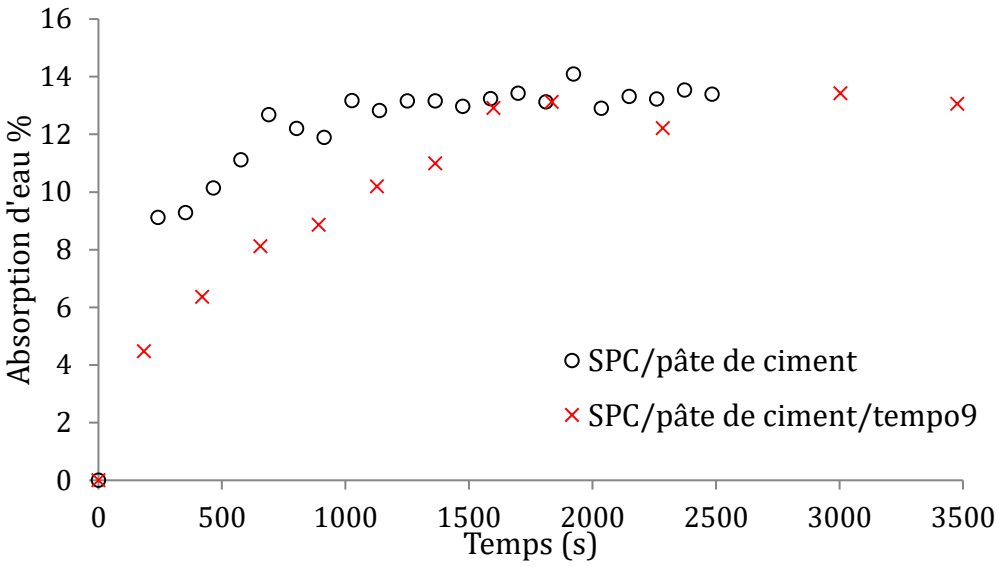

Figure 4-22. Absorption d'eau des granulats de pâte de ciment (SPC) dans une pâte de ciment fraîche avec et sans superplastifiant (Tempo 9 SIKA)

Le plateau final d'absorption à environ 13% est le même avec ou sans superplastifiant et la cinétique d'absorption semble ralentie par la présence de superplastifiant.

Nous notons effectivement un ralentissement de l'absorption potentiellement du à la baisse de tension de surface du fluide absorbé.

Ces résultats confirment que l'extraction des bulles d'air ne favorise pas la reprise de l'absorption. Nous pouvons donc conclure de ces différents résultats que les bulles d'air ne peuvent expliquer la chute de l'absorption finale mesurée dans une pâte de ciment fraîche.

Nous notons par ailleurs que l'extraction de l'air libéré dans la matrice par des granulats poreux utilisés à l'état sec est difficile et nécessite une durée de malaxage et de vibration plus importante. Dans la pratique, le protocole de malaxage utilisé dans cette étude sera difficilement applicable car il nécessite des temps d'attente et une énergie de malaxage considérable à l'échelle industrielle.

De plus, il est important de garder à l'esprit que la présence de ces nombreuses bulles d'air dans la matrice, et ceci surtout au niveau des contacts granulats/pâte, peut fortement fragiliser le matériau cimentaire et diminuer sa résistance mécanique. Il est généralement observé que l'utilisation de granulats poreux secs favorise un ancrage mécanique entre les granulats et la pâte de ciment par la rugosité de surface des grains et la migration des espèces réactives du ciment pendant l'absorption [64][65][66]. Cependant, nos résultats montrent que l'air contenu dans les granulats peut rester piégé

dans la matrice cimentaire et augmenter la porosité du matériau durci, ce qui peut fortement impacter les caractéristiques mécaniques du matériau. La présence de ces bulles crée aussi des chemins de transports supplémentaires pour les espèces agressives telles que les chlorures et les sulfates et donc, diminue potentiellement la durabilité du matériau.

4.2.2.4. Effet de la fraction volumique solide

L'absorption d'eau dans une pâte de ciment dépend de la capacité du milieu poreux à aspirer l'eau. Il a été observé, dans une étude similaire concernant l'absorption par un fritté de billes de verre dans une pâte de ciment que, lors de l'absorption, il est plus favorable pour la pâte de ciment de se contracter plutôt que de créer des vides dans sa structure [14]. Lors de la contraction de la pâte de ciment, la fraction volumique solide augmente et change la perméabilité du système. Il est donc possible d'envisager qu'un équilibre capillaire a lieu et limite l'absorption d'eau de granulats poreux immergés dans une pâte de ciment fraîche.

La perméabilité de la pâte de ciment fraîche dépend de sa fraction volumique solide ainsi que des interactions entre les grains. Pour s'affranchir de ces interactions et observer l'effet de la compaction de grains pendant l'absorption, nous choisissons d'observer la cinétique d'absorption des granulats de pâte de ciment (SPC) dans une pâte composée de billes de polystyrène (PS) dont le diamètre moyen est de 6µm et d'eau.

4.2.2.4.1. Absorption de granulats dans une suspension de billes de polystyrène

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la concentration en billes de PS sur l'absorption d'eau.

<u>Système dilué</u>

Dans un premier temps, nous réalisons une suspension de billes de PS diluée dont la fraction volumique solide est ϕ_0=0,26. Nous ajoutons dans le mélange 1 granulat et nous mesurons l'absorption d'eau au cours du temps par RMN (Figure 4-23).

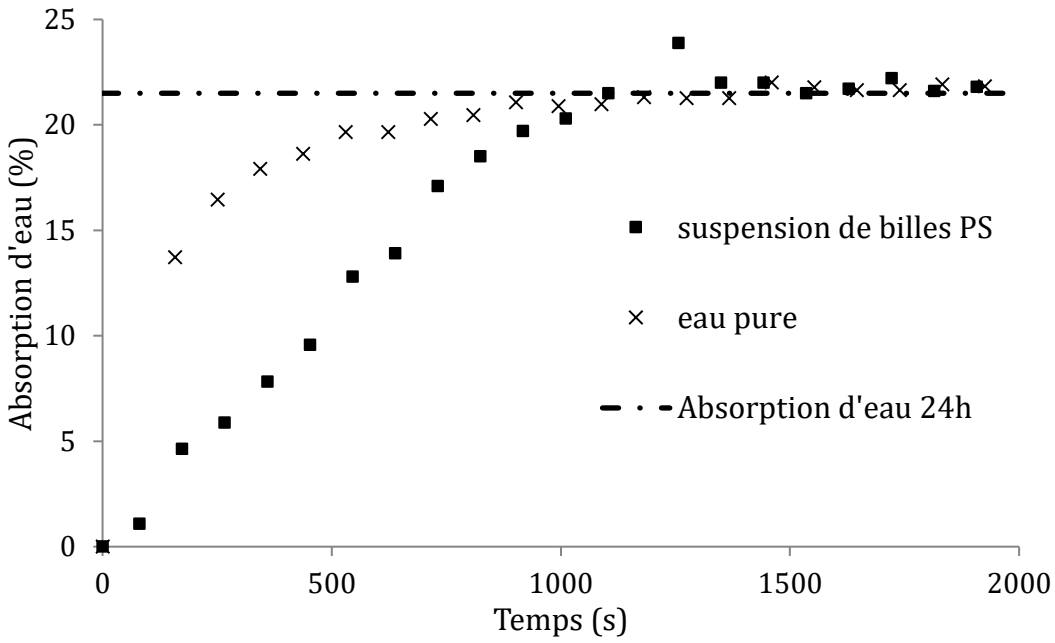

Figure 4-23. Cinétiques d'absorption d'eau d'un granulat (4mm) dans une suspension de billes de polystyrène (d=6µm) de fraction volumique solide initiale ***ϕ_0=0,26*** *et de 3 granulats dans l'eau pure*

Nous observons que la cinétique d'absorption est ralentie par rapport à l'absorption d'un même granulat dans l'eau mais l'absorption finale atteint l'absorption maximale des grains, soit environ 21,5% d'eau par rapport à la masse sèche de granulats. La fraction volumique solide finale a été estimée à ϕ_f=0,27. Les billes de PS n'ont pas été lavées avant l'essai donc il est possible qu'il y ait des impuretés à la surface des billes telles que des tensioactifs qui vont diminuer la tension superficielle entre l'eau et l'air et entraîner un ralentissement de la cinétique d'absorption d'eau.

<u>Système compacté</u>

Nous réalisons les mêmes mesures dans une suspension compactée de billes de PS (ϕ_0=0,47) en faisant varier la quantité de granulats.

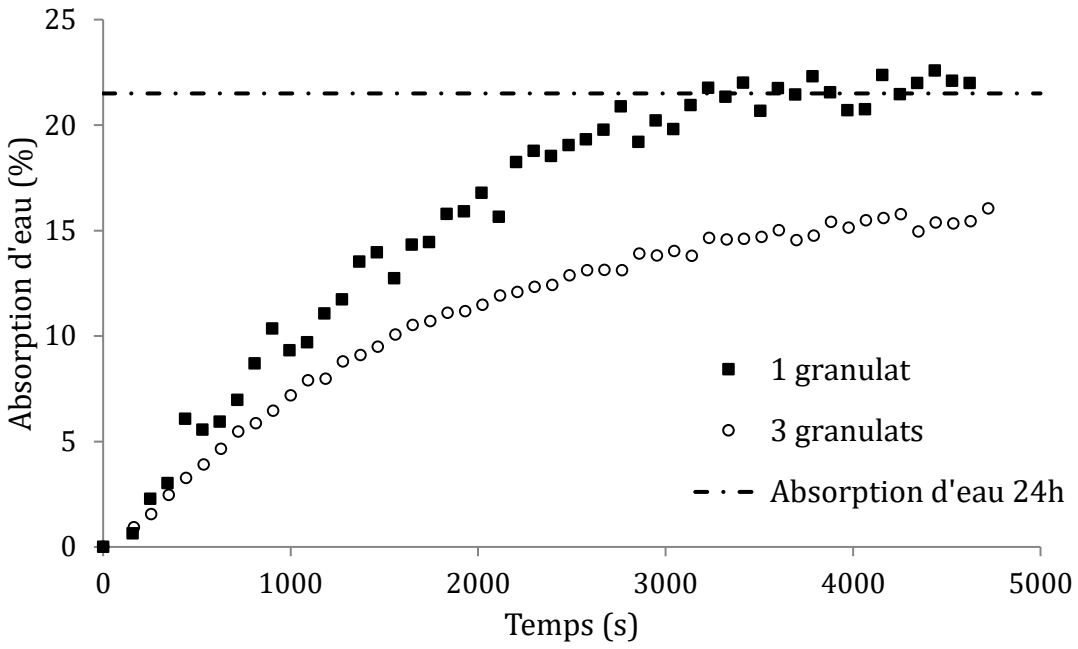

Figure 4-24. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans une suspension de billes de polystyrène (d=6µm) de fraction volumique solide initiale ***ϕ_0=0,47***

Dans le cas d'un granulat absorbant, la cinétique est ralentie et l'absorption finale atteint l'absorption maximale, soit environ 21,5%. Dans le cas de 3 granulats, la cinétique est ralentie et l'absorption finale atteint environ 15%, soit 70% de l'absorption maximale des granulats (Figure 4-24).

Nous calculons une diminution de fraction volumique solide variant de ϕ_0=0,47 à ϕ_f=0,49 pour le système contenant 1 granulat et de ϕ_0=0,47 à ϕ_f=0,51 pour le système contenant 3 granulats.

Au fur et à mesure de l'absorption, la pâte se contracte et la fraction volumique solide augmente en diminuant la perméabilité de la pâte. La dépression capillaire, moteur de l'absorption, se retrouve en compétition avec une perméabilité qui évolue et peut localement bloquer l'absorption. Dans le cas d'un granulat, l'augmentation de la fraction solide ne semble pas suffisante pour arrêter l'absorption mais lorsque plusieurs grains absorbent en même temps, l'absorption semble s'arrêter avant la valeur finale. En réalité, il est difficile de considérer un arrêt total de l'absorption d'eau par les granulats mais plutôt une cinétique d'absorption très lente qui atteindra le plateau maximal après un temps trop long pour nos expériences.

Il est possible d'évaluer la perméabilité du système en fonction de la porosité ϕ et du rayon r (estimé à $R_{billes}/6$) des pores du milieu poreux selon la relation 4-5.

Dans le système contenant 3 granulats, la perméabilité initiale est estimée à $3{,}7.10^{-15}$ m^2 et la perméabilité après absorption est estimée à $2{,}5.10^{-15}$ m^2. Nous obtenons des perméabilités du même ordre de grandeur lorsque le calcul est réalisé en considérant le volume total mais les cinétiques d'absorption obtenues peuvent être expliquées par une compaction locale importante qui réduirait considérablement la perméabilité dans le cas de 3 granulats absorbant en même temps. L'absorption peut favoriser le mouvement des particules qui vont s'agglomérer à la surface des granulats et créer une couche peu perméable autour des grains. Cette agglomération de particules peut diviser la perméabilité par 100 dans le cas d'un empilement optimal.

4.2.2.4.2. Absorption de granulats dans une pâte de ciment fraîche

Lors des suivis d'absorption dans une pâte de ciment, nous avons conservé une concentration en ciment constante à E/C=0,5, soit une fraction volumique solide initiale ϕ_0=0,38. Nous avons utilisé une prise d'essai de 3 ou 4 granulats à chaque essai.
Pour vérifier si l'arrêt de l'absorption d'eau de granulats poreux dans une pâte de ciment est lié à la compaction locale de la pâte de ciment, nous réalisons un suivi d'absorption d'un seul grain dans une pâte de ciment à E/C=0,5 que nous comparons aux résultats obtenus sur plusieurs granulats (Figure 4-25).

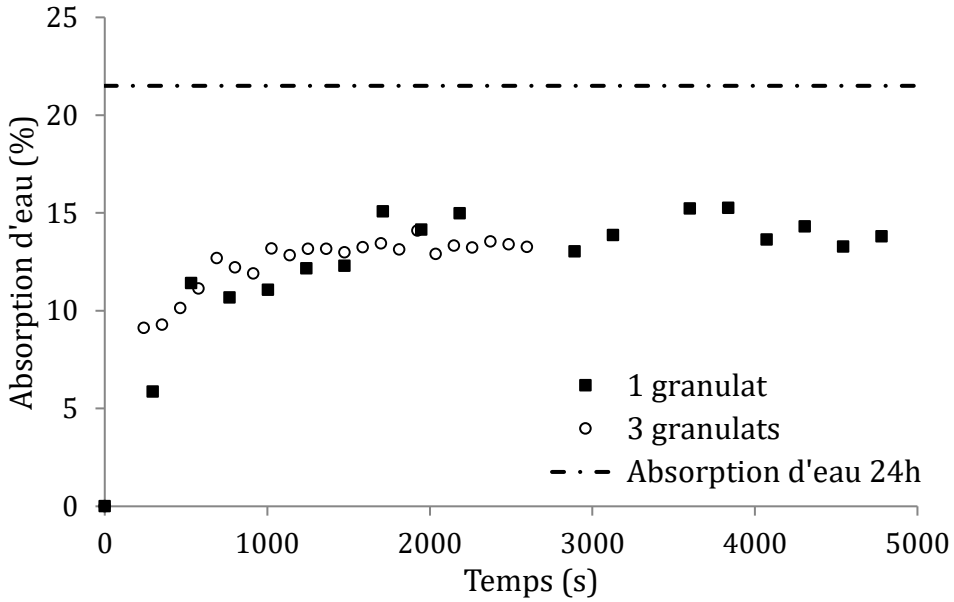

Figure 4-25. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans une pâte de ciment à E/C=0 ,5, soit une fraction volumique solide initiale ***ϕ_0=0,38.*** *Après absorption, le concentration en ciment est estimé à E/C=0,49, soit* ***ϕ_f=0,39*** *dans le système contenant 1 granulat et E/C=0,41, soit* ***ϕ_f=0,43*** *dans le système contenant 3 granulats*

Nous ne constatons pas d'influence du nombre de granulats sur l'évolution de l'absorption au cours du temps dans une pâte de ciment : la cinétique et l'absorption maximale sont similaires pour les deux systèmes.

A partir de ces résultats, il est difficile d'attribuer l'arrêt de l'absorption observé dans une suspension à la diminution de sa perméabilité locale.

En effet, nous avons observé dans le cas d'une suspension concentrée de billes de PS que, à concentration en particules solides initiale constante, la capacité des granulats à absorber l'eau peut être limitée par la compaction du système et cela malgré une quantité d'eau initiale dans le système supérieure à la quantité d'eau que les grains peuvent absorber. Nous attribuons ce constat à la diminution locale de la perméabilité de la suspension pendant l'absorption et à l'atteinte d'un équilibre capillaire.

Pourtant, dans le cas d'une pâte de ciment, une légère compaction (ϕ_0=0,38 à ϕ_f=0,39) suffit à réduire l'absorption d'eau. La cinétique d'absorption et l'absorption finale ne sont pas impactées par l'augmentation du nombre de granulats et donc, par l'augmentation de la fraction solide en particules de la pâte de ciment fraîche.

Pour confirmer ces premiers résultats, nous changeons la concentration initiale de la pâte de ciment et nous réalisons un suivi de l'absorption au cours du temps (Figure 4-26).

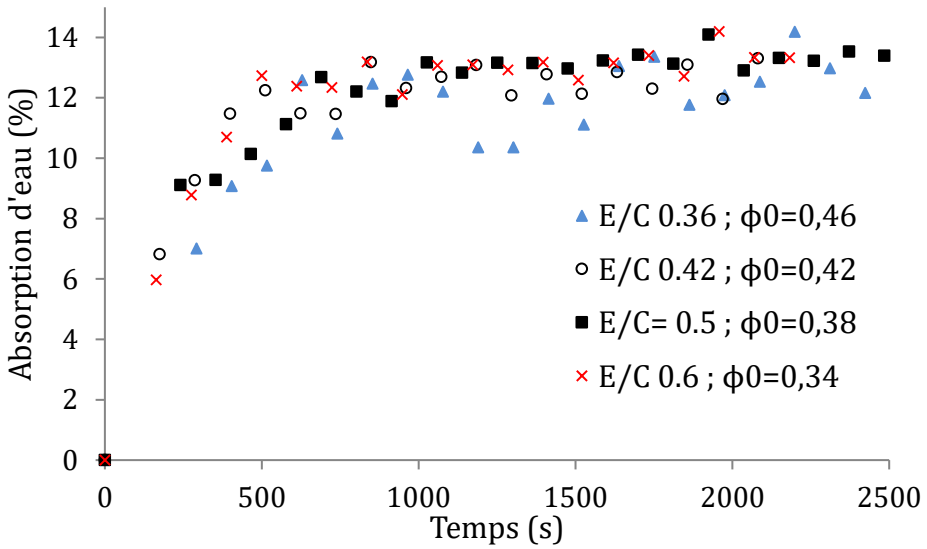

Figure 4-26. Cinétiques d'absorption d'eau de 3 granulats SPC dans une pâte de ciment en fonction du E/C initiale de la pâte

Nous ne constatons aucune influence de la concentration en ciment sur l'évolution de l'absorption d'eau au cours du temps. Les cinétiques d'absorption et l'absorption finale sont similaires pour tous les systèmes étudiés.
De plus, si nous calculons l'évolution de la perméabilité de la pâte de ciment à E/C=0,5 contenant 3 granulats à partir de la relation 4-5, nous obtenons une perméabilité de l'ordre de $3{,}7.10^{-14}$ m^2 avant l'absorption et de $2{,}2.10^{-14}$ m^2 en considérant que le rayon des pores de la pâte de ciment fraîche est de l'ordre de 1µm dans le cas de particules de ciment.
La perméabilité obtenue est plus élevée que la perméabilité du système contenant les billes de PS. L'approvisionnement en eau, dictée par la loi de Darcy, est plus important dans le cas de la pâte de ciment et l'augmentation du nombre de granulats n'impacte pas l'absorption finale. Cependant, une croûte de pâte de ciment moins perméable pourrait se former autour des grains pendant l'imbibition favorisant le mouvement des particules.

A partir de ces résultats, il est difficile d'éliminer la contribution de la diminution de la perméabilité locale au fort ralentissement de l'absorption d'eau par les grains avant la prise du ciment. Cependant, dans le cas d'un système composé d'un seul granulat plongé dans une pâte de ciment fraîche, l'absorption d'eau n'atteint pas l'absorption maximale et cela nous pousse à trouver d'autres explications à ce résultat.

Après avoir passé en revue les différentes hypothèses liées à la physique décrivant l'absorption, nous nous intéressons aux différentes espèces chimiques composant une pâte de ciment et à leur potentiel impact potentiel sur le phénomène d'absorption. Les conséquences du prétraitement thermique des granulats sont également étudiées.

4.2.2.5. Conséquence de la présence de calcium sur l'absorption d'eau

Nous avons vu que l'absorption d'eau de granulats poreux est fortement diminuée lorsqu'elle a lieu dans une pâte de ciment. Nous avons émis plusieurs hypothèses qui se sont révélés non concluantes après avoir réalisé des mesures discriminantes.
Afin de comprendre ces résultats, nous choisissons d'isoler les principaux constituants du fluide absorbé par les granulats : la solution interstitielle de la pâte de ciment.

Pour cela, nous préparons une solution synthétique de pâte de ciment dont la composition est la suivante : 1,72 g/L de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 6,959 g/L de Na_2SO_4, 4,757 g/L de K_2SO_4 et 7,12 g/L de KOH [67]. Nous préparons également des solutions d'hydroxyde de calcium à différents dosages afin d'observer uniquement l'effet du calcium présent dans la solution interstitielle.

La figure 4-27 présente le suivi d'absorption de granulats SPC dans une solution interstitielle synthétique de pâte de ciment en fonction du temps.

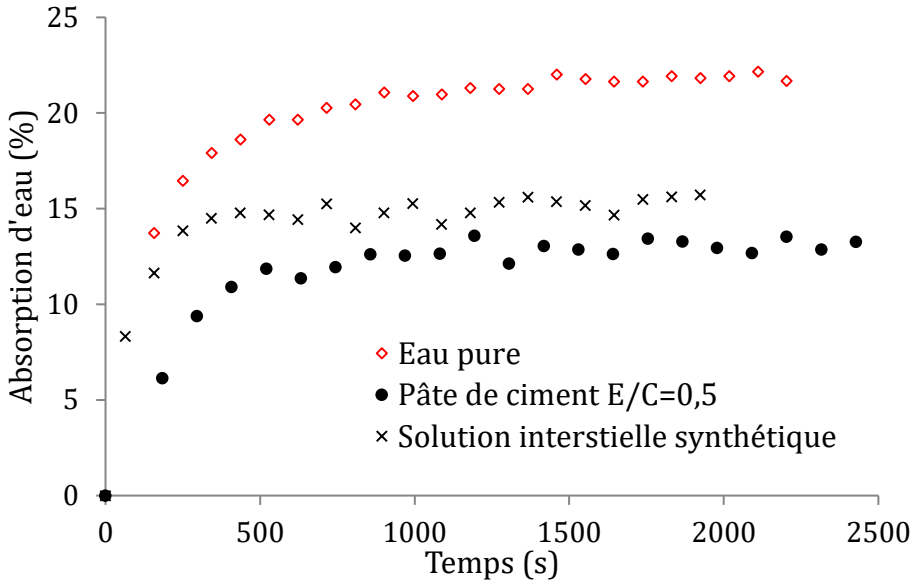

Figure 4-27. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans l'eau, dans une pâte de ciment et dans une solution interstitielle synthétique d'une pâte de ciment

Nous observons une diminution de l'absorption finale des granulats dans une solution synthétique de pâte de ciment avec une cinétique d'absorption similaire à la cinétique d'absorption dans l'eau pure. Ces résultats nous permettent de conclure, dans un premier temps, que la diminution de l'absorption d'eau maximale est liée à la présence d'espèces chimiques susceptibles de précipiter au sein de la porosité dans le fluide interstitielle absorbé par les grains.

Le ralentissement de la vitesse d'absorption observé dans le cas de la pâte de ciment fraîche peut être attribué à la présence de particules qui diminue, comme discuté ci-dessus, la mobilité du fluide. La perméabilité du système s'oppose à la dépression capillaire responsable du mouvement de l'eau et peut ralentir la cinétique d'absorption.

Il semble cependant que les espèces chimiques présentes dans le fluide interstitiel soient en mesure de combler la porosité et de limiter l'absorption. Nous choisissons d'isoler le calcium qui est susceptible de précipiter en présence d'ions hydroxydes.

La figure 4-28 présente les cinétiques d'absorption de granulats de pâte de ciment durcie en fonction de la concentration en $Ca(0H)_2$ préalablement dissous dans l'eau pure.

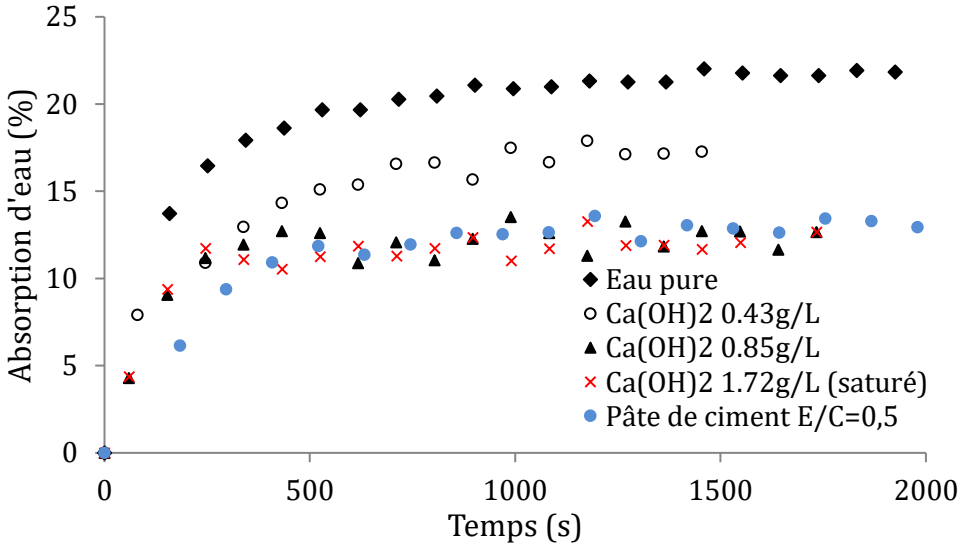

Figure 4-28. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC dans l'eau, dans une pâte de ciment, dans une pâte de filler calcaire et dans des solutions d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) à différents dosages

Nous observons une influence de l'augmentation de la concentration en calcium de la solution absorbée par les granulats. Plus la concentration augmente et se rapproche de la concentration de solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau (à 20°C, 1,73g/L), plus le plateau d'absorption finale se rapproche du plateau d'absorption observé dans une pâte de ciment fraîche.

Ces résultats ont été confirmés par un essai de pesée hydrostatique pour suivre l'absorption de granulats de pâte de diamètre compris entre 15 et 25mm dans une solution d'hydroxyde de calcium à 0,85g/L et dans l'eau pure (Figure 4-29).

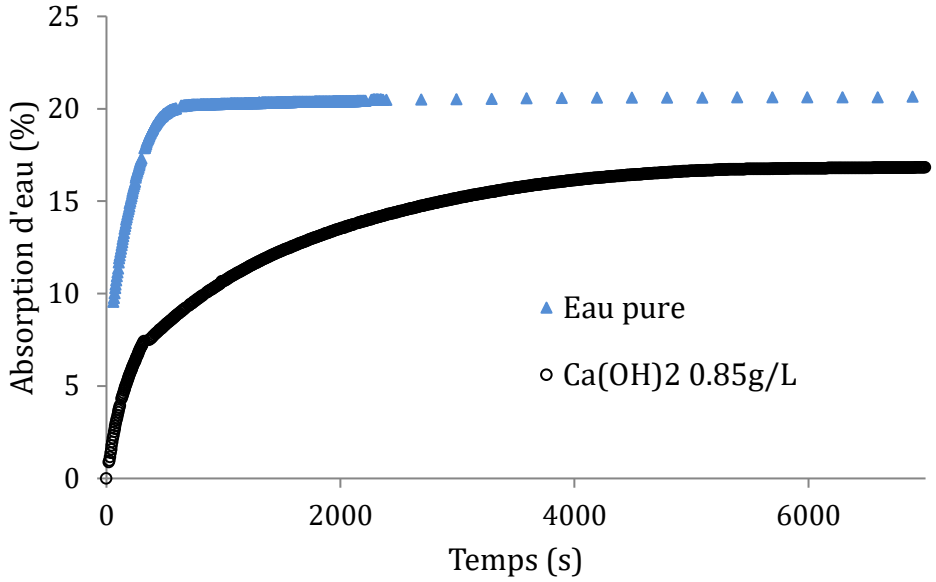

Figure 4-29. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC (20mm de diamètre) dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium à 0,85g/L mesurées par pesée hydrostatique

Dans le cas de granulats grossiers, nous observons également un effet de la présence de calcium sur la cinétique d'absorption qui n'était pas visible sur le sable. En effet, les cinétiques obtenues par RMN sont difficilement interprétables étant donné la rapidité de l'absorption en début d'essai.

Il semble que le colmatage potentiel des pores ait lieu dès le début de l'absorption et ralentisse considérablement la cinétique d'absorption. Nous obtenons une stabilisation de l'absorption à 16,5% par rapport à la masse d'échantillon sec.

La précipitation du calcium en présence d'ions hydroxyde dépend de la concentration en Ca^{2+} et en OH^{-}. Pour qu'elle se produise, le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium $K_S = [Ca^{2+}][OH^{-}]^2$ doit être supérieur ou égal à environ 5.10^{-6}. Aucune raison évidente ne pourrait expliquer que la quantité de ces ions augmente pendant l'absorption. La seule hypothèse envisageable pour expliquer ce phénomène serait une consommation de l'eau dans les pores des granulats par la matrice cimentaire.

Il faudrait pour cela une quantité importante d'anhydres encore présents dans la microstructure du ciment alors que la pâte de ciment a été traitée pour être supposée inerte (cure dans l'eau pendant 4 mois + cure avec concassage).

Avant chaque essai d'absorption, les granulats de pâte durcie ont été séchés à 75°C afin d'éviter toute fissuration. Cependant, une déshydratation partielle des produits

d'hydratation du ciment tels que les C-S-H et les aluminates de calcium (Ettringite) est possible à cette température [68].

Pour vérifier qu'un prétraitement thermique à basse température permet de conserver l'intégrité de la structure, nous choisissons de sécher des échantillons de pâte de ciment, qui n'ont subit aucun traitement à part une cure dans l'eau, à 30°C, 75°C et 105°C pendant 14 jours dans une étuve ventilée. Les résultats d'absorption sont présentés sur la figure 4-30.

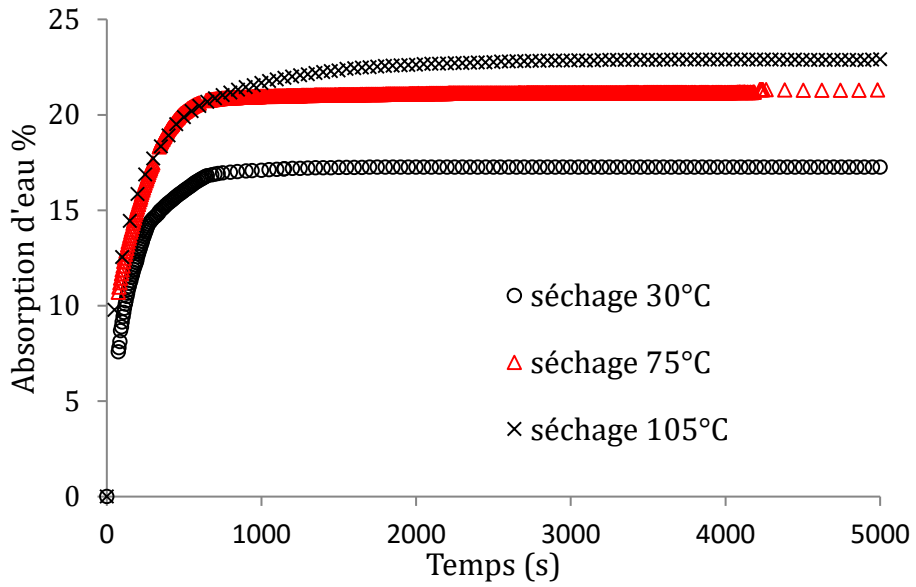

Figure 4-30. Cinétiques d'absorption d'eau de granulats SPC (20mm de diamètre) dans l'eau après séchage à 30°C, 75°C et 105°C pendant 14 jours

Nous observons un effet de la température sur l'absorption d'eau de la pâte de ciment. Plus la température de prétraitement est élevée et plus le plateau final d'absorption est élevé. Nous attribuons ces résultats à la déshydratation partielle d'hydrates de la pâte de ciment conduisant à une augmentation de la porosité. Pendant l'essai d'absorption, les anhydres sont susceptibles d'être de nouveau hydratés et la quantité d'eau mesurée pendant l'essai correspond à la quantité d'eau consommée pour l'hydratation des anhydres à laquelle est ajoutée la quantité d'eau libre dans les pores.

De cette façon, plus la température du prétraitement est élevée et plus la valeur finale d'absorption d'une pâte de ciment durcie avant pré-séchage est surévaluée.

Dans le cas de l'absorption de granulats séchés à 75°C dans une pâte de ciment fraîche, nous suggérons que la réhydratation des espèces anhydres présentes dans la microstructure entraîne une consommation de l'eau chargée en ions calcium et hydroxyde et localement, une sursaturation peut avoir lieu. La précipitation de l'hydroxyde de calcium semble en mesure de ralentir l'absorption jusqu'à l'arrêter complètement sur la durée de nos mesures.

Conséquences pratiques

Sur chantier, les granulats poreux ne sont pas séchés avant utilisation mais pour la formulation des matériaux et le contrôle de l'absorption d'eau, les granulats sont généralement caractérisés en laboratoire.

Avant la caractérisation, il est d'usage de sécher les granulats naturels concassés ou roulés à 105°C et dans le cas de granulats recyclés, des précautions peuvent être prises et la température de séchage peut être diminuée à 75-80°C.

Nous avons vu que la déshydratation partielle des produits d'hydratation de granulats recyclés matures peut avoir lieu dès cette température. Dans ce cas, la quantité d'eau mesurée est composée de l'eau permettant la réhydratation des anhydres et de l'eau dans les pores des granulats. L'absorption d'eau des granulats peut donc être surestimée et ne pas correspondre à l'absorption d'eau réelle de granulats non séchés.

L'absorption d'eau des granulats est ensuite intégrée dans la formulation des matériaux cimentaires de façon à compenser l'eau absorbée et de prédire le E/C effectif de la matrice environnante. Si l'absorption d'eau des granulats est surévaluée, le E/C finale de la matrice cimentaire du matériau est plus élevé et cela peut avoir des conséquences à l'état frais sur la fluidité du matériau mais aussi à l'état durci sur les performances mécaniques ainsi que sa durabilité au cours du temps.

Des précautions sont donc à envisager vis à vis des températures de séchage des granulats recyclés en laboratoire de façon à estimer de manière fiable leur absorption d'eau.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'absorption maximale de granulats recyclés est plus élevée dans l'eau pure que dans une pâte de ciment. Plusieurs hypothèses ont été émises pour justifier ce résultat surprenant.

Dans un premier temps, nous avons vu qu'un fort dégagement de bulles d'air peut avoir lieu pendant l'absorption d'eau des granulats et que ces bulles d'air sont difficiles à éliminer par un simple malaxage. Des mesures discriminantes nous ont permis d'éliminer l'hypothèse que les bulles pourraient créer une barrière entre les grains et la matrice, empêchant l'absorption d'eau.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux variations de fraction volumique solide locale pouvant réduire la perméabilité de la pâte de ciment fraîche et limiter l'absorption d'eau. Nous observons un effet de la compaction dans le cas d'une suspension compactée de billes de polystyrène mais dans le cas d'une pâte de ciment, les cinétiques d'absorption sont similaires quelle que soit la concentration initiale de la pâte de ciment fraîche et le nombre de granulats absorbant en même temps.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'influence des espèces chimiques présentes dans le fluide interstitiel absorbé par les granulats. Nous avons isolé le calcium qui est susceptible de précipiter dans des conditions particulières de concentrations en espèces et de pH. Nous avons observé une influence de la concentration en calcium sur le plateau final d'absorption d'eau des granulats. Pour expliquer une précipitation du calcium sous la forme d'hydroxyde de calcium, il faut que la concentration dans les pores augmente par une consommation de l'eau localement. Les granulats ont été séchés préalablement à 75°C, soit à une température susceptible d'impacter la microstructure de la matrice cimentaire en déshydratant partiellement les silicates et les aluminates de calcium.
La présence d'anhydres dans la microstructure peut engendrer une consommation de l'eau contenue dans les pores et augmenter, localement, les concentrations en calcium et en hydroxyde amenant à une précipitation d'hydroxyde de calcium dans la porosité des grains.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié différentes méthodes pour déterminer l'absorption d'eau de granulats et les conséquences des transferts d'eau entre les granulats et la matrice cimentaire sur les propriétés de mortier à l'état frais.

Dans le second chapitre, nous avons étudié la possibilité de déterminer l'absorption d'eau de granulats poreux par séchage. Nous avons d'abord étudié le séchage d'un lit monocouche de billes de verre dont nous avons fait varier la taille. A partir de la littérature, nous avons pu discuter de l'influence de la taille des pores sur l'évolution du taux de séchage au cours du temps. Nous avons constaté l'influence des effets capillaires et des effets gravitaires sur les différents régimes de séchage observés. Dans le cas du séchage d'un lit de billes dont la taille est inférieure à une taille critique de l'ordre de 1mm, nous avons observé un taux de séchage constant jusqu'à un taux de saturation du système faible. Les effets gravitaires semblent négligeables dans ce régime face aux effets capillaires qui assurent un approvisionnement de la surface d'évaporation en eau.
Dans le cas de billes dont le diamètre est supérieur à 1mm, les effets gravitaires dominent et un front sec apparaît dans la couche de billes. L'augmentation de la longueur sur laquelle les molécules diffusent est ainsi plus élevée, ce qui diminue considérablement le taux de séchage. Nous avons pu aussi constater un effet de la tortuosité sur l'évolution du taux de séchage. Dans le cas des granulats poreux, nous avons montré que la morphologie des grains a une forte influence sur l'évolution du taux de séchage. Un empilement de granulats anguleux favorise les contacts entre les grains et les mouvements d'eau vers la surface à taux de séchage constant par rééquilibrages capillaires dominant les effets gravitaires. Le changement de taux de séchage observé pour ces granulats correspond bien alors au passage de l'évaporation de l'eau inter-grains à l'évaporation de l'eau intra-grains. Pour les granulats roulés, la morphologie est plus proche de celle de billes de verres et nous avons pu observer les mêmes régimes de séchage avec un décrochage du taux de séchage correspondant à l'entrée du front sec dans le milieu poreux. Cependant, l'absorption d'eau de granulats roulés est correctement évaluée par les méthodes actuelles (norme NF 1097-6) et la méthode

étudiée dans ce chapitre est donc adaptée au cas qui nous intéresse, celui des granulats concassés ou recyclés anguleux qui représentent les granulats les plus utilisés dans les matériaux cimentaires.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'influence de l'absorption d'eau de granulats recyclés sur la perte de rhéologie de mortier. Nous avons également étudié la possibilité de corréler la perte de rhéologie de mortier à l'absorption maximale de granulats. Dans un premier temps, nous avons fait varier l'absorption d'eau des granulats et nous avons pu constater que l'absorption d'eau a un effet considérable sur la perte de fluidité des matériaux cimentaires. Les granulats absorbent une partie de l'eau qui est nécessaire pour l'écoulement du matériau. Nous avons proposé de déterminer un temps caractéristique correspondant au temps nécessaire pour doubler le seuil d'écoulement du système en fonction de l'absorption d'eau des granulats. Cette méthode permet de quantifier les conséquences rhéologiques de l'absorption d'eau de granulats rapidement à partir d'un simple essai d'étalement permettant la détermination du seuil d'écoulement. Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de la formulation sur la perte de rhéologie de mortiers contenant des granulats naturels poreux. La méthode la plus couramment utilisée pour compenser la perte de fluidité, liée à l'absorption des granulats, est l'ajustement de l'eau de gâchage en fonction de la quantité d'eau initialement présente dans les granulats et en fonction de l'absorption à 24h des granulats. Les résultats de cette étude ont montré l'intérêt de l'ajustement préalable de l'eau dans la formule du matériau. Il apparaît difficile de contrôler la perte de rhéologie de mortiers sans compenser l'eau qui va être potentiellement absorbée par les granulats durant la phase de malaxage et de mise en place. La cinétique d'absorption des granulats influe également sur ce procédé de formulation. Une cinétique d'absorption lente implique des variations progressives de seuil en changeant le rapport E/C effectif de la matrice environnante.

Dans le quatrième chapitre, nous avons vu que la cinétique d'absorption de granulats recyclés est différente dans l'eau pure et dans une pâte de ciment. Pour expliquer ce résultat inattendu, nous avons émis plusieurs hypothèses.

Dans une première partie, nous avons observé qu'un fort dégagement de bulles d'air peut avoir lieu pendant l'absorption d'eau des granulats poreux et que ces bulles d'air sont difficiles à éliminer par un simple malaxage. Des mesures discriminantes nous ont permis d'éliminer l'hypothèse que les bulles pouvaient créer une barrière entre les grains et la matrice, empêchant l'absorption d'eau.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux variations de fraction volumique solide locale pouvant réduire la perméabilité de la pâte de ciment et limiter l'absorption d'eau. Nous avons observé un effet de la compaction dans le cas d'une suspension compactée de billes de polystyrène mais dans le cas d'une pâte de ciment, les cinétiques d'absorption étaient inchangées quelle que soit la concentration initiale de la pâte de ciment fraîche et le nombre de granulats absorbant en même temps.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'influence des espèces chimiques présentes dans le fluide interstitiel absorbé par les granulats. Nous avons isolé le calcium qui est susceptible de précipiter dans des conditions particulières de concentrations en espèces et de pH. Nous avons constaté une influence de la concentration en calcium sur le plateau final d'absorption d'eau des granulats. Pour expliquer une précipitation du calcium sous la forme d'hydroxyde de calcium, il faut que la concentration dans les pores augmente par une consommation de l'eau localement. Nous avons justifié la consommation par le prétraitement thermique des granulats avant l'essai. Les granulats ont été séchés à 75°C, soit une température susceptible de provoquer la déshydratation partielle des hydrates de la pâte de ciment durcie. La présence d'anhydres dans la microstructure peut ainsi engendrer une consommation de l'eau contenue dans les pores et augmenter les concentrations en calcium et en hydroxyde localement conduisant à une précipitation d'hydroxyde de calcium dans la porosité des grains. Dans la pratique, les granulats ne sont pas séchés avant utilisation mais pour la formulation des matériaux et le contrôle de l'absorption d'eau, les granulats sont généralement caractérisés en laboratoire. Avant la caractérisation, il est d'usage de sécher les granulats naturels concassés ou roulés à 105°C et dans le cas de granulats recyclés, des précautions peuvent être prises et la température de séchage peut être diminuée à 75-80°C. Nous avons vu que la déshydratation partielle des produits d'hydratation de granulats recyclés matures peut avoir lieu dès cette température. Dans ce cas, la quantité d'eau mesurée est composée de l'eau permettant la réhydratation des anhydres

et de l'eau dans les pores des granulats. L'absorption d'eau des granulats peut ainsi être surestimée et ne pas correspondre à l'absorption d'eau réelle de granulats non séchés.
Dans le cadre de cette étude, il serait intéressant de déterminer la nature des hydrates susceptibles de se déshydrater et de quantifier leur déshydratation en fonction de la température de séchage.

Bibliographie générale

[1] Projet National Recybéton, IREX, 2011

[2] Donnée SoES, Site du ministère de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement (MEDDTL), 2010

[3] L. Evangelista, J. De Brito, « Durability performance of concrete made with fine recycled concrete aggregates », Cement and Concrete Composites, 32, 2010, pp. 9-14

[4] M. Barra de Oliveira, E. Vazquez, « The influence of retained moisture in aggregates from recycling on the properties of new hardened concrete », Waste Management, 16, 1996, pp. 113–117

[5] A. Nealen, S. Schenk, « The influence of recycled aggregate core moisture on freshly mixed and hardened concretes properties », Darmst Concr Annu J 13, 1998

[6] A. Katz, «Properties of concrete made with recycled aggregate from partially hydrated old concrete », Cement and Concrete Research 33, 2003, pp. 703-711

[7] I.B. Topçu, « Physical and mechanical properties of concrete produced with waste concrete », Cement and Concrete Research 27, 1997, pp. 1817-1823

[8] Norme NF EN 1097-6, Essais pour determiner les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats – Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau, Janvier 2014

[9] P. Belin, G. Habert, M. Thiérry, N. Roussel, « Cement paste content and water absorption of recycled concrete coarse aggregates », Materials and structures, 2013

[10] A. Djerbi Tegguer, « Determining the water absorption of recycled aggregates utilizing hydrostatic weighing approach", Construction and Building Materials 27, 2012, pp. 112-116

[11] V. W.Y. Tam, X.F. Gao, C.M. Tam, C.H. Chan, « New approach in measuring water absorption of recycled aggregates », Construction and Building Materials 22, 2008, pp. 364–369

[12] V. Spaeth, A. Djerbi Tegguer, « Improvement of recycled concrete aggregate properties by polymer treatments », International Journal of Sustainable Built Environment, 2014

[13] N. Roussel, P. Coussot, « 'Fifty-cent rheometer' for yield stress measurements : From slump to spreading flow », Journal of Rheology 49, 2005, pp. 705-718

[14] Thèse, Marine Fourmentin, « Impact de la répartition et des transferts d'eau sur les propriétés des matériaux de construction à base de chaux formulées », 2015

[15] P. Coussot, C. Gauthier, F. Bertrand, « Mouvements capillaires durant le séchage d'une pate granulaire », C. R. Acad. Sci. , 1999, pp. 1101–1106

[16] N. Shahidzadeh-Bonn, A. Azouni, P. Coussot, « Effect of wetting properties on the kinetics of drying of porous media », Journal of Physics : Condensed Matter, 19, 2007

[17] L. Xu, S. Davies, A. B. Schofield, D. A. Weitz, « Dynamics of Drying in 3D Porous Media »,

Physical Review Letters, 101, 2008

[18] N. Shokri, P. Lehmann, D. Or, « Liquid-phase continuity and solute concentration dynamics during evaporation from porous media : Pore-scale processes near vapori- zation surface », Physical Review E, 81, 2010, pp. 1-7

[19] P. Coussot, « Scaling approach of the convective drying of a porous medium », Eur. Phys. J. B 15, 2000, pp. 557–566

[20] A. Yiotis, D. Salin, E. Tajer, Y. Yortsos, « Drying in porous media with gravity- stabilized fronts : Experimental results », Physical Review E, 86, 2012

[21] Thèse, Emmanuel Keita, « Physique du séchage des sols et des matériaux de construction », 2014

[22] N. Shokri, D. Or, « What determines drying rates at the onset of diffusion control- led stage-2 evaporation from porous media ? », Water Resources Research, 47, 2011, pp. 1-8

[23] Etienne Guyon et Jean-Paul Troadec, « Du sac de billes au tas de sable », 1994

[24] M. Suzuki, S. Maeda, « On the mechanism of drying of granular beds : Mass Trans- fer from Discontinuous Source», Journal of chemical engineering of Japan, 1, 1968, pp. 26-31

[25] J-M Mechling, A. Lecomte, K. Merriaux, « Mesure de l'absorption d'eau des additions minérales par évaporométrie », Materials and Structures Vol. 36, 2003, pp. 32-39

[26] F. De Larrard, « Le comportement rhéologique des bétons », Séminaire ENPC « La mise en œuvre des bétons » 1993

[27] R.J. Flatt, Chap. 7 - « Superplasticizers and the rheology of concrete », in: Underst. Rheol. Concr., Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208

[28] Khayat K.H., « Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials », Cement and Concrete Research 20, 1998, pp. 171-188.

[29] J. Yammine, M. Chaouche, M. Guerinet, M. Moranville, N. Roussel, « From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: a transition between frictional and hydrodynamic interactions », Cement and Concrete Research 38, 2008, pp. 890–896

[30] M. Regourd, « Microstructures et propriétés des ciments, mortiers et bétons ». Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, No. 734, 1982, pp. 41-48

[31] D. Diamond , « Cement pastes : rheology, evolution of the properties and structures ». 7e Congrès International de la Chimie des Ciments. Editions Septima Paris, Vol. 4, 1980, pp. 113-128

[32] N. Roussel, « A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications », Cement and Concrete Research 36, 2006, pp. 1797-1806

[33] T.C. Powers, « A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete », Bull. 25, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie, IL, U.S., reprinted from Proc. Highway Res. Board, Vol. 27, 1947, pp. 178-188

[34] F. Mahaut, S. Mokéddem, X. Chateau, N. Roussel, G. Ovarlez : « Effect of coarse particle

volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials », Cement and Concrete Research 38, 2008, pp. 1276–1285

[35] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, « Cellulose ethers and water retention", Cement and Concrete Research 53, 2013, pp. 176-184

[36] D. Bülichen, J. Kainz, J. Plank, « Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent », Cement and Concrete Research 42, 2012, pp. 953-959

[37] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, « How water retention in porous media with cellulose ethers works », Cement and Concrete Research 42, 2012, pp. 1501-1512

[38] H. Hafid, G. Ovarlez, F. Toussaint, P.H. Jezequel, N. Roussel, « Assessment of potential concrete and mortar rheometry artifacts using magnetic resonance imaging », Cement and Concrete Research 71, 2015, pp. 29-35

[39] De Larrard F. : « Structures granulaires et formulation des bétons », Numéro Ouvrages d'art OA 34. LCPC, 2000

[40] S. Phillipot, J.P. Korb, D. Petit, H. Zanni, « Analysis of microporosity and setting of reactive powder concrete by proton nuclear relaxation », Magnetic Resonance Imaging 16, 1998, pp. 515-519

[41] P. F. Faure, S. Rodts. « Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes », Magnetic Resonance Imaging 26, 2008, pp. 1183-1196

[42] K. R. Brownstein, C. E. Tarr, « Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells », Physical Review, 1979

[43] R. Blinc, M. Burgar, G. Lahajnar, M. Rozmarin, V. Rutar, I. Kocuvan, J. Ursic, J. Am. Ceram. So. 6, 1978, pp. 35-37

[44] J.-Y. Jehng, D.T. Sprague, W.P. Halperin, « Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing » Magnetic Resonance Imaging 14, 1996

[45] H. Y. Carr, E. M. Purcell. « Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments », Physical Review 94, 1954, pp. 630-638

[46] Thèse, M. Thiery. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires », 2005

[47] E. W. Washburn, « The dynamics of capillary flow », Physical review 17, 1921

[48] A. Hamraoui, T. Nylander, « Analytical approach for the Lucas-Washburn equation », Journal of Colloid and Interface Science 250, 2002, pp. 415-421

[49] M.J, Mosquera, T. Rivas, B. Prieto, B. Silva, « Capillary rise in granitic rocks : Interpretation of kinetics on the basis of pore structure », Journal of Colloid and Interface Science 222, 2000, pp. 41-45

[50] S.C, Taylor, C. Hall, W.D. Hoff, M.A. Wilson, « Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones », Journal of Colloid and Interface Science 224, 2000, pp. 351-357

[51] A. Borhan, K.K. Rungta, « An experimental study of the radial penetration of liquids in thin

porous substrates », Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 158, pp 403-411

[52] L. Hanzic, L. Kosec, I. Anzel, « Capillary absorption in concrete and the Lucas-Washburn equation », Cement and Concrete Composites 32, 2010, pp. 84-91

[53] D. Quere, « Inertial capillarity », Europhysics Letters 39, 1997, pp. 533-538

[54] A. Siebold, M. Nardin, J. Schultz, M. Oppliger, « Effet of dynamics contact angle on capillary rise phenomena », Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 161, 2000, pp. 81-87

[55] M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, N. Bourneton, G. Villain, C. Stéfani, « Modélisation du séchage des bétons : Analyse des différents modes de transfert hydrique », Revue Européenne de Génie Civil, 2007, pp. 1-39

[56] A. Thompson, A. Katz, C. Krohn, « The microgeometry and transport properties of sedimentary rocks », Advances in Physics 36, 1987, pp. 625-694

[57] A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, P. Dumargue, S. Sammartino, « A new model to calculate water permability of cement-based materials form MIP results », Advances in Cement Research 14, 2002, pp. 43-49

[58] Thèse, M-D. Nguyen, « Modélisation des couplages entre hydratation et dessication des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Etude de la dégradation des propriétés de transfert », 2011

[59] Thèse, Coralie Brumaud, « Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire », 2011

[60] Thèse Hela Bessaies-Bey, « Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment : une approche physique générique », 2015

[61] Thèse, Alexa Bresson, « Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge », 2006

[62] K. L. Scrivener and A. Nonat. « Hydration of cementitious materials, present and future », Cement and Concrete Research 41, 2011, pp. 651–665

[63] N. Roussel, T-L-H. Nguyen, P. Coussot, « General probabilistic approach to the filtration process », Physical Review Letters 98, 2007

[64] R. Wasserman, A. Bentur, « Interfacial interactions in lightweight aggregate concretes and their influence on the concrete strength », Cement and Concrete Composites 18, 1996, pp. 67-76

[65] M-H. Zhang, O-E. Gjorv, « Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste », Cement and Concrete Research 20, 1990, pp. 610-618

[66] S-L. Sarkar, S. Chandra, L. Berntson, « Interdependence of microstructure and strength of structural lightweight aggregate concrete », Cement and Concrete Composites 14, 1992, pp. 239-248

[67] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, « The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism », ACI Special Publication 288, 2012, pp. 435-449

[68] S. Mantellato, M. Palacios, R-J. Flatt, « Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements », Cement and Concrete Research 67, 2015, pp. 286-291