

UNIVERSITÉ D'EVRY-VAL D'ESSONNE

ÉCOLE DOCTORALE  
SCIENCES ET INGEGNIERIE

N° attribué par la bibliothèque

Année 2010

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Caractérisation de la microstructure et comportement à  
court et long terme d'un Béton de Poudre Réactive  
Extrudable

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physico-chimie

*Soutemue publiquement par*

**Khalid CHERKAOUI**

*Le 15 Octobre 2010, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs :	Mme. BAROGHEL-BOUNY Véronique	HDR, L.C.P.C. Paris
	Mme. CARCASSES Myriam	Professeur, à l'université de Toulouse 3.
Examineurs :	Mr. LEVITZ Pierre	Professeur, Ecole Polytechnique Paris
	Mr. AUVRAY Loïc	Professeur, Université d'Evry
	Mme. COURTIAL Mireille	Maître de conférences, Béthune
	Mme DE NOIRFONTAINE Marie-Noëlle	Chercheur CNRS, Polytechnique Paris
	Mr. MOUNANGA Pierre	HDR, Université de Nantes
	Mr. KHELIDJ Abdelhafid	Professeur, Université de Nantes
Membre invité :	Mme. MORANVILLE Micheline	Professeur honoraire

---

*Directeur de thèse : M. Loïc AUVRAY, Professeur, Université d'Evry*

*Co-encadrants : Mmes Mireille COURTIAL et Marie-Noëlle de NOIRFONTAINE, et MM Frédéric DUNSTETTER, Abdelhafid KHELIDJ et Pierre MOUNANGA*

# Résumé

Les Bétons de Poudre Réactive (BPR) sont connus pour leur résistance très élevée et leur bonne durabilité, mais aussi pour leur prix élevé. L'objectif de cette étude concerne la mise au point d'une formulation de BPR extrudable (BPR).

Des essais préliminaires d'écoulement au mini cône d'Abrams ont été réalisés avec des teneurs variées en superplastifiant et en substituant partiellement la fumée de silice par du quartz broyé. Cinq mélanges ont été retenus et caractérisés de façon systématique au microscope électronique à balayage et en diffraction des Rayons X. Une étude complète de retrait au jeune âge, de résistance mécanique et de durabilité face à l'azote et aux ions chlorure a été menée. Un montage expérimental d'extrusion a été mis au point.

Un mélange incorporant du quartz broyé en remplacement d'une fraction de la fumée de silice et une composition optimisée en superplastifiant montre des propriétés intéressantes : extrudabilité, très bonne durabilité, performances mécaniques améliorées et retrait diminué. Sur cette composition, l'étude microstructurale met en évidence le rôle que joue le superplastifiant sur la chimie d'hydratation avec une forte consommation en bélite. Ce mélange permet ainsi de diminuer le coût de fabrication pour un BPR en permettant d'économiser la fumée de silice coûteuse et en ne nécessitant aucun traitement thermique.

**Mots clés :** BPR, extrusion, retrait, durabilité, microstructure, quartz broyé, bélite

---

## Abstract

Reactive Powder Concrete (RPC) is well known for ultra-high mechanical performances and very good durability as well as for a high cost. The aim of this study is to find an extrudable RPC.

Abrams cone preliminary tests were made with various contents of superplasticizer and a partial substitution of silica fume by crushed quartz. Then, five concrete samples were chosen and systematically characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Then, a complete study was made including early-age shrinkage, mechanical strength, gas permeability and chloride diffusion measurements. An experimental extruder was build.

Among the five compositions, one of them, where crushed quartz replaces a part of silica fume, exhibits very good properties: good extrudability, very good durability, and better mechanical strength with an improvement of shrinkage. The microstructural study of this composition highlights the effect of the superplasticizer on hydration, with high belite consumption. This composition allows a lower cost of RPC with a decreasing of silica fume content, without thermal treatment.

**Keywords:** RPC, extrusion, shrinkage, durability, microstructure, crushed quartz, bélite

# REMERCIEMENTS

*Un grand nombre de personnes se sont trouvées impliquées dans ce travail et c'est l'occasion pour moi de remercier tous ceux qui m'ont apporté aide, conseils et encouragements pour l'élaboration de ma thèse.*

*Je remercie Mme Martine Soyer, directrice du LSI, qui m'a accueilli dans son laboratoire et son équipe Mme Isabelle Taquin et Mme Christine Houy qui ont su régler tous les problèmes administratifs.*

*M. Abdelhafid Khelidj, directeur adjoint du GEM et responsable de l'équipe IEG, m'a accueilli dans son laboratoire et a mis à ma disposition tous les dispositifs expérimentaux qui m'ont aidé à mener à bien ce travail. Je le remercie vivement d'avoir participé à l'encadrement de cette thèse avec beaucoup d'attention et de bonne humeur.*

*Je tiens à remercier Mme Myriam Carcasses et Mme Véronique Baroghel-Bouny d'avoir accepté de rapporter ce travail, malgré un emploi du temps chargé.*

*Je remercie également Mme Micheline Moranville et M. Pierre Levitz de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à M. Loïc Auvray, mon directeur de thèse, qui m'a toujours soutenu. Ses qualités humaines et sa confiance en moi m'ont toujours poussé vers l'avant. Je lui suis très reconnaissant de l'opportunité qu'il m'a donnée de mener à bien cette thèse. Sans lui je n'en serai pas là.*

*Je voudrais aussi marquer ma profonde reconnaissance envers M. Frédéric Dunstetter qui m'a permis d'intégrer son groupe de recherche. Sa collaboration aussi bien efficace qu'amicale a été un facteur important et indispensable pour l'aboutissement de ce travail. Je le remercie pour son investissement, ses encouragements et son soutien sans cesse jusqu'au dernier jour.*

*Je veux maintenant tout particulièrement exprimer ma reconnaissance à mes deux encadrantes au LSI, Mme Mireille Courtial et Mme Marie-Noëlle De Noirfontaine, qui m'ont prodigué d'innombrables conseils. Je les remercie pour leur constante disponibilité et pour avoir suivi de très près l'ensemble de ce travail, avec beaucoup de patience et d'investissement. Merci de m'avoir supporté.*

*Je tiens également à exprimer ma plus vive gratitude à M. Pierre Mounanga, pour la constante disponibilité dont il a fait preuve en assurant également l'encadrement de cette thèse au GEM. Qu'il en soit ici pleinement remercié.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Mme Marie Claude Clochard (responsable du MEB au LSI) et à M. Fouad Maroun (PMC) qui a accouru pour nous débloquer à chaque panne de MEB, sans oublier M. Bernard Allali pour toute son aide technique.*

*Pour les expériences de diffraction de rayons X, je remercie Mme Sandrine Tusseau-Nenez et M. Marcel Signe Frehel pour leur aide et leurs conseils.*

*Ce travail a été effectué avec l'aide de nombreux membres du CTG à Guerville. Je remercie M. Claude Haehnel, Mme Marie-Christine Lejay, responsable du service documentation, M. Fouad Amin pour ses bons conseils en techniques de préparation d'échantillons en microscopie et plus particulièrement M. Ratana Soth pour sa disponibilité, son assistance technique et son soutien amical.*

*Mes sincères remerciements à tous mes collègues du laboratoire et du département de Génie Civil de l'IUT de Saint Nazaire et de Polytech' Nantes, qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail. Ils ont tous contribué, directement ou indirectement, à mon travail en apportant aide et conseils. Un grand merci aux techniciens de l'IUT, M. Roger Coue pour son assistance technique sur les dispositifs expérimentaux, M. Adnane Boukhouna pour son aide et sa bonne humeur, M. Denis Fournol (dauphin pronostics), M. René Richard, et M. Fabrice Gervot (dernier du classement pronostics) pour leurs interventions.*

*Je remercie également Mme Maryse Radin et Mme Mirianne Lautier (miss speedy à l'IUT), pour les démarches administratives et Michèle Chatelet (Mme Sarfati) pour sa bonne humeur.*

*Je remercie aussi M. Arnaud Pertué pour sa présence et son aide apportée, sans oublier M. Philippe Poullain et M. Fateh Bendahmane pour leurs interventions.*

*Je ne veux pas oublier les doctorants et les post-doctorants: Hai, Yacine, Aurélie, Ahmed, Marianne, Franck et en particulier le montagnard Pierre Louis pour sa grande consommation d'éthanol (en fait plutôt pour la vidange du granulomètre Laser).*

*Une pensée à mes amis Simo, Aziz, Anas et Emmanuel pour leur soutien moral permanent.*

*J'exprime toute ma gratitude à mes parents, ma petite sœur Salma et mon cher ami et frère Amor Ben Fraj pour l'accueil, le temps et l'énergie qu'il m'a consacré tout au long de cette thèse.*

*Pour finir, je dédie ce travail à ma chère Nada qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager pendant les moments difficiles. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance et mon amour.*

# TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES .....	3
LISTE DES FIGURES .....	9
LISTE DES TABLEAUX.....	13
INTRODUCTION GENERALE .....	15
Contexte .....	15
Objectif .....	16
Plan de la thèse .....	17
I .....	19
SYNTHESE BIBLIOGRAHIQUE.....	19
1. DU CIMENT AUX BETONS A TRES HAUTES PERFORMANCES .....	19
Introduction.....	19
I-A  Le ciment.....	20
I-A-1  Fabrication du ciment .....	20
I-A-2  Composition du ciment.....	23
I-A-3  Hydratation des phases cimentaires .....	24
I-A-3-a  Hydratation des silicates de calcium .....	25
I-A-3-b  Hydratation du gypse.....	25
I-A-3-c  Hydratation de l'aluminate tricalcique $C_3A$ .....	26
I-A-3-d  Hydratation de l'alumino-ferrite $C_4AF$ .....	27
I-A-3-e  Réaction pouzzolanique .....	28
I-A-3-f  Hydratation du ciment.....	28
I-A-3-g  Constitution d'un réseau poreux.....	33
I-A-3-h  Paramètres influant sur la porosité.....	36
i)  Rapport C/S : influence de la teneur du cru dans l'usine .....	36
ii)  Rapport E/C : influence du dosage en eau lors du gâchage.....	36
I-A-4  Structure cristallographique des composés cimentaires .....	38
I-A-4-a  Les produits anhydres .....	39
I-A-4-b  Produits cristallisés de l'hydratation .....	41
I-A-4-c  CSH .....	42
I-A-5  L'état de l'eau dans la pâte de ciment durcie .....	43
I-A-5-a  L'eau de constitution.....	43
I-A-5-b  L'eau adsorbée .....	44
I-A-5-c  L'eau libre .....	44

I-A-5-d	L'eau de ressuage .....	44
I-A-6	Déformations endogènes de la pâte de ciment.....	44
I-A-6-a	Mécanismes des déformations endogènes isothermes .....	45
I-A-6-b	Contraction Le Chatelier.....	45
i)	Notion du volume apparent et de volume absolu .....	45
ii)	Conséquences de la contraction Le Chatelier.....	46
I-A-6-c	Autodessiccation.....	47
i)	Retrait d'autodessiccation .....	47
ii)	Gonflement.....	48
I-A-6-d	Paramètres influençant le retrait.....	49
i)	Influence du rapport E/C.....	49
ii)	Influence de la fumée de silice et des adjuvants.....	49
I-A-7	Conclusion .....	50
<b>I-B</b>	<b>Le béton.....</b>	<b>50</b>
I-B-1	Propriétés requises pour un bon béton .....	51
I-B-1-a	Résistance mécanique .....	51
I-B-1-b	Durabilité.....	53
I-B-1-c	Ouvrabilité.....	54
I-B-2	Du béton ordinaire aux bétons à ultra hautes performances (BUHP).....	55
I-B-2-a	Béton ordinaire (BO).....	55
I-B-2-b	Bétons à hautes performances (BHP).....	55
I-B-2-c	Bétons à très hautes performances (BTHP) .....	57
I-B-2-d	Au-delà du BTHP .....	58
I-B-2-e	Bétons autoplaçants (BAP) .....	59
I-B-2-f	Bétons de poudre réactive (BPR).....	60
I-B-3	Conclusion .....	63
<b>2. ETAT DE L'ART SUR LES BPR.....</b>		<b>65</b>
<b>I-C</b>	<b>Hydratation.....</b>	<b>65</b>
<b>I-D</b>	<b>Retrait .....</b>	<b>68</b>
<b>I-E</b>	<b>Performances mécaniques.....</b>	<b>69</b>
I-E-1	Résistance en compression et module d'élasticité :.....	69
I-E-2	Résistance en traction .....	73
I-E-2-a	Traction directe .....	73
I-E-2-b	Traction par flexion .....	74
I-E-2-c	Traction par fendage .....	75
<b>I-F</b>	<b>Durabilité .....</b>	<b>75</b>
I-F-1	Porosité.....	75
I-F-2	Propriétés de transfert .....	78
I-F-2-a	Perméabilité au gaz.....	78
I-F-2-b	Perméabilité à l'eau .....	78
I-F-2-c	Diffusion des ions chlore .....	79
I-F-3	Conclusion .....	80
<b>II .....</b>		<b>83</b>
<b>METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX .....</b>		<b>83</b>
<b>II-A</b>	<b>Granulométrie laser.....</b>	<b>83</b>
<b>II-B</b>	<b>Caractérisation structurale et microstructurale.....</b>	<b>84</b>
II-B-1	Diffraction des rayons X (DRX) .....	84
II-B-1-a	Elaboration des échantillons.....	84

II-B-1-b	Appareillage et traitement de données.....	85
II-B-2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
II-B-2-a	Elaboration des échantillons.....	86
II-B-2-b	Appareillage.....	86
<b>II-C</b>	<b>3. Mesures sur béton frais : chaleurs d'hydratation (calorimétrie).....</b>	<b>87</b>
<b>II-D</b>	<b>4. Retraits .....</b>	<b>88</b>
II-D-1	Retrait volumique.....	88
II-D-2	Retrait chimique.....	90
II-D-3	Retrait linéique.....	91
II-D-4	Retrait empêché .....	93
<b>II-E</b>	<b>Essais mécaniques .....</b>	<b>94</b>
II-E-1	Résistance en compression .....	94
II-E-2	Résistance en traction .....	95
II-E-2-a	Flexion 3 points.....	95
II-E-2-b	Essai brésilien.....	96
II-E-3	Module d'élasticité .....	97
<b>II-F</b>	<b>Propriétés de transfert des BPR : durabilité.....</b>	<b>99</b>
II-F-1	Préparation des échantillons .....	99
II-F-2	Porosimétrie à l'eau .....	100
II-F-3	Porosimétrie au mercure .....	101
II-F-4	Perméabilité à l'azote (perméamètre Cembureau) .....	102
II-F-4-a	Séchage des échantillons.....	102
II-F-4-b	Protocole expérimental.....	102
II-F-5	Diffusion des ions chlore en milieu saturé.....	104
II-F-5-a	Préparation des échantillons .....	104
II-F-5-b	Dispositif expérimental .....	104
II-F-5-c	Protocole de mesure .....	105
<b>Conclusion .....</b>		<b>107</b>
<b>III .....</b>		<b>109</b>
<b>FORMULATION DE BPR EXTRUDABLES .....</b>		<b>109</b>
<b>III-A</b>	<b>Caractérisation des matériaux utilisés.....</b>	<b>109</b>
III-A-1	Ciment .....	110
i)	Aluminates .....	111
ii)	Autres phases mineures .....	111
iii)	Alite .....	111
iv)	Bélite.....	112
v)	Analyse semi-quantitative des diffractogrammes par la méthode de Rietveld.....	112
III-A-2	Inclusions granulaires.....	114
III-A-2-a	Fumée de silice.....	114
III-A-2-b	Quartz broyé .....	115
III-A-2-c	Sable.....	116
III-A-3	Superplastifiant .....	117
<b>III-B</b>	<b>Optimisation de la formulation de BPR extrudables .....</b>	<b>117</b>
III-B-1	Stratégie de composition des formulations .....	118
III-B-2	Effet du temps de malaxage.....	119
III-B-3	Composition des BPR retenus .....	121
III-B-4	Protocole de préparation et de conservation des BPR .....	121
<b>Conclusion .....</b>		<b>124</b>

<b>IV</b> .....	<b>125</b>
-----------------	------------

**EXTRUDABILITE ET PROPRIETES AU JEUNE AGE ET A LONG TERME.....125**

<b>IV-A Extrudabilité</b> .....	<b>126</b>
IV-A-1 Montage expérimental.....	126
IV-A-2 Protocole expérimental.....	128
IV-A-3 Etude paramétrique.....	129
IV-A-4 Répétabilité.....	133
<b>IV-B Propriétés au jeune âge : hydratation et retrait</b> .....	<b>133</b>
IV-B-1 Chaleurs d'hydratation.....	133
IV-B-1-a Effet du dosage en superplastifiant.....	134
IV-B-1-b Effet de l'ajout du quartz broyé.....	134
IV-B-1-c Influence de l'extrusion.....	136
IV-B-2 Retrait et fissuration au jeune âge.....	136
IV-B-2-a Retrait chimique et volumique.....	136
i) Retrait chimique.....	137
ii) Retrait volumique.....	140
IV-B-2-b Retrait linéique.....	143
i) Influence de superplastifiant.....	144
ii) Influence du quartz.....	145
iii) Corrélation entre déformation linéique et taux d'adjuvant.....	147
IV-B-2-c Retrait empêché.....	147
IV-B-2-d 2.3 Analyse croisée.....	149
<b>IV-C 3. Propriétés à long terme des BPR</b> .....	<b>150</b>
IV-C-1 Propriétés mécaniques.....	151
IV-C-1-a Résistance.....	151
i) Résistance en compression.....	151
ii) Résistance en traction.....	154
IV-C-1-b Module d'Young.....	157
IV-C-2 3.2. Durabilité.....	158
IV-C-2-a Porosité.....	158
i) Porosité à l'eau.....	158
ii) Porosité au mercure.....	161
IV-C-2-b Paramètres de transfert.....	165
i) Perméabilité à l'azote.....	165
ii) Diffusion des ions chlore (migration en régime stationnaire).....	167

<b>Conclusion</b> .....	<b>172</b>
-------------------------	------------

<b>V</b> .....	<b>175</b>
----------------	------------

**CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE DES BPR ....175**

<b>V-A Caractérisation structurale des BPR non extrudés (DRX)</b> .....	<b>175</b>
V-A-1 Des bétons comportant encore une grande fraction de ciment anhydre.....	176
V-A-2 Identification des phases anhydres et hydratées.....	176
V-A-3 Conclusion.....	180
<b>V-B Caractérisation microstructurale des BPR non extrudés (MEB)</b> .....	<b>181</b>
V-B-1 BPR sans ajout de quartz broyé.....	181
V-B-2 BPR avec ajout de quartz broyé.....	184
V-B-2-a 2.2.1. Localisation du quartz broyé.....	185
V-B-2-b 2.2.2. Teneur en bélite.....	186
V-B-2-c 2.2.3. Microstructure des CSH.....	186
V-B-3 Discussion.....	187

<b>V-C Effet de l'extrusion sur la structure .....</b>	<b>188</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>190</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>191</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>193</b>
<b>ANNEXE 1.....</b>	<b>195</b>
<b>DONNEES TECHNIQUES SUR LES MATIERES PREMIERES .....</b>	<b>195</b>
<b>Analyse chimique par fluorescence X du quartz broyé .....</b>	<b>195</b>
<b>Fiches techniques des matières premières.....</b>	<b>195</b>
<b>ANNEXE 2.....</b>	<b>199</b>
<b>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE MESURE DE RETRAIT LINEIQUE .....</b>	<b>199</b>
<b>Montages vertical et horizontal.....</b>	<b>199</b>
<b>Capteurs de déplacement.....</b>	<b>201</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>203</b>



# LISTE DES FIGURES

Figure I-A-1 : Fabrication du ciment.....	21
Figure I-A-2: Photo au microscope optique en lumière polarisée .....	24
Figure I-A-3 : Hydratation du ciment, évolution temporelle .....	31
Figure I-A-4 : Hydratation du ciment, topologie [Locher_ 1976].....	32
Figure I-A-5 : Action d'un adjuvant retardateur de prise [Cours Master Matériaux cimentaires Evry_ 2005].....	33
Figure I-A-6 : Imagerie en microscopie électronique à balayage de diverses espèces chimiques présentes dans le réseau poreux du ciment hydraté .....	34
Figure I-A-7 : Distribution bimodale [Verbeck_ 1968].....	35
Figure I-A-8 : Porosité aux diverses échelles [Metha_ 1986].....	35
Figure I-A-9 : Influence du dosage en eau .....	37
Figure I-A-10 : Composition volumique d'une pâte de ciment hydratée avec et sans apport d'eau externe (extrait du livre [Baron_ 1992]) .....	38
Figure I-A-11 : Volumes apparent et absolu [Garcia- Boivin_ 1999].....	46
Figure I-A-12 : Représentation phénoménologique de l'évolution des déformations endogènes d'une matrice cimentaire au jeune et très jeune âge. Extrait de [Charron_ 2001]. .....	46
Figure I-A-13 : Différence entre le retrait chimique et le retrait endogène (Inspirée de [Bouasker_ 2007] et [Jensen_ 2001]).....	48
Figure I-B-1 : Empilement apollonien [Taberlet_ 2005].....	51
Figure I-B-2 : Dispersion par répulsion électrostatique (a) et par répulsion stérique (b) [Thèse_Bonneau_ 1997].....	56
Figure I-B-3 : Evolution des bétons depuis les années 1960. On observe d'abord un progrès constant des performances dans une même direction, puis une spécialisation entre deux types de bétons ayant des objectifs distincts .....	58
Figure I-B-4 : Contraintes et hétérogénéité du matériau .....	60
Figure I-D-1 : Evolution du retrait endogène et de l'humidité relative d'un BPR. [Loukili_ 1999] .....	68
Figure I-D-2 : Déformation endogène linéique en fonction du rapport E/C et de la teneur en fumée de silice. [Schachinger_ 2002] .....	69
Figure I-E-1 : Enveloppe de meilleures résistances obtenues pour différentes densités relatives [Richard_ 1995].....	70
Figure I-E-2 : Courbe contrainte déformation du BPR200 en compression [Dugat_ 1996] ....	71
Figure I-E-3 : Courbe contrainte déformation du BPR800 en compression [Dugat_ 1996] ....	71
Figure I-E-4 : Développement des propriétés mécaniques de ciment Portland (a) et du ciment à base de laitier (b) [Schachinger_ 2002].....	72
Figure I-E-5 : Influence du dosage en fumée de silice sur la résistance en compression [Yazici_ 2008].....	73
Figure I-E-6 : Comportement du BPR en traction directe [Adeline_ 1999].....	73
Figure I-E-7 : (a) Champ de déformation longitudinal à 45s. (b) Image de l'éprouvette au même instant. (c) Champ de déformation longitudinale à 75s. (d) Champ de déformation longitudinale à 180s [Huon_ 2001].....	74
Figure I-E-8 : Résistance en traction en fonction du rapport E/C et du dosage en fumée de silice [Schachinger_ 2002] .....	75
Figure I-F-1 : Distribution poreuse d'un béton ultra haute performance [Loukili_ 1999] .....	76
Figure I-F-2 : Comparaison des porosités au mercure [Lafarge_ 2003] .....	77
Figure I-F-3 : Distribution poreuse d'un béton avec et sans traitement thermique [Cwirzen_ 2008] .....	77

Figure II-B-1 : Diffractomètre de poudres ( / ) .....	85
Figure II-B-2 : Microscope électronique à balayage (MEB-FEG) .....	87
Figure II-C-1 : Microcalorimètre à 8 puits .....	87
Figure II-D-1 : Dispositif de mesure du retrait volumique [Mitani_2003] .....	89
Figure II-D-2 : Dispositif de mesure du retrait chimique [Bouasker_2007] .....	90
Figure II-D-3 : Retrait linéique horizontal (a) dispositif de mesure (b) éprouvettes après essai [Bouasker_2007] .....	92
Figure II-D-4 : Dispositif de mesure du retrait empêché (a) schéma [Bouasker_2007] (b) photo du montage .....	94
Figure II-E-1 : Essai de flexion 3 points (a), essai de compression (b) .....	95
Figure II-E-2 : Essai de flexion 3 points (a) Schéma de principe (b) Diagramme des contraintes dans la section de l'éprouvette .....	95
Figure II-E-3 : Essai de fendage (a) Schéma de principe (b) Diagramme des contraintes dans la section de l'éprouvette .....	97
Figure II-E-4 : Essai de fendage sur éprouvette 11 x 22 .....	97
Figure II-E-5 : Excitation des éprouvettes en utilisant le Grindosonic [Bouasker_2007] .....	98
Figure II-F-1 : Découpe des disques .....	99
Figure II-F-2 : (a) Saturation de l'échantillon (b) Pesée hydrostatique .....	100
Figure II-F-3 : Porosimétrie mercure (a) schéma du pycnomètre (b) photographie du porosimètre .....	101
Figure II-F-4 : Schéma du dispositif expérimental de perméabilité à charge constante [Ben Fraj_2009] .....	102
Figure II-F-5 : Vue en coupe d'une cellule de perméabilité .....	104
Figure II-F-6 : Essai de durabilité aux ions chlore. Schéma de la cellule de migration .....	105
Figure II-F-7 : Essai de durabilité aux ions chlore. Photo du titrimètre .....	106
Figure III-A-1 : Analyse granulométrique du ciment .....	110
Figure III-A-2 : Diffractogramme du ciment, avec identification des phases en présence : alite (a), bélite (b), C <sub>3</sub> A, C <sub>4</sub> AF, gypse (g), calcite (c) et portlandite (p). Les fenêtres angulaires caractéristiques pour l'identification de la structure de l'alite sont notées W1-W5. ....	113
Figure III-A-3 : Ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de ciment. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés en traits bleu et rouge. La courbe grise est la courbe différence entre le diffractogramme observé et calculé. Les contributions des diverses réflexions de Bragg sont de haut en bas : l'alite M1, la bélite , le C <sub>3</sub> A, le C <sub>4</sub> AF, la calcite, le gypse, et la portlandite. ....	114
Figure III-A-4 : (a) Analyse granulométrique de la fumée de silice (b) Microstructure des fumées de silice. Image MEB en électrons secondaires. ....	115
Figure III-A-5 : Diffractogramme de la fumée de silice. La plupart de l'échantillon contient de la silice amorphe. Les pics fins observés sont dus à la présence d'une phase minoritaire cristallisée de ZrO <sub>2</sub> . ....	115
Figure III-A-6 : Analyse granulométrique du quartz broyé .....	116
Figure III-A-7 : Diffractogramme du quartz broyé. La quasi-totalité des pics s'explique par la présence de la forme du quartz (q). La raie de très faible intensité à 2θ = 32,1° est une réflexion de la microcline (m). ....	116
Figure III-A-8 : Analyse granulométrique du sable .....	117
Figure III-A-9 : Formule type d'un carboxylate .....	117
Figure III-B-1 : Cas de mauvaises formulations (a) mélange trop sec (b) formation de grumeaux .....	119
Figure III-B-2 : Cas de formulations optimisées : états successifs lors du malaxage .....	120
Figure III-B-3 : Essai d'étalement au cône d'Abrams .....	120
Figure III-B-4 : Composition des cinq formulations de BPR (cf Tableau III-B-2) .....	121
Figure III-B-5 : Protocole de malaxage des BPR .....	122
Figure III-B-6 : Conservation humide des éprouvettes .....	122

Figure IV-A-1 : Schéma d'une extrudeuse à vis.....	127
Figure IV-A-2 : Extrudeuse à piston .....	127
Figure IV-A-3 : Echantillon sous vide .....	128
Figure IV-A-4 : Réservoir rempli du matériau tassé .....	129
Figure IV-A-5 : Essai d'extrusion sur BPR extrudable : boudin homogène et sans fissure.	130
Figure IV-A-6 : Extrudat d'une formulation non extrudable (BPR3) : boudin inhomogène...	130
Figure IV-A-7 : Force d'extrusion en fonction du déplacement et de la vitesse du piston pour les BPR extrudables.....	131
Figure IV-A-8 : Essai de répétabilité sur le BPR4 .....	133
Figure IV-B-1 : Flux de chaleur d'hydratation. (a) 0 – 144 h ; (b) : zoom entre 36 et 72 h ...	134
Figure IV-B-2 : Influence de l'extrusion sur le flux de chaleur d'hydratation du BPR1 .....	136
Figure IV-B-3 : Différence entre retrait chimique et retrait volumique (BPR2) .....	137
Figure IV-B-4 : Retrait chimique des différents BPR .....	137
Figure IV-B-5 : Influence de l'adjuvant sur le retrait chimique (BPR1, BPR2 et BPR3) .....	138
Figure IV-B-6 : Influence de l'adjuvant sur le retrait chimique (BPR4 et BPR5).....	139
Figure IV-B-7 : Evolution du retrait chimique en fonction du taux d'adjuvant.....	139
Figure IV-B-8 : Effet du quartz broyé sur le retrait chimique .....	140
Figure IV-B-9 : Retrait volumique des différents BPR.....	141
Figure IV-B-10 : Influence de l'adjuvant sur le retrait volumique (BPR1, BPR2 et BPR3) ...	142
Figure IV-B-11 : Influence de l'adjuvant sur le retrait volumique (BPR4 et BPR5).....	142
Figure IV-B-12 : Influence du quartz broyé sur le retrait volumique .....	143
Figure IV-B-13 : Déformation linéique horizontale ( $\mu\text{m}/\text{m}$ ) à 20°C pour les différents BPR.	144
Figure IV-B-14 : Influence de l'adjuvant sur le retrait linéique horizontal (BPR1, BPR2 et BPR3).....	144
Figure IV-B-15 : Influence de l'adjuvant sur le retrait linéique horizontal (BPR4 et BPR5) ..	145
Figure IV-B-16 : Influence du quartz broyé sur le retrait linéique horizontal .....	145
Figure IV-B-17 : Déformation linéique verticale ( $\mu\text{m}/\text{m}$ ) à 20°C pour les différents BPR .....	146
Figure IV-B-18 : Evolution du retrait endogène linéique ( $\mu\text{m}/\text{m}$ ) en fonction du taux d'adjuvant (%).....	147
Figure IV-B-19 : Déformation à l'anneau ( $\mu\text{m}/\text{m}$ ) et contrainte maximale (MPa) des différents BPR.....	148
Figure IV-B-20 : Cinétiques des déformations et de flux de chaleur d'hydratation du BPR1 .....	149
Figure IV-B-21 : Cinétiques des déformations et de flux de chaleur d'hydratation du BPR4 .....	150
Figure IV-C-1 : Evolution de la résistance en compression des BPR1, BPR2 et BPR3 .....	151
Figure IV-C-2 : Evolution de la résistance en compression des BPR4 et BPR5.....	152
Figure IV-C-3 : Evolution de la résistance en compression des BPR .....	152
Figure IV-C-4 : Moule (a) et éprouvettes (b) pour essai de compression après extrusion...	153
Figure IV-C-5 : Evolution de la résistance en compression avant et après extrusion des BPR .....	154
Figure IV-C-6 : Evolution de la résistance en traction des BPR.....	155
Figure IV-C-7 : Résistance en traction par fendage des BPR à 28 jours .....	156
Figure IV-C-8 : Comparaison de la résistance en traction obtenue par fendage (plein) et par flexion (pointillé) des BPR à 28 jours .....	156
Figure IV-C-9 : Evolution du module d'Young en fonction du temps.....	157
Figure IV-C-10: Porosité à l'eau des BO, BHP [Djerbi_2007], BUHP [Respledino_2003] et des BPR de cette étude .....	160
Figure IV-C-11 : Intrusion du mercure.....	161
Figure IV-C-12 : Distribution des pores des différents BPR.....	163
Figure IV-C-13 : Distribution de la taille des pores d'un BO, un BHP [Djerbi_2007] et des BPR de cette étude. ....	164
Figure IV-C-14 : Perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne.	166
Figure IV-C-15 : Perméabilité intrinsèque au gaz d'un BO, BHP [Djerbi_2007] et des BPR de cette étude.....	167

Figure IV-C-16 : Evolution de la concentration cumulée des ions chlore en fonction du temps. ....	168
Figure IV-C-17 : Flux de chlorures traversant un BO, un BHP [Djerbi_2007] et le BPR4. ....	170
Figure IV-C-18 : Coefficient de migration des ions chlore d'un BO, un BHP [Djerbi_2007] et des BPR de cette étude. ....	171
Figure V-A-1 : Diffractogramme du BPR1 (rouge) comparé à celui du ciment anhydre initial (noir). Les raies fortes (rouges) non labellisées sont celles du quartz. ....	176
Figure V-A-2 : Diffractogrammes des cinq BPR comparés à celui du ciment anhydre .....	177
Figure V-A-3 : Diffractogrammes des BPR1, BPR4 et BPR5 aux bas angles .....	178
Figure V-A-4 : Diffractogrammes des cinq BPR dans la fenêtre $2\theta = 33,5 - 41^\circ$ .....	179
Figure V-A-5 : Ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme du BPR4. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés en traits bleu et rouge. La courbe grise est la courbe différence entre le diffractogramme observé et calculé. Les contributions des diverses réflexions de Bragg sont de haut en bas : l'alite M1, la bélite, le C <sub>3</sub> A, le C <sub>4</sub> AF, portlandite, quartz et ettringite. ....	180
Figure V-B-1 : Micrographies (électrons secondaires) à faible grossissement du BPR1 (section polie) grains de sable, pâte et bulles d'air .....	182
Figure V-B-2 : Micrographies (électrons rétrodiffusés) de la pâte de BPR1 (section polie) : .....	183
Figure V-B-3 : Micrographie (électrons secondaires) d'une pâte de BPR3 âgée de 2 mois (fracture) : (a) grain d'alite M1 et fumées de silice (FS) très peu hydratés ; (b) grain de microcline .....	183
Figure V-B-4 : Micrographies (électrons secondaires) d'une pâte de BPR3 âgée de 2 mois (fracture) : Fumées de silice peu hydratées .....	184
Figure V-B-5 : Micrographies (électrons secondaires) des BPR4 et BPR5 (sections polies) : (a-b) BPR4 : quartz broyé réparti de façon homogène, (c-d) BPR5 : quartz broyé accroché aux grains de sable .....	185
Figure V-B-6 : Micrographies (électrons rétrodiffusés) des BPR4 et BPR5 (sections polies) : (a) BPR4 : clinker résiduel contenant encore de la bélite, (b) BPR5 : clinker résiduel ne contenant plus beaucoup de bélite.....	186
Figure V-B-7 : Micrographies sur BPR4 des CSH (a) électrons secondaires (contraste topographique) (b) électrons rétrodiffusés (contraste chimique).....	187
Figure V-B-8 : Micrographie (électrons secondaires) d'une pâte de BPR2 (section polie) : fractures qui contournent les grains anhydres .....	187
Figure V-C-1 : Diffractogrammes des BPR4 et BPR5, extrudés et non extrudés .....	189

Figure A-1- 1 : Fiche technique

Figure A-1- 2 : Fiche technique

Figure A-1- 3 : Fiche technique

Figure A-2- 1 : Retrait linéique : coupe longitudinale de la manchette en PVC

Figure A-2- 2 : Retrait linéique horizontal : vue de gauche et de dessus du dispositif

Figure A-2- 3 : Retrait linéique vertical : vue de gauche et de face du dispositif

Figure A-2- 4 : Principe de fonctionnement d'un capteur à courant de Foucault.

Figure A-2- 5 : Illustration d'un capteur à courant de Foucault mesure

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-A-1 : Les quatre phases principales du ciment .....	23
Tableau I-A-2 : Les notations de la chimie des oxydes.....	23
Tableau I-A-3 : Relation entre E/C et le temps de segmentation .....	37
Tableau I-A-4 : Structure cristallographique et polymorphisme des composés anhydres.(système : R=Trigonal, M=Monoclinique, T=Triclinique, O=Orthorhombique, C=Cubique). Pour le C <sub>3</sub> S : pOH = pseudo Orthorhombique et pM = pseudo Monoclinique correspondant à des mailles multiples. L'évolution des mailles pOH montre la distorsion de la maille de C <sub>3</sub> S et les surstructures. La maille multiple(pM) permet de relier la maille Pc du polymorphe T1 à la maille du polymorphe M1, ce qui n'est pas possible avec la maille P-1de Golovastikov.....	40
Tableau I-A-5 : Structure cristallographique et polymorphisme des produits d'hydratation. La tobermorite, argile non présente dans les produits d'hydratation du ciment sert de prototype ordonné à la structure mal ordonnée des CSH .....	41
Tableau I-B-1 : Loi de Féret : effet des paramètres E/C et V/C .....	52
Tableau I-C-1 : Influence de la cure et du traitement thermique sur l'hydratation des BPR [Zanni_ 1996]. .....	67
Tableau I-C-2 : Récapitulatif des pics de chaleur et des degrés d'hydratation. ....	67
Tableau I-E-1 : Caractéristiques mécaniques des BPR 200 et BPR 800 [Richard_ 1995] .....	70
Tableau I-E-2 : Caractéristiques mécaniques en compression uniaxiale du BPR [Dugat_ 1996].....	70
Tableau I-E-3 : Résistances maximales en compression en fonction du traitement et du dosage en substitution minérale optimaux.....	72
Tableau I-F-1 : Récapitulatif des différents indicateurs de durabilité des BPR depuis leur apparition.....	81
Tableau III-A-1 : Caractéristiques des matières premières (d'après les fiches techniques des fournisseurs).....	110
Tableau III-A-2 : Mesures granulométriques laser des matières premières.....	110
Tableau III-A-3 : Proportions des phases (en pourcentage massique) du ciment déterminées d'après la méthode approximative de Bogue (cf. fiche technique) ou selon la méthode de Rietveld par diffraction des rayons X.....	111
Tableau III-A-4 : Structures cristallographiques des phases présentes dans le ciment utilisé .....	113
Tableau III-B-1 : Optimisation des formulations en fonction de leur extrudabilité .....	118
Tableau III-B-2 : Composition des cinq formulations de BPR (cf Figure III-B-4) .....	123
Tableau IV-A-1 : Récapitulatif des forces correspondant au palier d'extrusion en fonction de la vitesse du piston pour les différents BPR extrudables .....	132
Tableau IV-B-1 : Récapitulatif des pics de chaleur .....	135
Tableau IV-B-2 : Déformation endogène horizontale et verticale (µm/m) à 20°C pour les différents BPR après 100 heures .....	147
Tableau IV-C-1 : Résistance en traction (MPa) des différents BPR à 28 jours.....	155
Tableau IV-C-2 : Récapitulatif des propriétés mécaniques des différents BPR.....	158
Tableau IV-C-3 : Porosité accessible à l'eau de différents BPR .....	159
Tableau IV-C-4 : Porosité au mercure des BPR .....	162
Tableau IV-C-5 : Perméabilité au gaz des BPR.....	166
Tableau IV-C-6 : Coefficients de migration des différents BPR .....	169
Tableau IV-C-7 : Propriétés à long terme des BPR étudiés.....	172
Tableau A-1- 1 : Analyse chimique par fluorescence X du quartz broyé	



# Introduction générale

## Contexte

La recherche vers des bétons de plus en plus performants se poursuit depuis les années 1980. On trouve dans le monde entier un nombre croissant de réalisations en Bétons Hautes Performances (BHP 60-80 MPa) puis Très Hautes Performances (BTHP 80-100 MPa) en particulier généralisées pour les ouvrages d'art. Les Bétons de Poudre Réactive (BPR) ou Béton à Ultra Hautes Performances (BUHP >150 MPa) présentent des propriétés remarquables de performances mécanique, mais aussi de durabilité. Mais ils ne sont sortis des laboratoires que pour des applications marginales. Ils restent des matériaux de construction chers et ne sont appliqués que dans un nombre restreint de pays. La première application mondiale est la passerelle piétonnière de Sherbrooke réalisée en 1997.

Les premières recherches sur le BPR sont françaises et canadiennes et datent des années 1990. Elles découlent des études sur l'optimisation granulaire des compositions de bétons de De Larrard et ont été motivées par le nucléaire : diminution des performances des corps d'échange des aéroréfrigérants de la centrale nucléaire de Cattenom et confinement des déchets radioactifs. Actuellement les pays employant ces bétons se basent sur les recommandations françaises (AFGC-SETRA), guide de conception français sur les BUHP, paru en 2002 et les adaptent aux conditions locales.

Ces bétons permettent de construire autrement, là où les bétons classiques ne répondent plus aux contraintes exigées techniques et/ou architecturales : grands ouvrages, bétons architecturaux, environnements agressifs, respect du paysage, réparation avec contraintes de poids...

Sans nécessiter d'équipement spécifique pour leur fabrication, ils présentent des qualités exceptionnelles :

- ils ont un caractère auto plaçant ;
- ils permettent parfois des temps d'exécution de chantier plus courts
- leurs performances mécaniques autorisent la diminution d'épaisseur et donc du poids des structures ;
- leur durabilité très importante permet de ne pas envisager de coût d'entretien.

La difficulté principale pour une application plus large de ces bétons (outre leur prix) concerne la non existence de règles de dimensionnement des structures. Les études en laboratoire récentes s'orientent sur la résistance aux chocs et au feu de ces bétons et l'adaptation de leurs compositions aux ressources locales en granulats et ultrafines.

Si on s'intéresse à l'aspect développement durable, un BPR contient près de trois fois la quantité de ciment d'un béton ordinaire, et sa production génère donc trois fois plus de CO<sub>2</sub> et consomme trois fois plus d'énergie. Mais, du fait des performances de ce type de matériaux, on peut souvent diviser par trois les quantités utiles de béton. Le bilan semble donc positif. Mais c'est sans compter sur la durabilité beaucoup plus longue de ce matériau ; si on prend en compte dans le bilan la déconstruction future des ouvrages construits, il s'avère alors que ces bétons constitueront alors des granulats recyclés possédant de très bonnes qualités, auxquels il faut dès maintenant penser, du fait de la pénurie de granulats qui s'annonce déjà actuellement.

## Objectif

L'objectif de cette thèse est multiple. Du point de vue du matériau, il s'agit d'une part d'obtenir des BPR extrudables pour réaliser des tuyaux en environnement agressifs et d'autre part de voir si on peut diminuer le coût de ce matériau. Par ailleurs, pour ce qui concerne la caractérisation des échantillons, il a semblé intéressant de combiner les techniques expérimentales macroscopiques avec les études plus microscopiques telles que microscopie électronique à balayage et cristallographie en s'attachant à montrer la complémentarité entre ces deux dernières techniques.

Ce travail a été effectué en parallèle au GeM (Génie Civil et Mécanique) partagé entre l'Université et l'Ecole Centrale de Nantes et l'IUT de Saint Nazaire, et au LSI (Laboratoire des Solides Irradiés unité mixte CEA - CNRS - Ecole Polytechnique) situé à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau.

On trouve très peu d'études d'extrudabilité de béton et encore moins concernant les BPR. L'avantage du béton est qu'il suffit de laisser vieillir le matériau après extrusion sans avoir besoin de traitements coûteux (chauffage, compactage) comme c'est le cas pour les métaux ou les céramiques. La fumée de silice était un déchet. Maintenant recyclable dans les bétons, il devient un sous produit industriel de plus en plus utilisé. Mais la quantité de fumée de silice produite est limitée, le produit devient rare donc cher : 250-500 euros par tonne en 2004, 2000 euros par tonne en 2010.

On a donc cherché des compositions de BPR qui soient extrudables en tentant de substituer en partie la fumée de silice par du quartz broyé moins cher (150 euros/tonne).

## **Plan de la thèse**

La thèse s'articule en cinq chapitres.

Le premier chapitre introduit les ciments et les bétons d'un point de vue physique et chimique suivi d'une étude bibliographique sur les BPR concernant en particulier les problèmes de retrait et de durabilité.

Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales employées dans cette thèse pour caractériser les composés constitutifs de nos bétons et les BPR, puis d'un point de vue des performances mécaniques, dégagement de chaleur, retraits au jeune âge et durabilité.

Le chapitre 3 est consacré aux matériaux de base des bétons étudiés qui sont présentés et caractérisés systématiquement par granulométrie laser, Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Puis on présente les essais préliminaires rhéologiques qui ont permis de retenir cinq compositions qui font l'objet de tous les essais de la thèse. Enfin on expose la recherche du meilleur compromis pour le malaxage des bétons.

Les résultats relatifs à l'extrusion, dégagement de chaleur, mesures de retraits au jeune âge, mesures de performances mécaniques et de durabilité de nos BPR sont données dans le chapitre 4.

Enfin le chapitre 5 aborde le point de vue structural et microstructural par DRX et MEB des cinq compositions de bétons non extrudés et les premiers résultats obtenus sur bétons extrudés.



# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1. Du ciment aux bétons à très hautes performances

### Introduction

Parmi les matériaux créés par l'homme, le béton est l'un des plus utilisés au monde. Chaque année, il s'en produit par habitant l'équivalent de  $1 \text{ m}^3$ , soit près de 2 tonnes. Son attrait réside dans sa grande simplicité de mise en œuvre comparée aux autres matériaux, son faible prix de revient et les performances qu'il assure en termes de résistance mécanique et durabilité. Ces considérations ont justifié son utilisation pour réaliser des ouvrages les plus divers, allant des bâtiments et immeubles d'habitation aux grands ouvrages tels que les ponts, les barrages, les centrales nucléaires, etc.

Le béton est constitué par un assemblage de granulats (éventuellement d'armatures métalliques), dont la composition et la distribution de taille sont optimisées, le tout lié par une colle produite par la réaction d'hydratation du ciment.

Dans ce chapitre bibliographique, nous décrirons d'abord les principales étapes de la fabrication du ciment, sa composition, et les mécanismes qui gouvernent son hydratation. Nous exposerons ensuite les différentes caractéristiques requises pour l'obtention d'un béton de bonne qualité, résistance, durabilité et ouvrabilité. Le lien entre ces caractéristiques et les propriétés physiques, chimiques et topologiques des constituants du béton sera ensuite abordé. Nous décrirons ensuite les nouveaux bétons dits de hautes performances, notamment les bétons autoplaçants (BAP) et les bétons de poudres réactives (BPR), en insistant sur les

principales avancées techniques qui ont présidé à la conception et au développement de ces nouveaux matériaux.

## I-A Le ciment

Le ciment, comme le plâtre (sulfate de calcium hémi hydraté), possède la propriété intéressante d'être un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il suffit de lui ajouter de l'eau pour produire un solide possédant les propriétés de cohésion et de résistance propice à son usage comme colle des matériaux, plus résistants par ailleurs, constituant le béton.

### I-A-1 Fabrication du ciment

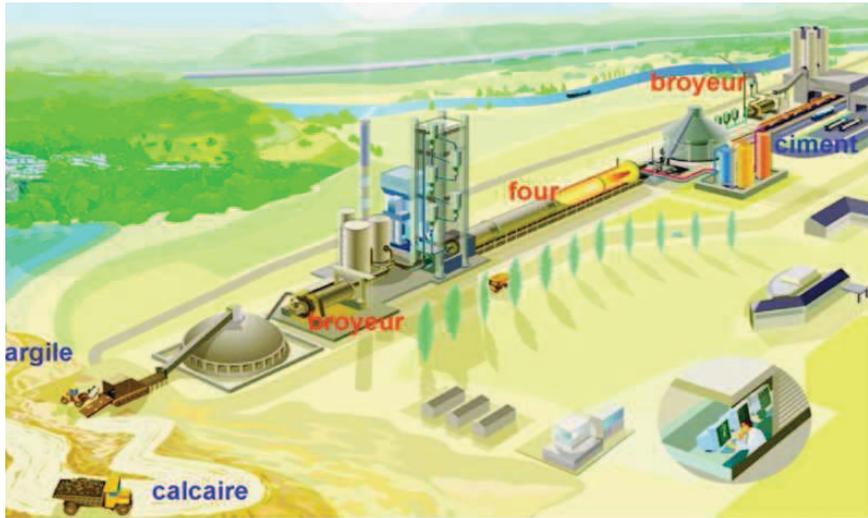
Il existe de nombreuses variétés de ciments, définies par leur composition et leur mode de fabrication, qui conditionnent leurs propriétés, et par là leurs applications.

Nous nous limiterons ici au ciment Portland, le plus répandu.

Il existe deux procédés industriels pour fabriquer du ciment : la voie sèche et la voie humide. Nous ne présenterons brièvement ici que la voie sèche qui est aujourd'hui le procédé le plus largement utilisé.

Dans toute cimenterie, on trouvera les éléments suivants (Figure I-A-1) :

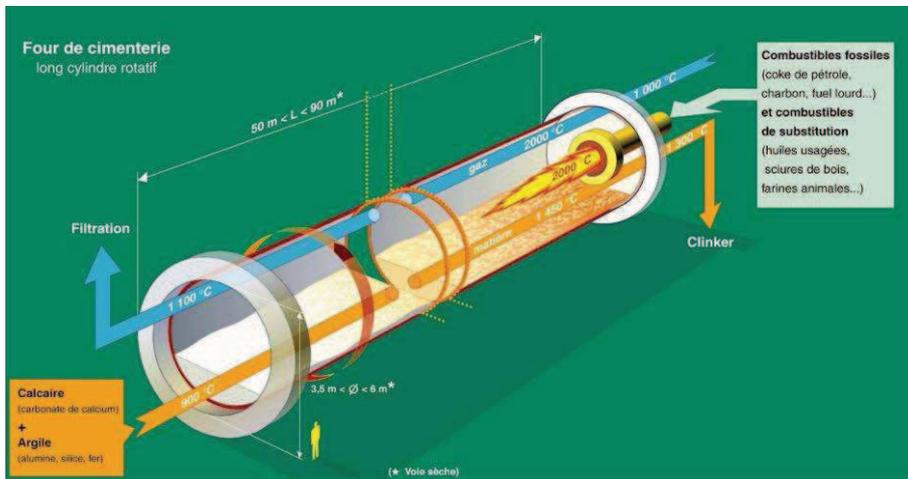
- **Des carrières** dans lesquelles sont extraits du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et de l'argile, constituée par un mélange de silicates d'alumine hydratés. Chacune de ces matières premières fournit les ions calcium, silicium et aluminium nécessaires au produit final de la réaction.
- **Un grand hangar** tenant lieu de station de mélange de ces deux roches concassées (le « tas »).



Syndicat Français de l'Industrie Cimentière

(a)

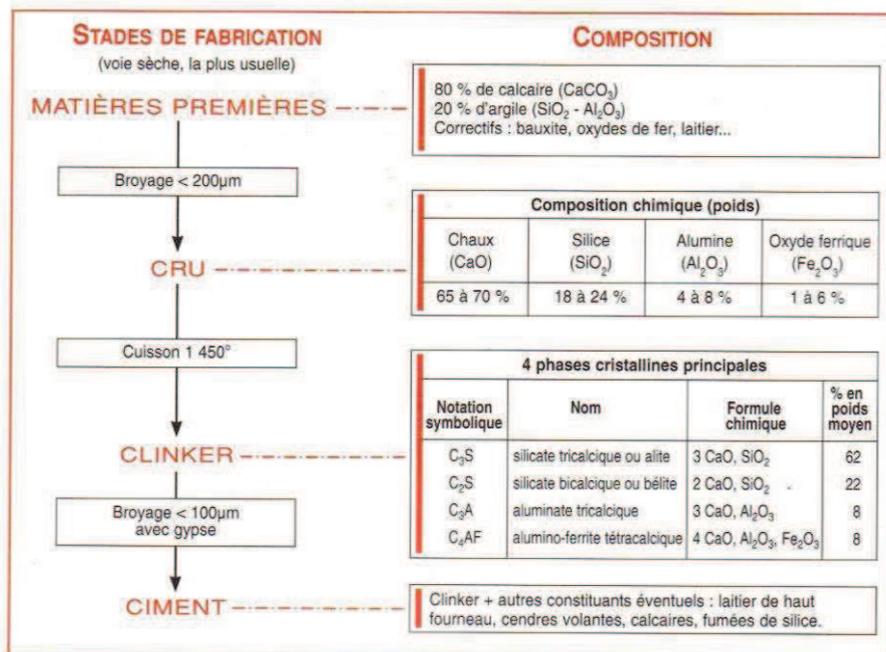
Cimenterie



(b)

Four

à ciment



(c)

Procédé de fabrication du ciment Portland par voie sèche

Figure I-A-1 : Fabrication du ciment

- **Un broyeur** transformant ce mélange en une poudre très fine (le « cru »), auquel on aura au passage ajouté des compléments minéraux destinés à ajuster sa composition et un fondant, l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les produits broyés sont ensuite stockés dans **des silos** où se poursuit l'**homogénéisation** du mélange.
  
- **Une tour** constituée d'un empilement de cyclones servant à la fois de station de **séchage** et de **préchauffage**. Le cru est injecté en haut de la tour et descend doucement dans le flux ascendant des gaz chauds sortant du four (essentiellement du  $\text{CO}_2$  à  $900^\circ\text{C}$  environ). Ce flux croisé utilise la chaleur du  $\text{CO}_2$  de décarbonatation pour déshydrater, puis décarbonater le mélange avant son introduction dans le four.
  
- **Le four** est un long cylindre (50 à 100 mètres) légèrement incliné et en rotation, ce qui permet au contenu de descendre tout seul vers la sortie du four, où se trouve une tuyère qui brûle un combustible majoritairement carboné (charbon, pétrole, combustibles de substitution) produisant une flamme de l'ordre de  $2000^\circ\text{C}$ . Cette configuration mène à une température de sortie de four d'environ  $1450^\circ\text{C}$ . Au cours de sa lente progression à l'intérieur du four, le mélange initial progresse dans un gradient de température. Au fur et à mesure que celle-ci s'accroît, se développent une succession de réactions chimiques en phase solide, liquide et hétérogène, conduisant à la sortie du four à un mélange de deux silicates et deux aluminates, constituant une roche artificielle, baptisée clinker. La nature des réactions et du matériau final dépend du rapport des espèces Ca, Si, Al et Fe, l'oxygène s'ajustant à la demande puisqu'on travaille en atmosphère ouverte.
  
- Ce clinker en fusion tombe à travers des grilles insufflant de l'air frais qui provoque une **trempe rapide** vers une température de l'ordre de  $650^\circ\text{C}$ , dont l'une des conséquences est de stabiliser, après refroidissement, des polymorphes normalement stables à haute température. Le polymorphe stabilisé dépend des impuretés présentes.
  
- **Un broyeur** en fin de ligne reçoit le clinker, additionné d'un certain nombre d'ajouts minéraux destinés à ajuster son comportement à l'hydratation future. Les principaux ajouts sont le gypse (sulfate de calcium hydraté) et le calcaire. Le gypse permet, comme on le verra plus loin de ralentir la réaction d'hydratation. D'autres ajouts sont beaucoup plus coûteux tels que les cendres volantes du laitier ou la pouzzolane (mélange de silice, alumine et oxyde de fer, traité thermiquement pour pouvoir se combiner à la chaux). La

surface spécifique des grains, appelée finesse, ou encore surface Blaine, est de l'ordre de 3000 cm<sup>2</sup>/g pour un ciment courant. C'est un facteur direct de la réactivité, et avec elle, de la résistance caractéristique du ciment hydraté.

## I-A-2 Composition du ciment

L'examen des produits initiaux et finaux de la réaction de clinkérisation ayant lieu dans le four montre un partage des ions calcium du calcaire initial entre les ions silicium et aluminium issus de l'argile pour produire deux silicates et deux aluminates (Tableau I-A-1).

	SILICATES		ALUMINATES	
Composé pur	Silicate tricalcique Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> S)	Silicate bicalcique Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> S)	Aluminate tricalcique Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (C <sub>3</sub> A)	Alumino-ferrite Ca <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (C <sub>4</sub> AF)
Composé impur	Alite	Bélite	Aluminate tricalcique	Alumino-ferrite
Pourcentage	50-75%	15-30%	5-10%	5-10%

**Tableau I-A-1 :** Les quatre phases principales du ciment

Pour simplifier la notation des formules chimiques des oxydes, on utilise des notations condensées, données par le Tableau I-A-2.

<b>C</b> : CaO	<b>S</b> : SiO <sub>2</sub>	<b>A</b> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>F</b> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>M</b> : MgO	<b>K</b> : K <sub>2</sub> O	<b>S̄</b> : SO <sub>3</sub>	<b>N</b> : Na <sub>2</sub> O
<b>T</b> : TiO <sub>2</sub>	<b>P</b> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>H</b> : H <sub>2</sub> O	<b>C̄</b> : CO <sub>2</sub>

**Tableau I-A-2 :** Les notations de la chimie des oxydes

La distribution en deux familles, silicates et aluminates, se retrouve dans les micrographies (Figure I-A-2), où l'on observe les petits grains d'aluminates (C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF) en phase interstitielle des grains plus gros de silicate.

La cristallisation des phases principales est fonction de la composition et de la finesse du cru initial, ainsi que de la température de cuisson et du mode de refroidissement.

Pour conclure, il est important de se rappeler que les quatre constituants principaux ne sont jamais purs dans le clinker, du fait des diverses impuretés. On distinguera donc par la

suite les composés purs  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$  et ceux du clinker, comportant des éléments mineurs, et nommés alite, bélite, aluminat tricalcique et aluminoferrite (Tableau I-A-1).

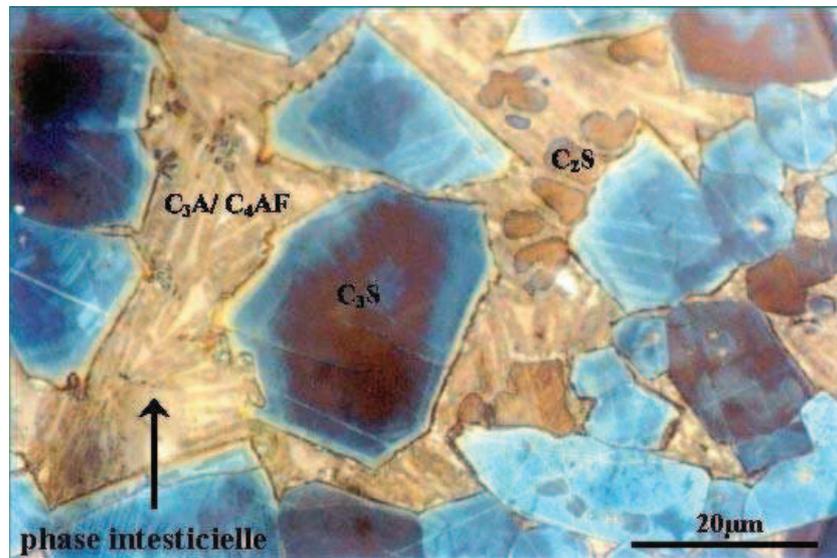


Figure I-A-2: Photo au microscope optique en lumière polarisée

### I-A-3 Hydratation des phases cimentaires

La cinétique globale, chimique et physique, étant le résultat de compétition de nombreuses réactions chimiques en phases hétérogènes, nous allons d'abord décrire ces réactions chimiques sur les composés purs avant d'aborder le cas du ciment

L'hydratation du ciment commence au contact de celui-ci avec l'eau et se poursuit ensuite, bien que ralentie, sur des très longues périodes. Les mécanismes peuvent être modifiés par l'addition d'ajouts ou d'adjuvants. La pâte de ciment ainsi formée permet d'obtenir un milieu poreux composé de phases solides hydratées et d'une solution aqueuse interstitielle remplissant les pores.

Les pères des théories actuelles de l'hydratation sont Le Chatelier qui établit en 1887 la première théorie de l'hydratation (théorie cristoïde) et Powers qui établit en 1947 [Powers\_1947] le modèle fameux déterminant le rapport E/C (eau/ciment) nécessaire à l'hydratation de tout le ciment en système fermé.

### I-A-3-a Hydratation des silicates de calcium

Lors du gâchage initial, les phases solides  $C_3S$  et  $C_2S$  se dissolvent progressivement dans l'eau en produisant les mêmes ions  $Ca^{2+}$  et  $[H_2(SiO_4)]L^{2-}$ . La différence principale entre les deux silicates est la cinétique globale de dissolution et de réaction ultérieure : le  $C_2S$  s'hydrate de 10 à 30 fois plus lentement que le  $C_3S$ .

Une fois ces ions passés en solution, on observe une compétition entre deux réactions principales :

- La production de silicates de calcium hydratés,  $C_xSH_y$ , communément désignés sous le terme générique CSH, du fait de leur stoechiométrie très variable, dépendant en particulier des rapports – massiques –  $x = C/S$  (calcium/silicium) et  $S/H$  (silicium/eau). Ici,  $y$  est un paramètre qui varie en fonction des conditions de mûrissement du matériau.
- La production de chaux hydratée CH (portlandite  $Ca(OH)_2$ ), de stoechiométrie bien définie, à la différence du CSH.

Le bilan en est le suivant :



Le résultat de ces réactions est de rendre en quelques heures le pH de la solution très basique, de l'ordre de  $pH \approx 13$ . Dans les ciments usuels, le rapport des ions  $Ca^{2+}/Si^{4+}$  du silicate anhydre, toutes espèces confondues, passe d'une valeur initiale située entre 2 et 3 à une valeur finale de l'ordre de 1,5, traduisant un appauvrissement de la solution en ions  $Ca^{2+}$ .

En définitive l'hydratation des deux silicates de calcium produit environ 40% de CSH et 11% de CH, exprimés par rapport au volume total, le reste étant constitué d'eau et de produits anhydres n'ayant pas réagi.

### I-A-3-b Hydratation du gypse

Comme les silicates de calcium, le gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) possède des propriétés hydrauliques :



### I-A-3-c Hydratation de l'aluminat tricalcique C<sub>3</sub>A

L'hydratation du C<sub>3</sub>A avec l'eau peut être schématisée de la manière suivante :



Le C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> est métastable et se présente sous forme de cristaux hexagonaux. Il se convertit ensuite en une phase cubique C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, plus stable.

Bien que moins stables, d'autres aluminates de calcium hydratés peuvent également apparaître, par exemple le produit C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>.



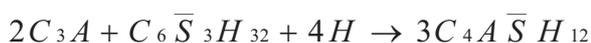
Les deux réactions (1-3) sont quasi instantanées et susceptibles de provoquer ce qu'on appelle une « prise éclair » (flash set en anglais) rendant son utilisation impossible. C'est pourquoi, lors de la fabrication du ciment, on doit ajouter un régulateur de prise. Les propriétés hydrauliques du gypse, joint à son coût modéré, en font un candidat idéal.

D'autres réactions chimiques interviennent alors, produisant un premier produit d'hydratation, le trisulfoaluminate de calcium hydraté (TSA), de formule chimique (Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(Ca)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 25 H<sub>2</sub>O, plus souvent nommé ettringite :



L'ettringite formée dès le début de l'hydratation recouvre la surface du C<sub>3</sub>A et vient le « passiver » vis-à-vis des réactions (1-3).

Une fois la réserve de sulfate épuisée, le C<sub>3</sub>A restant réagit alors avec l'ettringite qui le recouvre. Celle-ci repasse en solution en libérant des ions sulfates conduisant alors au monosulfate de calcium hydraté (MSA) [Clark\_1999], de formule chimique (Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(Ca)(SO<sub>4</sub>), 15 H<sub>2</sub>O.





En conclusion, bien que les composés obtenus par hydratation du  $C_4AF$ , avec ou sans gypse, soient un peu plus complexes que ceux observés lors de l'hydratation du  $C_3A$ , le parallélisme des processus en deux étapes avec compétition entre les réactions d'hydratation directe des aluminates et leur réactions avec le gypse est total. C'est pourquoi, dans la suite, on discutera souvent des réactions « du  $C_3A$  », en englobant en fait implicitement le  $C_4AF$  dans les comportements observés.

De même que pour les réactions des deux silicates de calcium, on observe ici un composé majoritaire réagissant en premier et un composé minoritaire réagissant aux temps plus longs, produisant des composés voisins. Aux temps courts (quelques jours) qui nous intéressent, ce sont surtout les  $C_3S$  et  $C_3A$  qui réagissent et contribuent à la production des premiers hydrates. Les  $C_2S$  et  $C_4AF$  interviennent après plusieurs semaines.

### **I-A-3-e Réaction pouzzolanique**

C'est la réaction la plus simple, qui donne lieu à des CSH dits secondaires. La fixation de la chaux par la silice en présence d'eau confère ainsi des propriétés de liant pouzzolanique au mélange silice + chaux, que les Romains avaient déjà largement utilisé.



### **I-A-3-f Hydratation du ciment**

Les mécanismes qui gouvernent l'hydratation du ciment sont difficiles à maîtriser compte tenu de leur rapidité et de leur complexité.

Il existe cependant plusieurs techniques expérimentales telles que les microscopies électroniques, la calorimétrie et les ultrasons pour ne citer que celles là, qui permettent, en les confrontant, de mieux comprendre ces mécanismes. Nous allons procéder dans ce qui suit à une présentation succincte des diverses techniques disponibles, dont certaines seront détaillées dans le chapitre dédié à la méthodologie expérimentale.

- **La calorimétrie** : Cette technique repose sur la mesure du flux de chaleur dégagée par le matériau au cours de son hydratation. Elle permet de suivre les effets thermiques des réactions chimiques intervenant dans le matériau, et par là la cinétique de ces réactions.

- **La porosimétrie** par intrusion de **mercure** (ou d'**hélium**) permet de caractériser le réseau poreux du matériau. Les biais des méthodes par intrusion peuvent être contournés par de nouvelles techniques de **RMN** (Résonance magnétique Nucléaire), qui restent néanmoins très lourdes et d'un usage exceptionnel. La **diffusion aux petits angles**, en particulier la diffusion de neutrons qui permet des échantillons plus gros, peut également donner des renseignements sur le système poreux, forme des pores et rugosité des surfaces de pore. L'interprétation en reste difficile.
- **La RMN du solide** permet également d'étudier l'ordre local autour des atomes résonants. Elle a ainsi permis d'améliorer considérablement les connaissances structurales sur le CSH. La nécessité d'utiliser des isotopes<sup>1</sup> en rend le coût très élevé.
- **Les diverses microscopies, optique ou électronique**, permettent une observation du matériau à toutes les échelles, du grain au joint de grain et aux couches atomiques. De nombreux autres paramètres physico-chimiques peuvent être atteints en utilisant les propriétés de réfringence en microscopie optique ou les analyses élémentaires en microscopie électronique. On obtient ainsi des **cartographies** des diverses propriétés aux diverses échelles accessibles. Par ailleurs, des informations sur la micromécanique des composés sont obtenues par une mesure de nano indentation.
- **Les rayons X** sont très utilisés pour déterminer la composition élémentaire par **fluorescence**. La **diffraction** des rayons X (ou des neutrons) permet par ailleurs de déterminer les structures cristallines et, par là, d'analyser quantitativement la composition minéralogique, mais ceci seulement lorsque les composés sont cristallisés, qu'un modèle structural est connu et que le mélange n'est pas trop complexe. Le « CSH » courant réunit rarement l'ensemble de ces conditions, et la diffraction reste souvent peu applicable pour sa caractérisation.
- **Les mesures acoustiques** reposent sur l'utilisation des ultrasons. Elles permettent de suivre le développement mécanique du matériau en cours d'évolution.
- **Les mesures dimensionnelles** constituent une part importante de ce travail et seront discutées en détail plus loin. La mesure du retrait macroscopique est une composante importante des études de R&D sur les nouveaux matériaux.
- **Les simulations**, généralement couplées aux méthodes expérimentales, permettent de modéliser les processus réactionnels et diffusifs et, en construisant numériquement le système poreux final, de comprendre le lien entre chimie et topologie. En modélisant de plus les phénomènes intervenant dans les diverses méthodes de mesures, on peut également améliorer l'interprétation des mesures effectuées en les corrélant à des paramètres cinétiques ou topologiques inaccessibles autrement dans les systèmes complexes que constituent les matériaux cimentaires.

---

<sup>1</sup> Pour des raisons voisines, liées aux interactions et aux structures nucléaires, les isotopes très absorbants aux neutrons sont aussi ceux qui résonnent en RMN. La diffusion de neutrons nécessite de remplacer l'eau par de l'eau lourde D<sub>2</sub>O et la RMN nécessite un enrichissement isotopique pour faire résonner le silicium, le calcium ou le phosphore. Par contre la RMN du proton est directement utilisable avec l'eau naturelle.

L'hydratation du ciment est la superposition des réactions d'hydratation indépendante des composés du clinker et du gypse qui ont été décrites précédemment. Il s'agit d'un phénomène complexe qui, à l'heure actuelle, n'a pas encore été complètement élucidé. En 1887, Le Chatelier a proposé un mécanisme pour interpréter les réactions chimiques selon un processus de dissolution précipitation : au contact avec l'eau, les produits anhydres se dissolvent progressivement, tandis qu'un premier type d'hydrates précipite. Les produits anhydres, plus solubles que les hydrates, saturent alors la solution, en provoquant la précipitation d'autres hydrates. Il en résulte une diminution des espèces en solution, ce qui permet un nouveau passage des constituants anhydres en solution.

La pâte de ciment ainsi formée se présente alors comme un système dispersé, où les grains de ciment anhydre initiaux se dissolvent en mettant en solution des ions qui cristallisent, en incorporant des molécules d'eau dans leur structure.

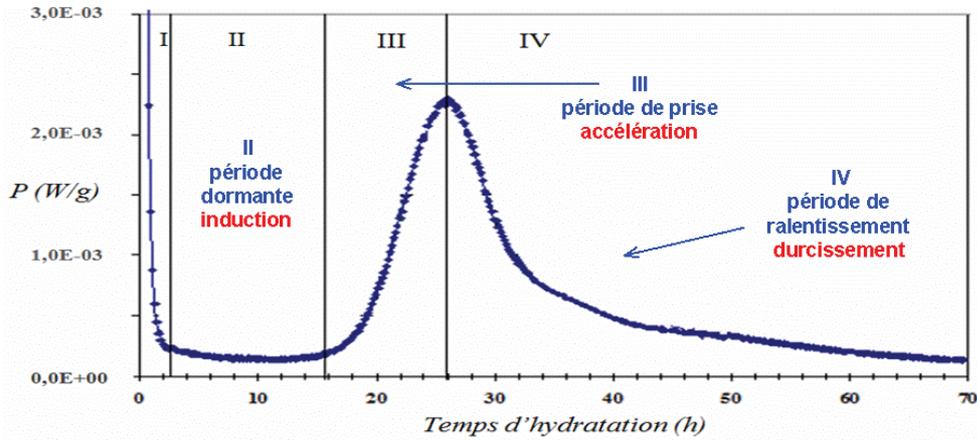
L'hydratation du ciment passe par les 5 étapes suivantes :

- **Période I** : Période de pré induction

C'est la phase initiale qui survient au moment du gâchage et ne dure quelques minutes. Au contact de l'eau, les grains de ciment commencent à réagir immédiatement. La dissolution initiale du ciment anhydre est marquée par un dégagement important de chaleur, due principalement à la dissolution des phases aluminates et de l'alite. Ceci explique le premier pic thermique observé. Dès les premières minutes, il se forme du silicate de calcium hydraté (CSH) et de l'ettringite (TSA). Durant cette période, la portlandite ( $\text{CH} \equiv \text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ne se forme pas encore et les phases  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{A}$  sont les plus actives.

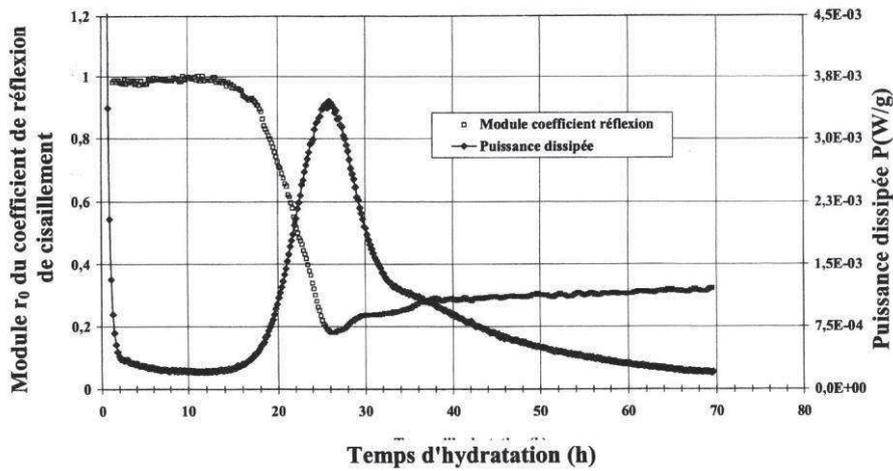
- **Période II** : Période dormante ou période d'induction

Cette période est marquée par la diminution du flux thermique liée à la chute de la vitesse de dissolution des phases anhydres. L'élévation rapide du pH due à l'augmentation de la concentration des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) et à l'accumulation des ions calciums  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution ralentit cette dissolution. Cette phase dure quelques heures et dépend de la composition. La phase aqueuse se sursature en portlandite, qui commence à cristalliser.



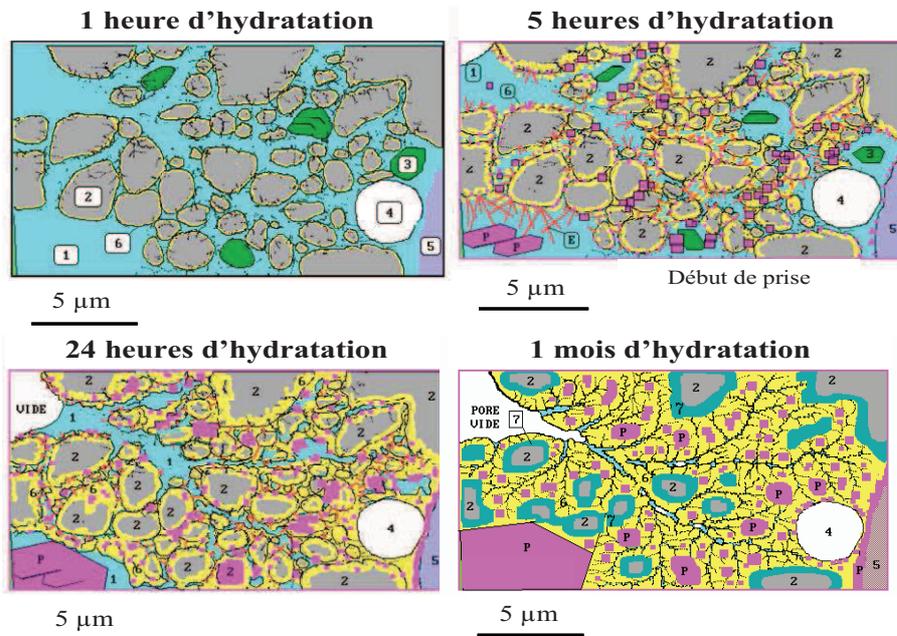
(a)

Calorimétrie :  
Puissance  
dissipée lors de  
l'hydratation  
d'un ciment  
Portland



(b)

Ultrasons :  
Modules et  
puissance  
dissipée



(c)

Microstructure :  
évolution au  
cours de  
l'hydratation.  
Simulation  
[Vernet\_1992]

Figure I-A-3 : Hydratation du ciment, évolution temporelle

**Période III** : Période d'accélération ou période de prise.

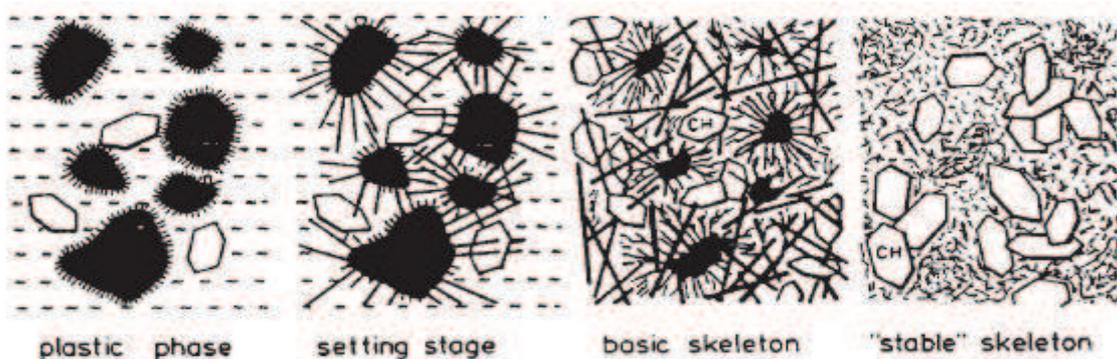
La sursaturation de la phase aqueuse en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  entraîne la précipitation de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Cette précipitation de portlandite va consommer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  et accélérer de nouveau la dissolution des constituants du ciment anhydre. Cette période d'accélération se traduit par une augmentation du flux thermique (Figure I-A-3a). Les CSH qui se forment en périphérie des grains anhydres croissent et s'interpénètrent tout en rigidifiant les contacts entre les grains de ciment [Nonat\_1997]. Du point de vue macroscopique, on observe une augmentation rapide de viscosité et on passe d'une consistance visqueuse à une consistance rigide. La résistance mécanique du matériau commence à se développer.

▪ **Période IV** : Période de ralentissement ou de durcissement

Les couches d'hydrates à la surface des grains anhydres deviennent de plus en plus épaisses, ce qui ralentit la diffusion de l'eau vers la surface des grains. Ceci se traduit par une baisse de l'activité chimique du milieu, et donc du flux thermique comme nous pouvons le voir sur la Figure I-A-3. La proportion des produits d'hydratation augmente et remplit la porosité. L'imbrication des multiples espèces produites contribue au développement des propriétés macroscopiques (stabilité volumique, résistance mécanique) du matériau. Les réactions d'hydratation se poursuivent, sur des mois ou des années tant qu'il reste du ciment anhydre accessible et de l'eau disponible, mais avec une cinétique plus lente.

L'analyse de la microstructure du ciment au cours de la phase d'hydratation permet de mieux comprendre ses propriétés mécaniques. La formation de cette microstructure accompagne la germination des hydrates (Figure I-A-3c) et on observe l'apparition d'un réseau poreux.

La Figure I-A-4 schématise toutes ces étapes.



**Figure I-A-4** : Hydratation du ciment, topologie [Locher\_1976]

Le mécanisme et la cinétique d'hydratation sont influencés par de nombreux paramètres. En particulier, la cinétique d'hydratation peut être modifiée par l'ajout d'adjuvants. Ces adjuvants peuvent être des produits simples ou composés, organiques ou inorganiques. Ils permettent de réduire ou d'augmenter le temps de prise en agissant sur la vitesse de la réaction d'hydratation : on les appelle les retardateurs ou accélérateurs de prise. Le produit le plus connu, comme accélérateur de prise est le Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ). Les accélérateurs de prise sont généralement utilisés en préfabrication et par temps froid. Parmi les retardateurs de prise, on cite : les lignosulfonates, les acides carboxyliques et leurs sels, les amines... Ils sont utilisés par temps chaud. La Figure I-A-5 ci-dessous schématise l'action d'un adjuvant retardateur de prise, après son introduction dans le mélange figure (a) :

- Adsorption de l'adjuvant sur la surface du grain anhydre. Ce dernier devient protégé de l'attaque par l'eau figure (b).
- L'adjuvant réagit avec le grain de ciment et forme une couche protectrice autour du grain (figure (c)).
- L'adjuvant empêche la formation des produits d'hydratation en formant des complexes avec les phases hydratées figure (d).

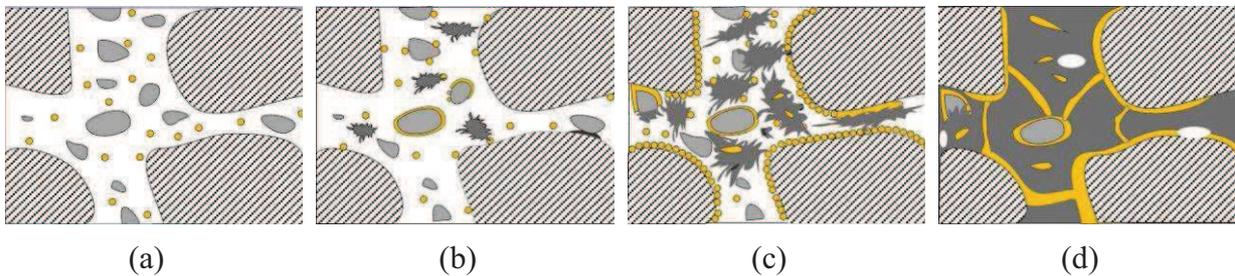


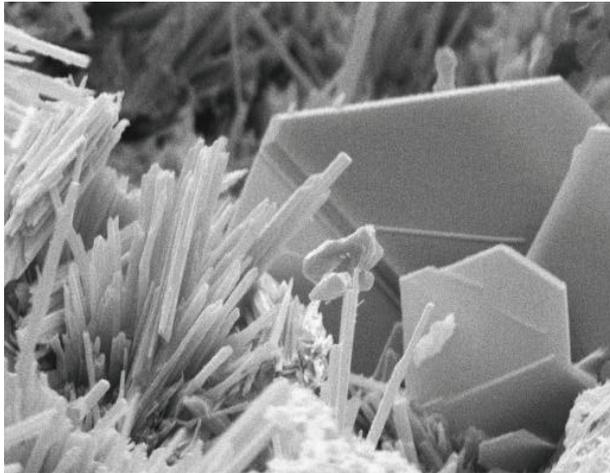
Figure I-A-5 : Action d'un adjuvant retardateur de prise [Cours Master Matériaux cimentaires Evry\_2005]

Dans ce qui suit, nous allons introduire les différents produits d'hydratation et leur structure cristalline. Nous allons ensuite décrire le réseau poreux et l'influence des différents paramètres (rapport E/C et ajouts minéraux) sur sa topologie.

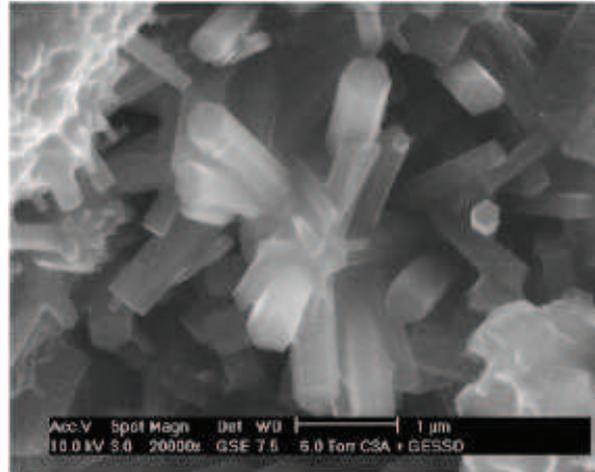
### I-A-3-g Constitution d'un réseau poreux

La formation des multiples espèces chimiques décrites dans tout ce qui précède conduit à l'enchevêtrement des multiples cristaux ainsi formés, constituant un système poreux.

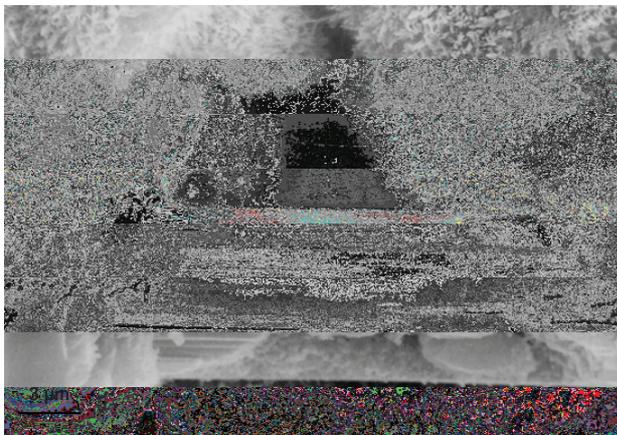
La Figure I-A-6 montre des exemples. On voit sur la figure Figure I-A-5a de gros cristaux de portlandite en forme de plaquettes, sur la Figure I-A-6c un pore entouré de CSH et d'un gros cristal de portlandite CH, et sur les Figure I-A-6b et d des aiguilles d'ettringite plus ou moins enchevêtrées et du CSH.



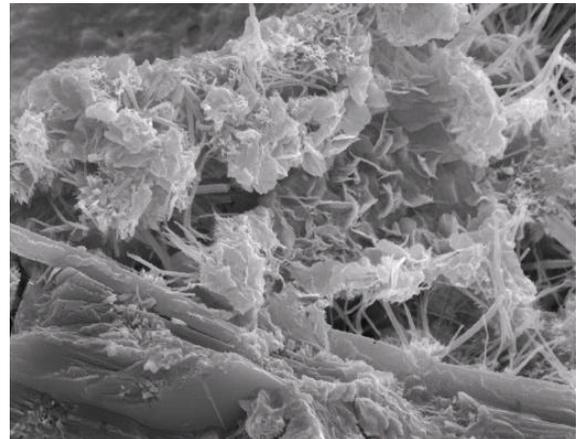
(a) Plaquette de portlandite d'après [Stutzman\_2001]



(b) Aiguilles d'ettringite enchevêtrées d'après [Merlini\_2008]



(c) Pâte de silicate tricalcique ( $E/C = 0,5$ ) âgée de 28 jours : CSH, portlandite et pores capillaires d'après [Regourd\_1977]



(d) CSH et aiguilles d'ettringite (aluminates) d'après [Stutzman\_2001]

**Figure I-A-6 :** Imagerie en microscopie électronique à balayage de diverses espèces chimiques présentes dans le réseau poreux du ciment hydraté

Les diamètres des pores s'étalent de l'échelle nanométrique à l'échelle centimétrique. On distingue en général deux types de pores (Figure I-A-7) :

- **Les pores capillaires :** il s'agit des espaces inter granulaires initialement occupés par l'eau de gâchage et qui n'ont pas été comblés par les hydrates. Ils peuvent être répartis en mésopores (de 2,6 à 50 nm) et macropores (de taille supérieure à 50 nm). Le

réseau capillaire, initialement connecté, est rempli progressivement par les produits de l'hydratation et perd sa connectivité, à l'exception des matériaux ayant un rapport eau/ciment élevé ( $E/C > 0.6$ ), dont le réseau poreux capillaire resterait continu.

- **Les pores des hydrates ou pores du gel :** cette porosité est intrinsèque aux hydrates et indépendante de la formulation de la pâte de ciment. Ces espaces interfoliaires sont nommés "nanopores" et leur rayon caractéristique est de l'ordre de 1,5 à 2 nm. Ils représentent au minimum 26 à 28% en volume pour une pâte ordinaire (Figure I-A-7).

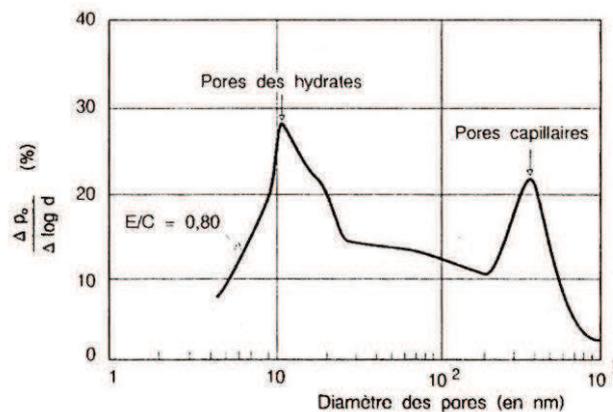


Figure I-A-7 : Distribution bimodale [Verbeck\_1968]

La Figure I-A-8 illustre la répartition de la porosité selon le diamètre des pores.

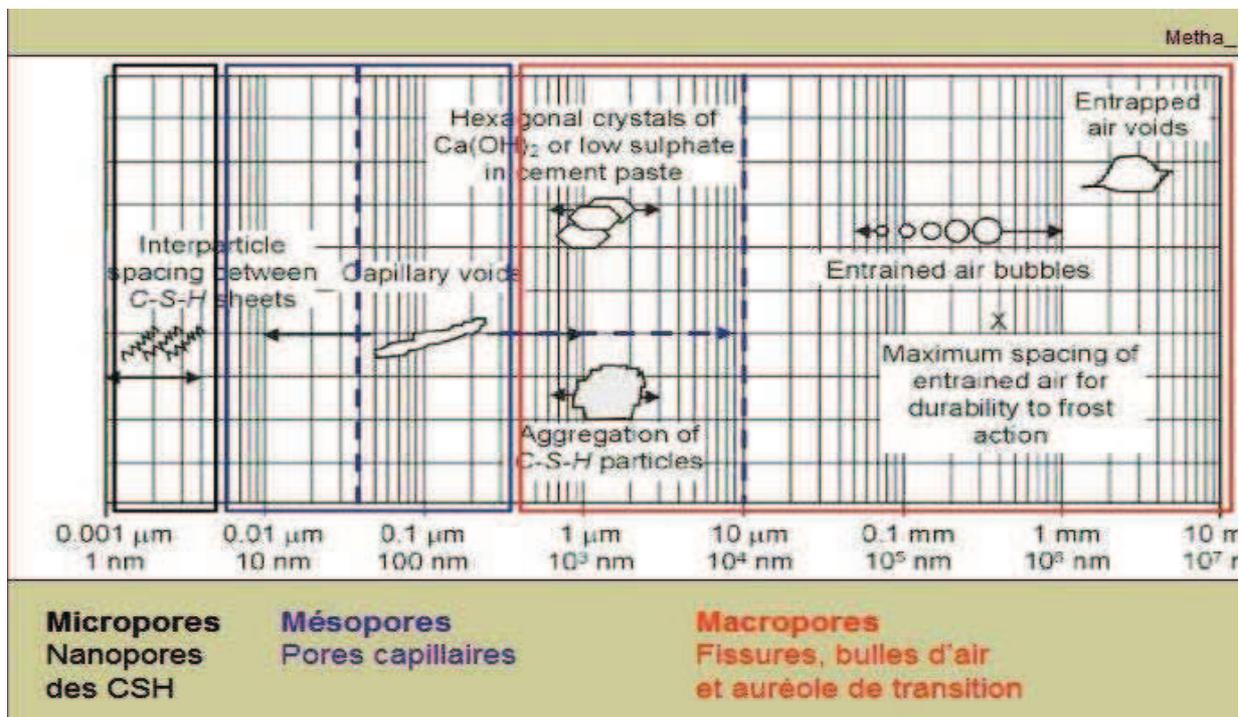


Figure I-A-8 : Porosité aux diverses échelles [Metha\_1986]

Ayant décrit les aspects topologiques liés à la porosité, nous allons maintenant discuter les paramètres ayant une influence sur elle.

### **I-A-3-h Paramètres influant sur la porosité**

Il existe deux paramètres de composition très importants, les rapports E/C (eau / ciment) et C/S (calcium / silicium) qui conditionnent la cinétique d'hydratation et par là la topologie du système poreux au cours du temps.

#### ***i) Rapport C/S : influence de la teneur du cru dans l'usine***

Le rapport C/S est défini comme rapport des masses d'atomes de calcium et d'atomes de silicium.

A l'issue des multiples réactions chimiques décrites plus haut, la composition du mélange final (le cru défini au paragraphe I-1) dépend de la balance des trois atomes Ca, Si, Al, introduits dans l'argile et le calcaire initial, et décrits de façon plus ou moins précise par la relation de Bogue et ses améliorations ultérieures.

A l'échelle sub-nanométrique, la connectivité des silicates, dans les CSH dépend de la quantité disponible de silicium. Les mesures de RMN permettent ce type d'étude en déterminant la connectivité des groupements silicates  $\text{SiO}_4$  (les Qn). La longueur des chaînes connectées (2 à 3 groupements silicates) diminue lorsque le rapport C/S augmente car un nombre croissant d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont disponibles pour entourer chaque groupement silicate [Klur\_1996], [Porteneuve\_2002].

#### ***ii) Rapport E/C : influence du dosage en eau lors du gâchage***

Le rapport E/C est défini comme rapport des masses en eau et en ciment du mélange initial. Le dosage en eau, ainsi quantifié, est un paramètre d'une extrême importance dans le processus d'hydratation du ciment, en ceci qu'il conditionne fortement la cinétique d'hydratation et la topologie de la porosité capillaire.

Nous savons d'après ce qui précède qu'au contact de l'eau, des hydrates se forment autour des phases anhydres jusqu'à segmenter le réseau capillaire.

Ceci n'est pas toujours vrai, puisqu'au delà d'un certain rapport E/C, dit « premier rapport critique », le réseau capillaire reste toujours interconnecté, ce qui favorise les phénomènes de

transport à travers le matériau (fortes perméabilité et diffusivité). Ce seuil varie selon la constitution chimique du ciment, et il avoisine 0.70 pour le ciment Portland.

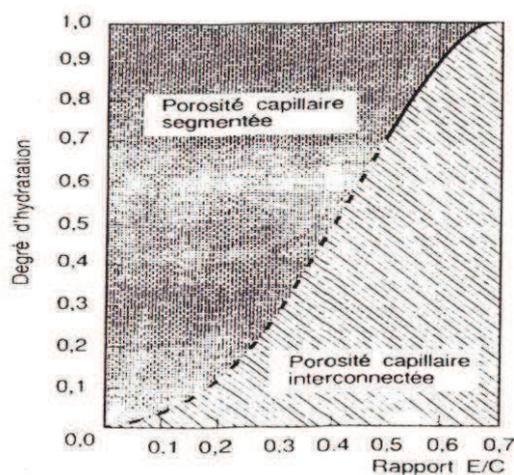
Le temps nécessaire pour la segmentation du réseau capillaire par les hydrates augmente fortement avec le rapport E/C, comme le montre le tableau suivant [Powers\_1959] :

Rapport E/C	temps de segmentation du réseau capillaire
0,40	3 jours
0,45	7 jours
0,50	14 jours
0,60	6 mois
0,70	1 an
0,70	impossible

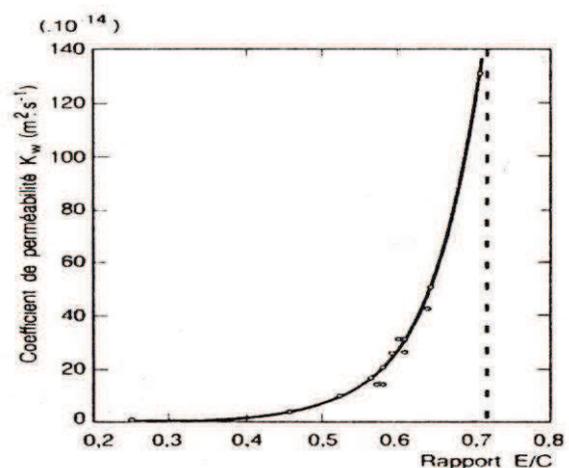
**Tableau I-A-3 :** Relation entre E/C et le temps de segmentation du réseau capillaire [Powers\_1959]

La porosité capillaire interconnectée tend elle aussi à augmenter avec le dosage en eau (Figure I-A-9a). On pourrait alors penser que le meilleur moyen de minimiser cette porosité serait de réduire le dosage en eau.

Mais l'examen de la Figure I-A-9b montre que le coefficient de perméabilité est déjà très proche de sa valeur minimale dès que le rapport E/C s'approche de 0,4. Cette région du diagramme est en fait liée à la topologie, comme on va le voir immédiatement. C'est pourquoi on choisira le seuil donné par la topologie (0,42 modifié plus récemment en 0.38 et 0.39).



(a) : Influence du rapport E/C sur le degré d'hydratation nécessaire à l'interruption de la continuité capillaire [Powers\_1959]



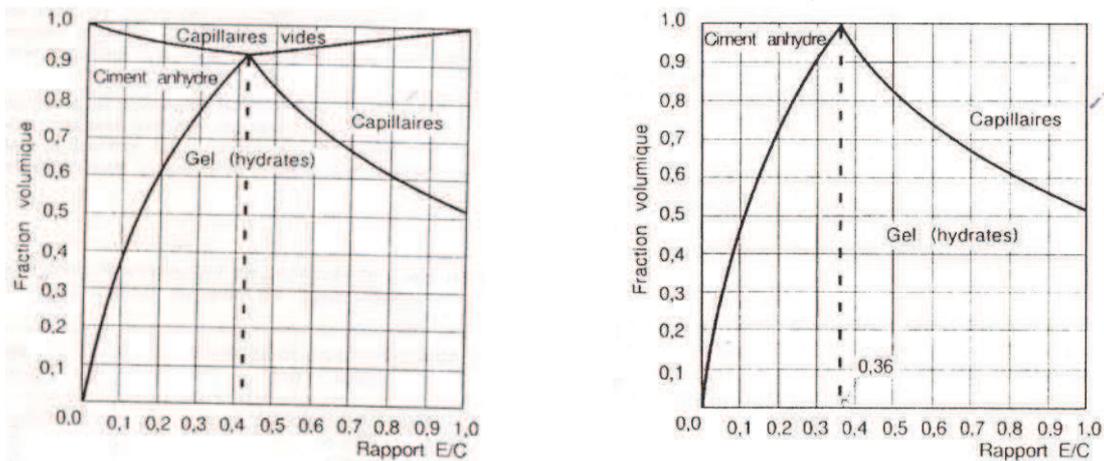
(b) : Influence du rapport E/C sur le coefficient de perméabilité à l'eau des pâtes de ciment totalement hydratées [Powers\_1954]

**Figure I-A-9 :** Influence du dosage en eau

On observe (Figure I-A-10) que pour les faibles dosages en eau, le ciment n'est pas totalement hydraté et il subsiste une porosité capillaire constituée uniquement de vides gazeux

résultant de la contraction Le Chatelier, qui sera discutée en détail dans un chapitre ultérieur. On constate que le rapport E/C optimal se situe au voisinage du seuil  $E/C=0.42$  pour les systèmes fermés. Ce seuil, appelé « deuxième rapport critique », favorise l'hydratation complète du ciment et la disparition des capillaires après un temps assez long (supérieur à 3 jours). Au-delà de ce seuil, l'hydratation est certes complète mais le volume des capillaires tend à augmenter.

Le Tableau I-A-3 montre que le temps de segmentation du réseau capillaire, associé à la chute de la perméabilité, varie beaucoup (facteur 2) dans la zone 0,40 à 0,45. On optimise la durée en se plaçant un peu en dessous du seuil 0.42. Des études plus récentes ont diminué le seuil établi par Powers de 0,42 à 0,38 - 0.39 [Brouwers\_2004].



(a) : sans apport d'eau externe

(b) : avec apport d'eau externe

**Figure I-A-10** : Composition volumique d'une pâte de ciment hydratée avec et sans apport d'eau externe (extrait du livre [Baron\_1992])

Les ouvrages en plein air ne satisfont pas aux hypothèses conduisant à la Figure I-A-10a dont on vient de discuter. Ils peuvent recevoir des apports extérieurs en eau qui permettent alors une poursuite de l'hydratation. Le seuil précédent passe à  $E/C=0.36$  et il est alors appelé « troisième rapport critique ».

#### I-A-4 Structure cristallographique des composés cimentaires

Nous nous intéressons essentiellement aux produits d'hydratation qu'on discutera dans les chapitres ultérieurs en tant que composantes du béton. C'est pourquoi c'est surtout eux que nous décrirons ici. Cependant l'usage de bétons de plus en plus secs conduit à y trouver

des proportions massives d'anhydres n'ayant pas réagi. C'est pourquoi nous décrirons également les phases anhydres et leur polymorphisme.

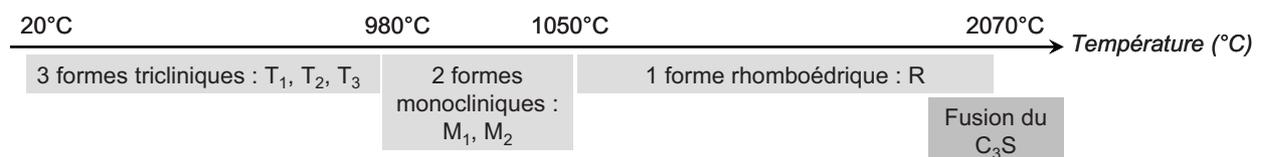
### I-A-4-a Les produits anhydres

Le Tableau I-A-4 donne une liste (non exhaustive) de structures cristallines pour les nombreux polymorphes observés dans les deux silicates  $C_2S$  et  $C_3S$  et des deux aluminates  $C_3A$  et  $C_4AF$  déjà discutés au paragraphe I-A-2.

Il est important de noter que la trempe du clinker effectuée en sortie de four ne stabilise que quelques uns des nombreux polymorphes possibles. La nature des impuretés présentes dans le clinker, qu'elles proviennent des matériaux de la carrière ou des combustibles conditionne le polymorphe stabilisé. C'est très net pour le  $C_3A$  dont le Tableau I-A-4 montre la dépendance vis-à-vis de l'impureté Na. Le  $C_4AF$  ne présente pas de polymorphisme mais c'est une solution solide  $Ca_2(Al_xFe_{1-x})O_5$  présentant une variation en fonction de la stoechiométrie ; trois structures résolues sont données par le tableau. La seconde colonne du tableau indique le système cristallin (R=Trigonal, T=Triclinique) et la notation (OH) signifie qu'il s'agit d'une maille pseudo-orthohexagonale, maille double de la maille pseudo-hexagonale utilisée pour indexer des raies de diffraction de poudre lorsqu'on ne dispose pas d'un monocristal. L'avant dernière colonne indique si le polymorphe est trouvé dans les ciments de cimenterie.

Les domaines de température des divers polymorphes peuvent être schématisés de la façon suivante :

- pour l'alite, on observe 6 formes du composé  $C_3S$  pur [Taylor\_1997] :



composé	Système cristallin	groupe de symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	usine	Référence
C <sub>3</sub> S R	R	R3m	7,135 7,0567	7,135 7,0567	25,586 24,974	90	90	120		[Nishi_1984] [Il'inets_1985]
C <sub>3</sub> S M3	M	Cm	33,083	7,027	18,499	90	94,12	90	oui	[Nishi_1985]
C <sub>3</sub> S alite de clinker	M	Cm	12,235	7,073	9,298	90	116,31	90	oui	[Mumme_1995]
C <sub>3</sub> S M2 pur	M	(pOH)	12,342	7,143	25,434	90	90	90		[Bigaré_1967]
C <sub>3</sub> S M2 impureté Zn	M	(pOH)	12,333	7,137	25,442	90	90	90		[Regourd_1979]
C <sub>3</sub> S M1 pur	M	(pOH)	12,332	7,142	25,420	90	89,85	90	oui	[Bigaré_1967]
C <sub>3</sub> S M1 impureté Mg	M	Pc	27,8736	7,0590	12,2575	90	116,030	90		[de Noirfontaine_2003]
C <sub>3</sub> S T3	T	(pOH)	24,633	14,290	25,412	90,06	89,86	89,91		[Bigaré_1967]
C <sub>3</sub> S T3 impureté Mg+Al	T	P-1	11,6389	14,1716	13,6434	104,982	94,622	90,107		[de La Torre_2008]
C <sub>3</sub> S T2	T	(pOH)	24,528	14,270	25,298	89,98	89,75	89,82		[Bigaré_1967]
C <sub>3</sub> S T2 impureté Mg	T	P-1	11,7417	14,2785	13,7732	105,129	94,415	89,889		[Peterson_2004]
C <sub>3</sub> S T1	T	(pOH)	24,398	14,212	25,103	89,91	89,69	89,69	rare	[Bigaré_1967]
C <sub>3</sub> S T1	T	P-1	11,67	14,24	13,72	105,5	94,33	90,0		[Golovastikov_1975]
C <sub>3</sub> S T1 maille triple	T	P-1 (pM)	27,909	21,123	18,390	90,390	143,000	89,63		[Dunstetter_2006]
C <sub>2</sub> S $\alpha$	R	P31c	5,579	5,579	7,15	90	90	120		[Udagawa_1980]
C <sub>2</sub> S $\alpha'_H$	O	Pnm2 <sub>1</sub>	9,4	21,71	6,83	90	90	90		[Saalfeld_1981]
C <sub>2</sub> S $\alpha'_L$	O	Pna2 <sub>1</sub>	20,863	9,5	5,6005	90	90	90		[Il'inets_1990]
C <sub>2</sub> S $\beta$	M	P2 <sub>1</sub> /n	5,502	6,745	9,297	90	94,59	90	oui	[Jost_1977]
C <sub>2</sub> S $\gamma$	O	Pbnm	5,0810	11,224	6,778	90	90	90		[Udagawa_1980]
C <sub>3</sub> A pur	C	Pa3	15,263	15,263	15,263	90	90	90	oui	[Mondal_1975]
C <sub>3</sub> A Ca <sub>8,5</sub> NaAl <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	C	P2 <sub>1</sub> 3	15,248	15,248	15,248	90	90	90		[Nishi_1975]
C <sub>3</sub> A Ca <sub>8,4</sub> Na <sub>1,2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	O	Pbca	10,875	10,854	15,115	90	90	90	oui	[Regourd_1973]
C <sub>3</sub> A Ca <sub>8,5</sub> NaAl <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	O	Pbca	10,875	10,859	15,105	90	90	90		[Nishi_1975]
C <sub>3</sub> A Ca <sub>8,25</sub> Na <sub>1,5</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	M	P2 <sub>1</sub> /a	10,877	10,845	15,135	90	90	90,1		[Takeuchi_1980]
C <sub>4</sub> AF Ca <sub>2</sub> FeAlO <sub>5</sub>	O	Ibm2	5,584	14,60	5,374	90	90	90	oui	[Colville_1971]
C <sub>4</sub> AF Ca <sub>2</sub> Fe <sub>1,43</sub> Al <sub>0,57</sub> O <sub>5</sub>	O	Ibm2	5,588	14,61	5,380					[Colville_1972]
C <sub>4</sub> AF Ca <sub>2</sub> Fe <sub>1,28</sub> Al <sub>0,72</sub> O <sub>5</sub>	O	Ibm2	5,583	14,58	5,374					[Colville_1972]

**Tableau I-A-4 : Structure cristallographique et polymorphisme des composés anhydres.**(système : R=Trigonal, M=Monoclinique, T=Triclinique, O=Orthorhombique, C=Cubique). **Pour le C<sub>3</sub>S** : pOH = pseudo Orthorhombique et pM = pseudo Monoclinique correspondent à des mailles multiples. L'évolution des mailles pOH montre la distorsion de la maille de C<sub>3</sub>S et les surstructures. La maille multiple(pM) permet de relier la maille Pc du polymorphe T1 à la maille du polymorphe M1, ce qui n'est pas possible avec la maille P-1 de Golovastikov.

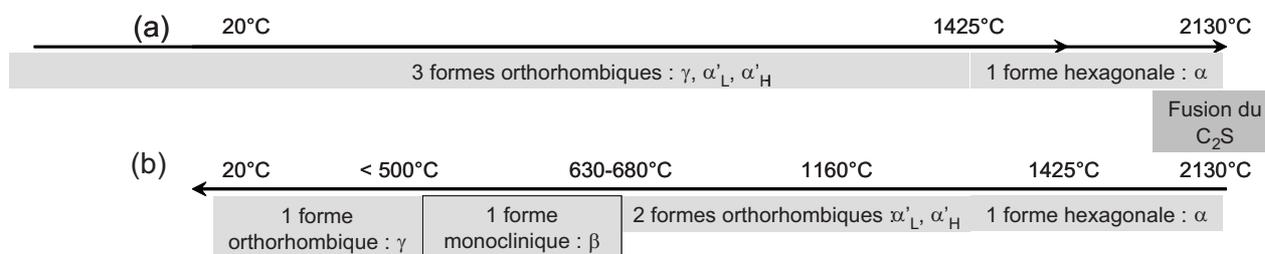
et une phase monoclinique M3 qui n'apparaît qu'en présence d'impureté, entre les formes M2 et R :



On ne peut stabiliser par trempe aucune des formes haute température [Regourd\_1982].

Les derniers travaux de la littérature ont porté sur des analyses de données synchrotron. Peterson [Peterson\_2004] [Peterson\_2004] et de La Torre [de La Torre\_2008] ont proposé des modèles structuraux dérivés de la structure de Golovastikov [Golovastikov\_1975] pour les trois alites tricliniques.

- pour la bélite [Lea\_1998], on n'observe pas les mêmes phases au chauffage (a) au refroidissement (b)



## I-A-4-b Produits cristallisés de l'hydratation

Le Tableau I-A-5 donne la liste des structures cristallines des produits cristallisés des réactions d'hydratations décrites au paragraphe I-A-3.

Composé		groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Références
CH portlandite	H	P-3m1	3,5899	3,5899	4,916	90	90	120	[Petch_1961]
MSA	R	R-3	5,7586	5,7586	26,745	90	90	120	[Allmann_1977]
TSA ettringite	R	P31c	11,25	11,25	21,5	90	90	120	[Moore_1970] [Merlini_2008]
Tobermorite 11 Å	O	C222 <sub>1</sub>	11,3	7,33	22,6	90	90	90	[McConnell_1954]
Tobermorite 11 Å	O	Imm2	11,172	7,392	22,779	90	90	90	[Hamid_1981]
polytype MDO <sub>1</sub>	M	F2dd	11,265	7,386	44,970	90	90	90	[Merlino_2001]
polytype MDO <sub>2</sub>	M	B11m	6,735	7,425	27,987	90	90	123,51	
Plombierite = tobermorite 14 Å	M	B11b	6,735	7,425	27,987	90	90	123,25	[Bonaccorsi_2005]

**Tableau I-A-5 :** Structure cristallographique et polymorphisme des produits d'hydratation. La tobermorite, argile non présente dans les produits d'hydratation du ciment sert de prototype ordonné à la structure mal ordonnée des CSH

La tobermorite, qui est une argile présente un polymorphisme complexe qui a vu un net regain d'intérêt du fait de la ressemblance entre CSH et tobermorite. On sépare la

tobermorite 9 Å (riversideite), la tobermorite 11 Å « historique » orthorhombique et la tobermorite 14 Å (plombierite) monoclinique. Par chauffage, et du fait de la déshydratation interlamellaire, on passe successivement de la tobermorite 14 Å à la tobermorite 11 Å (entre 80 et 100°C), puis à la tobermorite 9 Å à 300°C. Une excellente revue est donnée par Richardson sur tous les silicates de calcium hydratés [Richardson\_2008]. En particulier dans nos types de bétons, on peut trouver la tobermorite 11 Å et la tobermorite 9 Å (xonotlite) en fonction du traitement thermique [Zanni\_1996].

### **I-A-4-c CSH**

Phase principale de la pâte de ciment hydraté, le CSH est le principal artisan de ses propriétés de cohésion. Sa structure dépend du rapport C/S (Calcium/Silicium).

Les premières observations montrent qu'ils forment un « gel » peu ou pas cristallin. C'est pourquoi nous avons employé plus haut le terme de « pores du gel ».

On avait remarqué depuis longtemps la similitude avec une argile, la tobermorite. En effet, les diffractogrammes montrent dans les CSH une raie forte qu'on retrouve dans la tobermorite comme raie (00 $l$ ). Cette raie est liée à la périodicité de l'empilement des feuillets le long de l'axe  $c$ . Le fait qu'elle soit bien définie montre un empilement lui-même bien défini. Par contre, les autres raies associées aux axes  $a$  et  $b$  sont mal définies, voire inexistantes, ce qui traduit l'absence de périodicité et d'ordre à courte distance dans les feuillets.

C'est la RMN du solide, et en particulier ses méthodes les plus modernes (RMN croisée [Korb\_2009] qui a permis de lever le voile, et ceci surtout depuis une quinzaine d'années. On comprend bien maintenant comment l'organisation intra et inter feuillets dépend directement du rapport C/S.

Depuis, les travaux sur la précipitation réalisés par l'équipe de Nonat ont montré que les CSH sont plutôt des particules nanocristallines [Chap1 Ollivier\_2008]. Très récemment, Pellenq et al. ont très clairement mis en évidence au MET l'empilement des feuillets à l'échelle nanométrique [Pellenq\_2009]. Puis, en se basant sur les isothermes de sorption de l'eau, Jennings et al. [Jennings\_2008] ont avancé une nouvelle hypothèse, avec un modèle colloïdal à globules de CSH (4-5 nm) dans lesquels on retrouve l'organisation en feuillets. En

croisant la dynamique moléculaire et des mesures mécaniques par nanoindentation, les derniers travaux de l'équipe de Van Damme [Chen\_2010] [Vandamme\_2010] ont montré des différences de densité au sein des CSH, qui existeraient dans tous les bétons mais avec des proportions différentes.

### **I-A-5 L'état de l'eau dans la pâte de ciment durcie**

On a vu précédemment que le rapport E/C conditionne de façon spectaculaire la topologie du matériau hydraté. Il est en effet difficile de considérer comme semblables un béton de poudres réactives (BPR) très sec (10-20% d'eau initiale) et un béton avec 70% d'eau. Il s'avère ainsi important de savoir ce qu'est devenue l'eau initiale pour comprendre les diverses propriétés, la topologie, mais aussi les propriétés mécaniques et de transport à travers le réseau poreux.

Dans le décompte du devenir des diverses fractions de l'eau initiale, ayant réagi lors de l'hydratation ou se retrouvant dans des situations physiques différentes, l'usage a consacré les termes suivants, en allant du plus lié au moins lié :

- l'eau de constitution,
- l'eau adsorbée,
- l'eau libre,
- l'eau de ressuage.

#### **I-A-5-a L'eau de constitution**

C'est l'eau qui a réagi chimiquement et ne peut plus se déplacer dans le réseau poreux. Une fraction d'eau a disparu en se transformant en radicaux hydroxyles OH<sup>-</sup>. Les liaisons hydrogène de ces ions hydroxyles avec les ions Ca<sup>2+</sup> servent de ponts entre les feuillettes du CSH. Malgré la désignation « eau de constitution », cette fraction n'est plus de l'eau.

Une autre fraction est l'eau H<sub>2</sub>O intégrée dans la phase gel (gel water). La liaison est une liaison de type « ligand » avec les ions du CSH. Elle peut être considérée comme une vraie liaison chimique. C'est cette eau qui partira la dernière si on essaye de déshydrater le matériau.

### **I-A-5-b L'eau adsorbée**

C'est une liaison de nature physique sur les surfaces, avec une énergie de liaison beaucoup plus faible que celle de l'eau de constitution. Cette eau est constituée par les premières couches de molécules d'eau physisorbées sur les hydrates et tapisse la surface des pores capillaires (Figure I-A-7).

Par ailleurs, les dimensions des pores des hydrates (26 à 28 Å, Figure I-A-7). sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des quelques couches de molécules d'eau adsorbées sur les surfaces. C'est pourquoi on considère souvent que les pores des hydrates sont en permanence saturés au cours de l'hydratation.

### **I-A-5-c L'eau libre**

Lorsque les dimensions des pores dépassent nettement l'épaisseur des couches adsorbées, l'eau non adsorbée y est majoritaire et on parle alors d'eau libre. Néanmoins, la pression à l'intérieur des pores capillaires étant liée à leur diamètre (loi de Laplace), toute cette eau « libre » ne sortira pas en même temps lors d'une déshydratation du matériau. Les pores les plus gros se videront les premiers.

### **I-A-5-d L'eau de ressuage**

C'est l'eau qui est ressortie du matériau. Soit elle s'évapore et disparaît du système, soit elle y pénètre à nouveau lorsque la réaction d'hydratation a consommé l'eau restée à l'intérieur, ce qui est le cas pour les ciments à faible teneur initiale en eau. C'est pourquoi les expériences nécessitant de mesurer avec précision les bilans en eau nécessitent des précautions particulières pour éviter ce ressuage.

## **I-A-6 Déformations endogènes de la pâte de ciment**

Les déformations endogènes d'une pâte de ciment ou d'un béton sont définies comme les déformations qui ont lieu en condition isotherme lorsque le matériau est isolé de tout échange hydrique avec le milieu extérieur (protégé de toute dessiccation). C'est le cas quand on atteint rapidement le seuil de percolation pour de très faibles rapports E/C. En effet, tout au long de sa maturation, une pâte de ciment est soumise à des effets chimiques et physiques qui ont pour conséquence d'entraîner une diminution du volume absolu. Cette contraction appelée

retrait peut avoir des conséquences néfastes sur la structuration mécanique du matériau car elle peut être la cause de fissurations qui fragilisent le matériau.

Dans cette partie, nous allons présenter les mécanismes, chimique et mécanique, intervenant dans le développement des déformations endogènes et nous discuterons de leur évolution au cours de l'hydratation. Nous ferons une description de nos dispositifs de mesure du retrait au jeune âge dans le chapitre consacré aux méthodes expérimentales.

### **I-A-6-a Mécanismes des déformations endogènes isothermes**

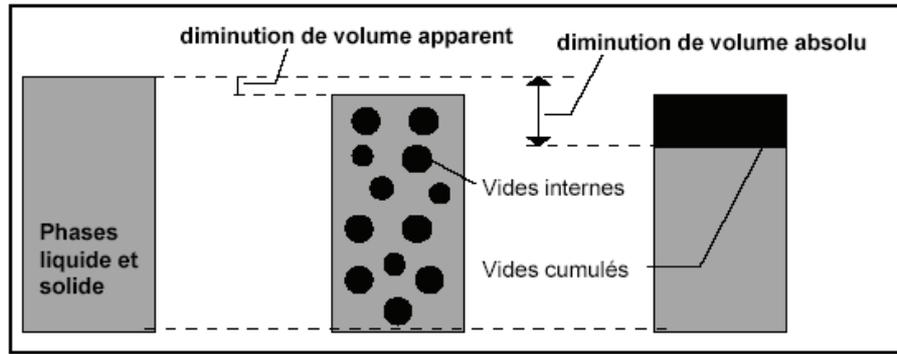
Les déformations endogènes sont une conséquence directe de l'hydratation du ciment. Celles-ci sont principalement de deux natures : l'une est d'origine chimique et l'autre est un processus purement physique. Lorsqu'il s'agit d'expliquer leur évolution dans le temps, on invoque généralement trois phénomènes :

- La contraction Le Chatelier du matériau à l'état frais, ou « retrait chimique »
- L'autodessiccation, qui est une conséquence physique directe des mécanismes chimiques (hydratation et contraction Le Chatelier) liée à la variation de la dépression capillaire par la consommation de l'eau dans l'espace des pores.
- Le gonflement structural, identifié comme une conséquence directe des pressions exercées par les cristaux de portlandite et d'ettringite au cours de leurs croissances lorsqu'ils n'ont pas assez de place pour se développer [Vernet 1992].

### **I-A-6-b Contraction Le Chatelier**

#### *i) Notion du volume apparent et de volume absolu*

Il est indispensable de faire la distinction entre le volume apparent et le volume absolu définis par Le Chatelier. Le volume apparent d'une pâte de ciment peut être défini comme la somme des volumes des différentes phases du matériau qu'elles soient solides, liquide ou gazeuse. Le volume absolu d'une pâte correspond à la partie du volume apparent occupé par de la matière solide et par l'eau (Figure I-A-11)



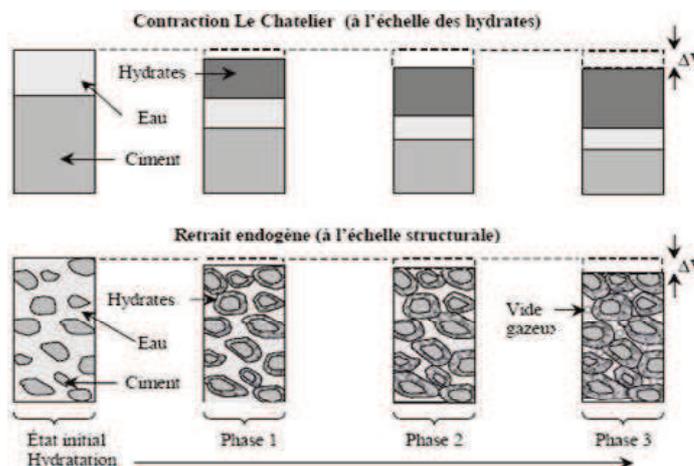
**Figure I-A-11 :** *Volumes apparent et absolu [Garcia- Boivin\_1999]*

La variation du volume apparent est appelée retrait externe ou endogène. La variation du volume absolu est appelée retrait chimique ou retrait Le Chatelier.

ii) *Conséquences de la contraction Le Chatelier*

Au début du  $XV^{\text{ème}}$  siècle, Henry Le Chatelier [Le Chatelier\_1900] a montré, en mesurant les variations de niveau d'eau dans des tubes capillaires remplis d'eau et de ciment, que le volume absolu total (et non le volume apparent) des produits d'hydratation est inférieur de 8 à 10% à la somme des volumes initiaux de ciment anhydre et d'eau destinés à se combiner, et ce en dépit du fait que le volume externe apparent de la pâte de ciment hydraté peut parfois augmenter.

La Figure I-A-12 illustre les séquences de l'évolution des déformations endogènes d'une matrice cimentaire. Trois phases peuvent être distinguées :



**Figure I-A-12 :** *Représentation phénoménologique de l'évolution des déformations endogènes d'une matrice cimentaire au jeune et très jeune âge. Extrait de [Charron\_2001].*

Phase 1 : C'est la phase caractérisant l'état plastique du matériau, avant sa prise. Elle répercute totalement la déformation provoquée par la contraction Le Chatelier.

Phase 2 : L'enchevêtrement des produits d'hydratation entre les grains de ciment augmente la résistance mécanique de la pâte. Le gain de rigidité du matériau au fur et à mesure de l'hydratation entraîne d'une manière directe une opposition aux déformations endogènes de la pâte

Phase 3 : Au cours de cette phase l'hydratation se poursuit, produisant des cavités gazeuses dans la porosité capillaire et donc des ménisques d'interface liquide-vapeur. La combinaison des cavités gazeuses et du départ d'eau, provoqué par l'hydratation, engendre une dépression croissante [Acker\_1988]

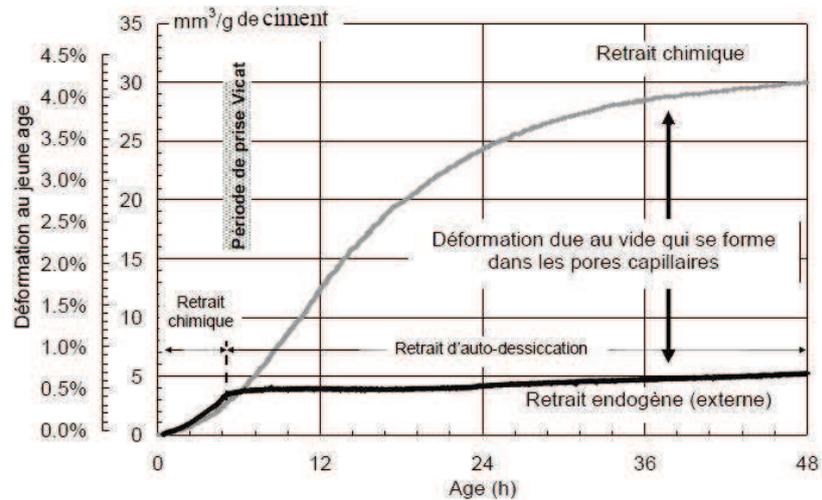
### **I-A-6-c      Autodesiccation**

L'autodesiccation est la diminution de l'eau dans l'espace poreux, ceci engendre un départ d'eau se traduisant par une diminution de l'humidité relative interne de la pâte de ciment [Baroghel-Bouny\_1994]. Ce phénomène engendre une déformation appelée retrait d'autodesiccation.

#### ***i) Retrait d'autodesiccation***

Le retrait d'autodesiccation est la conséquence de la consommation de l'eau capillaire dans le processus d'hydratation. Ceci engendre un transfert de volume gazeux et l'apparition des ménisques d'eau. Ainsi, la pression de vapeur d'eau en équilibre avec la pâte de ciment diminue. Plus l'hydratation avance, plus il y a de vides qui se créent et plus la pression d'eau en équilibre diminue.

Ce retrait enregistré est généralement beaucoup plus faible que celui d'un essai de mesure de contraction Le Chatelier (Figure I-A-13).



**Figure I-A-13 :** Différence entre le retrait chimique et le retrait endogène (Inspirée de [Bouasker\_2007] et [Jensen\_2001]).

Trois mécanismes sont alors avancés pour lier l'autodessiccation au retrait enregistré lors du durcissement de la matrice en conditions endogènes :

- Le mécanisme de dépression capillaire, traduisant l'autodessiccation au sein de la porosité capillaire.
- Le mécanisme de variation de tension superficielle, correspondant au départ de l'eau adsorbée sur le squelette solide.
- Le mécanisme de la variation de pression disjonctive, lié à l'autodessiccation au sein des nanopores des gels d'hydrates.

## ii) **Gonflement**

La formation des hydrates au cours du processus de développement microstructural du matériau induit des variations dimensionnelles en termes de gonflement ou de contraction. Dans le cas du gonflement, la formation d'ettringite peut être à l'origine de ce phénomène. On parle alors de gonflement ettringitique. On pense en effet que les pressions de cristallisations associées à la croissance des cristaux d'ettringite peuvent provoquer une extension du volume apparent [Baroghel-Bouny\_2006]. Le cas des cristaux de portlandite dans les BHP a été décrit par [Vernet\_1992].

L'hypothèse du mécanisme formulée par Barcelo [Barcelo\_2001] et Lura [Lura\_2001] nous semble plus intéressante pour expliquer un gonflement dans la matrice de béton à E/C réduits

Dans le cas des CSH, deux configurations sont possibles :

- les CSH externes qui poussent dans l'espace intergranulaire de départ ne participent pas au gonflement car ils ont la place de se développer,
- les CSH internes [Van Breugel\_1991] qui poussent à l'intérieur des limites initiales des grains anhydres participent au gonflement.

### **I-A-6-d Paramètres influençant le retrait**

De nombreux paramètres peuvent influencer l'autodessiccation et donc le retrait endogène. On s'intéresse ici au rapport E/C, la présence d'une addition minérale (fumée de silice) et l'ajout d'un adjuvant.

#### **i) *Influence du rapport E/C***

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'influence du rapport E/C sur le retrait endogène. Ils ont montré que la diminution du rapport E/C engendre une structure plus dense et donc un retrait plus important. En effet, la diminution de l'humidité relative interne au cours de l'hydratation de pâtes à faibles rapports E/C est intense et plus rapide, ce qui engendre des dépressions capillaires importantes, et par conséquent de plus grandes déformations endogènes [Baroghel-Bouny\_2006].

#### **ii) *Influence de la fumée de silice et des adjuvants***

L'ajout de la fumée de silice densifie la microstructure du matériau et affine sa porosité. La combinaison de cet effet et la grande surface spécifique de cette addition minérale engendre d'importantes tensions et dépressions capillaires. Cet effet de la fumée de silice sur la porosité a été observé par Baroghel-Bouny et Kheirbek [Baroghel-Bouny\_2001], qui ont également mesuré une augmentation linéaire et croissante du retrait endogène de pâtes de ciment en fonction de leur teneur en fumée de silice. Tazawa et Miyazawa [Tazawa\_1995] ont obtenu des résultats similaires. Ils ont par ailleurs montré que l'ajout de superplastifiant diminuait l'amplitude du retrait endogène (essais menés sur 100 jours). Les auteurs attribuent ce phénomène aux propriétés retardatrices des superplastifiants sur la cinétique d'hydratation.

## **I-A-7 Conclusion**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la fabrication du ciment Portland ainsi qu'à ses différentes phases et à leur hydratation. Nous avons décrit les étapes de l'hydratation d'une pâte cimentaire et commenté l'évolution du réseau poreux et de ses divers paramètres, en mentionnant les techniques utilisées pour le suivi de la microstructuration. Nous avons listé les structures cristallographiques des composés cimentaires, anhydres et produits d'hydratation. Pour finir, deux points essentiels ont été abordés à savoir l'état de l'eau dans une pâte de ciment durci ainsi que les différentes déformations endogènes et leurs mécanismes.

## **I-B Le béton**

Avant d'aborder plus loin les nouveaux bétons dont les performances sont optimisées par rapport à des applications particulières, décrivons d'abord rapidement ce qu'est « le béton » au sens le plus large.

Le béton est un matériau composite multi-échelles. C'est un mélange de granulats qui peuvent être des gravillons ou du sable plus ou moins fin, un liant, généralement du ciment artificiel, de l'eau qui est incorporée au mélange et qui provoque le durcissement du matériau. Les bétons armés et précontraints contiennent également des parties métallique de dimensions très variables : poutres, câbles, fers à bétons, fibres et microfibres, toutes destinées à compléter les propriétés mécaniques. Le pH très élevé du ciment (voisin de 13) les protège en les passivant.

A ce mélange de base on ajoute des adjuvants qui ont pour objet de modifier une ou plusieurs propriétés comme sa résistance après durcissement par diminution de l'eau, sa durabilité ou sa maniabilité lors de sa mise en place. Toute la complexité réside alors dans le caractère multiphasique du matériau qui rend difficile la maîtrise de ses propriétés mécaniques et des différents mécanismes physico-chimiques qui s'y déroulent.

En fonction des constituants, on distinguera :

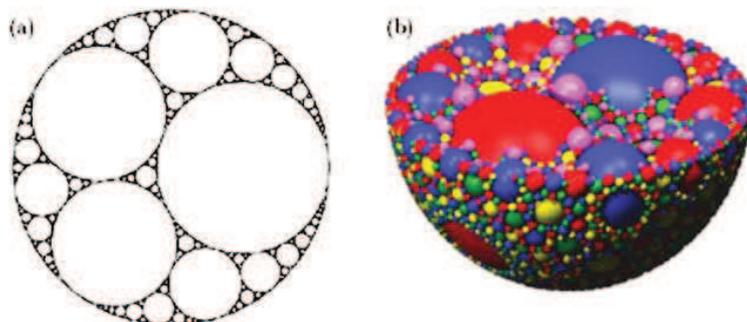
- La **pâte de ciment**, constituée simplement d'**eau** et de **ciment** en cours de prise, avant durcissement (périodes I et II décrites au§ I-A-3-f ). Après durcissement, on parle alors de **pâte durcie**.
- Le **mortier** est une pâte de ciment à laquelle on a ajouté du **sable**. On précisera alors si la pâte de ciment constituant le mortier est durcie ou non.
- Le **béton** est un mortier auquel ont été ajoutés des **granulats**. C'est la taille des grains et non leur composition qui distingue sable (mm) et granulats (cm)

## I-B-1 Propriétés requises pour un bon béton

Les propriétés requises pour un bon béton sont la résistance, la durabilité et l'ouvrabilité. Dans ce qui suit, nous allons expliciter ces notions et les relier aux propriétés physiques, chimiques et topologiques des constituants du matériau.

### I-B-1-a Résistance mécanique

L'une des toutes premières caractéristiques souhaitées pour un béton de bonne qualité est sa capacité à résister aux efforts de compression, de traction et de flexion. La résistance du béton en compression est améliorée en y incorporant des granulats de différentes tailles, disposés de sorte à maximiser la compacité du mélange. Ainsi, grâce à l'utilisation de la distribution granulométrique la plus large possible, on peut espérer obtenir un empilement optimal dit apollonien (Figure I-B-1). Pour ce qui est de l'amélioration de la résistance en traction et en flexion, on utilise des armatures ou des fibres.



Empilements apolloniens (a) à deux dimensions et (b) à trois dimensions.

**Figure I-B-1** : *Empilement apollonien [Taberlet\_2005]*

La loi de Féret (1898) est la première loi empirique reliant la résistance mécanique au rapport E/C :

$$R_c = k \times \left( \frac{C}{C + E + V} \right)^2 \quad R_c = k_c \times k_g \times \left( \frac{1}{1 + \frac{E}{C} + \frac{V}{C}} \right)^2 \quad (1.9)$$

R<sub>c</sub> est la résistance du béton à 28 jours en compression

K est un: facteur dépendant de la classe du ciment (k<sub>c</sub>) et du type de granulats (k<sub>g</sub>)

k<sub>c</sub> est la résistance du mortier au même âge

C est le volume de ciment, E le volume d'eau et V le volume d'air subsistant (en général négligeable).

	x=E/C	y1 0%	y2 5%	y3 10%	y4 15%
BPR	0,15	0,76	0,69	0,64	0,59
BPR	0,20	0,69	0,64	0,59	0,55
	0,25	0,64	0,59	0,55	0,51
BTHP	0,30	0,59	0,55	0,51	0,48
BHP	0,35	0,55	0,51	0,48	0,44
	0,40	0,51	0,48	0,44	0,42
BAP	0,45	0,48	0,44	0,42	0,39
BAP	0,50	0,44	0,42	0,39	0,37
BO	0,55	0,42	0,39	0,37	0,35
BO	0,60	0,39	0,37	0,35	0,33
	0,65	0,37	0,35	0,33	0,31

(a) variation de  $z = 1/(1+x+y)^2$   
où  $x=E/C$  et  $y=V/C$

	x=E/C	y1 / y1 <sub>60</sub> 0%	y2 / y2 <sub>60</sub> 5%	y3 / y3 <sub>60</sub> 10%	y4 / y4 <sub>60</sub> 15%
	0,15	1,94	1,89	1,85	1,81
BPR	0,20	1,78	1,74	1,71	1,68
	0,25	1,64	1,61	1,59	1,56
BTHP	0,30	1,51	1,49	1,47	1,46
BHP	0,35	1,40	1,39	1,37	1,36
	0,40	1,31	1,29	1,28	1,27
BAP	0,45	1,22	1,21	1,20	1,20
BAP	0,50	1,14	1,13	1,13	1,12
BO	0,55	1,07	1,06	1,06	1,06
BO	0,60	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,65	0,94	0,94	0,94	0,95

(b) valeurs de z rapportées à celles d'un béton ordinaire  $x=60%$  ;  $y_n/y_{n60} = y_n/y_n(x=60\%)$

**Tableau I-B-1 : Loi de Féret : effet des paramètres E/C et V/C**

Soit z le terme en  $1/(1+E/C+V/C)^2$  de la loi de Féret. Le Tableau I-B-1a illustre la variation de ce terme  $z = 1/(1+x+y)^2$  pour une série de valeurs raisonnables des paramètres  $x=E/C$  et  $y=V/C$ . Le Tableau I-B-1b donne des valeurs relatives rapportées aux valeurs pour un béton ordinaire avec  $V/C=60\%$ . Pour une teneur x en eau donnée, on n'observe qu'une variation de z de 0 à 15 % pour les teneurs usuelles en vides ( $y=V/C=0$  à 15% ; colonnes y1 à y4 dans une même ligne). Pour une proportion donnée de vides, on observe une variation de z d'un facteur 2, soit 100% de variation pour les teneurs usuelles en eau ( $x=E/C$  variant de 15% pour un BPR à 60% pour un BO ; le long d'une colonne).

Ceci montre que le volume des vides est beaucoup moins critique que la teneur en eau.

L'optimisation de l'empilement (nature des matériaux et étendue granulométrique) est un des paramètres principaux pour améliorer la résistance en compression.

### **I-B-1-b Durabilité**

Outre la capacité à résister aux efforts qui lui sont appliqués, le béton doit faire preuve de durabilité. Par durabilité, on entend la capacité à résister à la pénétration des agents extérieurs agressifs ainsi qu'à la succession des cycles de gel/dégel. L'amélioration de cette caractéristique passe donc par la réduction de la porosité du matériau.

Cette porosité a deux origines :

- les défauts de l'empilement granulaire initial mentionné au paragraphe précédent, qui va d'u ne part permettre la présence d'air résiduel (trous à l'échelle millimétriques) et d'autre part d'accroître le volume de ciment et, par là, l'importance relative de son propre réseau poreux.
- le réseau poreux du ciment décrit plus haut (§ I-A-3), qui accompagne le processus d'hydratation du ciment. Rappelons l'influence déterminante du rapport E/C sur la porosité capillaire (500 nm) et l'influence des additions minérales, telles que la fumée de silice, sur la porosité à l'intérieur des hydrates (10 nm).

L'invasion du système poreux par les diverses espèces agressives, et ceci jusqu'au cœur du ciment, conduit à de multiples modes de dégradation. On observe également des effets chimiques à plus long terme, avec précipitation d'espèces gonflantes (ettringite secondaire et alcali-réaction) qui provoquent un éclatement au sein du matériau.

Les effets des espèces agressives sont multiples et on observe :

- une acidification du milieu, en particulier par lavage par des eaux trop pures ou les pluies acides,
- une redissolution des hydrates (acidification ou réaction avec production d'espèces solubles), un effet important des chlorures en milieu marin, des sulfates produits par la pollution, et de façon plus anecdotiques un effet des nitrates, issus de l'agriculture.

- une précipitation d'espèces gonflantes, qui a posé de gros problèmes dans de nombreux ouvrages d'art.

Par ailleurs, l'abaissement du pH du milieu dépassive les armatures métalliques et provoque leur corrosion. On rencontre ici une autre conséquence de l'acidification du milieu.

Pour résumer, la réduction de la porosité via une réduction importante du rapport E/C est ici un des paramètres principaux pour améliorer la durabilité en empêchant les espèces agressives de pénétrer au cœur du matériau. Un choix convenable des sables et granulats est également nécessaire pour éviter les réactions au contact du ciment.

### **I-B-1-c Ouvrabilité**

Comme on le verra bientôt, l'amélioration des propriétés de résistance et de durabilité des bétons passe en particulier par une réduction importante de la quantité d'eau au gâchage. Cette réduction du rapport E/C conduit cependant à des bétons très secs qui perdent toute maniabilité.

Il est pourtant nécessaire de maintenir un état assez liquide pendant les phases de transport et de coulage afin d'obtenir un bon remplissage des espaces (en particulier les coins) entre les ferrillages et une bonne adhésion aux pièces métalliques.

A l'échelle microscopique, il s'agit d'éviter la floculation des grains qui conduit à l'apparition d'amas anhydres mal collés entre eux et entourés d'hydrates.

La défloculation par augmentation de la teneur en eau s'avère inefficace vu qu'elle affecte négativement les propriétés mécaniques et de durabilité comme cela a été évoqué précédemment.

On a en fait recours à des adjuvants macromoléculaires, les superplastifiants (ou hyperfluidifiants) qui enrobent les grains et s'opposent à la floculation. On peut alors non seulement réduire fortement la teneur en eau, mais même dans les matériaux les plus récents accroître énormément l'ouvrabilité. Ceci sera abordé en détail dans un chapitre ultérieur.

Comme on vient de le voir, l'optimisation de ces trois propriétés de résistance, durabilité et ouvrabilité mène à des exigences contradictoires. Le paragraphe suivant va montrer comment on y parvient.

## **I-B-2 Du béton ordinaire aux bétons à ultra hautes performances (BUHP)**

Nous allons montrer ici comment il a été possible d'augmenter progressivement les performances des bétons en passant des bétons ordinaires (BO) aux bétons à très hautes performances (BTHP). Pour progresser ensuite dans les propriétés d'ouvrabilité d'une part et de résistance d'autre part, il est devenu nécessaire de développer deux classes de matériaux de conception très différente : les bétons autoplaçants (BAP) et les bétons de poudres réactive (BPR).

### **I-B-2-a Béton ordinaire (BO)**

Rappelons-le, le béton est un mélange de granulats dont les diamètres varient du centimètre au micromètre, d'un liant hydraulique, généralement du ciment et d'eau. Les bétons ordinaires sont caractérisés par un rapport **E/C supérieur à 50%** pour faciliter leur mise en place. Ceci induit une porosité importante allant du nanomètre au millimètre, qui dégrade les performances mécaniques de ces bétons.

Pour toutes ces raisons, la résistance à la compression du béton ordinaire ne dépasse pas **60 MPa**.

### **I-B-2-b Bétons à hautes performances (BHP)**

Depuis les premiers ouvrages en béton vers la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et jusqu'aux années 1980, soit pendant près d'un siècle, la formulation du béton à base de ciment Portland n'a pas connu de grandes avancées<sup>2</sup>. C'est alors qu'apparurent les bétons dits à hautes performances qui se caractérisent par une plus grande résistance mécanique allant de **60 MPa à 80 MPa**, soit le double d'un béton ordinaire (BO).

---

<sup>2</sup> Les progrès ont concerné plutôt les armatures métalliques et la précontrainte. Le matériau « béton » proprement dit a peu évolué sur cette période.

La formulation de ces bétons se différencie de celle des bétons ordinaires sur deux plans :

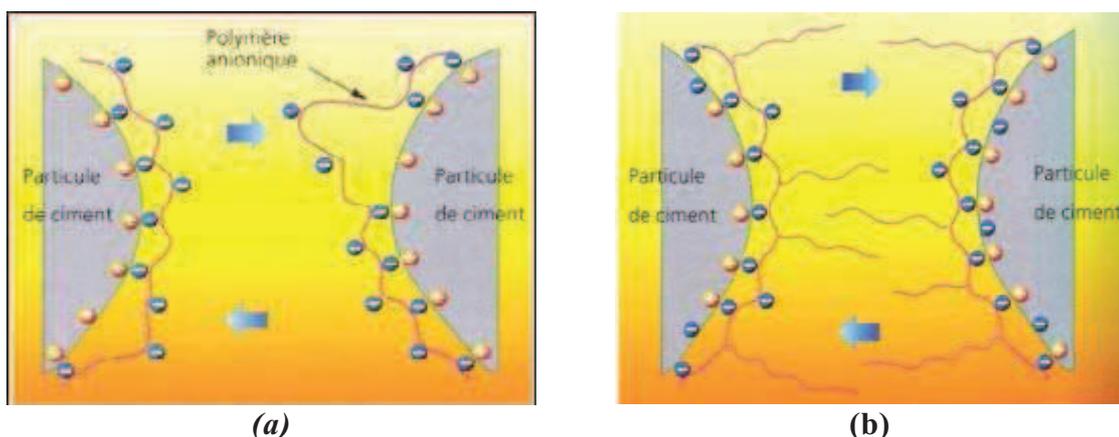
L'augmentation de la compacité du squelette granulaire par le choix d'une meilleure distribution des tailles de granulats minimise les interstices entre grains en se rapprochant plus (mais de façon encore approximative) de la distribution idéale schématisée par la Figure I-B-1.

L'amélioration de la qualité de la pâte par la réduction du rapport E/C, maintenant compris entre 35% et 40%, ce qui entraîne une diminution de la porosité capillaire.

La réduction de la teneur en eau est maintenant obtenue grâce à l'ajout d'adjuvants fluidifiants qui permettent de défloculer les grains et de conserver les propriétés rhéologiques du béton. Dans le premier cas, l'adjuvant permet, à teneur en eau égale, d'augmenter l'ouvrabilité du matériau sans en diminuer la résistance mécanique. Dans le second cas, pour une ouvrabilité donnée, la teneur en eau du matériau peut être réduite, ce qui conduit à un gain de résistance mécanique. En pratique, ces deux fonctions sont généralement combinées. Ces adjuvants sont employés pour augmenter l'ouvrabilité du matériau à l'état frais et sa résistance mécanique à l'état durci grâce à leur action dispersante. Celle-ci est principalement due à des forces de répulsion stériques.

Ces adjuvants présentent deux effets qui peuvent être à l'origine de la dispersion :

- La répulsion due aux forces électrostatiques Figure I-B-2 (a)
- La répulsion due à l'encombrement stérique de ces macromolécules Figure I-B-2 (b)



**Figure I-B-2 :** Dispersion par répulsion électrostatique (a) et par répulsion stérique (b) [Thèse\_Bonneau\_1997]

Par ailleurs, la rhéologie de ce type de béton est optimisée par l'utilisation de ciments à faible teneur en  $C_3A$ . Dans ce contexte Aïtcin [Aïtcin\_2001] mentionne que « lorsqu'on cherche un ciment facile à utiliser pour fabriquer un BHP, il est bon de commencer par choisir un ciment qui contient aussi peu de  $C_3A$  que possible ». Afin de garantir une résistance mécanique élevée, ce terme faible en  $C_3A$ , doit être accompagné d'un taux élevé en  $C_3S$  (haute teneur en silice).

Ainsi, le progrès dans les BHP est la conséquence de l'amélioration de l'empilement granulaire et de l'introduction des adjuvants organiques.

### **I-B-2-c Bétons à très hautes performances (BTHP)**

C'est dans un souci croissant d'amélioration de la résistance mécanique des bétons que virent le jour les bétons à très haute performance. La démarche suivie dans leur conception est la même que celle adoptée dans le cas des BHP, à savoir l'optimisation de l'empilement granulaire et la réduction de l'apport en eau (rapport E/C **entre 20% et 35%**).

L'amélioration du squelette granulaire passe maintenant par l'introduction de particules de très faible diamètre (de 0.1 à 0.5  $\mu m$ ) dites **ultra-fines**, lesquelles s'insèrent dans les interstices entre les grains de ciment, qui sont, eux, 50 à 100 fois plus grands. Parmi ces particules, les fumées de silice (FS) sont les plus utilisées. Du fait de leur coût élevé, la quantité de fumées de silice ne dépasse pas 10% de la masse du ciment. La fumée de silice (FS) ou microsilice est une fine poudre légère provenant de la fabrication du silicium, de silico-alliage, ou du zirconium. Elle est récupérée par des électro-filtres sous forme de poussière de taille ultrafine dans des fours à arc électrique. Elle constitue un sous-produit de l'industrie électrométallurgique. Pour chaque tonne de silicium fabriquée, 1/4 de tonne de fumée de silice est produite. La fumée de silice se présente sous la forme de microbilles sphériques dont le diamètre varie entre 0,01 et quelques micromètres (diamètre moyen de l'ordre de micron). Elle contient en général plus de 90% de silice amorphe ( $SiO_2$ ). Utilisée comme ajout cimentaire, elle permet d'obtenir des bétons à hautes performances avec des résistances en compression pouvant dépasser 150 MPa. Elle intervient selon deux mécanismes :

- Par un effet granulaire lié à la forme et à l'extrême finesse de la poudre.
- Par réaction pouzzolanique due à la haute teneur en silice amorphe.

Le premier effet lui permet de combler l'espace entre les grains de ciment, ce qui améliore le remplissage des vides d'une part et diminue la demande en eau d'autre part. Avec une microstructure aussi dense, l'utilisation de la fumée de silice entraîne une augmentation de la résistance en compression.

La résistance en compression des BTHP atteint de la sorte des valeurs avoisinant **100 MPa**.

Pour remédier à la faible teneur en eau, on utilise ici aussi des adjuvants superplastifiants afin de préserver l'ouvrabilité.

En résumé, le progrès dans les BTHP résulte de l'introduction d'ultra fines qui décalent complètement la distribution granulométrique vers les très petites tailles et participent également à la réaction d'hydratation par leurs propriétés hydrauliques.

### **I-B-2-d      Au-delà du BTHP**

Jusqu'au BTHP, on a cherché à optimiser la durabilité en réduisant la quantité d'eau afin de réduire la porosité. On y est jusqu'ici parvenu en optimisant également les deux autres propriétés de résistance mécanique et d'ouvrabilité.

Pour aller plus loin, il devient nécessaire de séparer l'optimisation de l'ouvrabilité de celle de la résistance en compression, qui deviennent trop contradictoires.



**Figure I-B-3** : Evolution des bétons depuis les années 1960. On observe d'abord un progrès constant des performances dans une même direction, puis une spécialisation entre deux types de bétons ayant des objectifs distincts

On observe une bifurcation (Figure I-B-3) entre deux familles de matériaux désormais complètement indépendants quant aux principes gouvernant leur formulation et leurs applications.

## I-B-2-e Bétons autoplaçants (BAP)

Les ouvrages d'art qui se caractérisent par la complexité de leur architecture ou par une forte présence d'armatures métalliques nécessitent, comme nous l'avons déjà mentionné, des bétons ayant une grande ouvrabilité tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Les bétons autoplaçants (BAP) ont été développés pour répondre à ces nécessités. Ces bétons présentent l'avantage de se mettre en place sous le seul effet de la gravité, sans vibration mécanique.

La conception des BAP repose comme pour les BHP et BTHP sur l'ajout de superplastifiants. Mais ici, les polymères utilisés sont nettement plus performants et on combine plusieurs polymères ayant des propriétés distinctes : il faut rendre le matériau fluide mais aussi empêcher la ségrégation des granulats. On ajoute ainsi un superplastifiant et un agent de viscosité.

La formulation des BAP se différencie également de celle des bétons ordinaires par les points suivants :

- Une réduction de la teneur en eau ( $E/C < 50\%$ ).
- L'amélioration de l'empilement granulaire grâce à l'ajout –maintenant- de fillers calcaire
- La résistance en compression varie entre **40 MPa et 70 MPa**, ce qui est comparable à celle des BHP.

Le progrès dans les BAP résulte de l'emploi d'un cocktail de polymères qui leur confère une ouvrabilité exceptionnelle, tout en assurant une résistance à la compression voisine de celle d'un BHP grâce à la diminution de la taille des granulats et à l'introduction de fillers calcaire.

Ces bétons sont depuis une décennie utilisés sur les chantiers courants. En effet, ils sont fabriqués dans les mêmes centrales que les bétons ordinaires et leur mise en place permet de gagner du temps sur chantier : il n'y a plus de roulement de coffrage.

## I-B-2-f Bétons de poudre réactive (BPR)

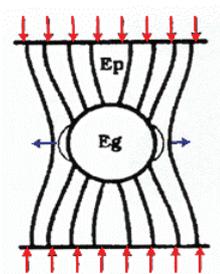
Les bétons de poudre réactive (BPR) sont apparus en 1995 pour satisfaire aux exigences de résistance tout en conservant une bonne ouvrabilité. Leurs caractéristiques exceptionnelles résultent de l'application de quatre principes fondamentaux [Richard\_1994] et [Richard\_1995]:

- Amélioration de l'homogénéité par suppression des gros granulats
- Amélioration de la compacité par optimisation du mélange granulaire et éventuellement par pressage avant et pendant la prise
- Amélioration de la microstructure par traitement thermique
- Amélioration de la ductilité par ajout des microfibres métalliques

Pour ce qui est de l'homogénéisation du matériau, un des problèmes rencontrés avec les bétons dits « classiques » réside dans l'hétérogénéité de leurs constituants.

Cette hétérogénéité a deux origines distinctes :

- Une hétérogénéité de résistance mécanique due à la grande différence entre les granulats et la pâte. Le module d'Young des granulats est 3 fois plus grand que celui du liant. Ceci entraîne l'apparition de microfissures causées par la formation de contraintes de cisaillement à l'interface entre la pâte et le granulat quand le matériau est soumis à des efforts de compression ou de traction (Figure I-B-4). Ces microfissures sont d'autant plus grandes que les diamètres des granulats sont grands.
- Une hétérogénéité chimique conduisant à des fissures, dites « fissures de retrait bloqué », causées par le retrait de la pâte de ciment au contact des granulats rigides.



*Contraintes induites par des inclusions rigides*

BO BHP BTHP	25-40 000 MPa
BPR	50-75 000 MPa
sable, silice	70 000 MPa
CSH	20 000 MPa
C <sub>3</sub> S	117 000 MPa

*Modules d'Young des divers constituants du béton*

**Figure I-B-4 :** *Contraintes et hétérogénéité du matériau*

Afin de résoudre les problèmes liés à l'hétérogénéité du matériau, le concept retenu consiste à supprimer les granulats et à les remplacer par du sable dont le diamètre des grains est centré autour de 300 micromètres. De ce fait, la taille des microfissures résultantes ne dépasse pas le millimètre. Les fissures de retrait tendent alors à disparaître, car le retrait d'ensemble n'est plus bloqué. Les grains peuvent en effet être entraînés par la pâte lors de sa contraction.

Par ailleurs, comme dans les BTHP, les BPR se caractérisent par l'ajout d'ultra fines. On utilise simultanément le quartz broyé (diamètre inférieur à 5 micromètres) et les fumées de silice (FS, diamètre inférieur à 0.2 micromètres) qui constituent 25% de la masse du ciment et servent, entre autre, à optimiser l'étendue granulaire du mélange et à augmenter ainsi sa compacité. Celle-ci peut être d'ailleurs être encore améliorée par un éventuel pressage avant et pendant la prise.

Encore plus secs que leurs prédécesseurs, les BPR se distinguent par un rapport E/C inférieur à 20%. De ce fait, une très grande quantité d'anhydre (près de 50% : Figure I-A-10), surtout du  $C_3S$ , subsiste après arrêt de l'hydratation par l'épuisement de l'eau.

Ceci aide à renforcer l'homogénéité mécanique du matériau. En effet, le module d'Young du mélange formé par les hydrates (CH-CSH) avoisine 20 000 MPa et celui de l'anhydre ( $C_3S$ ) atteint 117 000 MPa. Leur combinaison donne lieu à un module d'Young d'environ 70 000 MPa, pour la pâte, proche de celui des insertions rigides (le sable, 70 000 MPa) [Boumiz\_1995].

La réduction de la porosité contribue également au renforcement de la résistance mécanique en améliorant la qualité de colle des CSH.

Il est également d'usage de faire subir aux BPR un traitement thermique visant à améliorer la microstructure en activant la réaction pouzzolanique. En effet, ce traitement permettrait de reconstituer des chaînes CSH plus longues [Zanni\_1996]. Ceci est attribué à l'hydratation rapide et à l'accélération de la réaction pouzzolanique du quartz broyé et de la fumée de silice.

Les propriétés mécaniques de ces bétons sont aussi améliorées par l'ajout de micro fibres qui apportent une certaine ductilité.

La combinaison de ces multiples facteurs permet d'atteindre in fine des résistances en compression allant de 200 MPa à 800 MPa.

Le progrès dans les BPR et BFUP résulte aujourd'hui d'un changement complet de philosophie et d'une optimisation tous azimuts de tous les paramètres disponibles. Leur coût croît en proportion des paramètres optimisés.

En résumé, les critères de formulation des BPR sont :

- un ciment à faible teneur en  $C_3A$ ,
- un sable fin,
- une grande quantité de fumées de silice,
- et parfois l'ajout de quartz broyé

Le sable, le quartz broyé et les fibres ont les caractéristiques suivantes :

Sable :

Le sable constitue le plus gros granulat du BPR, sa taille moyenne est inférieure à 600  $\mu\text{m}$ . Un meilleur choix de ce composant garantirait une bonne interface pâte granulat. Ceci faciliterait le contrôle de la rhéologie et améliorerait les performances mécaniques du matériau. En effet, l'utilisation des grains de forme arrondie, présentant une faible adsorption d'eau, favorise la rhéologie du béton.

Quartz broyé :

Le quartz broyé est une poudre, issue de broyage d'un sable très riche en silice ( $\text{SiO}_2 > 98\%$ ). Le quartz broyé utilisé pour les BPR a une taille moyenne de 10  $\mu\text{m}$ . Il est considéré comme inerte ou faiblement réactif en absence de traitement thermique. Son incorporation dans le béton pourrait être d'un très grand intérêt en cas de traitement thermique [Zanni\_1996].

Fibres :

L'ajout des fibres dans la pâte du béton lors du gâchage permet d'augmenter la ductilité du matériau durci [Lafarge\_2003]. En effet, lors de la mise en traction du matériau, les efforts

seront repris par les fibres et non pas seulement par la matrice solide. Les propriétés du mélange peuvent varier en fonction de la nature des fibres, leur dimension ainsi que leur dosage.

### **I-B-3 Conclusion**

Après une présentation générale du matériau "béton", ainsi que ses propriétés requises au point de vue mécanique, rhéologique et durabilité, nous nous sommes intéressés aux évolutions apportées à ce matériau depuis une trentaine d'années, qui ont notamment conduit à la mise au point des BHP et plus récemment les BPR. Ces nouveaux bétons, apparus en 1995, ont un coût élevé, qui peut néanmoins être compensé par leurs performances exceptionnelles.

---



## 2. Etat de l'art sur les BPR

Les BPR sont des bétons de performances exceptionnelles. La compréhension de leur comportement à long terme (durabilité) passa d'abord par l'étude de leur microstructure et de leur évolution physico-chimique dès le jeune âge.

Avant d'entamer l'étude du comportement des BPR, il convient de rappeler les travaux déjà effectués. Dans une première partie, on présentera les travaux sur les propriétés au jeune âge (hydratation et retrait) des BPR. Ensuite on présentera leurs performances mécaniques (résistances à la compression, module d'Young et résistance à la traction). Pour finir, on fera une revue bibliographique des propriétés physiques (porosité à l'eau et au mercure) et de transfert (perméabilité au gaz, à l'eau et aux agents agressifs) des BPR.

### I-C Hydratation

En 1996, Zanni et al. [Zanni\_1996] ont réalisé une étude détaillée sur l'influence de la cure sur l'hydratation, par RMN du Si en utilisant la technique SPE-MAS (Single Pulse Excitation Magic Angle Spinning). Trois cures différentes ont été étudiées :

- Dans l'eau à 20°C,
- A température constante, en augmentant la durée du traitement thermique,
- A durée constante, en augmentant la température du traitement thermique.

Deux BPR ont fait l'objet de cette étude : l'un à base de fumée de silice,  $C_1$  ( $E/C = 0,115$ ) et l'autre à base de fumée de silice et du quartz,  $C_2$  ( $E/C = 0,15$ ). De chaque formulation, un échantillon a été conservé dans l'air sans subir aucun traitement thermique, afin de servir de référence.

Comme le montre le Tableau I-C-1, le traitement thermique permet d'accélérer l'hydratation. D'où le taux élevé des hydrates formés à 250 °C (55%).

Le tableau montre aussi que l'activité pouzzolanique de la fumée de silice existe dès le troisième jour de cure (dans l'eau) tout en restant faible. Cette activité progresse avec le temps de cure et le traitement thermique ; elle atteint son maximum (75%) à 250 °C. Ceci engendre un allongement des chaînes d'hydrates (de 1,31 à 1,73) exprimé par le paramètre « rapport de connectivité ».

L'activité pouzzolanique du quartz progresse aussi en restant inférieure à celle de la fumée de silice. En effet la valeur maximale atteinte, à 250 °C, est de 65 %.

Loukili et al. [Loukili\_1999] ont suivi l'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps d'un BPR fibré, de rapport E/C de 0,2. Le degré d'hydratation mesuré à l'aide de l'ATG varie de 42 % à 1 jour à 57,5 % à 28 jours. Cette valeur correspond à 377 kg/m<sup>3</sup> de ciment anhydre.

Pour ce même rapport E/C, Bonneau et al. [Bonneau\_2000] ont mesuré, par microcalorimétrie, un pic de chaleur de 2,2 mW/g de ciment à 20h.

En 2001, Feylessoufi et al. [Feylessoufi\_2001] ont suivi l'hydratation d'un BPR par microcalorimétrie. Le BPR étudié a un rapport E/C de 0,16. Ils ont mesuré un pic d'hydratation (1,5 mW/g de ciment) à 30h. Ce qui correspond à un degré d'hydratation de 9%. A 60 heures, le degré d'hydratation atteint 21%.

Un an plus tard, Morin et al. [Morin\_2002] ont étudié un BPR de rapport E/C de 0,21. Le pic d'hydratation (1,75 mW/g de ciment) a été détecté à 45 heures pour un degré d'hydratation de 8%. A 70 heures, ce degré atteint 18 %.

Le Tableau I-C-1 récapitule les différentes valeurs de pics de chaleur, leurs heures d'apparition ainsi que le degré d'hydratation mesuré à la fin de l'essai.

Echantillon	C1/réf	C1/3d	C1/7d	C1/28d	C2/réf	C2/90/8h	C2/90/24h	C2/90/48h	C2/200/8h	C2/250/8h	
Eau/Ciment	0,115				0,15						
Cure dans l'eau 20°C	0	3 jours	7 jours	28 jours	non	non	non	non	non	non	
Traitement thermique	Température (°C)	non	non	non	non	-	90	90	90	200	250
	Durée (h)	non	non	non	non	-	8	24	48	8	8
Rapport d'hydrates formés (%)	0	10	15	15	0	10	15	25	40	55	
Activité pouzzolanique des fumées de silice (%)	0	5	5	10	0	10	10	40	65	75	
Activité pouzzolanique du quartz broyé	-	-	-	-	0	0	30	40	20	65	
Rapport de connectivité	-	1,31	1,38	1,41	-	1,4	1,47	1,56	1,65	1,73	

**Tableau I-C-1 : Influence de la cure et du traitement thermique sur l'hydratation des BPR [Zanni\_1996].**

Référence	E/C	Pic de chaleur (mW/g de ciment)		Degré d'hydratation	
		valeur	mesuré à	$\alpha$ (%)	mesuré à
[Loukili_1999]	0,2	-	-	57,5	28 jours
[Bonneau_2000]	0,2	2,2	20 h	26	96 h
[Feylessoufi_2001]	0,16	1,5	30 h	21	60 h
[Morin_2002]	0,21	1,75	45 h	18	70 h

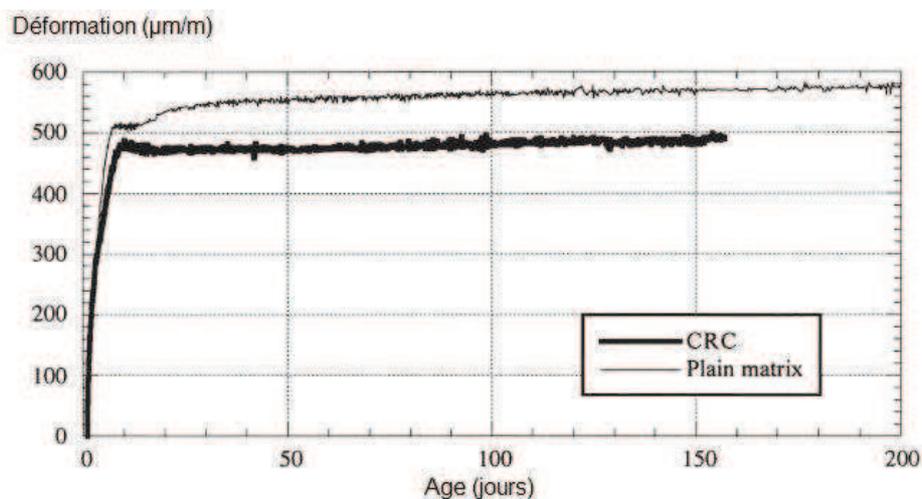
**Tableau I-C-2 : Récapitulatif des pics de chaleur et des degrés d'hydratation.**

## I-D Retrait

En 1995, Tazawa et Miyazawa [Tazawa\_1995] ont mesuré un retrait endogène linéique de l'ordre de  $2500 \times 10^{-6}$  et  $4000 \times 10^{-6}$  à 1 et 14 jours respectivement, pour une pâte cimentaire de rapport E/C de 0,17.

Deux ans plus tard, les mêmes auteurs [Tazawa\_1997] ont étudié l'effet du mode de conservation de l'échantillon sur son retrait. Sur des éprouvettes prismatiques de BPR (E/L = 0,17), ils ont mesuré le même retrait linéique ( $800 \mu\text{m/m}$ ) après deux mois pour des échantillons conservés dans l'air, avec et sans protection.

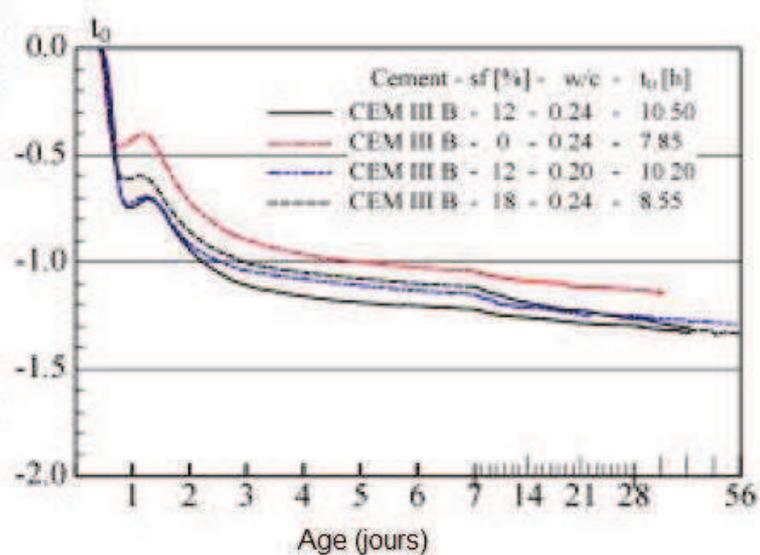
Loukili et al. [Loukili\_1999] ont mesuré le retrait linéique endogène d'un BPR fibré de rapport E/C de 0,2. Ils ont montré que la déformation à 1 jour représente 45 % de la déformation totale (à 160 jours) et 95 % de celle à 10 jours (Figure I-D-1).



**Figure I-D-1** : Evolution du retrait endogène et de l'humidité relative d'un BPR. [Loukili\_1999]

En 2001, Feylessoufi et al. [Feylessoufi\_2001], ont mesuré un retrait endogène volumique d'un BPR (E/C = 0,16) de 0,4 % à 45h.

Un an après, Schachinger et al. [Schachinger\_2002] se sont aussi intéressés au retrait endogène linéique d'un BPR. Ils ont mesuré en fonction de la teneur en eau (de 0,2 à 0,24) le changement de longueur des éprouvettes cylindriques 34x165 mm. Le retrait mesuré à 28 jours est de  $1500 \mu\text{m/m}$  pour un béton de rapport E/C = 0,2 (Figure I-D-2).



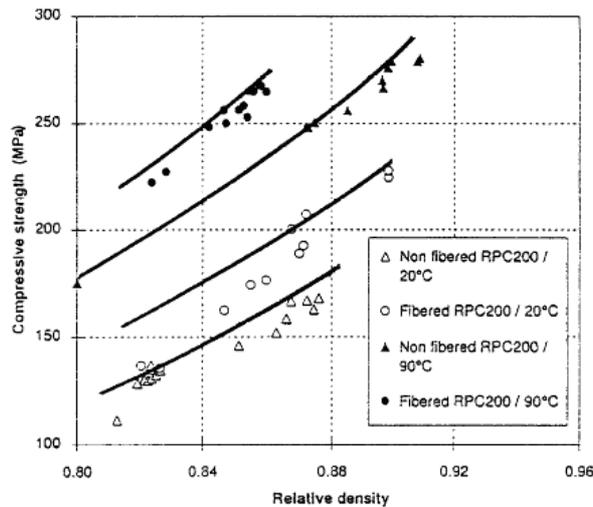
**Figure I-D-2 :** Déformation endogène linéique en fonction du rapport E/C et de la teneur en fumée de silice. [Schachinger\_2002]

La même année, Morin et al. [Morin\_2002] ont mesuré un retrait volumique endogène de 3,75 % à 70h pour un BPR de rapport E/C = 0,21.

## I-E Performances mécaniques

### I-E-1 Résistance en compression et module d'élasticité :

Richard et Cheyrezy [Richard\_1995] étaient les premiers à travailler sur les propriétés mécaniques des BPR. Ils ont fabriqué des BPR 200 et BPR 800 dont le rapport E/C variait de 0,15 à 0,19. Dans cette étude les auteurs se sont intéressés à l'influence du pressage (avant et pendant la prise) et de l'ajout des fibres sur la résistance en compression des bétons. En effet le pressage diminue la compacité en évacuant l'eau libre résiduelle. La Figure I-E-1 montre l'évolution de la résistance en compression en fonction de la densité relative (rapport des densités de la pâte de béton au démoulage sur la densité des poudres sèches introduites supposées compactes).



**Figure I-E-1 :** Enveloppe de meilleures résistances obtenues pour différentes densités relatives [Richard\_1995]

Les caractéristiques mécaniques mesurées des échantillons sont résumées dans le Tableau I-E-1 ci-dessous. On note que la combinaison « pressage-traitement thermique » augmente remarquablement les propriétés mécaniques du matériau.

	BPR 200	BPR 800	
Pressage avant prise (MPa)	aucun	50	
Traitement thermique (°C)	20 à 90	250 à 400	
Résistance en compression (MPa)	170 à 230	Avec sable quartzeux	490 à 680
		Avec fibres	650 à 810
Module d'Young (MPa)	50000 à 60000	65000 à 75000	

**Tableau I-E-1 :** Caractéristiques mécaniques des BPR 200 et BPR 800 [Richard\_1995]

Un an après, Dugat et al. [Dugat\_1996] ont fabriqué en laboratoire des BPR 200 de rapport E/C = 0,15 et des BPR 800 de rapport E/C = 0,14 dont les caractéristiques mécaniques sont présentées dans le Tableau I-E-2.

BPR	BPR 200	BPR 800
Traitement thermique (°C)	90	90 à 260 avec pressage de 60 MPa
Résistance en compression $f_c$ (MPa)	194-203	420-520
Module d'Young statique $E_c$ (MPa)	62000-66000	63000-74000
Module d'Young dynamique $E_{dyn}$ (MPa)	59000-61000	32000-36000
Coefficient de Poisson statique	0,22-0,24	0,19-0,28
Coefficient de Poisson dynamique	0,22-0,24	-
Limite d'élasticité linéaire en % de la résistance ultime	60	-

**Tableau I-E-2 :** Caractéristiques mécaniques en compression uniaxiale du BPR [Dugat\_1996]

Les figures Figure I-E-1 et Figure I-E-2 présentent respectivement les courbes contraintes déformations d'un essai de compression des BPR 200 et des BPR 800. A part les valeurs élevées des contraintes, les BPR 800 présentent un comportement différent (non linéaire) de celui du PBR 200.

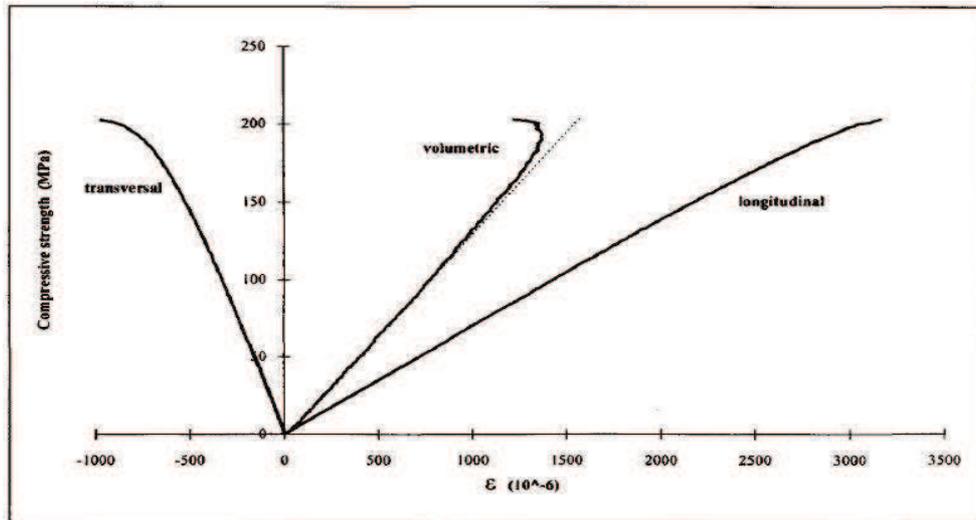


Figure I-E-2 : Courbe contrainte déformation du BPR200 en compression [Dugat\_1996]

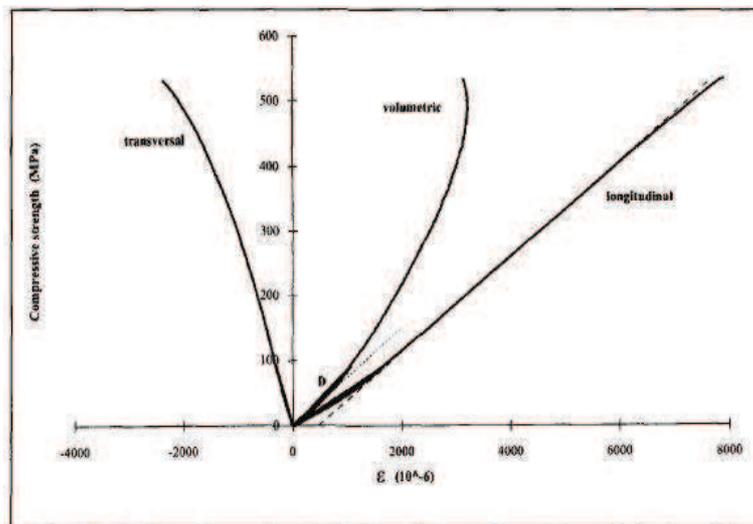
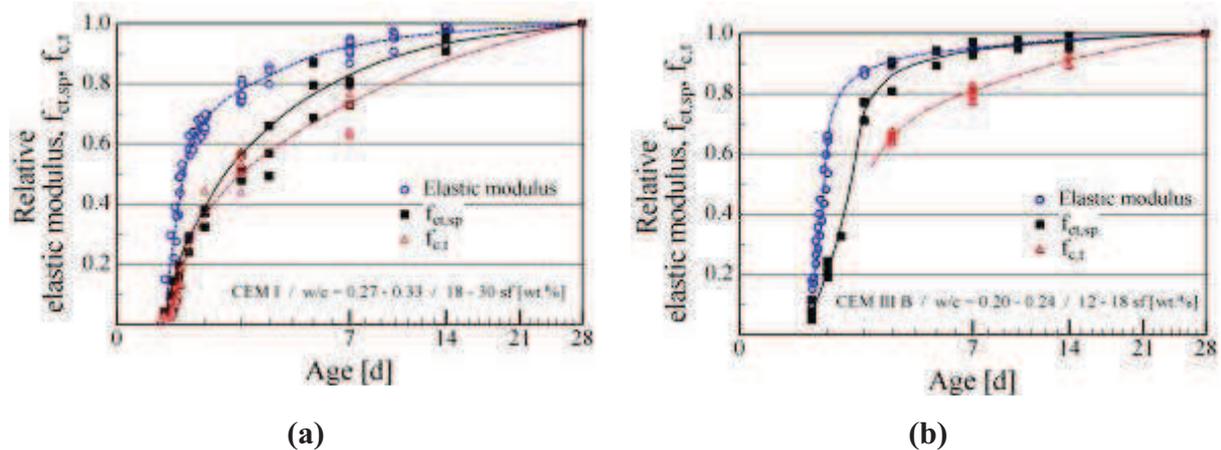


Figure I-E-3 : Courbe contrainte déformation du BPR800 en compression [Dugat\_1996]

En 1999, Matte [Matte\_1999] s'est aussi intéressée à la résistance en compression des BPR dont le rapport E/C était de 0,15 et 0,22. Après traitement thermique, elle a observé que le BPR à base de quartz et de fibres métalliques pourrait atteindre une résistance à la compression de 500 MPa. Cette résistance est à 200-300 MPa pour les BPR sans quartz ni fibres.

En 2002, Schachinger [Schachinger\_2002] a étudié l'influence de la fumée de silice et du laitier sur les propriétés mécaniques des BPR non fibrés dont le rapport E/C varie de 0,2 à 0,33. Il a mesuré une résistance à la compression, à 28 jours, de 171 MPa et 148 MPa pour un béton à base de ciment sans laitier et avec laitier, respectivement.

Les modules d'Young mesurés (Figure I-E-4) mettent en évidence la réaction à long terme de ciment à base de laitier.



**Figure I-E-4 :** Développement des propriétés mécaniques de ciment Portland (a) et du ciment à base de laitier (b) [Schachinger\_2002]

En 2007, Yazici [Yazici\_2007] a travaillé sur l'influence du laitier, de cendres volantes et de la cure sur la résistance à la compression des BPR ( $E/L = 0,13$ ). Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes cubiques de 50 mm de côté. 12 h après leur fabrication, les échantillons ont été démoulés et ont subi un traitement thermique.

Le Tableau I-E-3 résume les valeurs maximales de la résistance en compression ainsi que le traitement appliqué et le dosage optimal en substitution minérale du ciment correspondants.

	Traitement			$f_c^{max}$ (MPa)	Dosage optimal (%)
	Thermique (°C)	Confinement (MPa)	Durée		
Cendres volantes	Non	Non	Non	125	40
	90	Non	12j	160	40
	210	2	8h	170	0 à 40
Laitier	Non	Non	Non	120	40
	90	Non	12	158	40
	210	2	8h	185	40

**Tableau I-E-3 :** Résistances maximales en compression en fonction du traitement et du dosage en substitution minérale optimaux

Un an plus tard, Yazici et al. [Yazici\_2008] se sont intéressés à l'effet de la fumée de silice sur la résistance à la compression des bétons avec pressage de rapport E/L variant de

0,13 à 0,16. Ils ont montré que l'ajout de fumée de silice améliore les performances mécaniques des bétons (Figure I-E-5). En effet, la résistance en compression passe de 234 à 262 MPa en augmentant le dosage en fumée de silice de 22 à 35 %.

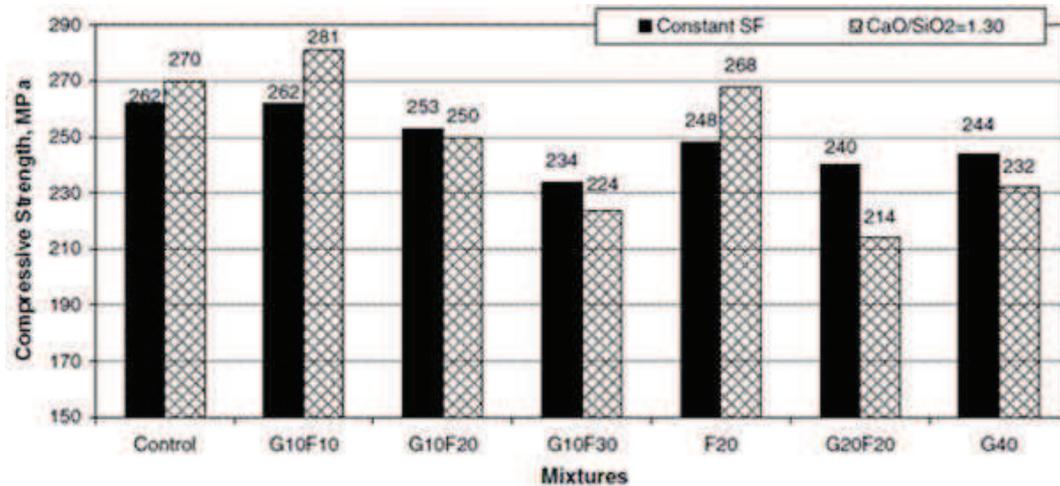


Figure I-E-5 : Influence du dosage en fumée de silice sur la résistance en compression [Yazici\_2008]

## I-E-2 Résistance en traction

### I-E-2-a Traction directe

Généralement, cette résistance est liée au dosage en fibres ainsi qu'à leur orientation. En effet, Adeline [Adeline\_1999] a montré trois types de comportements (Figure I-E-6) des éprouvettes ( $E/C = 0,2$ ) sollicitées en traction directe. Le type I est caractéristique d'un BPR contenant un faible dosage en fibres. Les types II et III caractérisent un BPR contenant des fibres moyennement et bien orientées, respectivement.

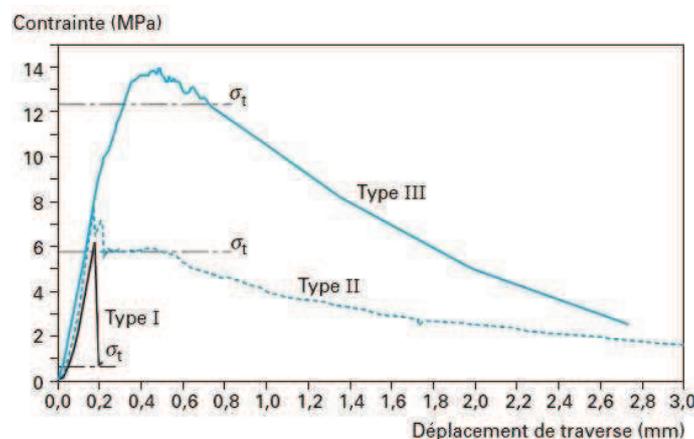
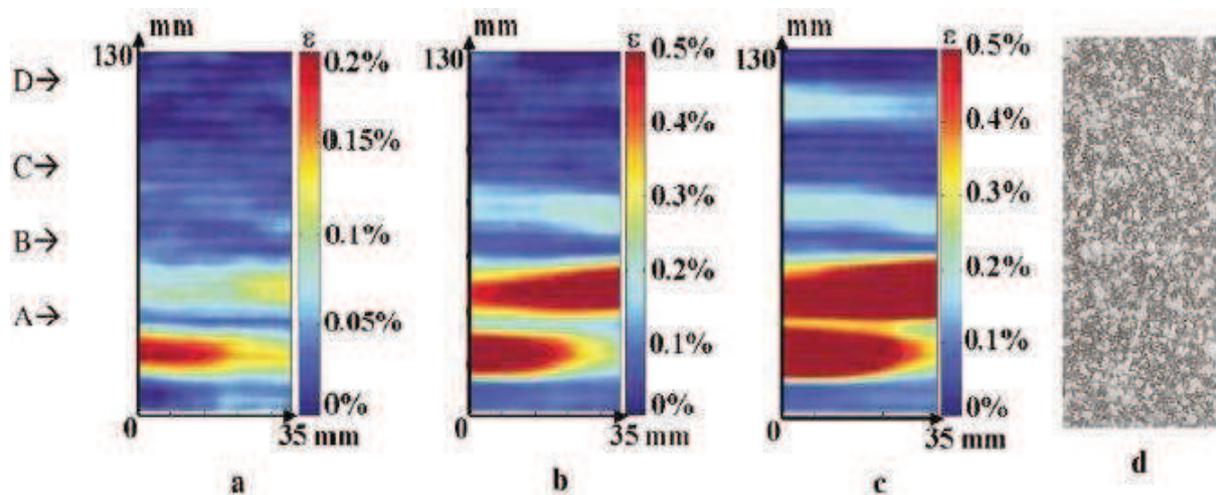


Figure I-E-6 : Comportement du BPR en traction directe [Adeline\_1999]

L'équipe de Lafarge [Lafarge\_2003] a rapporté des valeurs de traction d'un matériau Ductal de 5 à 8 MPa suivant la nature des fibres utilisées.

En 2001, Huon et al [Huon\_2001] se sont intéressés à la localisation de la déformation sur des éprouvettes de BPR de forme haltère, sollicitées en traction. Ils ont remarqué que les BPR sans fibres ont un comportement en traction qualitativement identique à celui d'un béton classique. Pour les BPR suffisamment fibrés, ils ont conclu que l'application d'une sollicitation conduit à l'apparition de plusieurs zones de localisation pour la déformation (Figure I-E-7). Ceci engendrerait des microfissures qui auront tendance à se multiplier.



**Figure I-E-7 :** (a) Champ de déformation longitudinale à 45s. (b) Image de l'éprouvette au même instant. (c) Champ de déformation longitudinale à 75s. (d) Champ de déformation longitudinale à 180s [Huon\_2001]

### I-E-2-b Traction par flexion

Richard et Cheyrez [Richard\_1995] ont mesuré les résistances en flexion des BPR 200 et BPR 800, présentées précédemment (Tableau I-E-1). Ces résistances varient entre 30 et 60 MPa pour le BPR 200, et entre 45 et 141 MPa pour le BPR 800.

En 1996, Dugat et al. [Dugat\_1996] ont mesuré une résistance en flexion d'une éprouvette 4x4x16 d'un BPR 200 de 32 MPa. Dans son rapport, l'équipe de Lafarge [Lafarge\_2003] a rapporté une résistance en flexion de 48 MPa pour un matériau Ductal.

## I-E-2-c Traction par fendage

Schachinger et al. [Schachinger\_2002] ont réalisé des essais de traction par fendage sur des éprouvettes cylindriques 50 x 100 mm pour divers dosages en fumée de silice. La (Figure I-E-8) montre qu'on pouvait atteindre 14 MPa à 28j pour des bétons non fibrés et sans traitement thermique.

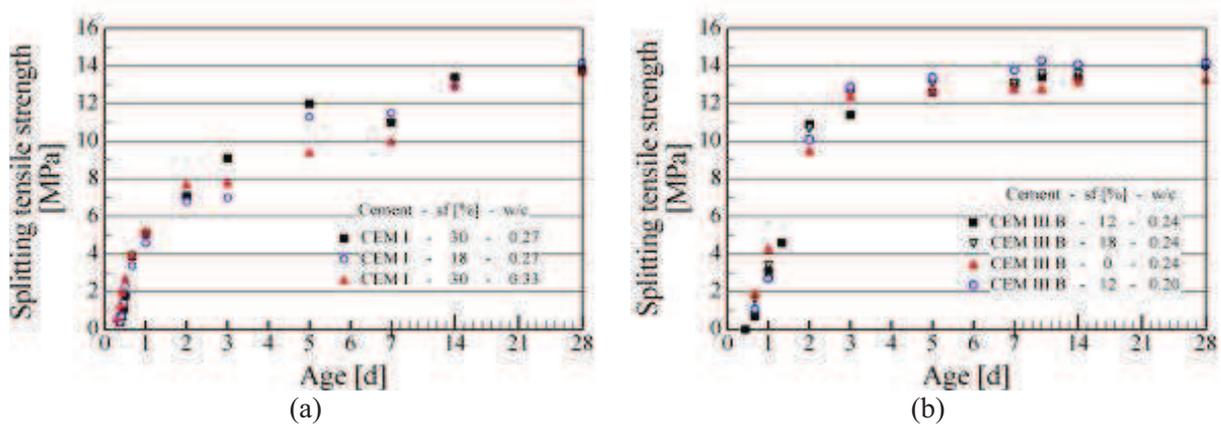


Figure I-E-8 : Résistance en traction en fonction du rapport E/C et du dosage en fumée de silice [Schachinger\_2002]

## I-F Durabilité

### I-F-1 Porosité

Plusieurs chercheurs se sont intéressés aux propriétés physiques des BPR, notamment la porosité et la distribution poreuse, qui régissent généralement le transfert de matière à travers le réseau poreux du matériau.

Cheyrezy et al. [Cheyrezy\_1995] étaient parmi les premiers à travailler sur la porosité des BPR. Ces derniers ont mesuré, à l'aide d'un essai d'intrusion de mercure, une porosité de 7% et un pic à 70 nm, pour un BPR non traité thermiquement et dont le rapport Eau / Liant était voisin de 0,12. Pour ce même rapport E/L, Feylessoufi et al. [Feylessoufi\_1996] ont détecté un pic à 2,5 nm, pour des BPR traités thermiquement.

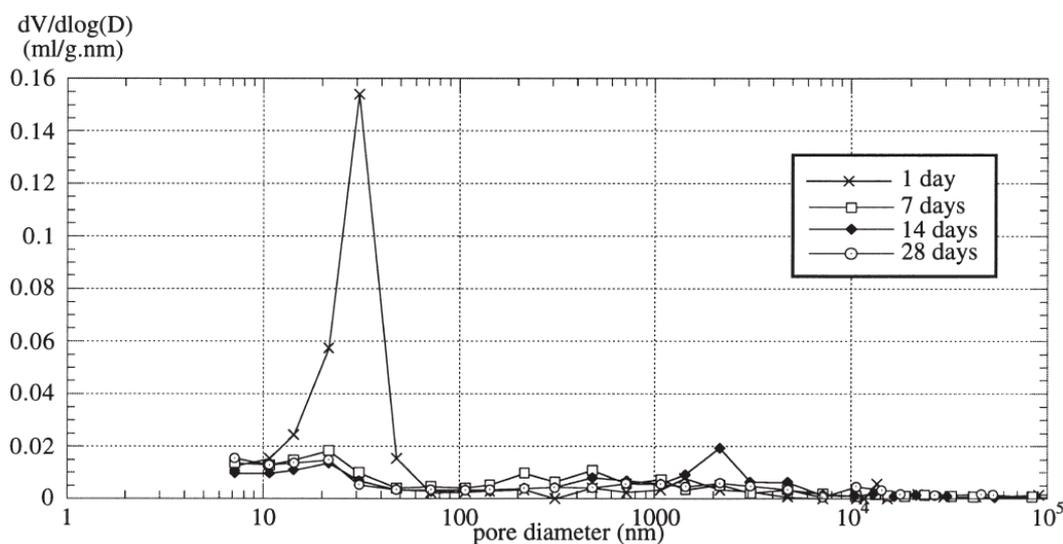
En 1997, Delagrave et al. [Delagrave\_1997], on travaillé sur la porosité des mortiers de rapport E/C de 0,25. Trois formulations ont été étudiées : M25-0, M25-30 et M25-50 avec un volume de sable de 0, 30 et 50%, respectivement. Les échantillons ont été conservés 3 mois dans l'eau avant de mesurer leurs porosités totales au mercure. Les porosités mesurées

étaient de 8,5, 7,2 et 8,0%, pour  $M25-0$ ,  $M25-30$  et  $M25-50$ , respectivement. La distribution poreuse de leurs échantillons a montré un pic autour de 10  $\mu\text{m}$ .

Un an plus tard (en 1998), ces mêmes auteurs, ont travaillé sur des mortiers à base de fumée de silice. Ils ont mesuré une diminution de la porosité totale au mercure de 9,2%, pour un mortier contenant 6% de fumée de silice et 50% de sable ( $M25-(FS)-50$ ), à 4%, pour une pâte de ciment contenant 6% de fumée de silice ( $M25-(FS)-0$ ).

Matte [Matte\_1999] s'est aussi intéressée, dans le cadre de sa thèse, à la porosité au mercure des BPR avec des rapports E/C plus faibles et traités thermiquement. Trois bétons ont été formulés, à base du quartz et fumée de silice. Ces échantillons ont subi une cure humide de 24 h à 90°C, puis à l'air sec pendant, également, 24 h à 90°C. Les porosités mesurées étaient de 6, 6 et 7% pour des bétons de rapport E/C de 0,18, 0,21 et 0,24, respectivement. La distribution poreuse des échantillons a montré la disparition du pic avec l'ajout de fumée de silice et le traitement thermique des échantillons.

Loukili et al. [Loukili\_1999] ont étudié la distribution poreuse d'un béton ultra haute performance fibré (E/C = 0,2). Ils ont montré un pic à 30 nm à 1 jour. Ce pic se déplace à 20 nm à partir de 7 jours (Figure I-F-1). Ce déplacement a été attribué à la réaction pouzzolanique de la fumée de silice.



**Figure I-F-1 :** Distribution poreuse d'un béton ultra haute performance [Loukili\_1999]

En 2002, Vernet [Vernet\_2002] a rapporté des valeurs de porosité à l'eau entre 1,6 et 6% pour des bétons à ultra haute performance.

Resplendino et al. [Resplendino\_2003] ont rapporté des valeurs de porosité à l'eau entre 1,5 et 5%. Celles-ci sont proches de la porosité présentée par Lafarge [Lafarge\_2003] :

1,9%. L'équipe de Lafarge a également montré l'écart existant entre un matériau « ductal » et d'autres bétons (béton ordinaire, béton haute et ultra haute performance) et l'inexistence de la porosité capillaire ainsi que des micropores dans ce matériau (Figure I-F-2).

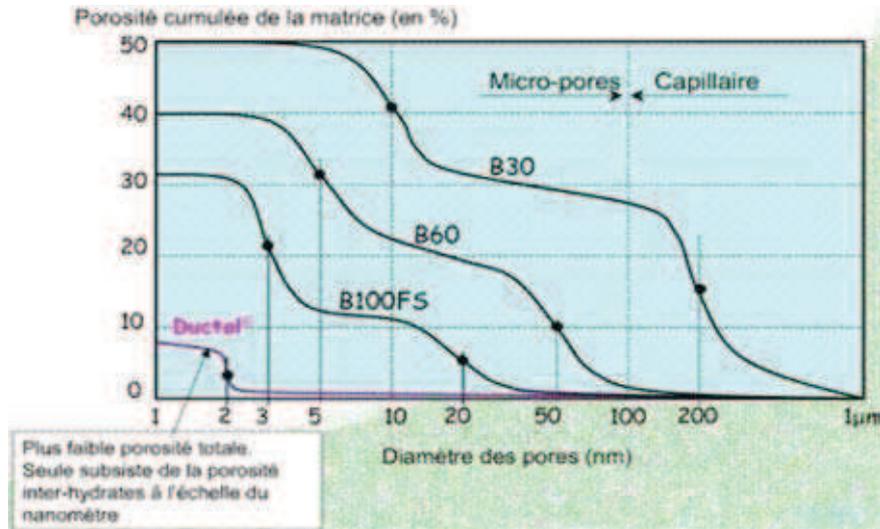


Figure I-F-2 : Comparaison des porosités au mercure [Lafarge\_2003]

En 2007, Charron et al. [Charron\_2008] ont montré qu'on pouvait atteindre des valeurs de porosité très faibles en rajoutant des fibres. Leurs échantillons ont subi une cure humide pendant 28 jours, trois jours après leur démoulage. La porosité au mercure mesurée est de 4,2% pour un béton de rapport E/C = 0,157.

Cwirzen et al. [Cwirzen\_2008] ont étudié la distribution poreuse d'un béton de rapport E/C = 0,22. Ils ont montré, que sans traitement thermique (courbe en gras, continue), le pic est autour de 10 nm (Figure I-F-3).

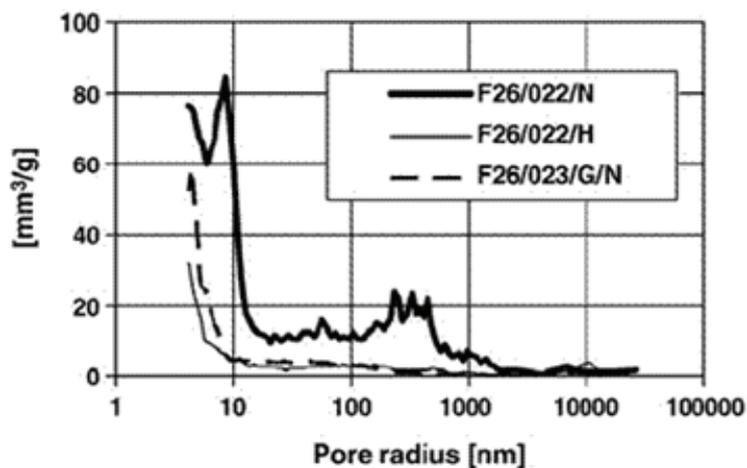


Figure I-F-3 : Distribution poreuse d'un béton avec et sans traitement thermique [Cwirzen\_2008]

Récemment, une étude a été menée sur les bétons ultra performants, fibrés ou non, à base de fumée de silice et de métakaolin. Dans le cadre de cette étude, Tafraoui [Taфраoui\_2009] a mesuré une porosité à l'eau de 6,1% pour un béton à base de fumée de silice, sans fibres, de rapport E/C = 0,27.

Quelques mois plus tard, Carcasses [Carcasses\_2009] a présenté une porosité à l'eau de 1,5 à 5 % pour un BFUP. La distribution poreuse de ce type de bétons montre un pic autour de 10 nm.

## **I-F-2 Propriétés de transfert**

### **I-F-2-a Perméabilité au gaz**

Très peu d'études ont été réalisées sur cet indicateur de durabilité pour les BPR. En 1995, Roux mentionne dans le chapitre 1 de sa thèse [Roux\_1995] des mesures de perméabilité au gaz de  $2,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  pour un BPR sans traitement thermique. 8 ans plus tard, une équipe de Lafarge [Lafarge\_2003], a rapporté une valeur de  $1,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  pour un matériau Ductal.

Dans une étude plus récente, Taфраoui [Taфраoui\_2009], n'a pas réussi à mesurer les faibles porosités de ses BPR, les valeurs de perméabilité étant inférieures à la limite de l'appareil ( $1,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ ).

Récemment, Carcasses [Carcasses\_2009] a indiqué une perméabilité à l'oxygène inférieure à  $10^{-19} \text{ m}^2$ , pour un BFUP.

### **I-F-2-b Perméabilité à l'eau**

La faible valeur de ce paramètre [Charron\_2008] ainsi que la difficulté de sa mesure (contrainte de temps), a poussé plusieurs chercheurs à mesurer un coefficient d'absorption instantané. Charron et al. [Charron\_2008] ont mesuré un coefficient d'absorption d'eau de  $0,000353 \text{ l/m}^2 \text{ s}^{0,5}$  pour un BPR fibré de rapport E/C = 0,157, après 3 jours d'essai.

Récemment, Taфраoui [Taфраoui\_2009] a mesuré un coefficient d'absorption d'eau surfacique  $< 0,2 \text{ kg/ m}^2$  pour un BPR à base de fumée de silice.

## I-F-2-c Diffusion des ions chlore

Ce paramètre caractérise la vitesse de pénétration des chlorures dans le béton. L'accès de ces agents agressifs via la porosité de l'échantillon, jusqu'à atteinte des armatures pourrait causer leur corrosion et nuire ainsi à la stabilité des structures en milieu marin.

Dans le chapitre 1 de sa thèse, Bourdette [Bourdette\_1994] mentionne des mesures de coefficient de diffusion de l'eau tritiée dans un BPR, avec quartz et sans fibres, et avec un rapport E/C voisin de 0,2. La valeur rapportée pour un BPR traité thermiquement à 90°C pendant 6 heures était de  $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Un an plus tard, Roux mentionne également dans le chapitre 1 de sa thèse [Roux\_1995] des mesures de coefficient de diffusion des ions chlore ( $D_e$ ) de  $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

En 1997, Delagrave et al. [Delagrave\_1997] se sont intéressés à la diffusion des ions chlore dans leurs mortiers (§ I-F-1), dont le rapport E/C = 0,25. Ils ont réalisé un essai de migration avec une concentration en NaCl de 30 g/l dans le compartiment amont et un champ électrique  $\geq 10 \text{ V}$ . Les coefficients mesurés étaient de  $0,18 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $0,16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $0,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour *M25-0*, *M25-30* et *M25-50*, respectivement.

Dans la même année, Bonneau et al. [Bonneau\_1997], ont utilisé une technique plus qualitative pour caractériser la résistance aux ions chlore de leurs BPR. Il s'agit de ASTM C – 1202, basée sur la mesure de la charge en coulombs passée à travers l'échantillon. Trois BPR ont été testés : *1a* (E/C = 0,277, sans fibres métalliques), *1b* (E/C = 0,28, avec fibres métalliques) et *2* (E/C = 0,26, avec fibres métalliques). La charge mesurée variait entre 6 et 9 coulombs pour les trois BPR étudiés. Cette charge est de 6000 coulombs pour un béton ordinaire (20 à 30 MPa) et varie entre 500 et 1000 coulombs pour un Béton de Haute Performance (50 à 100 MPa).

Delagrave et al. [Delagrave\_1997], se sont plutôt intéressés à la capacité de fixation [Tang\_1993] des ions chlore dans leurs bétons. Deux pâtes cimentaires (P25Q3 et P25Q3SF), à base d'un ciment canadien type III, ont fait l'objet de cette étude. Les deux pâtes ont un rapport Eau/liant de 0,25. La quantité de chlorures fixée est de 6 mg/ g de ciment et 5 mg/ g de ciment pour P25Q3 (sans fumée de silice) et P25Q3SF (avec 6% de fumée de silice), respectivement.

En 1998, ces mêmes auteurs [Delagrave\_1998] ont étudié la diffusion de l'eau tritium dans des mortiers avec et sans fumée de silice. Ils ont mesuré des coefficients de diffusion de

$0,63 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $0,38 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $0,16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $0,11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour M25-0, M25-50, M25 (FS)-0 et M25 (FS)-50, respectivement.

Matte [Matte\_1999] a mesuré des valeurs plus faibles pour ses BPR à différents rapports E/C (§ I-F-1). Les coefficients de diffusion de l'eau tritiée de ses bétons sont de  $1,1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $2,1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  pour un rapport E/C de 0,18, 0,21 et 0,24, respectivement.

D'autres auteurs [Vernet\_2002], [Resplendino\_2003] et [Lafarge\_2003] ont rapporté un coefficient de diffusion des ions chlore de  $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . L'équipe de Lafarge [Lafarge\_2003] a évoqué aussi un coefficient de diffusion d'eau tritiée d'un matériau « Ductal » de  $1,16 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Dans une étude récente, Taфраoui [Taфраoui\_2009] a mesuré un coefficient de diffusion des ions chlore de  $1,7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  pour un BPR à base de fumée de silice et d'un rapport E/C = 0,27 (*DUFSQF*).

Plus récemment, Carcasses [Carcasses\_2009] a rapporté un coefficient de diffusion des ions chlore, d'un BFUP, de  $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Le

Tableau I-F-1 résume les valeurs de la porosité à l'eau ( $n_{\text{eau}}$ ) et au mercure ( $n_{\text{Hg}}$ ), du pic de la distribution poreuse, de la perméabilité au gaz ( $K_V$ ), du coefficient de diffusion ( $D_e$ ) et de la charge ( $c$ ), mesurées lors des études précédentes sur les BPR

### **I-F-3 Conclusion**

Dans cette partie, destinée particulièrement à la description des BPR, nous avons effectué une revue bibliographique des travaux antérieurs consacrés aux BPR. Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à leur évolution physico-chimique et à leur déformation au jeune âge par suivi d'hydratation et par des mesures de retrait. Ensuite nous avons détaillé les performances mécaniques de cette nouvelle génération de béton, qui peuvent être encore améliorées par ajout de fibres et traitement thermique. La dernière section de cette revue bibliographique est consacrée à la durabilité des BPR. Les précédents travaux ont montré que la faible porosité de ce matériau lui confère des propriétés de transfert exceptionnelles.

Référence	E/C ou E/L	Traitement thermique	n <sub>eau</sub> (%)	n <sub>Hg</sub> (%)	Pic (nm)	Perméabilité K <sub>v</sub> (m <sup>2</sup> )	Diffusion	
							Solution	D <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>-14</sup> m <sup>2</sup> /s ou c (c)
[Chap1_Bourdette_1994]	0,2	oui					Tritium	5
[Roux et al. 1995]						2,5 x 10 <sup>-18</sup>	Chlore	2
[Cheyrezy_1995]	0,12	non		7	20	*****	*****	*****
[Feylessoufi_1996]	0,12	oui		*****	2,5	*****	*****	*****
[Delagrave_1997]	0,25	non	*****	7,2 à 8,5	70	*****	Chlore	10 à 18
[Chap1_Bonneau_1997]	≈ 0,27	oui	*****	*****	*****	*****	Chlore	6 à 9 coulombs
[Delagrave_1998]	0,25	non	*****	4 à 9,2	*****	*****	Tritium	11 à 63
[Matte_1999]	0,18	Oui	*****	6	*****	*****	Tritium	1,1
	0,21	Oui	*****	6	*****	*****	Tritium	2,1
	0,24	Oui	*****	7	*****	*****	Tritium	2
[Loukili_1999]	0,2	non	*****	*****	20	*****	*****	*****
[Vernet_2002]	BUHP	non	1,6 à 6	*****	*****	*****	Chlore	2
[Resplendino_2003]	BUHP	non	1,5 à 5	*****	*****	*****	Chlore	2
[Lafarge_2003]	Ductal	oui	1,9	*****	*****	1,5 x 10 <sup>-20</sup>	Tritium	1,16
[Charron_2008]	0,157	oui	*****	4,2	*****	*****	*****	*****
[Cwirzen_2008]	0,22	non	*****	*****	10	*****	*****	*****
[Tafraoui_2009]	0,27	non	6,1	*****	*****	< 1,5 x 10 <sup>-18</sup>	Chlore	1,7
[Carcasses_2009]	BFUP	non	1,5 à 5	*****	10	< 10 <sup>-19</sup>	Chlore	2

Tableau I-F-1 : Récapitulatif des différents indicateurs de durabilité des BPR depuis leur apparition.



## II

# METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

Ce chapitre présente succinctement les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les matières premières et les BPR. Toutes les matières premières (ciment et inclusions granulaires) ont été caractérisées par granulométrie laser, puis à l'échelle structurale (diffraction des rayons X) et microstructurale (microscopie électronique à balayage). Les cinq formulations de BPR retenues ont été caractérisées aux différents âges du matériau : à l'état frais et au jeune âge (microcalorimétrie, mesure du retrait endogène libre et déformations empêchées), et à plus long terme (résistance mécanique, porosimétrie et durabilité) (cf. Chapitre 4). Les BPR ont également été analysés par DRX et MEB (cf. Chapitre 5).

### II-A Granulométrie laser

La distribution granulométrique des poudres étudiées a été déterminée par granulométrie laser en voie humide. Cette technique, basée la diffusion de la lumière d'un faisceau laser envoyé sur les particules, permet en effet de mesurer les dimensions des grains de 0,001 à 200  $\mu\text{m}$ .

Dans le cadre de cette étude, les analyses sont réalisées au moyen d'un granulomètre laser (CILAS 1180). Les particules sont préalablement mises en suspension, dans de l'alcool (éthanol) pour le ciment et dans de l'eau pour les autres inclusions, et sont dispersées au moyen d'une sonde ultrasonore. Pour l'analyse de la fumée de silice et du quartz broyé, nous avons ajouté le superplastifiant (§ III-A-3) comme agent défloculant pour une bonne dispersion des grains.

## **II-B Caractérisation structurale et microstructurale**

### **II-B-1 Diffraction des rayons X (DRX)**

#### **II-B-1-a Elaboration des échantillons**

L'élaboration des échantillons a été faite au LSI. Les poudres de quartz broyé et de fumées de silice de granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$  (Figure III-A-4 et Figure III-A-6) ne nécessitent pas de préparation particulière. En revanche, le ciment utilisé ici contient une fraction importante de grains de taille comprise entre 40 et 100  $\mu\text{m}$  (Figure III-A-1) : il est indispensable pour l'analyse par diffraction des rayons X sur poudres de le broyer davantage pour s'affranchir de l'effet de taille des cristallites. Les poudres sont broyées manuellement à l'aide d'un mortier agate et tamisées jusqu'à 40 microns (refus nul).

Pour chaque BPR, de gros morceaux sont d'abord obtenus en fracturant une éprouvette à l'aide d'un marteau. La question se pose alors de la meilleure procédure à adopter pour l'obtention des poudres. En effet, la difficulté de l'analyse par DRX des BPR repose sur la complexité d'un mélange de phases de différentes tailles de grains et cristallinité. Le sable contient beaucoup de gros grains (entre 100 et 600  $\mu\text{m}$ ) (Figure III-A-8). D'autre part, le quartz est très bien cristallisé, ce qui rend très faible la contribution des raies de diffraction du ciment anhydre (Figure V-A-1). Nous avons fait deux essais préliminaires sur un BPR pour mettre au point le protocole à retenir :

- 1) Les morceaux sont d'abord concassés à l'aide d'un broyeur mécanique à mâchoires. Nous essayons ensuite d'éliminer le maximum de sable en tamisant à 80  $\mu\text{m}$  la poudre obtenue. Nous broyons alors manuellement l'ensemble du tamisât à l'aide d'un mortier en agate jusqu'à 40  $\mu\text{m}$  (refus nul).
- 2) Les morceaux sont d'abord concassés à l'aide d'un broyeur mécanique à mâchoires. Nous broyons (manuellement à l'aide d'un mortier agate) l'ensemble de la poudre obtenue jusqu'à 40  $\mu\text{m}$  (refus nul).

L'analyse par diffraction des rayons X sur les deux poudres obtenues a montré qu'il reste toujours une fraction trop importante de sable dans le premier essai et que l'étape supplémentaire du tamisage à 80  $\mu\text{m}$  n'optimise pas significativement le rapport signal

quartz/ciment. La seconde méthode a donc été adoptée pour la préparation de tous les échantillons de BPR. Le broyeur mécanique et les tamis sont nettoyés à l'air comprimé et à l'éthanol.

## II-B-1-b Appareillage et traitement de données

Les données ont toutes été obtenues sur les appareils de la plate-forme technologique « Analyse et Caractérisation » de l'ICMPE (CNRS-Thiais, UMR7182) en collaboration avec Sandrine Tusseau-Nenez. Nous avons d'abord recherché les conditions optimales d'acquisition des diffractogrammes (choix de l'appareil, des fentes et du temps d'acquisition) pour une identification précise des phases dans tous les échantillons. Nous avons utilisé un diffractomètre de poudres Panalytical X'Pert Pro, en géométrie Bragg Brentano ( $\theta/\theta$ ), équipé d'un détecteur rapide (X'Celerator). Le rayonnement incident ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ) est produit à partir d'un tube à anticathode Co (40 kV, 30 mA). La Figure II-B-1 montre une vue générale du montage. Les données ont été enregistrées dans l'intervalle  $2\theta_{Co} = 10-135^\circ$ , avec un pas de  $0,0167^\circ$ .

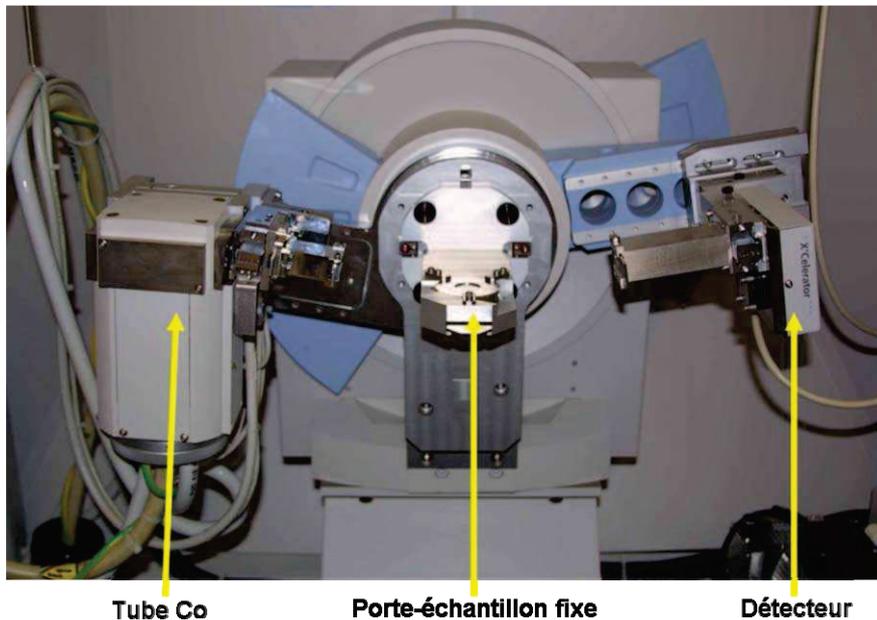


Figure II-B-1 : Diffractomètre de poudres ( $\theta/\theta$ )

L'identification des phases présentes dans chaque échantillon a été faite au LSI à l'aide du logiciel EVA (Bruker-AXS, version 13) couplé à la base de données structurales JCPDS-ICDD (PDF-2). Dans le cas plus complexe du ciment anhydre et des BPR,

l'identification des phases a été confortée par une analyse plus approfondie par la méthode de Rietveld [Rietveld\_1969]. L'analyse a été faite en collaboration avec M. Signes-Frehel, au moyen du logiciel TOPAS-R (Bruker-AXS) basé sur une approche des paramètres fondamentaux [Cheary\_1992].

## **II-B-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

### **II-B-2-a Elaboration des échantillons**

Les échantillons sont réalisés à partir de fragments ou de poudres. Les fragments sont enrobés dans une résine époxy à température ambiante. Après durcissement, les échantillons sont polis en plusieurs étapes, en finissant par un plateau diamanté 18 microns. Le polissage commence avec de l'eau puis se termine avec de l'éthanol. Tous les échantillons (sections polies ou poudres) sont recouverts d'une fine couche d'or (d'une épaisseur de l'ordre de 3-10 nm) par pulvérisation cathodique afin de rendre la surface conductrice et d'éviter les effets de charge.

### **II-B-2-b Appareillage**

Les observations microstructurales ont été réalisées sur le microscope électronique à balayage mutualisé entre les trois laboratoires LSI, PMC, PICM de l'Ecole Polytechnique. Ce microscope est équipé d'un canon à effet de champ à cathode froide (Modèle Hitachi S-4800, Figure II-B-2). Il est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permettant la microanalyse X.

Les images en électrons secondaires et rétrodiffusés ont été réalisées en appliquant une tension de 10 ou 15 kV. Les analyses EDX ont toujours été obtenues avec une tension de 15 kV, afin d'exciter suffisamment les raies de fluorescence des atomes présents.



**Figure II-B-2 :** *Microscope électronique à balayage (MEB-FEG)*

### **II-C 3. Mesures sur béton frais : chaleurs d'hydratation (calorimétrie)**

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un microcalorimètre isotherme de marque TAM AIR interfacé par le logiciel de TA Instruments. Le microcalorimètre est un microcalorimètre à 8 puits (Figure II-C-1). Il a été conçu pour mesurer des flux de chaleur très faibles.



**Figure II-C-1 :** *Microcalorimètre à 8 puits*

La température de fonctionnement se situe entre 5 et 90°C. Chaque puit est formé de deux compartiments, un pour l'échantillon de référence et un autre pour l'échantillon testé, chacun pouvant contenir un volume de 20 ml. La modulation de température dans l'isotherme

de mesure est obtenue grâce à un convertisseur tension-courant alimentant la résistance au centre. L'ensemble permet d'établir un régime thermique oscillant basse fréquence (0,1 à 10 Hz) synchronisé sur la fréquence de détection. La modulation de température est mesurée par un thermocouple.

La fluctuation de la température est très faible ( $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ ) grâce à un système qui utilise un courant d'air pour la régulation de la température. Cette haute précision et la stabilité de la température sont convenables pour des mesures nécessitant une longue durée. L'échantillon est préparé puis introduit dans le calorimètre avec l'échantillon de référence. Ces résultats traités par le logiciel peuvent être par la suite convertis en courbe de flux de chaleur ou bien de chaleur pour être analysées et exploitées.

## **II-D 4. Retraits**

La mesure des déformations endogènes des matrices cimentaires au jeune âge demeure un sujet complexe, compte tenu de l'évolution physico chimique du matériau. Tout de même, cette évolution caractérise un processus complexe qui résulte naturellement de l'avancement des réactions d'hydratation de ciment et la microstructuration de la matrice cimentaire. Par ailleurs, dès les premières heures qui suivent sa fabrication, la matrice cimentaire est sujette, même en absence d'un chargement extérieur, à des variations des volumes et des déformations endogène qui peuvent être à l'origine d'une microfissuration précoce du matériau. Ces déformations peuvent atteindre 77% de la déformation mesurée après sept jours pour les bétons de poudres réactives [Wong\_2007]. D'où l'intérêt de cette étude qui portera sur les mesures de déformations endogènes empêchées et libres (linéiques et volumiques). Ces mesures ont été complétées par des mesures du retrait chimique.

Dans ce qui suit, on présentera le dispositif expérimental adopté pour chaque mesure ainsi que le protocole expérimental à suivre.

### **II-D-1 Retrait volumique**

Pour ce type d'essais, le matériau est coulé dans une membrane souple (le plus souvent en latex), supposée imperméable et scellée en évitant l'entrée de bulles d'air. Le retrait est obtenu en mesurant, par une balance, la poussée d'Archimède exercée sur

l'échantillon plongé dans un bain thermorégulé à 20°C. Le dispositif de mesure est représenté à la (Figure II-D-1). Dans nos essais, une pâte de 150 g est délicatement placée dans la membrane en latex, puis immergée dans le bain thermorégulé.

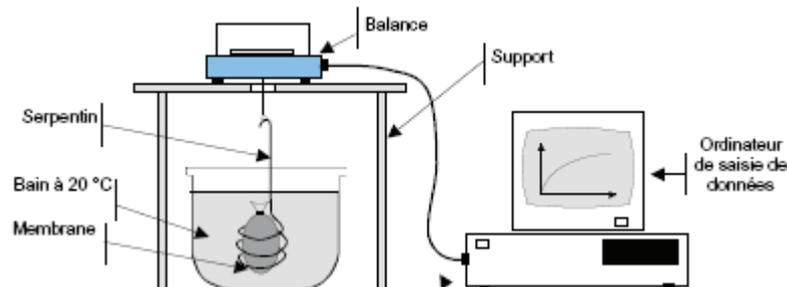


Figure II-D-1 : Dispositif de mesure du retrait volumique [Mitani\_2003]

Le volume déplacé  $V(t)$  à l'instant  $t$  est donné par la relation :

$$V(t) = \frac{M_i - M_w(t)}{\rho_w}$$

Avec  $M_i$  la masse initiale de l'échantillon mesurée hors de l'eau et  $M_w(t)$  la masse de l'échantillon immergé, mesurée à l'instant  $t$ .

Ainsi, avec la masse initiale  $M_w(t=0)$  de l'échantillon immergé, nous obtenons le volume déplacé initial  $V_0$  :

$$V_0 = \frac{M_i - M_w(t=0)}{\rho_w}$$

D'où la variation volumique relative :

$$\frac{dV(t)}{V_0} = \frac{V(t) - V_0}{V_0} \quad \frac{dV(t)}{V_0} = \frac{M_w(t=0) - M_w(t)}{M_i - M_w(t=0)}$$

La masse mesurée par la balance  $M_w(t)$  fournit donc l'évolution de  $\frac{dV(t)}{V_0}$  au cours du temps.

L'intérêt majeur de cette méthode d'essais est de pouvoir commencer la mesure des déformations très peu de temps après le gâchage.

Cependant, deux artefacts expérimentaux sont généralement évoqués [Sellevold\_1994] [Justnes\_1996] :

- Pour des forts rapports E/C, cette méthode tend à surestimer la déformation. En effet, l'eau de ressuage qui se forme au-dessus de l'échantillon est absorbée ultérieurement

par le matériau, constituant ainsi une source d'humidité pour l'échantillon au cours de son autodessiccation. Pour un faible rapport E/C, l'influence du ressuage, sur le résultat de la mesure, est moins importante [Justnes\_1996].

- D'autre part, les pressions exercées par la membrane et l'eau environnante sur l'échantillon. Elles sont susceptibles de briser le squelette naissant et donc de retarder le début de l'autodessiccation. Ce phénomène n'a toutefois pas pu être démontré clairement.

## II-D-2 Retrait chimique

Le retrait chimique est aussi mesuré par pesée hydrostatique. Dix minutes après le malaxage, l'échantillon ( $\approx 5$  g) est introduit délicatement dans un flacon muni d'un orifice dans sa partie supérieure. Le reste du volume du flacon est délicatement rempli avec de l'eau désaérée afin d'éviter la perturbation de l'échantillon. L'ensemble est immergé sous l'eau et suspendu par un fil en nylon à une balance à 0,0001 g près (Figure II-D-2).

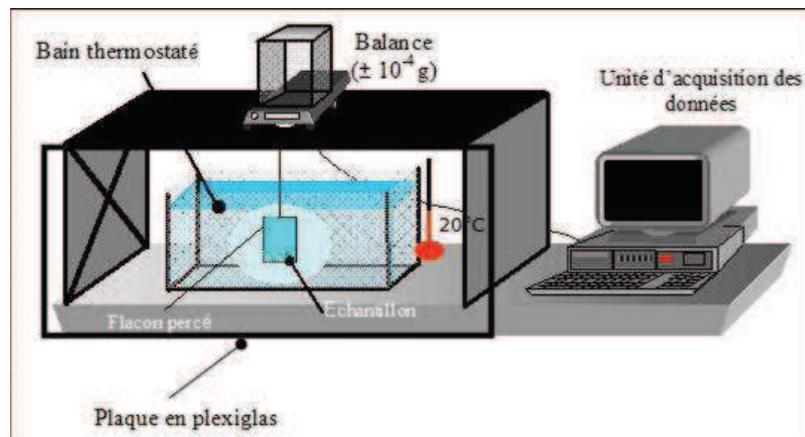


Figure II-D-2 : Dispositif de mesure du retrait chimique [Bouasker\_2007]

Pour éviter les perturbations des mesures, on prend soin de placer le dispositif, protégé par une plaque en plexiglas, sur une table stable. Les mesures commencent 30 minutes après le gâchage. Elles sont enregistrées toutes les cinq minutes, pendant 3 à 5 jours.

Le retrait chimique  $\Delta V(t)$  est exprimé, en fonction de la masse apparente de l'échantillon, par la relation suivante :

$$\Delta V(t) = \frac{W(t)}{\delta \times M}$$

avec :

$\Delta V(t)$	le retrait chimique en ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) d'échantillon,
$W(t)$	la variation du poids de l'échantillon sous l'eau (g), à l'instant (t),
$\delta$	la densité de l'eau à 20°C ( $0,9982 \text{ g/cm}^3$ ),
$M$	la masse de ciment dans l'échantillon (g).

### II-D-3 Retrait linéique

Plusieurs techniques ont été évoquées dans la littérature, pour effectuer les mesures linéiques, horizontales et verticales, du retrait des matériaux cimentaires. Le principe consiste à mesurer la déformation longitudinale d'un échantillon coulé dans un moule. Le problème majeur lié à l'utilisation de cette méthode est le frottement existant entre l'échantillon et le moule, qu'il est possible de limiter en lubrifiant la paroi de contact. Pendant les vingt dernières années, le progrès dans l'amélioration des dispositifs expérimentaux est devenu significatif. Grâce à Jensen et Hansen [Jensen\_1995], la déformation avant la prise est devenue accessible. Ils ont proposés un dispositif permettant d'éliminer le frottement entre l'échantillon et le moule en assurant l'isolation parfaite de l'échantillon, contrairement à Craeye et De Schutter [Craeye\_2006]. Cependant, l'utilisation des capteurs de type LVDT engendre un effort normal exercé sur le matériau, ce qui surestime le retrait du matériau avant la période la prise. De même, la membrane utilisée par Jensen et Hansen [Jensen\_1995] présente une rigidité supérieure à celle utilisée par Staquet et al [Staquet\_2006], ce qui s'oppose à la déformation du matériau.

Bouasker [Bouasker\_2007] a proposé un dispositif plus sophistiqué développé au GeM, composé d'un moule très déformable, muni de capteurs de déplacements à courants de Foucault sans contact avec l'échantillon et immergé dans un bain d'eau thermostaté. Ce dispositif est caractérisé par l'utilisation de manchettes ondulées en PVC noir moulé (Figure II-D-3 et Annexe 2 Figure A-2-1) qui sont destinées à contenir l'échantillon dont on veut mesurer le retrait. Le choix de ces manchettes est motivé par :

- \* leur souplesse qui leur permet d'accompagner sans entrave la déformation de l'échantillon,
- \* leur étanchéité qui isole complètement le matériau et ne permet de ce fait aucun échange d'eau ou d'humidité de celui-ci avec l'extérieur,
- \* la présence d'ondulations qui empêche le glissement entre le matériau et la manchette.

Une fois la pâte coulée à l'intérieur de la manchette, on fait vibrer l'ensemble pendant 60 s afin d'éviter au maximum la formation de bulles d'air. On fixe alors aux extrémités de la manchette des bouchons en PVC à l'aide de plots d'ancrage. Des pastilles en aciers (qui vont jouer le rôle d'inducteurs comme cela va être détaillé plus loin) sont ensuite vissées sur ces bouchons. Le tout est scellé à l'aide de turbans élastiques.

Pour la mesure du retrait horizontal (Annexe 2, Figure A-2-2), l'ensemble ainsi formé est placé sur une tige enduite de graisse de silicone (pour éviter les frottements lors du déplacement de l'éprouvette) entre deux capteurs de déplacement à courant de Foucault de type IP 65. Ces capteurs sont fixés sur un support en PVC. Ils ont les caractéristiques d'être sans contact avec le matériau et étanches à l'eau. Leur principe de fonctionnement repose sur le phénomène d'auto-induction. En effet, ils sont constitués de bobines traversées par un courant, dont l'impédance dépend de la distance qui les sépare des pastilles métalliques fixées aux embouts des manchettes (et qui n'excède pas 5 mm). Le retrait de la pâte entraîne alors une variation de cette distance qui se répercute par un changement de la tension mesurée aux bornes de la bobine.

En ce qui concerne le retrait vertical, le dispositif utilisé est similaire à celui qui sert pour la mesure du retrait horizontal à la différence près qu'on fait usage d'un unique capteur, l'embout inférieur étant immobilisé par l'embase (Annexe 2, Figure A.2-3).

Il est à noter qu'afin de maintenir la température du dispositif à une valeur constante ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ), celui-ci est immergé dans un bain d'eau thermorégulé. D'où l'importance que revêt l'étanchéité des manchettes et celle des capteurs.

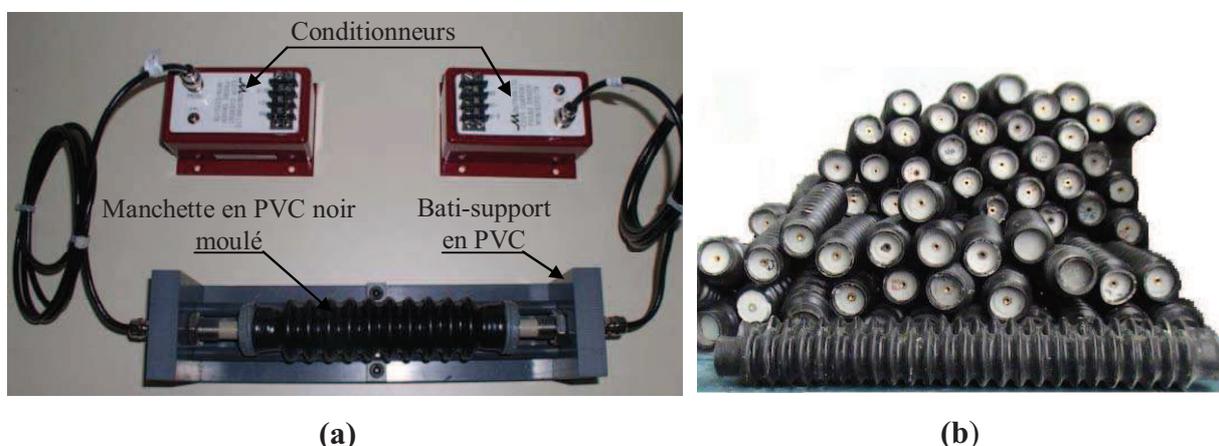


Figure II-D-3 : Retrait linéique horizontal (a) dispositif de mesure (b) éprouvettes après essai [Bouasker\_2007]

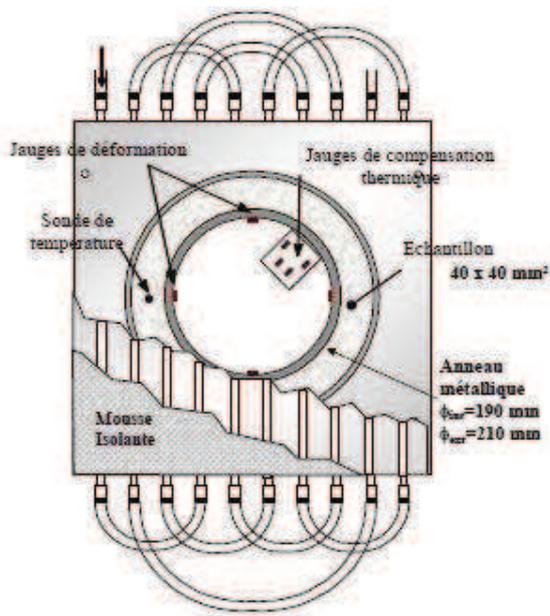
## II-D-4 Retrait empêché

Plusieurs techniques ont été utilisées pour mesurer le retrait empêché des matrices cimentaires. On se limitera dans cette étude aux essais à l'anneau [AASHTO\_1980], [Pertué\_2008]. Il s'agit de couler le matériau dans deux anneaux concentriques. Le premier joue le rôle du coffrage et le deuxième d'entrave à la déformation du matériau, qui est mesurée à l'aide des jauges extensométriques reliées à une centrale d'acquisition.

Cet essai est réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental (Figure II-D-4) composé :

- de deux anneaux concentriques destinés à recueillir la pâte dans l'espace qui les sépare. L'anneau extérieur est en PVC et sert pour le coffrage, tandis que l'anneau central est métallique, de diamètre 190 mm, d'épaisseur 10 mm, de hauteur 40 mm et joue le rôle d'entrave à la déformation du matériau. Il peut être fait de différents métaux (laiton, acier inoxydable et acier) ayant des caractéristiques mécaniques différentes.
- de jauges extensométriques placées perpendiculairement à l'anneau central et à mi-hauteur de celui-ci. Elles servent à enregistrer les déformations de ce dernier causées par le retrait de la pâte.
- de jauges de compensation thermique (au nombre de 4) collées à une plaque métallique elle-même fixée à l'intérieur de l'anneau central.
- d'un réseau de tubes en cuivre traversés par un débit d'eau. Il est soudé sur deux plaques en aluminium disposées au dessus et en dessous de l'échantillon. Ce réseau assure le maintien de l'échantillon à une température constante.
- d'un film de polyane enduit d'une couche d'huile de décoffrage qui est intercalé entre les anneaux et la plaque d'aluminium inférieure pour limiter les frottements de l'échantillon avec son support. En ce qui concerne la plaque d'aluminium supérieure, elle n'est pas en contact direct avec les anneaux mais est séparée d'eux par un interstice de l'ordre du millimètre grâce à un système fait de 4 tiges filetées et de boulons.

Tout ce dispositif est recouvert de mousse et placé à l'intérieur d'un caisson en bois dans le but de minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur.



(a)



(b)

Figure II-D-4 : Dispositif de mesure du retrait empêché (a) schéma [Bouasker\_2007] (b) photo du montage

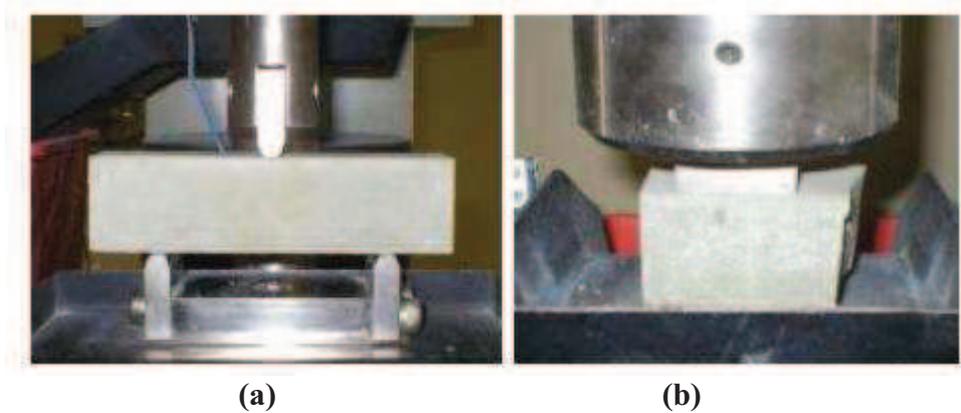
L'essai de fissuration à l'anneau consiste alors à couler la pâte fraîche (juste après le malaxage) entre les anneaux du dispositif décrit précédemment. Un thermocouple est également placé au centre de l'échantillon afin d'enregistrer la température au cours de l'expérience. Les mesures de déformation de l'anneau concentrique sont ensuite effectuées toutes les 10 min et s'arrêtent dès l'apparition d'une fissure, qui se traduit par un saut dans la courbe de déformation. Il est à noter qu'à des fins de régulation thermique, l'eau est mise en circulation dans les tubes de cuivre 2 heures avant le coulage du ciment.

## II-E Essais mécaniques

### II-E-1 Résistance en compression

On utilise pour ce type de mesure des éprouvettes  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  de BPR qui sont soumises dans un premiers temps à un essai de flexion trois points (Figure II-E-1 a). Les deux parties d'éprouvettes sont ensuite testées en compression (Figure II-E-1 b).

Les valeurs de résistance en flexion sont le résultat d'une moyenne sur trois éprouvettes et celles de la résistance en compression sont obtenues comme moyenne de 6 essais.



**Figure II-E-1 :** Essai de flexion 3 points (a), essai de compression (b)

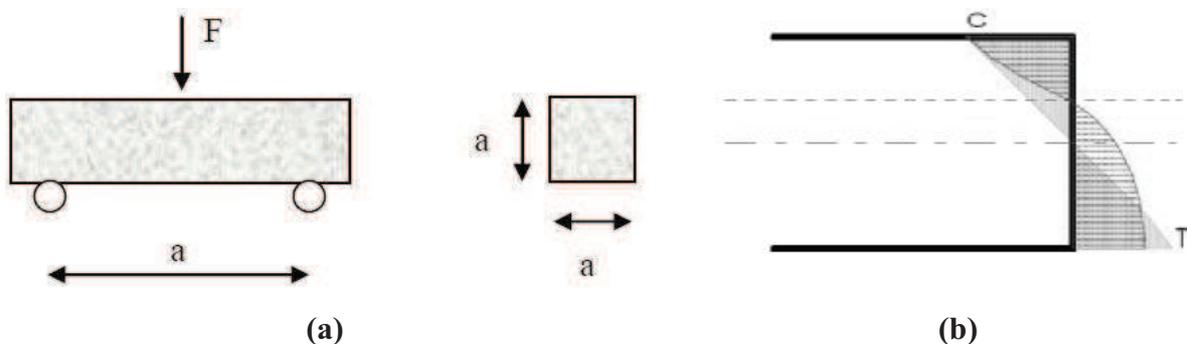
## II-E-2 Résistance en traction

### II-E-2-a Flexion 3 points

La caractérisation de la résistance en traction de nos échantillons est effectuée en les soumettant :

- Soit à des essais de flexion sur des éprouvettes prismatiques  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$
- Soit à des essais de fendage sur des éprouvettes  $11 \times 22$  (« essai brésilien »).

L'essai le plus courant est un essai de traction par flexion (Figure II-E-2 a).



**Figure II-E-2 :** Essai de flexion 3 points (a) Schéma de principe (b) Diagramme des contraintes dans la section de l'éprouvette

Il s'effectue en général sur des éprouvettes prismatiques d'éclatement 4, reposant sur deux appuis sous charge concentrée appliquée au milieu de l'éprouvette. On obtient alors, avec la formule suivante, la résistance en traction (on suppose que le matériau a un comportement élastique).

$$\sigma_t = \frac{M}{I/v} = \frac{9F}{2a^2}$$

avec,

- M : le moment maximal (MPa),
- I : l'inertie de l'éprouvette (mm<sup>4</sup>),
- y: la distance de la fibre inférieure par rapport au centre de gravité,
- F l'effort maximal (N),
- a la dimension de l'éprouvette (mm).

Cette expression n'est plus applicable lorsque l'on s'approche de la rupture [Dreux\_1970]. Le diagramme de la Figure II-E-2 b montre la répartition réelle des contraintes. Un coefficient minorant doit être introduit pour tenir compte de cet effet. Dans notre cas, nous comparerons nos résultats de flexion aux résistances en traction par fendage, pour déterminer le coefficient à appliquer pour les essais de flexion 3 points.

La résistance en traction par flexion 3 points sera alors calculée comme :

$$\sigma_t = K \frac{9F}{2a^2}$$

avec,

- a : le côté de la section de l'éprouvette (0,04 m),
- F : l'effort à la rupture (N),
- K : le coefficient minorant.

Cette méthode de détermination de la résistance par flexion, n'est pas très courante, car la dispersion des résultats obtenus est importante.

## II-E-2-b Essai brésilien

Pour déterminer la résistance en traction, on procède généralement par essai de fendage (ou essai brésilien) sur des éprouvettes cylindriques 11 x 22 conformément à la norme NF P 18-408. Dans cet essai, on applique une charge de compression centrée à l'éprouvette dans le plan médian passant par ces deux génératrices opposées (Figure II-E-3 a). Les contraintes induites provoquent la rupture suivant un plan diamétral de l'éprouvette. La

Figure II-E-3 b montre le diagramme des contraintes au sein de l'échantillon. Des photographies du système utilisé avant et après la rupture sont présentées à la Figure II-E-4.

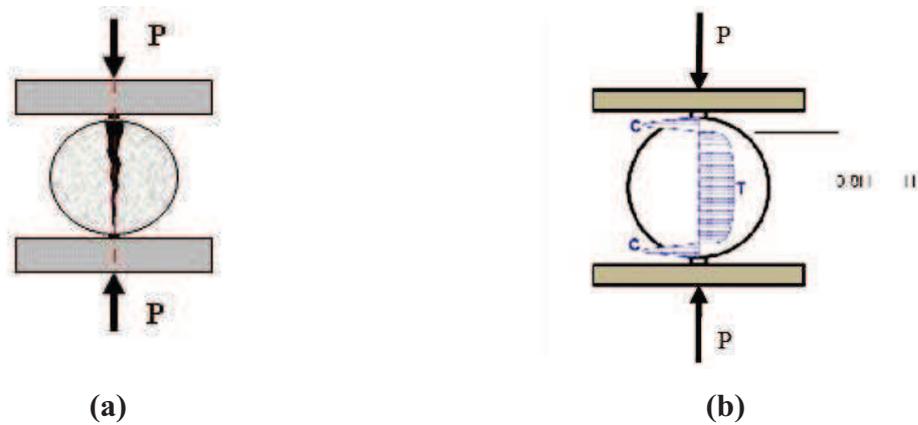


Figure II-E-3 : Essai de fendage (a) Schéma de principe (b) Diagramme des contraintes dans la section de l'éprouvette

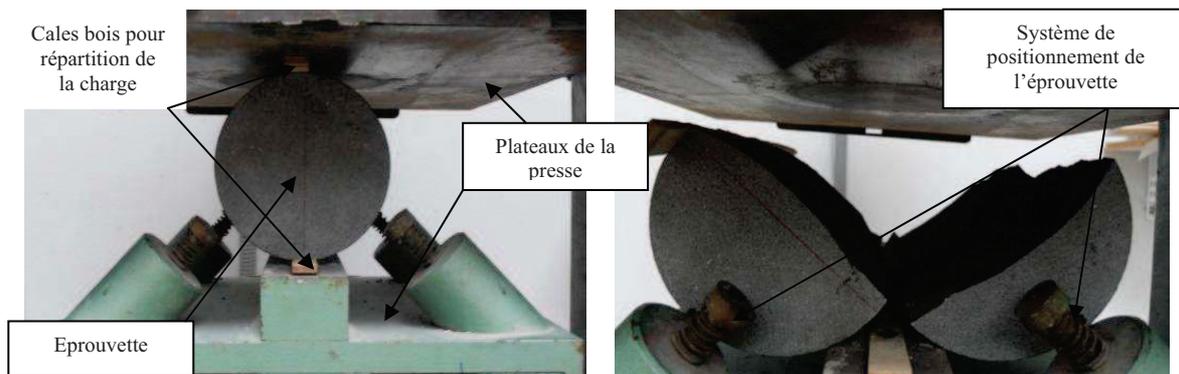


Figure II-E-4 : Essai de fendage sur éprouvette 11 x 22

On obtient la résistance en traction avec l'équation suivante :

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi \phi L}$$

avec,

- P : la force appliquée par la presse sur le disque en (N),
- L : la longueur de l'éprouvette (m),
- $\phi$  : diamètre de l'éprouvette (m).

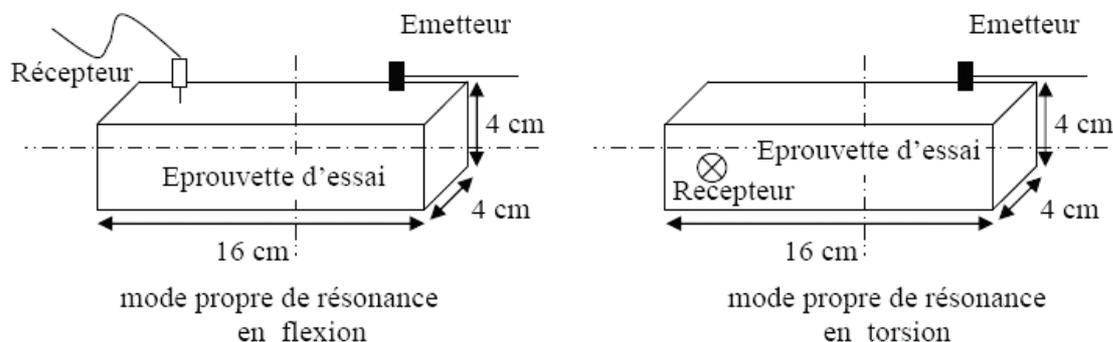
### II-E-3 Module d'élasticité

La mesure du module d'élasticité d'Young se fait par le biais de deux types de méthodes : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques.

Les méthodes statiques reposent sur l'utilisation des courbes contraintes/déformations qui résultent des essais mécaniques standard. Les méthodes dynamiques quant à elles exploitent l'analyse des petites déformations produites sur l'échantillon étudié en réponse à une légère impulsion mécanique. Elles ont de ce fait l'avantage d'être non destructives, ce qui rend possible par l'utilisation d'un seul échantillon pour différentes mesures. Cependant, les modules d'élasticité déterminés par l'une ou l'autre des méthodes diffèrent quelque peu. Ainsi, une méthode de type dynamique permet de mesurer un module d'Young dit dynamique (qu'on notera  $E_d$ ) qui est légèrement supérieur au module d'Young dit statique ( $E_c$ ). Les deux coefficients sont néanmoins liés par une relation du type [Han\_2004].

$$E_c = E_d \times (1 - 0.708 \times \exp(-0.0268 \times E_d))$$

Dans le cadre du présent travail, les coefficients d'élasticité sont mesurés par une méthode de type dynamique suivant la procédure décrite par la norme NF-P 18-414 et illustrée sur le schéma de la Figure II-E-5.



**Figure II-E-5 :** Excitation des éprouvettes en utilisant le Grindosonic [Bouasker\_2007]

L'idée sous-jacente consiste à exploiter le lien entre le module d'Young et les fréquences propres de l'éprouvette selon deux modes de résonance (flexion et torsion), lesquels sont mesurés via l'utilisation d'un appareillage de type Grindosonic. En effet, le dispositif comprend une masselotte qui sert à appliquer sur l'échantillon un choc bref et net (de façon à s'approcher le plus possible d'une impulsion), ainsi qu'un détecteur piézo-électrique (20 Hz-100 kHz) qui sert à capter les vibrations mécaniques résultantes et à les transformer en signal électrique. Ce signal est ensuite amplifié et analysé par un microprocesseur qui en calcule la fréquence fondamentale. Le positionnement du récepteur par rapport à l'émetteur (**Figure II-E-5**) permet ainsi de mesurer les deux fréquences relatives

à la résonance en flexion et en torsion, lesquels servent à déterminer le coefficient d'Young dynamique par le biais d'un programme de calcul par éléments finis (Emod). En pratique, l'éprouvette est placée horizontalement sur une mousse souple afin d'éliminer les vibrations parasites et la valeur retenue pour le module d'Young est la moyenne des valeurs obtenues pour trois éprouvettes de taille  $4*4*16\text{ cm}^3$ .

## II-F Propriétés de transfert des BPR : durabilité

La durabilité est dans la plupart des cas liée à l'aptitude du matériau à résister à la pénétration d'agents agressifs. De plus, tout mécanisme de dégradation, même interne au béton, fait intervenir un processus de transport au moins d'eau, et éventuellement d'ions ou de gaz. Les propriétés de transfert du béton (perméabilité et coefficient de diffusion) vont donc jouer un rôle clé dans l'évaluation et la prévision de la durabilité des ouvrages. Dans le cas de la corrosion des armatures, c'est le transport de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'oxygène, et éventuellement des ions chlore s'ils sont présents, qui est en jeu. Lors de notre étude, on s'intéressera à la porosité (à l'eau et au mercure), à la perméabilité du gaz (l'azote) et à la diffusion des ions chlore.

### II-F-1 Préparation des échantillons

Après la période de cure (dans l'eau) qui a duré 60 jours, les cylindres 11 x 22 ont été découpés en tranches de 5 cm d'épaisseur (Figure II-F-1).

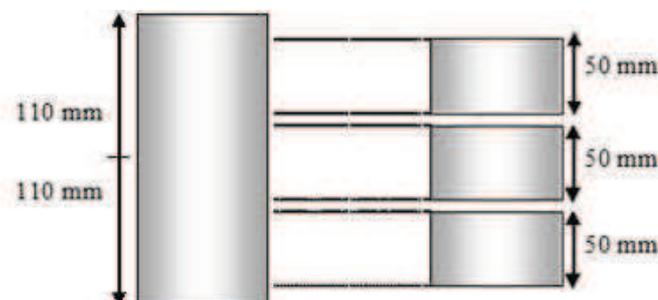


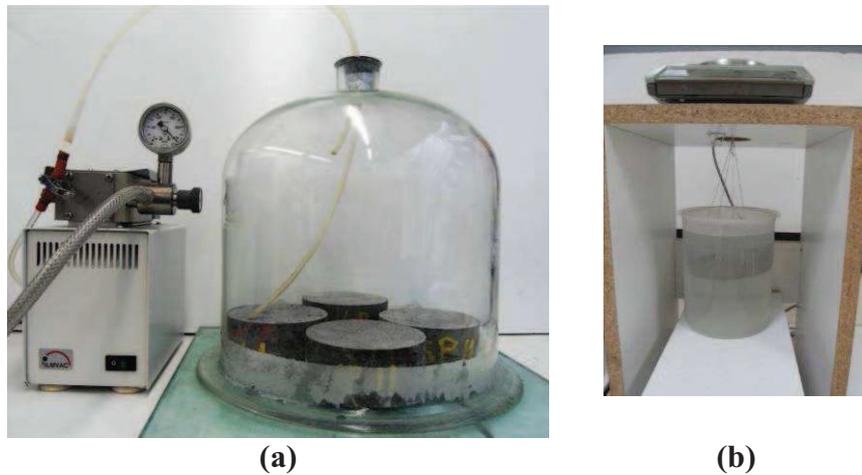
Figure II-F-1 : Découpe des disques

De chaque éprouvette, seul le disque central est conservé pour les essais de caractérisation (porosité à l'eau, porosité au mercure, perméabilité au gaz et diffusion des ions chlore).

Chaque disque est ensuite enduit sur sa face latérale de deux couches de résine époxy afin d'assurer un écoulement unidirectionnel dans l'échantillon. Pour assurer la planéité des surfaces, les faces circulaires de chaque disque ont été rectifiées.

## II-F-2 Porosimétrie à l'eau

Cet essai permet de déterminer la porosité totale de l'échantillon en utilisant, dans notre cas, la procédure AFREM-modifié [Ben Fraj\_2009]. Il s'agit de sécher complètement des disques de 5 cm de hauteur à 80°C, puis de les peser ; on note  $M_s$  leurs masses sèches. Ils sont ensuite placés sous une cloche à vide en les surélevant par des cales en PVC, afin d'assurer un contact « parfait » avec la solution (Figure II-F-2 a).



**Figure II-F-2 :** (a) Saturation de l'échantillon (b) Pesée hydrostatique

A l'aide d'une pompe à vide, le vide est réalisé jusqu'à l'atteinte d'une pression de 25 mbar [AFPC-AFREM\_1997]. Cette pression est maintenue pendant 24h, à l'issue desquelles les échantillons ont été immergés à mi-hauteur en maintenant la pompe en marche afin d'accélérer la remontée de la solution dans les pores. Les échantillons sont immergés complètement 48h après, puis laissés pendant 24h. Les disques sont ensuite sortis, pesés dans l'air ; on note  $M_h^a$ , la masse humide dans l'air, puis pesés dans l'eau (Figure II-F-2 b) ; on note  $M_h^h$  la masse humide hydrostatique.

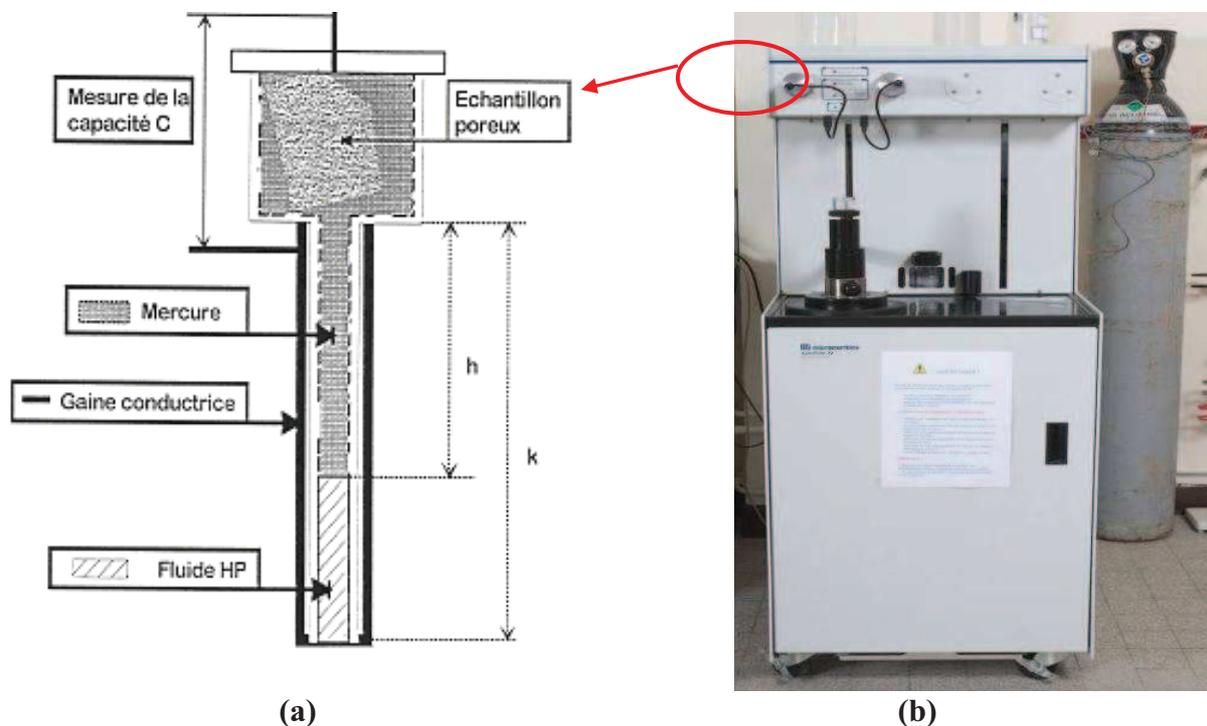
La porosité à l'eau est évaluée en utilisant la relation suivante :

$$n(\%) = \frac{M_h^a - M_s}{M_h^a - M_h^h} \times 100$$

### II-F-3 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est un outil largement utilisé pour déterminer la surface spécifique et la répartition poreuse d'un matériau. Parmi ses principaux avantages, signalons qu'il s'agit d'une méthode rapide et simple à mettre en œuvre, couvrant une gamme très large de tailles de pores pouvant aller de 3 nm jusqu'à 300 μm. Cette technique est basée sur la pénétration du mercure dans les pores sous l'action d'une force externe (pression appliquée).

La préparation de l'échantillon, d'environ 1 cm<sup>3</sup>, comprend un dégazage effectué par passage à l'étuve dans des conditions standardisées. L'échantillon est conservé dans un dessiccateur contenant du gel de silice avant d'être placé dans le pycnomètre (Figure II-F-3).



**Figure II-F-3 :** Porosimétrie mercure (a) schéma du pycnomètre (b) photographie du porosimètre.

Ensuite, on applique une pression  $P$  que l'on augmente de façon incrémentale et on mesure le volume cumulé de mercure  $V(P)$  entrant dans l'échantillon à chaque incrément. On obtient alors la courbe d'intrusion de mercure en fonction du rayon des pores investis. La courbe de la distribution poreuse de l'échantillon est obtenue par différentiation logarithmique.

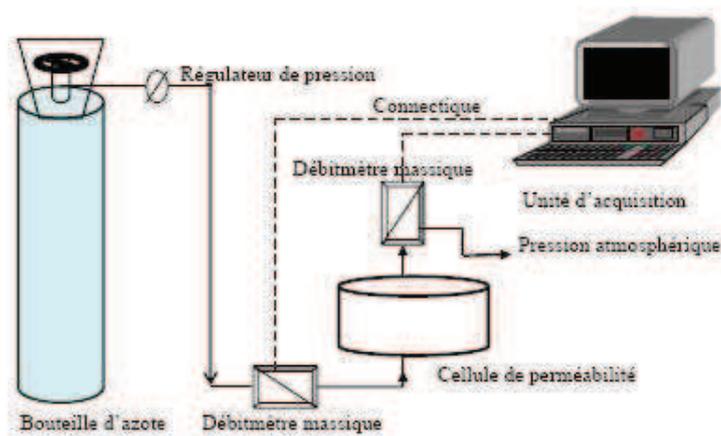
## II-F-4 Perméabilité à l'azote (perméamètre Cembureau)

### II-F-4-a Séchage des échantillons

Avant de commencer les essais de perméabilité, les échantillons sont séchés complètement. Le séchage est réalisé dans une étuve à  $80^{\circ}\text{C}$ , il est arrêté quand la masse de l'échantillon devient presque constante. Le béton gagne une humidité supplémentaire une fois sorti de l'étuve, d'où la nécessité de le placer 48 h dans un dessiccateur contenant du gel de silice dont le but est d'absorber cette humidité.

### II-F-4-b Protocole expérimental

L'essai de perméabilité au gaz décrit ici est réalisé avec un perméamètre à charge constante, recommandé par Cembureau (Figure II-F-4). L'essai a pour objet de mesurer la perméabilité (en  $\text{m}^2$ ) à l'azote des échantillons en béton durci de différentes formulations.



**Figure II-F-4 :** Schéma du dispositif expérimental de perméabilité à charge constante  
[Ben Fraj\_2009]

Les mesures de perméabilité sont réalisées dans une salle climatisée à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 5\%$  d'humidité relative, en utilisant l'azote comme gaz percolant. Comme le débitmètre fonctionne en conditions normalisées de température et pression ( $T_0$ ,  $P_0$ ), alors pour chaque pression différentielle, la perméabilité apparente  $K_a$  ( $\text{m}^2$ ) est calculée à partir de l'équation suivante [Choinska\_2007] :

$$K_a = \frac{2\mu L}{s} \times \frac{Q_s(T_0, P_0) \times P_0}{(P_i^2 - P_a^2)} \times \frac{T_a}{T_0}$$

avec,

- $\mu$  : viscosité dynamique du fluide ( $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ),
- $Q_s$  : débit volumique de sortie mesuré par le débitmètre ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),
- $L$  : longueur de l'échantillon (m),
- $P_i$  : pression d'entrée ( $\text{N}/\text{m}^2$ ),
- $P_a$  : pression de sortie (pression atmosphérique),
- $P_0$  : pression normalisée ( $1.01325 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$ ),
- $T_a$  : température ambiante ( $^\circ\text{K}$ ),
- $T_0$  : température normalisée ( $273^\circ\text{K}$ ),
- $S$  : section de l'échantillon ( $\text{m}^2$ )

La valeur de  $K_a$  dépend donc de la pression atmosphérique, qui est mesurée avec un baromètre de Torricelli à  $\pm 1$  hPa de précision.

L'appareillage est essentiellement composé de :

- 1- Une cellule perméométrique cylindrique, dont des plaques en PVC, striées du même diamètre que l'échantillon sont placées à son contact, en dessous pour répartir la pression de gaz sur la partie supérieure de l'échantillon à l'intérieur de la cellule et au dessus de la cellule pour récupérer l'ensemble du gaz et le détourner vers la sortie au centre du couvercle supérieur (Figure II-F-5).
- 2- Un circuit pneumatique pour assurer l'étanchéité de l'échantillon, un confinement latéral est réalisé par un anneau de caoutchouc de polyuréthane venant épouser la surface latérale de l'éprouvette. Cette chambre à air est gonflée à 0,6 MPa par de l'air comprimé. Ainsi, le flux est parfaitement perpendiculaire aux bases de l'échantillon et satisfait l'hypothèse d'écoulement unidirectionnel.
- 3- Un circuit gazeux de mise en pression du fluide et son injection.
- 4- Un débitmètre massique en sortie de l'échantillon.
- 5- Une centrale d'acquisition.

Les essais de perméabilité au gaz, effectués comprennent en général plusieurs mesures de perméabilité apparente  $K_a$  relatives aux différentes pressions différentielles. Pour chaque échantillon la perméabilité apparente est mesurée sous des gradients de pression compris entre 0,5 et 5 bars, en régime permanent d'écoulement du gaz. Dans notre cas, cinq pressions d'injection sont appliquées, pour obtenir une précision de mesure satisfaisante. Les débits de gaz sont mesurés à l'aide des débitmètres massiques.

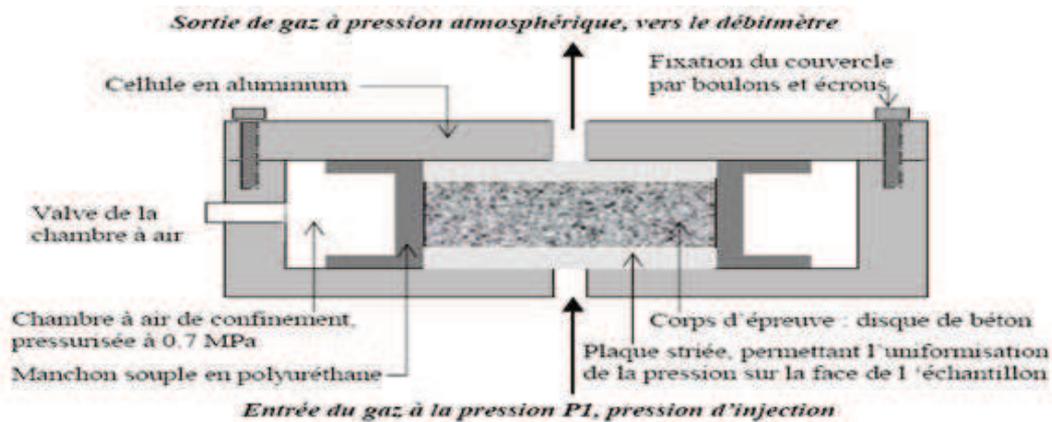


Figure II-F-5 : Vue en coupe d'une cellule de perméabilité

## II-F-5 Diffusion des ions chlore en milieu saturé

### II-F-5-a Préparation des échantillons

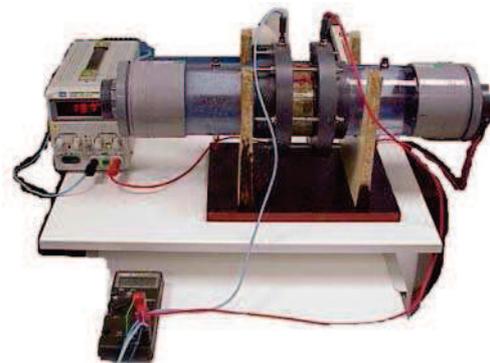
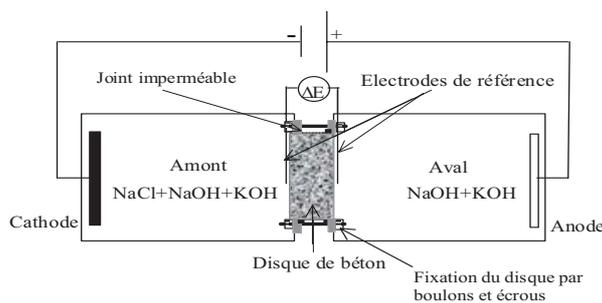
Après séchage, les disques de 5 cm d'épaisseur ont été saturés par une solution basique (§ II-F-2), constituée d'eau déminéralisée, d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration 1 g/l et 4,65 g/l, respectivement.

### II-F-5-b Dispositif expérimental

Après avoir saturé l'échantillon celui-ci est introduit dans la cellule de migration (Figure II-F-6) pour pouvoir déterminer le coefficient de diffusion effectif  $D_{emig}$  en régime stationnaire. Cette dernière est formée de deux compartiments cylindriques en PVC et plexiglas transparent avec une capacité de 1,82 l chacun. On vient par la suite serrer ces deux compartiments contre l'éprouvette en utilisant six tiges filetées (Figure II-F-6). La surface

offerte pour la diffusion est de l'ordre de  $78,5 \text{ cm}^2$ . Afin d'assurer une parfaite étanchéité de part et d'autre de l'échantillon, un joint de silicone marin est placé entre le tube de la cellule et la périphérie de l'éprouvette.

Le compartiment amont de la cellule contient une solution de chlorure de sodium de concentration  $c_{\text{amont}} = 30 \text{ g/l}$  (concentration proche de l'eau de mer), d'hydroxyde de sodium à  $1 \text{ g/l}$  et  $4,65 \text{ g/l}$  d'hydroxyde de potassium. Le compartiment aval contient la même solution sauf les chlorures de sodium. Ce type de solution est choisi pour se rapprocher du pH de la solution interstitielle du béton et ainsi limiter les effets de lixiviation. Un champ électrique est appliqué pour accélérer le processus par l'intermédiaire de deux électrodes : l'une sous forme d'un disque en acier inoxydable (cathode), placée dans le compartiment amont ; l'autre est sous forme de spirale en cuivre-niobium (anode), placée dans le compartiment aval. Ces électrodes sont reliées à un générateur de tension continue. Cette tension sera mesurée aux bornes de l'échantillon à l'aide de deux électrodes de référence en cuivre-niobium branchées à un voltmètre.



**Figure II-F-6 :** Essai de durabilité aux ions chlore. Schéma de la cellule de migration

### II-F-5-c Protocole de mesure

Tous les essais sont réalisés dans une salle régulée en température à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et en humidité à 50%. L'essai commence lorsque le champ électrique est appliqué. Une tension de  $12 \text{ V}$  est imposée et ajustée périodiquement au cours de l'essai. Les ions chlore vont se déplacer au sein du béton saturé à la fois par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration et par migration sous l'effet du champ électrique.

Afin de maintenir les conditions aux limites constantes, les compartiments amont et aval sont vidangés et remplis de solution initiale régulièrement. Le renouvellement s'effectue une fois par jour. L'arrêt de l'essai est dicté par une variation constante de la concentration cumulée en fonction du temps.

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé à partir de la mesure de la concentration en ions chlore dans le compartiment aval. La détermination des concentrations en ions chlore a été effectuée par le titrage potentiométrique à l'aide d'un titrimètre automatique (Metrohm) illustré à la Figure II-F-7, avec une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (0,05 mol/l) en milieu acide.



**Figure II-F-7 :** Essai de durabilité aux ions chlore. Photo du titrimètre

En régime stationnaire, le coefficient de diffusion obtenu est calculé à partir de l'équation :

$$D_{\text{eff}} = \frac{RTL}{zFEc_0}$$

avec,

- J : le flux des ions chlorure ( $\text{mol/m}^2 \text{ s}$ ),
- Z : la valence de l'ion égale à 1,
- F : la constante de faraday ( $96480 \text{ J/(V.mol)}$ ),
- E : le champ électrique mesuré ( $\text{V/m}$ ),
- L : l'épaisseur de l'échantillon ( $0,48 \pm 0,02$ ),
- R : la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J/(mol.K)}$ ),
- T : la température absolue ( $293,15 \pm 2 \text{ K}$ ),
- $C_0$  : la concentration du compartiment amont ( $0,513 \text{ mol/m}^3$ ).

Le flux des ions chlore est calculé à partir de l'équation :

$$J = \frac{(\Delta c)V}{St}$$

avec,

- $\Delta c$  : la différence de concentration dans le compartiment aval ( $\text{mol/m}^3$ ), pendant un temps  $t$  (s), c'est la pente de la courbe,
- $V$  : le volume du compartiment aval ( $1,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ),
- $S$  : la section de l'échantillon offerte à la diffusion ( $78,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ).

La courbe concentration cumulée en fonction du temps est par la suite tracée. Cette courbe présente généralement deux parties [Croquette\_1999] :

- le régime non stationnaire comporte deux zones : une phase d'initiation où l'évolution de la concentration reste très lente, et une phase de transition où l'évolution de la concentration en fonction du temps est plus rapide mais croît de façon non linéaire.
- le régime stationnaire où l'évolution de la concentration est linéaire. C'est cette partie de la courbe qui est utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion.

L'intersection de la droite obtenue en régime stationnaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer le temps de retard  $T_{\text{rmig}}$ .

## Conclusion

Ce chapitre est une présentation succincte des techniques de caractérisation des BPR et de leurs matières premières. Les premières techniques présentées concernent les matières premières, qui ont été caractérisées par granulométrie laser, par diffraction aux rayons X et par Microscopie Electronique à Balayage.

A l'échelle du matériau, on s'est intéressé au comportement à l'état frais de la matrice et à son évolution au cours du temps. La microcalorimétrie isotherme, utilisée pour mesurer la chaleur d'hydratation, a été présentée. Les techniques, développées antérieurement pour les mesures de retraits (volumique, chimique, linéique et empêché), ont également constitué une partie importante de cette étude.

La dernière partie de ce chapitre est destinée aux méthodes de caractérisation des BPR à long terme. Après les essais mécaniques, les techniques utilisées pour mesurer la porosité ont été explicitées. Pour finir, nous avons détaillé les techniques ainsi que les protocoles expérimentaux de la perméabilité au gaz et de la diffusion des ions chlore des BPR.



### III

## FORMULATION DE BPR EXTRUDABLES

Il est connu que les propriétés des bétons dépendent fortement de la nature et de la proportion des matériaux utilisés, ainsi que du protocole d'élaboration suivi. En plus de la composition chimique délivrée par les fournisseurs, nous avons donc préalablement pris le soin de caractériser systématiquement les matières premières solides (ciment et inclusions granulaires) par granulométrie laser, Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Après une description succincte de ces trois techniques et des protocoles appliqués pour la préparation des échantillons, nous donnerons les résultats obtenus pour chaque matière première. Ensuite, nous décrirons la recherche des cinq compositions de BPR étudiés, puis le protocole de préparation adopté. Les résultats concernant les BPR sont intégrés dans les chapitres suivants.

### III-A Caractérisation des matériaux utilisés

Le Tableau III-A-1 reporte les caractéristiques des matières premières délivrées par les fiches techniques (cf. Annexe 1) : composition chimique, surface spécifique, et masse volumique. Le Tableau III-A-2 liste les résultats de nos analyses granulométriques laser.

		Ciment	Fumée de silice	Sable	Quartz broyé
Composition chimique (% massique)	CaO	64,58	≤ 300 ppm	< 0,023 %	300 ppm
	SiO <sub>2</sub>	21,39	93,50	> 98,7 %	> 98,9 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,66	Teneur en oxydes (Zr, Al, Fe, Ca, Ti) 6,10 %	< 0,6 %	8000 ppm
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25		< 0,045 %	800 ppm
	MgO	0,96			
	K <sub>2</sub> O	0,28		< 0,460 %	6000 ppm
	SO <sub>3</sub>	2,63			
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,15			
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)		3820 (Blaine)	140000 (BET)	127 (G F)	10300 (Blaine)
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )		3,2	2,2	2,65	2,65

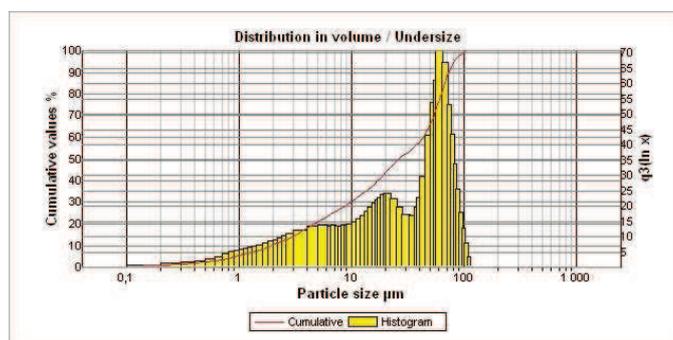
**Tableau III-A-1 :** Caractéristiques des matières premières (d'après les fiches techniques des fournisseurs).

		Ciment	Fumée de silice	Sable	Quartz broyé
Granulométrie	d <sub>10</sub> (µm)	1,95	0,2	135	13,7
	d <sub>50</sub> (µm)	26,52	1,5	238	5,8
	d <sub>90</sub> (µm)	73,03	4,5	388	2,2

**Tableau III-A-2 :** Mesures granulométriques laser des matières premières

### III-A-1 Ciment

Le ciment Portland utilisé est un ciment référencé CEM I 52,5N CE PM-ES-CP2 NF de l'usine du Havre (Lafarge). La courbe granulométrique du ciment est donnée à la Figure III-A-1.



**Figure III-A-1 :** Analyse granulométrique du ciment

Les principales caractéristiques de ce type de ciment sont une haute teneur en silice (HTS) et une faible teneur en C<sub>3</sub>A (§ I-B-2-b ). La composition minéralogique de ce ciment déterminée par la méthode de Bogue est reportée au Tableau III-A-3.

Phase	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Gypse	Filler	Portlandite
Bogue	67,5	10,7	2,64	12,8	3,3	1,5	-
Rietveld	56,8	25,9	0,2	12,6	1,3	2,7	0,5

**Tableau III-A-3 :** Proportions des phases (en pourcentage massique) du ciment déterminées d'après la méthode approximative de Bogue (cf. fiche technique) ou selon la méthode de Rietveld par diffraction des rayons X.

La Figure III-A-2 reporte le diffractogramme du ciment avec identification des phases correspondantes. Le ciment contient les cinq phases courantes : alite (a), bélite (b), C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF et gypse (g).

#### i) *Aluminates*

Les raies du C<sub>3</sub>A sont vraiment très peu intenses, en accord avec la faible proportion de C<sub>3</sub>A annoncée par la méthode de Bogue (Tableau III-A-3). Nous avons pris soin de vérifier qu'il n'y avait pas eu de transformation du gypse en héli-hydrate et anhydrite suite au broyage des poudres (§ I-B-1) lors de la préparation de nos échantillons.

#### ii) *Autres phases mineures*

Les raies résiduelles de faible intensité sont attribuées à deux phases mineures, la calcite CaCO<sub>3</sub> (c) provenant du filler calcaire (Tableau III-A-3) et à la portlandite (p) provenant de l'hydratation de la chaux libre avec l'humidité de l'air.

#### iii) *Alite*

La détermination de la structure de l'alite requiert une analyse approfondie du diagramme. Dans la plupart des clinkers industriels, l'alite est le plus souvent sous forme monoclinique de type M1 ou M3. Les travaux de thèse de M.-N. de Noirfontaine [de Noirfontaine\_2000], [Courtial\_2003], [Dunstetter\_2006] ont montré qu'on peut trouver quatre types de structures notées : M1 (surstructure), <M><sub>1</sub> (maille moyenne), M3 (surstructure), et <M><sub>3</sub> (maille moyenne). La structure de l'alite peut se déduire à partir de l'observation de cinq fenêtres angulaires caractéristiques (notées W1-W5) [Courtial\_2003], illustrées dans

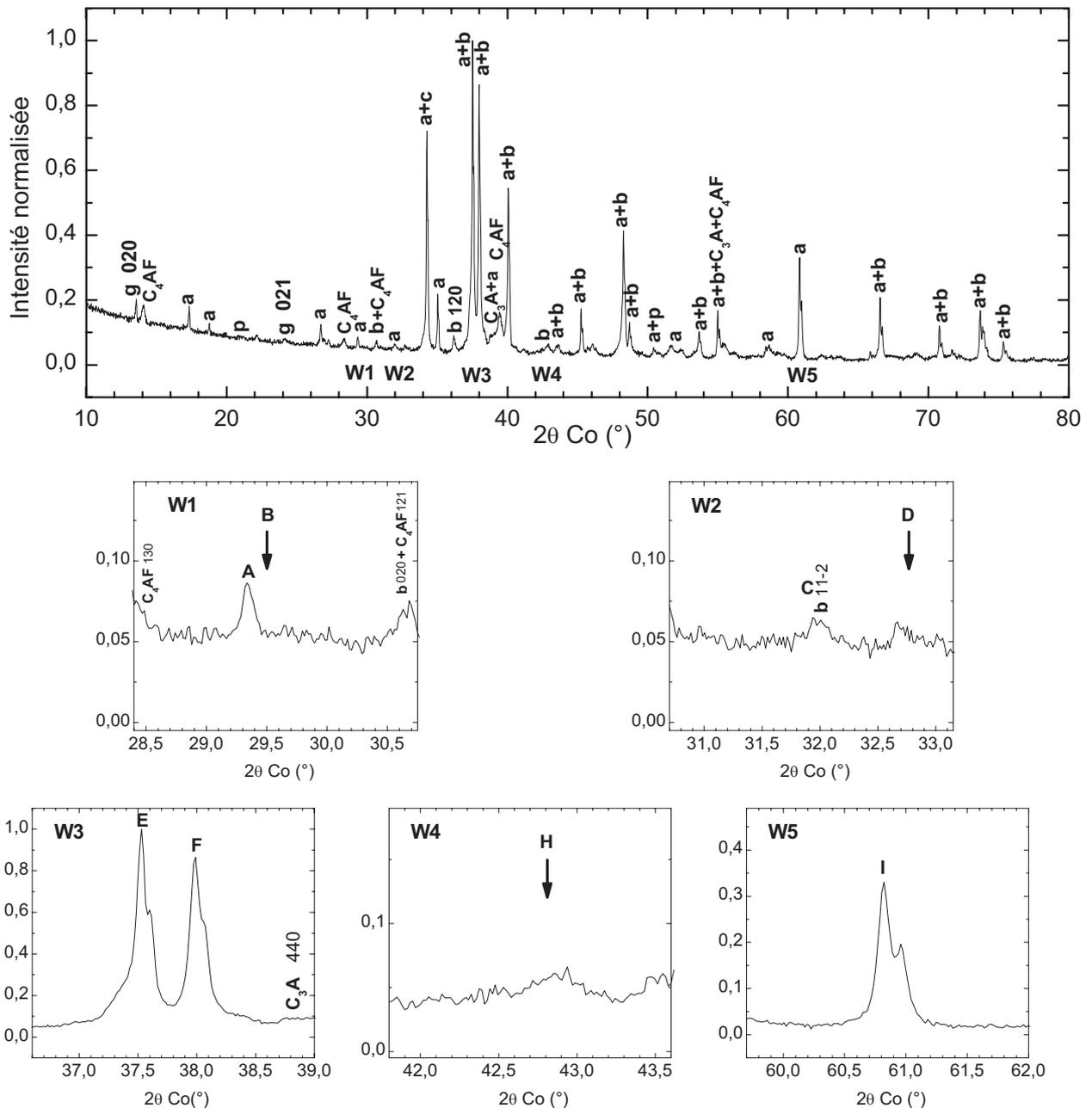
notre cas à la Figure III-A-2. L'absence des raies de surstructure (notées D à  $2\theta_{Co} = 32,76^\circ$  et H à  $2\theta_{Co} = 42,8^\circ$ ) caractéristiques de l'alite M3 ( $6\langle M \rangle$  Im), respectivement attendues dans les fenêtres W2 et W4, éliminent l'hypothèse de la surstructure M3. Par ailleurs, l'allure symétrique des raies fortes de structure (E, F, I) dans les fenêtres W3 et W5 suggèrent une alite de type plutôt M1. Cette hypothèse est confortée par la forte teneur en  $SO_3$  dans le clinker d'origine (0,91 % MgO et 1,56 %  $SO_3$ ), connue depuis les travaux de Maki et al. [Maki\_1982] pour favoriser la présence d'une alite de type M1. La surstructure M1 est caractérisée par un doublet de raies dans la fenêtre W1 contenant une raie de structure (A) suivie d'une raie de surstructure (B). L'absence de la raie B montre que la structure qui décrit le mieux tous les pics de l'alite est une structure moyenne  $\langle M \rangle_1$ . Le Tableau III-A-4 récapitule la nature polymorphique des divers composés en présence.

#### iv) *Bélite*

La bélite se trouve sous la forme polymorphique  $\beta$  comme dans la plupart des clinkers industriels. Concernant le gypse, les raies 020 et 021 (Figure III-A-2) sont en théorie deux raies de très forte intensité (100%). La raie 021 observée est de beaucoup plus faible intensité que la raie 020. Ce phénomène s'explique par une forte orientation préférentielle des cristallites, du fait de la structure en feuillets qui sont parallèles aux plans (010). Il est toujours difficile de s'en affranchir totalement [de la Torre\_2003].

#### v) *Analyse semi-quantitative des diffractogrammes par la méthode de Rietveld*

Sur la base de cette identification de phases, nous avons analysé le diffractogramme par la méthode de Rietveld (§ II-B-1-b). Les modèles structuraux utilisés pour chacune des phases sont reportés dans le Tableau III-A-4. Nous avons ajusté les coefficients du bruit de fond (fonction polynomiale) et les paramètres de maille de toutes les structures. La bonne concordance entre les diffractogrammes observé et calculé (Figure III-A-3) valide la présence des diverses phases identifiées et leurs structures cristallographiques. L'analyse semi-quantitative déduite de cette méthode est reportée au Tableau III-A-3, en comparaison avec la méthode approximative de Bogue.



**Figure III-A-2 :** *Diffractogramme du ciment, avec identification des phases en présence : alite (a), bélite (b), C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, gypse (g), calcite (c) et portlandite (p). Les fenêtres angulaires caractéristiques pour l'identification de la structure de l'alite sont notées W1-W5.*

Phase	Maille	Référence
Alite M1 (a)	Monoclinique $\langle M \rangle_1 = \langle M \rangle_{Pc}$	[de Noirfontaine_2006]
Bélite (b)	Monoclinique $\beta$	[Mumme_1995]
C <sub>3</sub> A	Cubique	[Mondal_1975]
C <sub>4</sub> AF	Orthorhombique	[Colville_1971]
Gypse (g)	Monoclinique	[Cole_1974]
Calcite (c)	Rhomboédrique	[Chessin_1965]
Portlandite (p)	Rhomboédrique	[Petch_1961]

**Tableau III-A-4 :** *Structures cristallographiques des phases présentes dans le ciment utilisé*

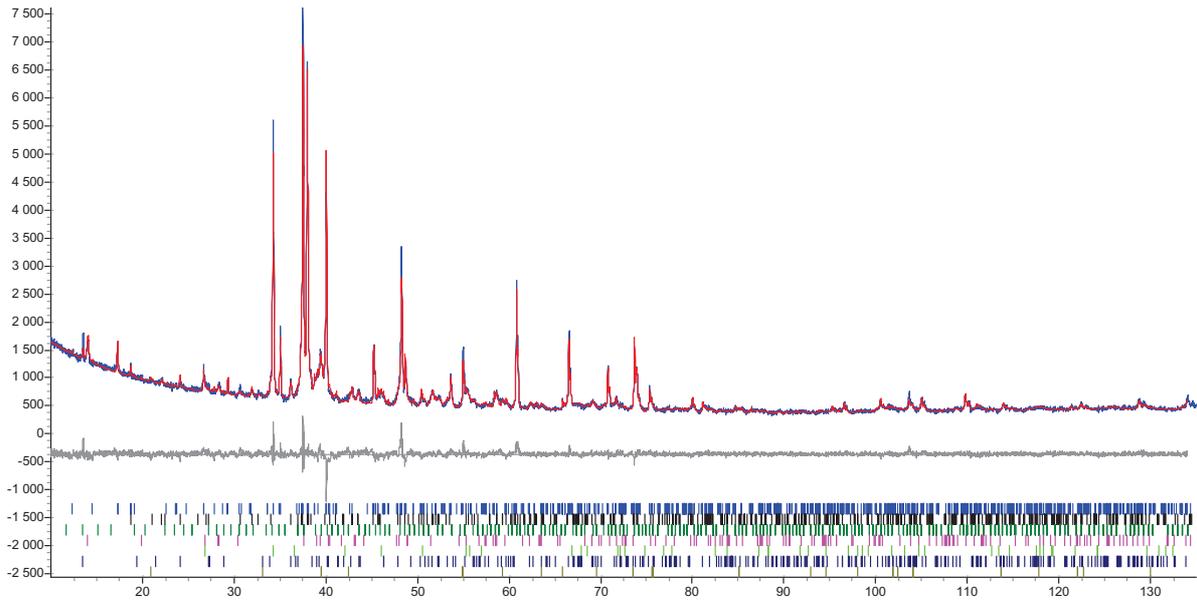
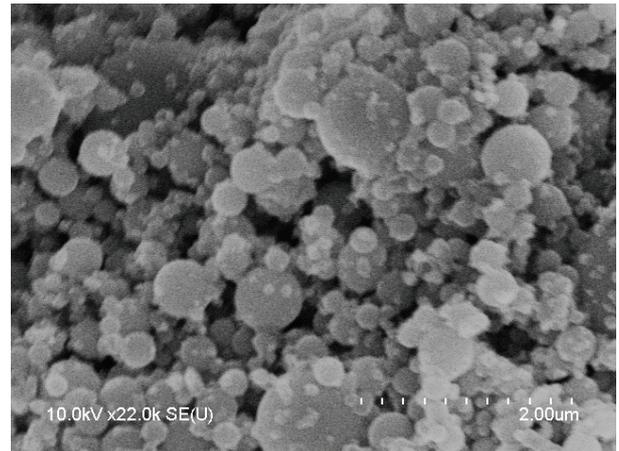
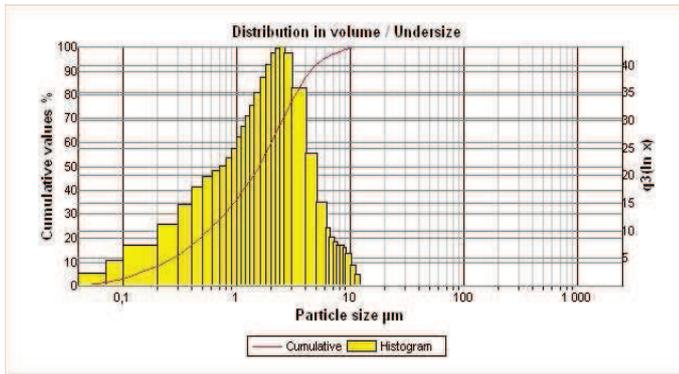


Figure III-A-3 : Ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de ciment. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés en traits bleu et rouge. La courbe grise est la courbe différence entre le diffractogramme observé et calculé. Les contributions des diverses réflexions de Bragg sont de haut en bas : l'alite M1, la bélite  $\beta$ , le  $C_3A$ , le  $C_4AF$ , la calcite, le gypse, et la portlandite.

## III-A-2 Inclusions granulaires

### III-A-2-a Fumée de silice

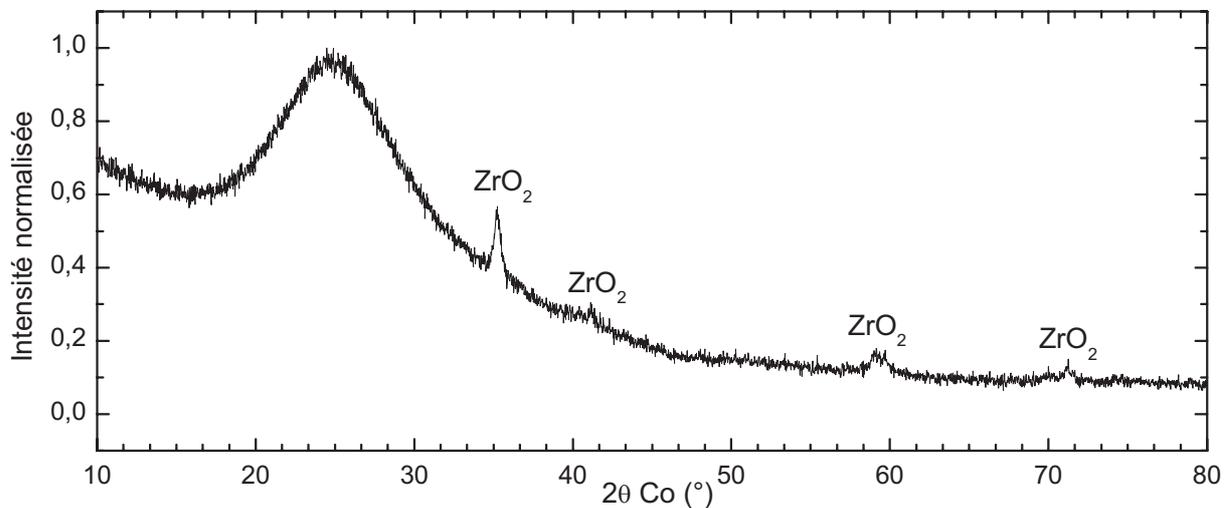
La Figure III-A-4 (a) reporte la courbe granulométrique des fumées de silice, et la Figure III-A-4 (b) illustre la morphologie sphérique des particules. Le diffractogramme de la fumée de silice (Figure III-A-5) montre la présence d'une phase majeure amorphe, ici la silice amorphe. Les pics fins observés sont dus à la présence d'une phase minoritaire cristallisée de  $ZrO_2$  (§ I-B-2-c ). La présence de cette phase de  $ZrO_2$  est compatible avec l'analyse élémentaire de la fiche technique (Tableau III-A-1) et nos microanalyses X (MEB-EDX) réalisées sur les particules de fumée de silice.



(a)

(b)

**Figure III-A-4 :** (a) Analyse granulométrique de la fumée de silice (b) Microstructure des fumées de silice. Image MEB en électrons secondaires.

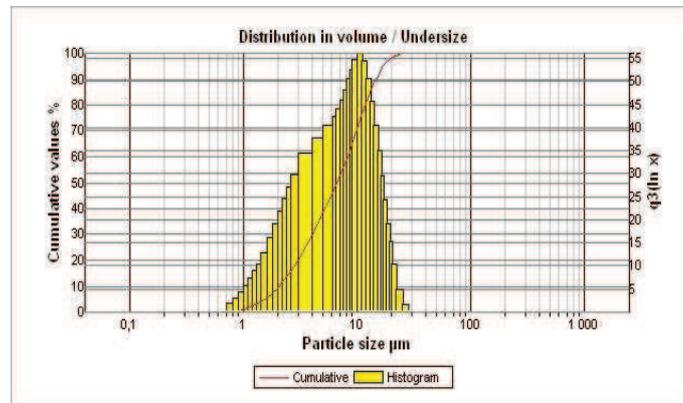


**Figure III-A-5 :** Diffractogramme de la fumée de silice. La plupart de l'échantillon contient de la silice amorphe. Les pics fins observés sont dus à la présence d'une phase minoritaire cristallisée de  $ZrO_2$ .

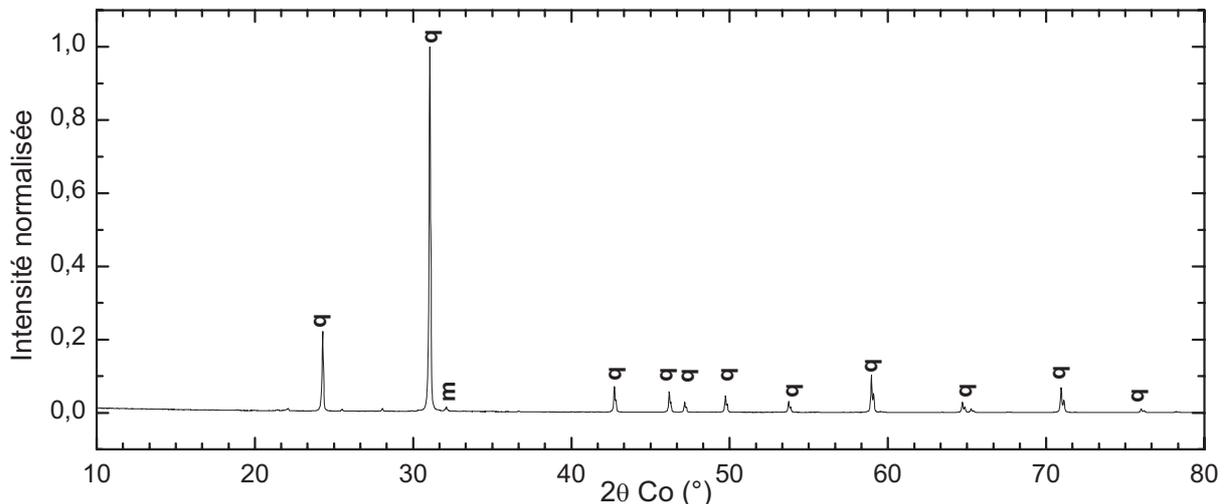
### III-A-2-b Quartz broyé

Le quartz broyé utilisé au cours de nos essais est le millisil C400 du centre de production de Compiègne commercialisé par Sibelco. Son analyse granulométrique est reportée à la Figure III-A-6. Le diffractogramme présenté à la Figure III-A-7 confirme la présence majoritaire de la phase  $\alpha$ -quartz (q). Le quartz est très bien cristallisé et on voit même avec le montage utilisé les réflexions de très faible intensité de la raie  $K_{\beta}$  du Co et  $L_{\alpha 1}$  du W. Les autres pics résiduels de très faible intensité peuvent être attribués à la microcline  $KAlSi_3O_8$ , phase souvent présente dans le quartz. Le seul pic bien isolé (noté m) est situé à

$2\theta_{Co} = 32,1^\circ$ , les autres pics sont dans les pieds de raies du quartz. Une fluorescence X a été réalisée (cf. Annexe 1) et valide bien la présence des éléments mineurs K et Al.



**Figure III-A-6 :** Analyse granulométrique du quartz broyé



**Figure III-A-7 :** Diffractogramme du quartz broyé. La quasi-totalité des pics s'explique par la présence de la forme  $\alpha$  du quartz (**q**). La raie de très faible intensité à  $2\theta = 32,1^\circ$  est une réflexion de la microcline (**m**).

### III-A-2-c Sable

Le sable utilisé est un sable référencé CV32 du centre de production de Crépy en Valois commercialisé par Sibelco. Il représente le plus gros granulats du BPR. Sa distribution granulométrique est donnée à la Figure III-A-8. Le diffractogramme est quasi-identique à celui du quartz broyé, puisque le sable contient principalement la phase  $\alpha$ -quartz, et de façon très minoritaire de la microcline (Figure V-B-3).



physiques et mécaniques exceptionnelles. Dans ce qui suit, on détaillera la stratégie de composition en mettant l'accent sur le temps de malaxage.

### III-B-1 Stratégie de composition des formulations

Le but de cette étude préliminaire consiste à optimiser la composition du mélange afin qu'il soit extrudable. Pour cette raison, il faut que le matériau ait un comportement essentiellement plastique et qu'il soit capable de s'écouler à partir d'une certaine valeur de sollicitation. Une fois l'écoulement démarré, le matériau s'écoule aussi longtemps que s'exerce la sollicitation. A la sortie de la filière, où la sollicitation s'annule, le matériau présente un aspect solide, ce qui permet à l'objet de conserver la forme de l'outil de mise en forme.

Le matériau doit répondre à deux critères d'extrudabilité : la fluidité et la stabilité dimensionnelle en sortie de la filière. En effet une pâte très fluide est facilement extrudable mais manque de résistance mécanique donc de stabilité dimensionnelle en sortie de filière. Les travaux préliminaires ont consisté à observer le comportement de la pâte en balayant en Eau/Ciment (E/C = 0,2 à 0,16), Polymère/Ciment (P/C). Le dosage en fumée de silice (FS/C) est fixé à 1/4 ou 3/16 selon la présence ou non de quartz broyé (QB/C). Les pâtes sont toujours obtenues ici avec le même temps de malaxage de 20 minutes. A l'issue de ces essais, les formulations retenues sont celles à plus faible rapport E/C = 0,16 (Tableau III-B-1).

E/C	P/C	FS/C	QB/C	Etat	Extrudabilité
0,2	0,5	0,25	0	fluide	extrudable
	1	0,25	0	trop fluide	non extrudable
0,18	0,5	0,25	0	fluide	extrudable
	1	0,25	0	fluide	extrudable
0,16	0,5	0,25	0	fluide	extrudable
	1	0,25	0	fluide	extrudable
	1,8	0,25	0	trop fluide	non extrudable
	1.8	0,25*3/4	0,25*1/4	fluide	extrudable
	2	0,25*3/4	0,25*1/4	fluide	extrudable
	2.2	0,25*3/4	0,25*1/4	Trop fluide	non extrudable

**Tableau III-B-1 : Optimisation des formulations en fonction de leur extrudabilité**

### III-B-2 Effet du temps de malaxage

Une pré-étude du temps de malaxage sur les compositions retenues ( $E/C = 0,16$ ) a été réalisée avant de lancer la série d'essais sur le mélange, pour déterminer les conditions opératoires, en particulier l'ordre et la cadence d'introduction des différents constituants dans la cuve et surtout le temps de malaxage. Une fois optimisées, ces conditions seront respectées pour tous les mélanges.

Le respect de ces procédures de malaxage doit permettre d'assurer la meilleure homogénéité de la pâte finale pour une bonne reproductibilité. Les mélanges retenus sont ceux qui peuvent être extrudés.

La présence d'une quantité très faible d'eau dans nos mélanges compromet d'une façon importante la cohésion des grains et par suite l'écoulement du matériau. L'ajout du superplastifiant pourrait être une bonne alternative pour remédier à cette contrainte à condition d'avoir une énergie de malaxage suffisante. Celle-ci permettra une meilleure thixotropie de la pâte finale. Pour contrôler ce paramètre, l'inspection visuelle peut être d'un grand secours. La Figure III-B-1 a montre un mélange trop sec et dont l'état ne changera pas même en prolongeant le temps de malaxage. Cet état est caractéristique d'un mélange trop pauvre en eau pour assurer des liaisons intergranulaires. La Figure III-B-1 b montre un autre état qui est complètement différent du premier, indépendamment du temps de malaxage. Il caractérise plutôt un excès de dosage en superplastifiant, ce qui engendrera la formation des grumeaux.



**Figure III-B-1 :** Cas de mauvaises formulations (a) mélange trop sec (b) formation de grumeaux

Ces deux mêmes états peuvent être rencontrés comme phase intermédiaire avant l'obtention d'une pâte cohésive. En effet le premier état est obtenu après un temps de malaxage de cinq minutes (Figure III-B-2 a). Le prolongement de ce temps apporte une énergie de malaxage supplémentaire qui induit des ponts liquides et des liaisons supplémentaires entre particules formant ainsi des grumeaux. Ceci est observé après dix minutes de malaxage (Figure III-B-2 b). En ramenant ce temps à vingt minutes, la majorité des points de contact entre particules seront reliés par des ponts liquides et la porosité interparticulaire des agglomérats formés disparaîtra progressivement. On obtient ainsi une pâte cohésive et maniable (Figure III-B-2 c).



(a) 5 minutes

(b) 10 minutes

(c) 20 minutes

**Figure III-B-2 :** *Cas de formulations optimisées : états successifs lors du malaxage*

A l'issue de cette étude préliminaire, cinq bétons nous semblent intéressants à étudier, dont quatre sont extrudables. Les mélanges retenus ont été caractérisés au moyen des essais d'étalement au cône d'Abrams. L'objectif était de vérifier la fluidité du matériau (Figure III-B-3).



**Figure III-B-3 :** *Essai d'étalement au cône d'Abrams*

### III-B-3 Composition des BPR retenus

Parmi les cinq bétons notés BPR1-5, les trois premiers sont réalisés avec les composants suivants : ciment, fumée de silice, sable et superplastifiant. A ces composants, on substitue une partie de la fumée de silice par du quartz broyé pour les deux derniers bétons. Les formules ont été choisies afin d'étudier l'effet du dosage en superplastifiant et de l'ajout du quartz broyé sur nos formulations pour un même rapport E/C. Le détail de chacune des formulations considérées est reporté dans le Tableau III-B-2 et schématisé par la Figure III-B-4.

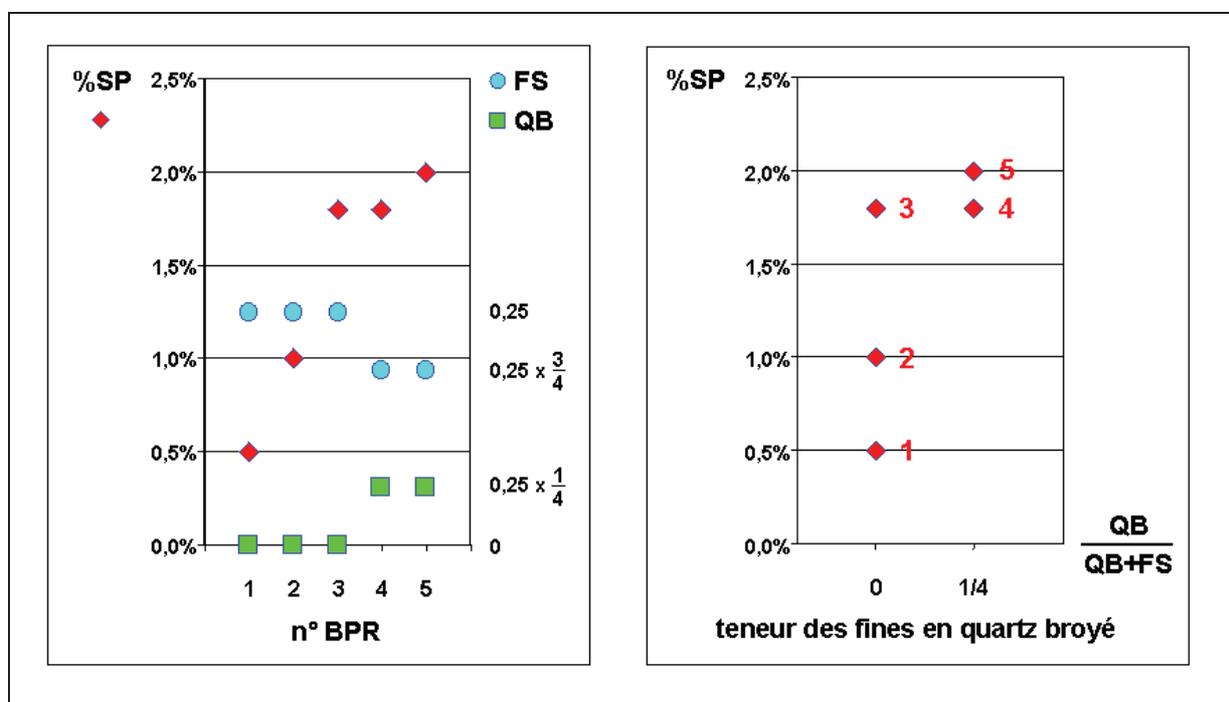
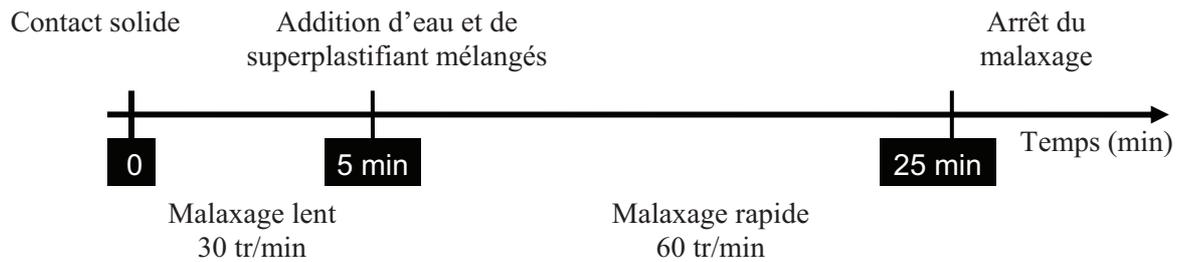


Figure III-B-4 : Composition des cinq formulations de BPR (cf Tableau III-B-2)

### III-B-4 Protocole de préparation et de conservation des BPR

Les cinq bétons ont été fabriqués en mélangeant les constituants solides avec de l'eau du réseau public de la ville de Saint-Nazaire. Les procédures et les temps de malaxage sont détaillés sur la Figure III-B-5. Le malaxeur de capacité 20 l utilisé est conforme à la norme EN 196-1.



**Figure III-B-5 : Protocole de malaxage des BPR**

On a adopté rigoureusement la même procédure de malaxage des mélanges afin d'avoir des matériaux ayant des propriétés quasi constantes pour chaque gâchée. Cela concerne à la fois le temps de malaxage, la vitesse de malaxage et l'ordre d'introduction des constituants dans le malaxeur selon [Neville\_2000]. Pour l'ordre d'incorporation des constituants granulaires, l'ordre choisi était du plus fins au plus gros.

A la fin du malaxage, des éprouvettes 4x4x16 et des éprouvettes cylindriques 11x22 pour les essais mécaniques et de transfert ont été fabriquées.

Les éprouvettes 4x4x16 ont été démoulées au bout de 72 h. Les échantillons sont enveloppés par un film plastique afin d'éviter tout échange hydrique avec le milieu extérieur. Ils sont ensuite entreposés dans une chambre humide, à humidité et température contrôlées, jusqu'à l'échéance de mesure.

A l'issue de leur démoulage (72 h), les éprouvettes 11x22 ont été conservées dans l'eau (Figure III-B-6) pendant deux mois.



**Figure III-B-6 : Conservation humide des éprouvettes**

Proportions		Ciment	Sable	Fumée de silice	Quartz broyé	Superplastifiant	Eau
BPR 1	rapportées à la masse de ciment	1	1,1	0,25	0	0,5%	0,16
	en kg/m <sup>3</sup>	962	1058	241	0	4,8*	151
BPR 2	rapportées à la masse de ciment	1	1,1	0,25	0	1%	0,16
	en kg/m <sup>3</sup>	970	1067	243	0	9,7*	137
BPR 3	rapportées à la masse de ciment	1	1,1	0,25	0	1,8%	0,16
	en kg/m <sup>3</sup>	966	1063	242	0	17*	123
BPR 4	rapportées à la masse de ciment	1	1,1	0,25x3/4	0,25x1/4	1,8%	0,16
	en kg/m <sup>3</sup>	977	1075	183	61	18*	123
BPR 5	rapportées à la masse de ciment	1	1,1	0,25x3/4	0,25x1/4	2%	0,16
	en kg/m <sup>3</sup>	976	1074	183	61	20*	119

(\*) masse en extrait sec

**Tableau III-B-2** : Composition des cinq formulations de BPR (cf Figure III-B-4)

## Conclusion

Dans une première partie de ce chapitre, nous avons détaillé les résultats de la caractérisation des matières premières solides (ciment et inclusions granulaires) par granulométrie laser, Diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique à Balayage. Nous avons tout particulièrement observé que les ciments employés contiennent du polymorphe M1 de l'alite.

Puis, dans une seconde partie nous avons recherché les conditions d'obtention de BPR extrudables en optimisant leur formulation. Nous avons montré l'influence du temps de malaxage sur l'état du matériau. A l'issue de cette étude, cinq formulations ont été retenues et un protocole unique de préparation et de conservation a été fixé afin d'être suivi tout au long de ce travail.

## IV

# EXTRUDABILITE ET PROPRIETES AU JEUNE AGE ET A LONG TERME

Outre les performances mécaniques et de durabilité, l'aspect architectural et la mise en place du béton constituent un défi majeur pour la communauté scientifique nationale et internationale. L'extrusion pourrait être une alternative prometteuse quant à ces problèmes. L'obtention des matériaux profilés par ce procédé mécanique de fabrication industrielle est très répandue pour de nombreux produits (métaux, matières plastiques, matières composites, argiles, aliments,...) et qui permet d'obtenir des cadences de production élevées. Son application au béton reste limitée et même marginale, notamment pour les Bétons de Poudres Réactives (BPR). Ces bétons sont considérés comme des bétons modernes car les principes et les règles mis au point pour leur formulation et leur préparation se différencient beaucoup de ceux généralement utilisés pour les bétons traditionnels. Ils se caractérisent par des résistances mécaniques très élevées. De telles performances mécaniques sont obtenues en optimisant la microstructure du matériau et en minimisant sa porosité. Le rapport E/C est l'un des paramètres clés : sa diminution engendrerait une baisse de la porosité du béton et améliorer ainsi sa résistance mécanique et ses propriétés de transfert. L'utilisation de la fumée de silice ainsi que le quartz broyé pourrait améliorer ces propriétés.

La présente étude s'intéresse à la mise au point et à la caractérisation à court et à long terme de Bétons de Poudres Réactives Extrudables.

Au cours de cette étude, cinq BPR ont été préparés avec différents dosages en superplastifiant, en fumée de silice et en quartz broyé. L'extrudabilité de ces bétons a tout d'abord été évaluée à l'aide d'essais réalisés avec une extrudeuse à piston. Puis, l'influence de la composition des BPR sur leurs propriétés au jeune âge (hydratation et retrait endogène) et à plus long terme (propriétés mécaniques à 28 jours, perméabilité au gaz, porosité accessible à l'eau, coefficient de diffusion des ions chlorure) a été mesurée et analysée.

## **IV-A Extrudabilité**

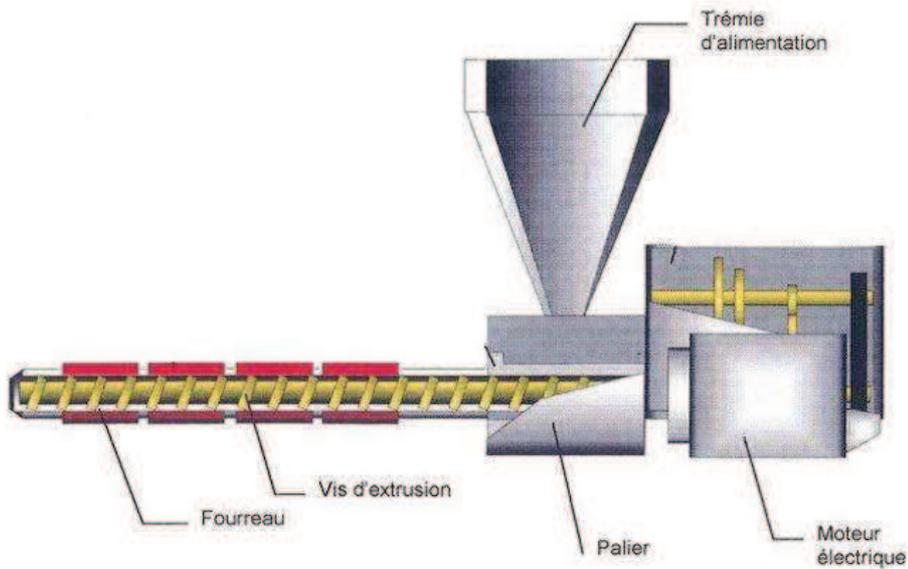
Encore de niche, mais voué à occuper de plus en plus de place dans l'industrie, l'extrusion des matériaux cimentaires est un procédé de mise en place délicat à maîtriser. Ce procédé est largement utilisé pour d'autres matériaux, notamment les matériaux plastiques et viscoplastiques telles que les céramiques [Ribeiro\_2005], les polymères, les produits pharmaceutiques [Rough\_2004] et les produits de l'agro-alimentaire.

Les matières plastiques ont de nombreuses applications mais coûtent parfois chères à la fabrication et nécessitent des transformations énergétiques importantes. La mise en forme des matériaux cimentaires présente l'avantage de se faire à température ambiante et les performances mécaniques apparaissent dans le temps, à froid également. Ainsi, grâce à ces applications de mise en forme, l'industrie cimentière peut conquérir de nouveaux marchés. Plusieurs techniques sont utilisées [Alfani\_2005], à savoir le rhéomètre capillaire, le rhéomètre rotationnel, le plastomètre...etc.

Depuis peu de temps, l'application de l'extrusion aux matériaux cimentaires est devenue un sujet d'actualité qui attire l'attention des chercheurs et des industriels. Ils ne se sont néanmoins intéressés qu'aux pâtes cimentaires ([Perrot\_2006]; [de Gorguette d'Argoeuvre\_2006]) et aux Bétons à Hautes Performances (BHP) [Toutou\_2003].

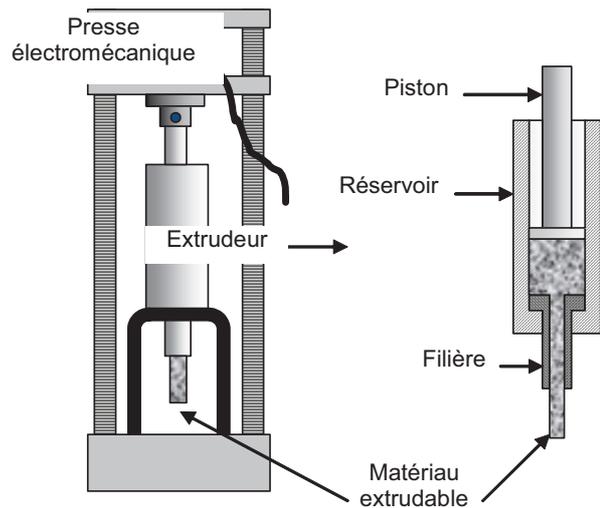
### **IV-A-1 Montage expérimental**

Il existe en général, deux types d'extrudeuses : à vis (mono ou double) et à piston. L'extrudeuse à vis (Figure IV-A-1) est composée : d'une trémie de chargement qui alimente l'extrudeuse du matériau par l'intermédiaire de la zone d'alimentation et d'une vis, placée dans un fourreau fixe transformant le matériau en pâte homogène dont la forme désirée est définie par le moule.



**Figure IV-A-1 : Schéma d'une extrudeuse à vis**

Dans notre cas, une extrudeuse à piston a été utilisée. En effet, l'extrusion s'effectue au moyen d'une presse électromécanique uniaxiale équipée d'un capteur de force de 50 kN. Cette presse, commercialisée par Zwick, fait mouvoir, à vitesse constante, un piston vertical dans un réservoir rempli de pâte (Figure IV-A-2). La filière et le réservoir sont fixés au socle de la presse grâce à un support métallique qui les maintient centrés. Le diamètre et la longueur de la filière sont de 12 mm et 30 mm, respectivement.



**Figure IV-A-2 : Extrudeuse à piston**

Le mouvement de piston est géré automatiquement par un programme qu'on a créé et qui permet de déplacer ce dernier dans le réservoir avec une vitesse fixée. Ce mouvement engendre un déplacement de la matière qui sera contrainte de traverser la filière. Ceci nous permettra de récupérer un extrudat homogène ayant la forme de la filière.

## IV-A-2 Protocole expérimental

Les principales phases du mode opératoire de l'essai d'extrusion sont les suivantes : après malaxage, la pâte préparée a été mise sous vide pendant 5 minutes pour chasser les bulles d'air occlus (Figure IV-A-3) qui influencent beaucoup la force d'extrusion. On suppose que cette opération ne modifie pas sensiblement la teneur en eau du matériau.



**Figure IV-A-3 :** *Echantillon sous vide*

A la fin de cette étape, le matériau frais est conservé dans une boîte hermétique. Il est ensuite introduit, manuellement et sous forme de boulettes (généralement cinq), dans la chambre d'extrusion située au dessus de la filière (Figure IV-A-4). Une fois introduite, chaque boulette est tassée (cinq coups) à l'aide d'une tige métallique. Ensuite, on descend le piston jusqu'à ce qu'il effleure la pâte.



**Figure IV-A-4** : Réservoir rempli du matériau tassé

Afin d'éviter la sortie du matériau au moment de la précompression et de renforcer l'étanchéité, on prend soin de placer une bouche filière qui prendra appui sur un pilon en PVC.

La précompression est lancée 10 minutes après la fin du malaxage. Il s'agit de descendre le piston dans le réservoir, avec une vitesse de 20 mm/min, jusqu'à atteindre la valeur de 2000 N. Puis ce dernier est relevé jusqu'à la consigne de 50 N. Cette phase préliminaire a pour but de préparer la pâte en gommant l'historique de sa mise en place manuelle. Ceci nous permettra d'avoir une pâte avant extrusion qui soit la plus homogène et la plus reproductible possible. La bouche filière est ensuite enlevée, et on dispose d'une minute pour commencer l'essai d'extrusion.

L'opération d'extrusion débute par le déplacement à vitesse constante du piston à l'intérieur du réservoir. Pendant l'essai, la force exercée par le piston et son déplacement sont enregistrés par un logiciel d'acquisition connecté à la presse. Différentes vitesses d'extrusion ont été appliquées afin de mesurer l'effet de ce paramètre sur l'extrudabilité des bétons. Ceci sera détaillé ci-après.

### **IV-A-3 Etude paramétrique**

Les essais d'extrusion ont été effectués à trois vitesses constantes de déplacement du piston. La Figure IV-A-5 illustre l'un de ces essais : à la sortie de la filière, le matériau s'écoule de manière continue en formant un extrudat visuellement homogène et sans fissure.

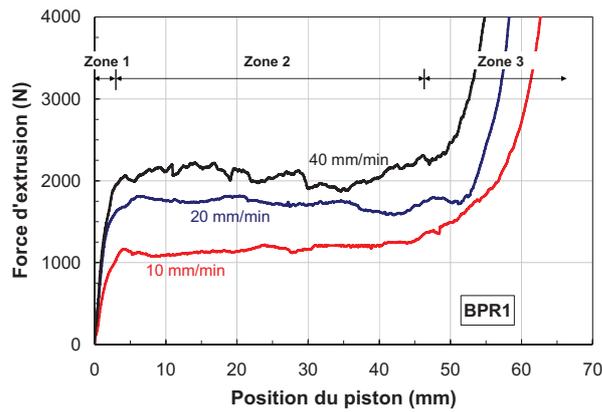


**Figure IV-A-5 :** *Essai d'extrusion sur BPR extrudable : boudin homogène et sans fissure*

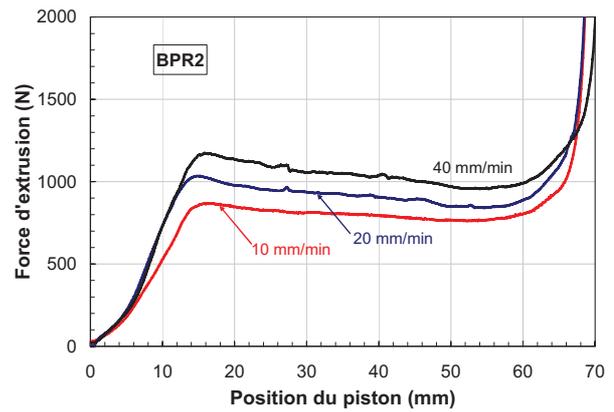


**Figure IV-A-6 :** *Extrudat d'une formulation non extrudable (BPR3) : boudin inhomogène*

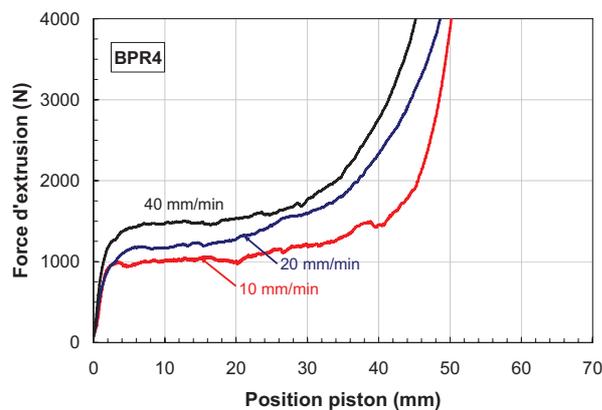
Les Figure IV-A-7 .a, b, c et d présentent les courbes de force d'extrusion appliquée en fonction du déplacement du piston, obtenues pour les quatre bétons extrudables (BPR1, BPR2, BPR4 et BPR5, respectivement) à différentes vitesses d'extrusion. Seul le BPR3 s'est révélé non extrudable car trop fluide (Figure IV-A-6).



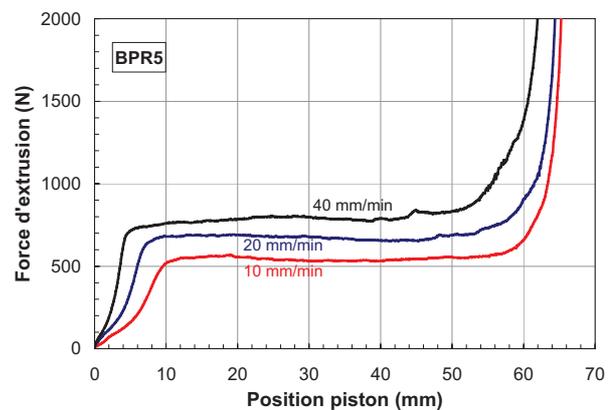
(a) BPR1



(b) BPR2



(c) BPR4



(d) BPR5

**Figure IV-A-7 :** Force d'extrusion en fonction du déplacement et de la vitesse du piston pour les BPR extrudables

L'analyse de chaque courbe met en évidence une évolution en trois phases, segmentée à la Figure IV-A-7.a. (Zones 1, 2 et 3). Ce profil d'évolution est caractéristique des essais réalisés avec une extrudeuse à piston [Aouadja\_1997], [Perrot\_2006] :

- La première partie des courbes (Zone 1) correspond à une phase d'écoulement non stationnaire liée à la mise en place et au tassement de l'échantillon dans le réservoir de l'extrudeuse. La durée de cette phase est notamment influencée par la variation du dosage en adjuvant : tout autre paramètre de composition restant constant par ailleurs, on observe qu'une augmentation du dosage en superplastifiant engendre un rallongement de la Zone 1 des courbes.
- La deuxième phase (Zone 2) représente une zone d'écoulement stationnaire, qui indique qu'un régime permanent d'écoulement du matériau est établi. A ce moment, le

matériau atteint son seuil de plasticité [Perrot\_2006]. Le palier correspond à la force nécessaire à l'extrusion du béton : cette force s'accroît lorsque la vitesse d'extrusion augmente et elle diminue à mesure que le dosage en superplastifiant augmente, à dosage identique en constituants solides.

- La troisième phase (Zone 3) marque la fin de l'essai d'extrusion. Elle se caractérise par une évolution rapide de la force exercée pour un faible déplacement du piston. Cette phase correspond à la compression de la zone morte de l'extrudeuse et à la vidange totale de la filière.

Le Tableau IV-A-1 résume les différentes forces correspondant à la zone 2 (palier d'extrusion), pour les différents BPR extrudables en variant la vitesse de déplacement du piston.

	Force (N)			
	BPR1	BPR2	BPR4	BPR5
V1 = 10 mm/min	1200	800	1000	550
V2 = 20 mm/min	1750	900	1200	700
V3 = 40 mm/min	2000	1050	1400	800

Tableau IV-A-1 : *Récapitulatif des forces correspondant au palier d'extrusion en fonction de la vitesse du piston pour les différents BPR extrudables*

Au terme de ces essais, les résultats obtenus sur les BPR4 et BPR5 montrent que la substitution partielle de la fumée de silice par du quartz broyé permet d'augmenter suffisamment la viscosité du matériau pour le rendre extrudable, même pour un dosage en superplastifiant élevé.

## IV-A-4 Répétabilité

Au cours de cette étude et afin de valider nos dispositif et protocole expérimentaux, nous avons effectué des essais de répétabilité sur tous les BPR. La Figure IV-A-8 montre les courbes d'extrusion obtenues sur le BPR4 à une vitesse de 10 mm/min pour deux essais différents. On remarque que les courbes sont très similaires.

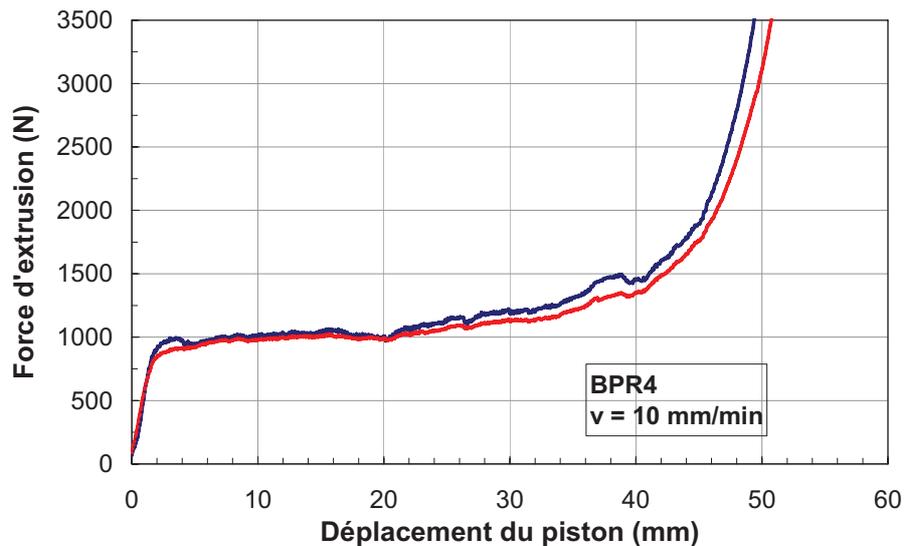
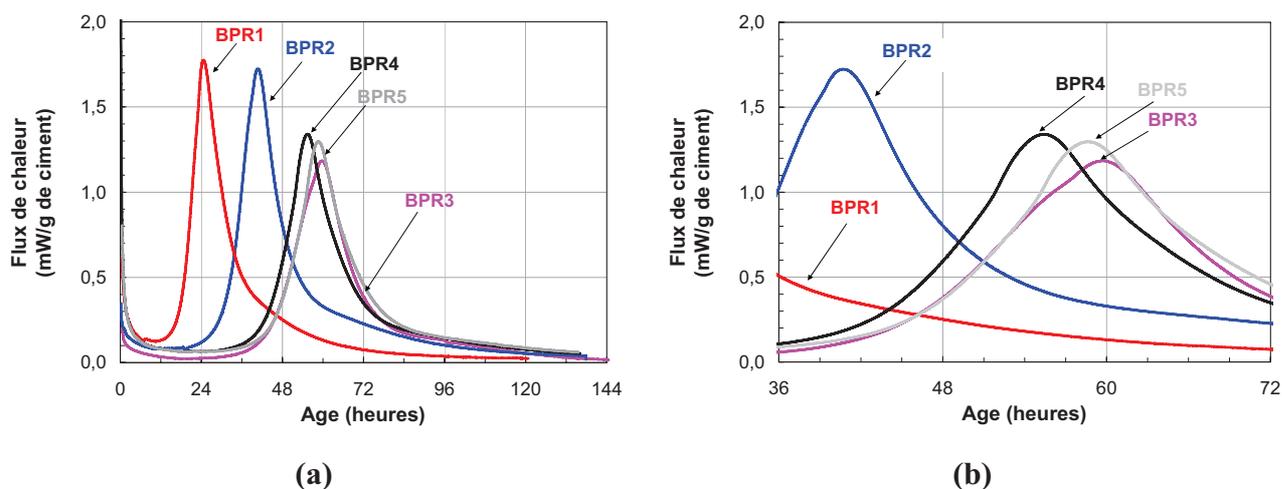


Figure IV-A-8 : Essai de répétabilité sur le BPR4

## IV-B Propriétés au jeune âge : hydratation et retrait

### IV-B-1 Chaleurs d'hydratation

La Figure IV-B-1 présente les évolutions du flux de chaleur d'hydratation mesuré par microcalorimétrie isotherme pour les différents bétons. Chaque courbe se caractérise par une période dormante marquée par une très faible variation du flux de chaleur, suivie par un pic indiquant une phase d'activité chimique intense du liant en cours d'hydratation : ce pic apparaît généralement au cours de la prise du matériau. Au jeune âge, l'activité chimique des BPR est principalement liée à l'hydratation du ciment. En effet à 20°C, l'activité pouzzolanique de la fumée de silice reste très faible pendant plusieurs jours [Mansoutre\_1996], [Loukili\_1999], [Mollah\_2000] et est quasiment inexistante pour le quartz broyé [Mansoutre\_1996].



**Figure IV-B-1 :** Flux de chaleur d'hydratation. (a) 0 – 144 h ; (b) : zoom entre 36 et 72 h

#### IV-B-1-a Effet du dosage en superplastifiant

L'augmentation du dosage en superplastifiant induit un allongement de la période dormante des réactions d'hydratation du liant. Ce ralentissement est particulièrement significatif pour le BPR3 et se traduit également par une diminution de l'intensité du pic de flux de chaleur. Cet effet secondaire du superplastifiant sur l'hydratation du ciment a largement été documenté [Cyr\_2006] : il est généralement expliqué par l'adsorption des macromolécules de l'adjuvant sur les grains. Plusieurs mécanismes d'adsorption de superplastifiant entrent en jeu. De charge négative, les polymères peuvent s'adsorber sur les sites positifs des grains de ciment par simple attraction électrostatique. Plusieurs auteurs [Gu\_1994], [Lota\_2000], [Mollah\_2000] avancent l'approche des réactions potentielles entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et les anions des macromolécules de l'adjuvant. En effet, le complexe formé ralentit la nucléation et la précipitation des composés contenant le calcium, notamment la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ce qui engendre un retard du processus d'hydratation.

#### IV-B-1-b Effet de l'ajout du quartz broyé

L'ajout de quartz broyé permet de limiter partiellement les effets de l'adjuvant sur la cinétique d'hydratation : en effet, le pic de flux de chaleur du BPR4 apparaît environ 4 h plus tôt que celui du BPR3. Cette accélération de réaction est due à trois effets

physiques [Lawrence\_2003]. Dans notre cas, le mécanisme moteur est la nucléation hétérogène qui devient significative dans le cas des fines minérales.

Cet effet bénéfique du quartz broyé sur l'avancement des réactions peut être lié à un effet de site de nucléation : Cyr et al. [Cyr\_2006] ont mis en évidence que la présence de très fines particules (possédant une surface spécifique supérieure à 100 m<sup>2</sup>/kg) pouvait activer l'hydratation du ciment par nucléation hétérogène. Plusieurs études ont souligné que la fumée de silice possédait également cette propriété, mais Kadri et al. [Kadri\_2009] ont récemment prouvé que cet effet accélérateur dépendait fortement du rapport eau/ciment et du dosage en fumée de silice.

Selon les résultats de la présente étude, le quartz broyé se montre plus efficace que la fumée de silice pour accélérer le processus d'hydratation. Par ailleurs, la granularité des particules de quartz broyé, plus grossière que celle de la fumée de silice, pourrait limiter le phénomène d'adsorption d'eau à la surface des grains. Cela se traduirait alors par une augmentation de la proportion d'eau immédiatement disponible pour l'hydratation du ciment. Le Tableau IV-B-1 récapitule les différents pics des différents bétons ainsi que leurs âges d'apparition.

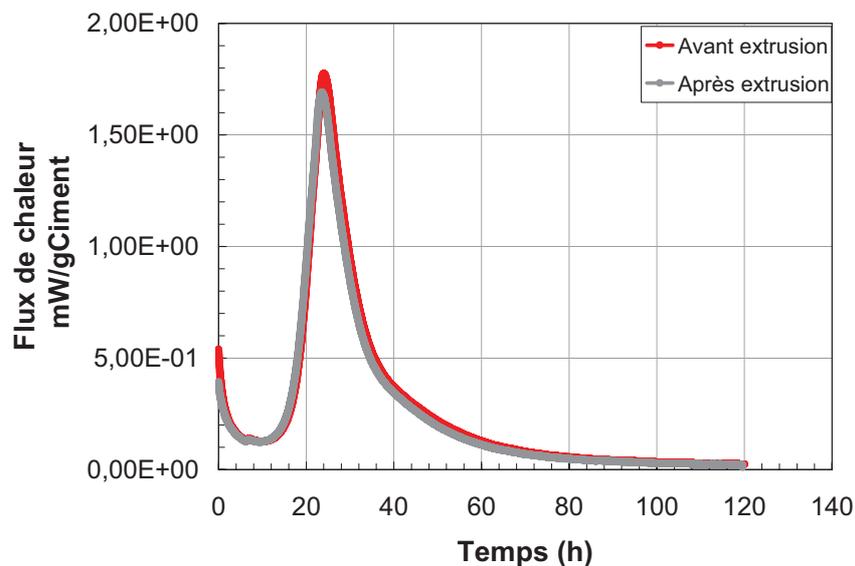
Mélanges	Pic du flux de chaleur	
	Age (h)	Intensité (mW/g de ciment)
BPR1	25,2	1,79
BPR2	40,7	1,77
BPR3	59,7	1,21
BPR4	55,38	1,28
BPR5	58,6	1,26

**Tableau IV-B-1 : Récapitulatif des pics de chaleur**

Au final, les valeurs de pics obtenues dans le cadre de cette étude sont proches de celles rapportées par la littérature (§ I-C). Pour un rapport E/C (0,16) et un dosage en adjuvant (1,8 %) égaux aux nôtres (BPR3), Feylessoufi et al. [Feylessoufi\_2001] ont obtenu un pic de 1,5 mW/g de ciment à 30h. Cette différence pourrait être expliquée par la nature de l'adjuvant utilisé.

### IV-B-1-c Influence de l'extrusion

Nous avons mesuré l'évolution de flux de chaleur d'hydratation du BPR1 avant et après extrusion. Le pic de chaleur détecté apparaît au même moment et semble avoir la même valeur pour les deux états. Contrairement à ce qu'on attendait, l'extrusion ne semble pas modifier la teneur en eau du béton et ainsi son hydratation.



2

Figure IV-B-2 : Influence de l'extrusion sur le flux de chaleur d'hydratation du BPR1

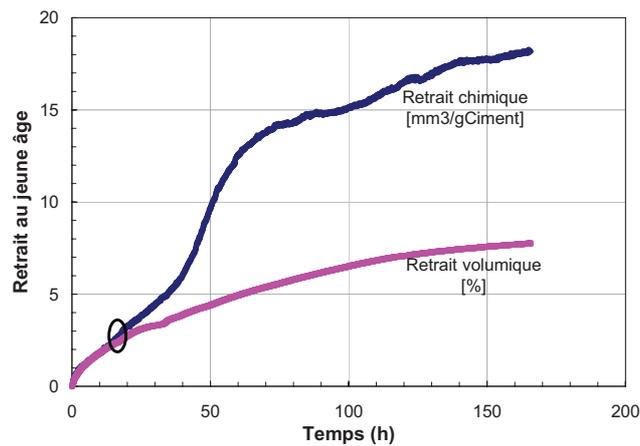
### IV-B-2 Retrait et fissuration au jeune âge

Dans cette section, on étudie le retrait chimique et endogène des 5 formulations de BPR. La première partie sera consacrée à l'effet de la teneur en adjuvant sur ces deux types de retrait. Dans la deuxième partie On étudiera l'effet de la substitution d'une fraction de fumée de silice par du quartz broyé sur ces déformations. Une analyse croisée avec les résultats de suivi d'hydratation et du retrait empêché sera l'objet de la dernière partie.

#### IV-B-2-a Retrait chimique et volumique

Le retrait chimique correspond à la première phase des déformations. Il est dû à la différence de densité absolue entre les réactants (liant et eau de gâchage) et les produits de l'hydratation. La prise et la progressive désaturation du réseau poreux du matériau induisent un second type de déformation, appelé retrait d'autodessiccation. L'autodessiccation des matrices cimentaires est directement liée à la teneur en eau initiale du matériau, un faible

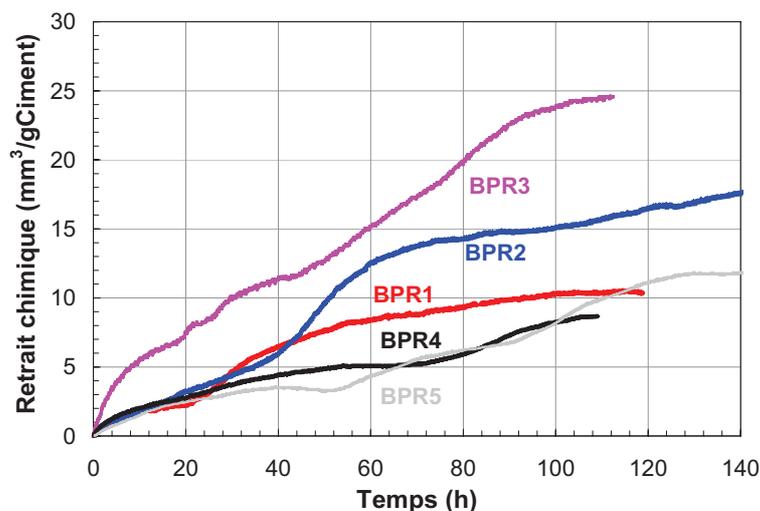
rapport eau/ciment engendrant un retrait d'autodesiccation élevé [Yazici\_2007]. La transition entre retrait chimique et retrait d'autodesiccation est généralement marquée par un « aplatissement » de la courbe de retrait endogène (Figure IV-B-3) [Jiang\_2005] [Yazici\_2007]. La figure montre que la variation de volume absolu est plus importante que la variation de volume externe. En effet, le retrait chimique est généralement plus important que le retrait endogène (externe), cette différence étant particulièrement importante après la prise. La divergence entre les deux retraits s'effectue pendant cette période.



**Figure IV-B-3** : Différence entre retrait chimique et retrait volumique (BPR2)

### i) *Retrait chimique*

La Figure IV-B-4 illustre les courbes du retrait chimique pour les cinq formulations étudiées.

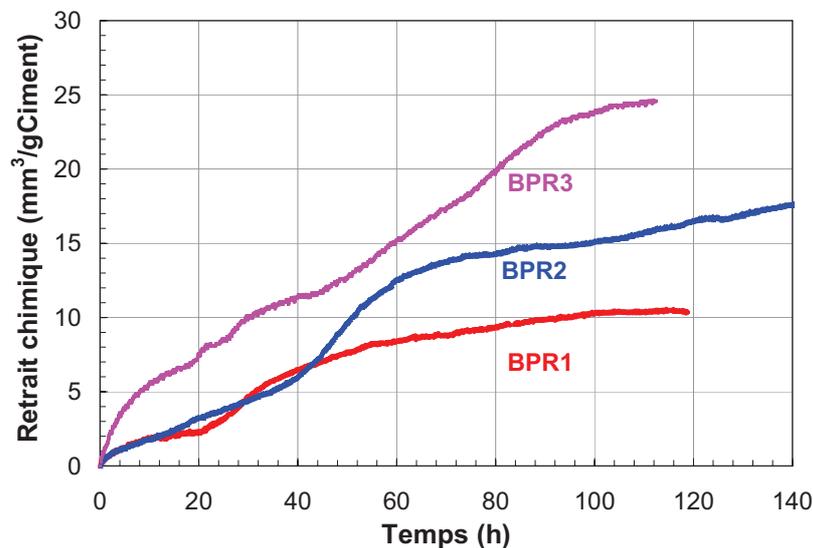


**Figure IV-B-4** : Retrait chimique des différents BPR

Nous pouvons distinguer visuellement deux types d'évolution du retrait. En effet, les courbes de BPR1 et BPR2, de faibles dosages en adjuvant, présentent une allure différente de celles de BPR3, BPR4 et BPR5 dont le dosage en adjuvant est nettement supérieur. Ces dernières présentent deux points d'inflexion.

- Influence du superplastifiant

Afin de voir l'effet de l'adjuvant sur le retrait chimique nous avons représenté sur le même graphique l'évolution du retrait chimique des BPR1, BPR2 et BPR3 (Figure IV-B-5), de teneurs respectives en superplastifiant de 0,5 %, 1 % et 1,8 % et celle de BPR4 et BPR5 (Figure IV-B-6) de dosages respectifs de 1,8 % et 2 %.



**Figure IV-B-5 :** Influence de l'adjuvant sur le retrait chimique (BPR1, BPR2 et BPR3)

Nous remarquons que la formulation avec une faible teneur en superplastifiant présente un retrait chimique nettement moins important que les autres formulations. En effet, à 100 h d'hydratation, le retrait chimique du BPR1 (SP de 0,5 %) est de 10 mm³/gC alors que celui du BPR3 (SP =1,8 %) est de 24 mm³/gC.

La teneur en superplastifiant a une influence directe sur la réaction d'hydratation comme on l'a mentionné au § I-A-6-d . En effet, les chaînes macromoléculaires du superplastifiant s'adsorbent à la surface du ciment et des inclusions granulaires, et donc minimisent les contacts solides. Cela retarde l'apparition d'un squelette granulaire capable de

résister aux déformations. Cependant la présence du quartz semble dissiper l'effet de l'adjuvant : un même retrait (8 %) a été mesuré à 100h pour le BPR4 et le BPR5.

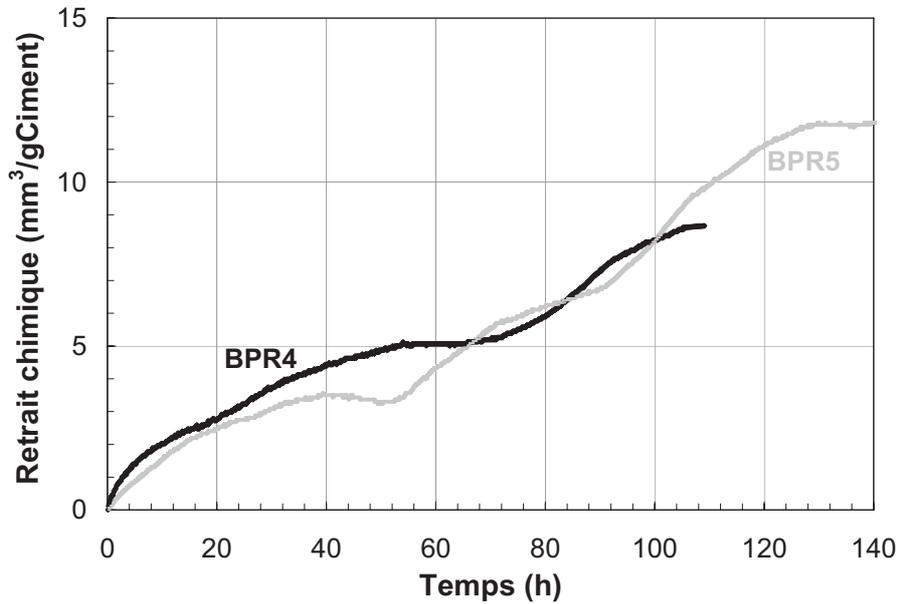


Figure IV-B-6 : Influence de l'adjuvant sur le retrait chimique (BPR4 et BPR5)

Nous avons réussi à trouver une corrélation linéaire entre le retrait chimique et le taux d'adjuvant pour les formulations sans quartz broyé (Figure IV-B-7). Le coefficient de corrélation est très proche de 1.

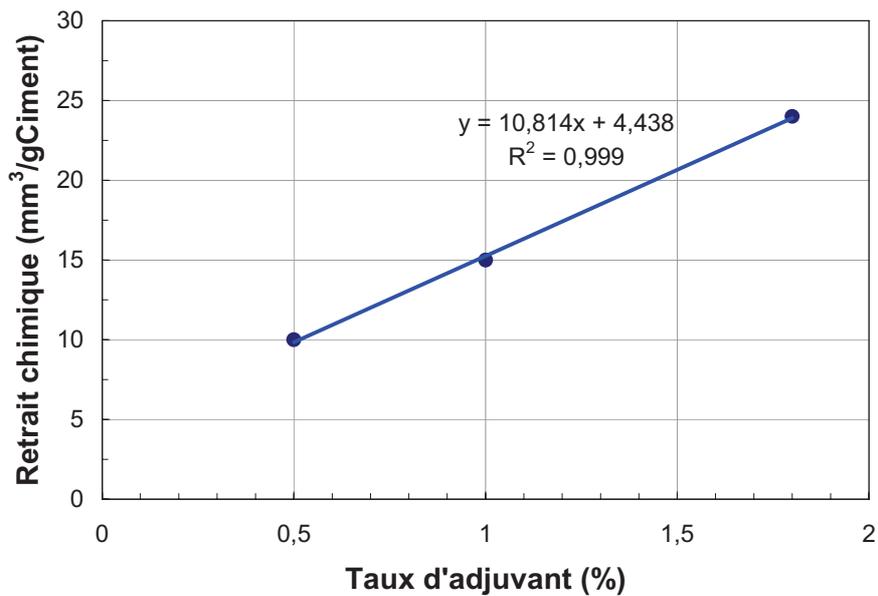


Figure IV-B-7 : Evolution du retrait chimique en fonction du taux d'adjuvant.

- Influence du quartz

L'ajout de quartz broyé permet de limiter partiellement les effets de l'adjuvant sur la cinétique d'hydratation et par suite sur le retrait chimique (§ I-C). L'effet macroscopique ainsi observé est donc étroitement lié à l'état d'hydratation du matériau.

La Figure IV-B-8 montre l'évolution du retrait chimique du BPR3 et BPR4. On remarque que le retrait de la formulation avec quartz broyé (BPR4) est 3 fois moins important que la formulation sans quartz broyé (BPR3) après 100 h d'hydratation. Cela est très vraisemblablement dû à l'augmentation de la compacité de la pâte qui résulte de l'utilisation du quartz. Ce dernier assure probablement un meilleur arrangement granulaire.

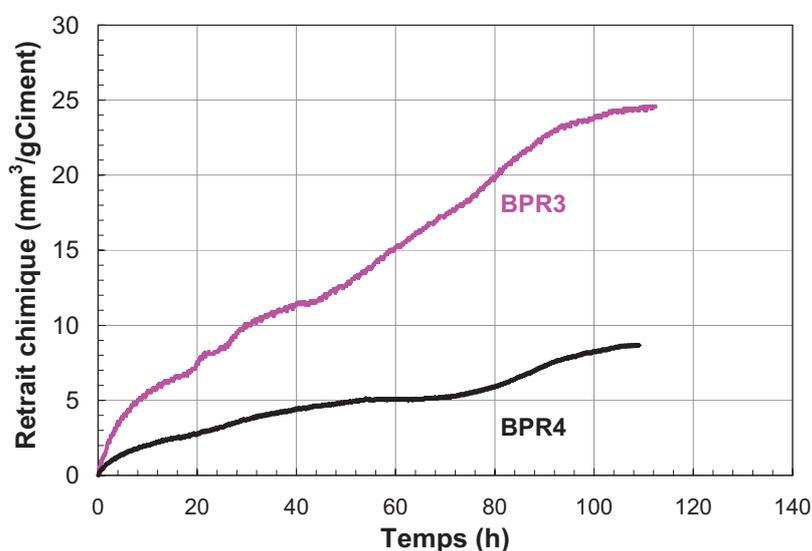


Figure IV-B-8 : Effet du quartz broyé sur le retrait chimique

## ii) Retrait volumique

La Figure IV-B-9 illustre les courbes du retrait volumique pour les cinq formulations étudiées. Il est à noter que leurs allures sont identiques. Elles présentent toutes un point d'inflexion.

Nous pouvons remarquer que la contraction volumique endogène commence par augmenter fortement sur une courte durée (à peu près 4h), avant que la pente de la courbe ne commence à diminuer en indiquant que le retrait évolue moins vite. La durée de cette évolution lente varie d'une formulation à l'autre. Elle dure 24h, 34h, 50h pour les BPR1, BPR2 et BPR5 respectivement, et environ 44h pour les BPR3 et BPR4.

Remarquons que ces périodes correspondent à des périodes de faible activité chimique d'après les courbes du flux de chaleur d'hydratation (Figure IV-B-1).

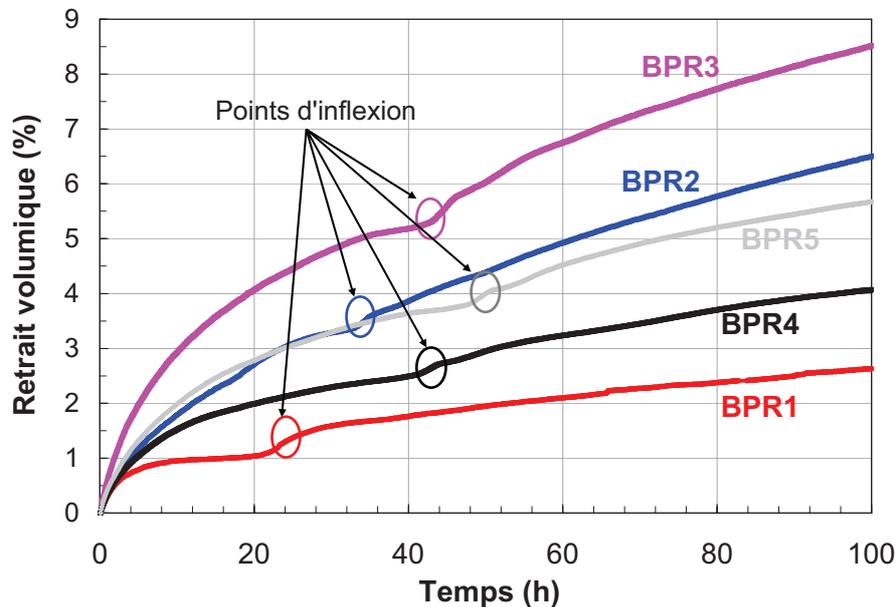


Figure IV-B-9 : Retrait volumique des différents BPR

- Influence du superplastifiant

La représentation du retrait volumique du BPR1, BPR2 et BPR3 d'une part et du BPR4 et BPR5 d'autre part, nous permet de conclure quant à un éventuel effet du dosage en adjuvant sur la contraction endogène (Figure IV-B-10 et Figure IV-B-11).

Nous constatons que la période de faible activité chimique est d'autant plus courte que la teneur en superplastifiant est faible. Cette observation est illustrée par l'évolution de l'activité chimique qui augmente plus tôt pour les formulations de faible dosage en superplastifiant, ce qui permet au matériau de se structurer plus tôt. Le retard de prise induit une augmentation globale du retrait endogène

Chaque courbe présente un point d'inflexion, symbole du changement de régime du retrait endogène, et qui coïncide avec le début de la montée du flux de chaleur d'hydratation, indiquant le démarrage des réactions chimiques qui deviennent de plus en plus intenses (§ I-A-3-f). À partir de résultats obtenus, nous pouvons constater que le retrait mesuré à un instant donné augmente en augmentant le dosage en superplastifiant. En effet, à 100 heures

d'hydratation, le retrait du BPR1 (0,5 % de SP) est de 2,6 % contre 6,5 % et 8,5 % respectivement pour les BPR2 (1 % de SP) et BPR3 (1,8 % de SP).

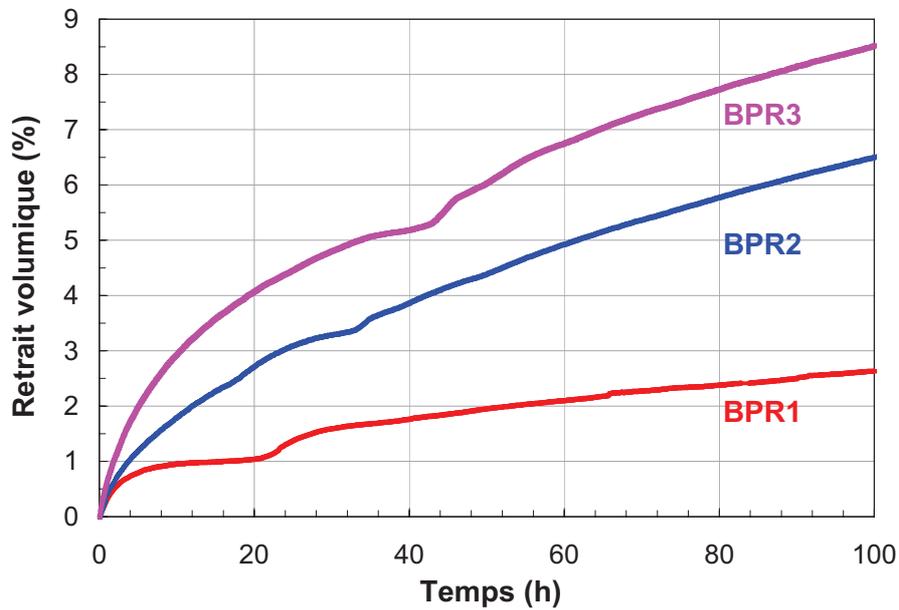


Figure IV-B-10 : Influence de l'adjuvant sur le retrait volumique (BPR1, BPR2 et BPR3)

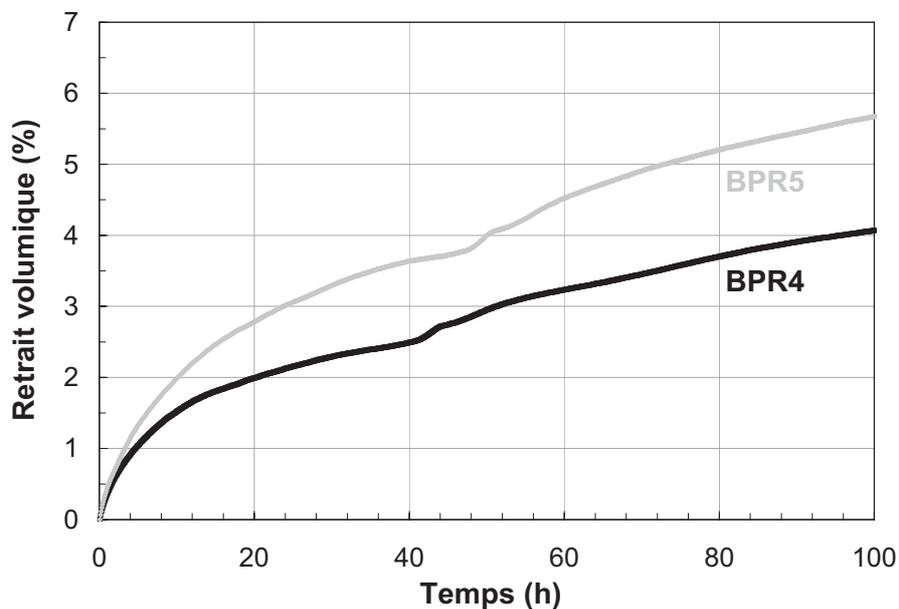


Figure IV-B-11 : Influence de l'adjuvant sur le retrait volumique (BPR4 et BPR5)

- Influence du quartz broyé

La représentation, sur le même graphique, de l'évolution du retrait volumique du BPR3 et du BPR4 (Figure IV-B-12) montre que la contraction chute de moitié en substituant

une fraction de la fumée de silice par du quartz broyé. Cela veut dire que la proportion du quartz introduite sert à établir des contacts mécaniques rigides entre particules et à enrichir le squelette granulaire afin de limiter la contraction volumique.

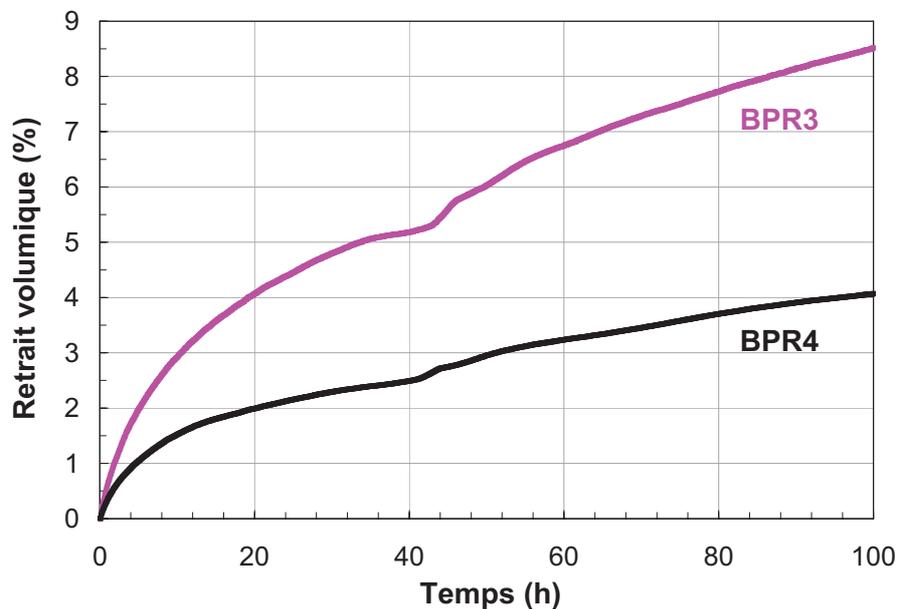


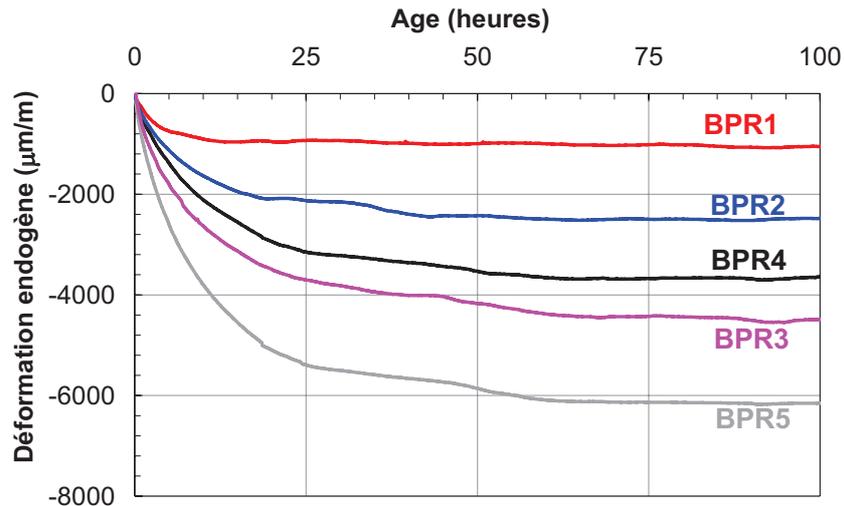
Figure IV-B-12 : Influence du quartz broyé sur le retrait volumique

L'apparition, au même moment, du point d'inflexion (aux alentours de 44h) consolide la théorie d'un phénomène purement mécanique, caractérisé par un blocage de déformations. Dans ce contexte, l'activité chimique du quartz pourrait être négligée.

#### IV-B-2-b Retrait linéique

La Figure IV-B-13 présente les courbes de retrait endogène linéique horizontal des BPR, à 20°C. Au jeune âge, les déformations endogènes résultent de la combinaison de déformations d'origine chimique (contraction Le Chatelier) et d'autodessiccation [Jiang\_2005].

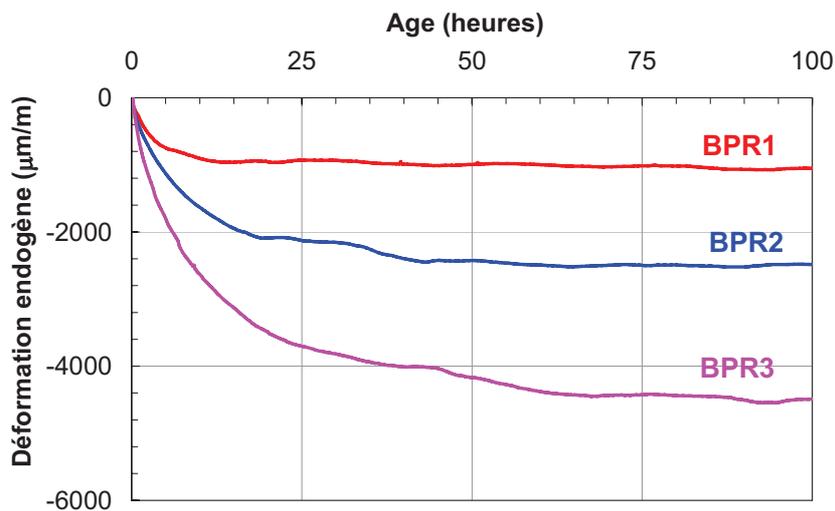
Dans la présente étude, compte tenu des dosages identiques en ciment et en eau des BPR et de la faible réactivité des ajouts minéraux (fumée de silice et quartz broyé) au jeune âge, la différence de retrait endogène entre les bétons étudiés peut être principalement attribuée au dosage variable en adjuvant et à la substitution partielle de la fumée de silice par du quartz broyé.



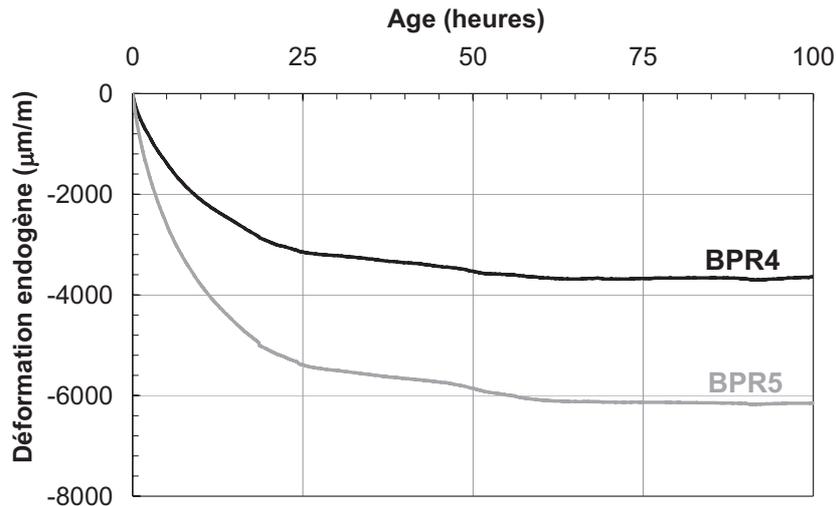
**Figure IV-B-13** : Déformation linéique horizontale ( $\mu\text{m/m}$ ) à  $20^\circ\text{C}$  pour les différents BPR

i) *Influence de superplastifiant*

Le retard de prise causé par l'adjuvant amène à un allongement de la phase des déformations dominée par le retrait chimique et à un retard dans la transition *retrait chimique – retrait d'autodessiccation*. Comme la contraction Le Chatelier a une amplitude plus élevée que celle du retrait d'autodessiccation, le retard de prise induit une augmentation globale du retrait endogène au jeune âge (Figure IV-B-14 et Figure IV-B-15).



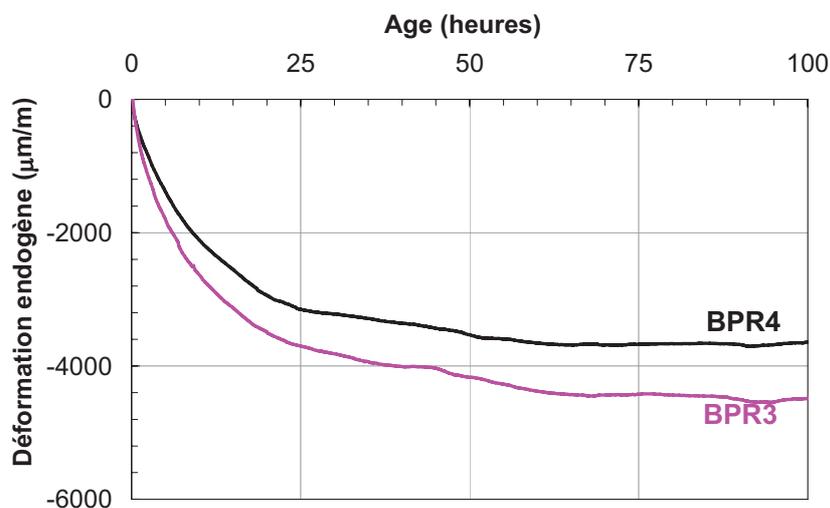
**Figure IV-B-14** : Influence de l'adjuvant sur le retrait linéique horizontal (BPR1, BPR2 et BPR3)



**Figure IV-B-15 :** Influence de l'adjuvant sur le retrait linéique horizontal (BPR4 et BPR5)

ii) *Influence du quartz*

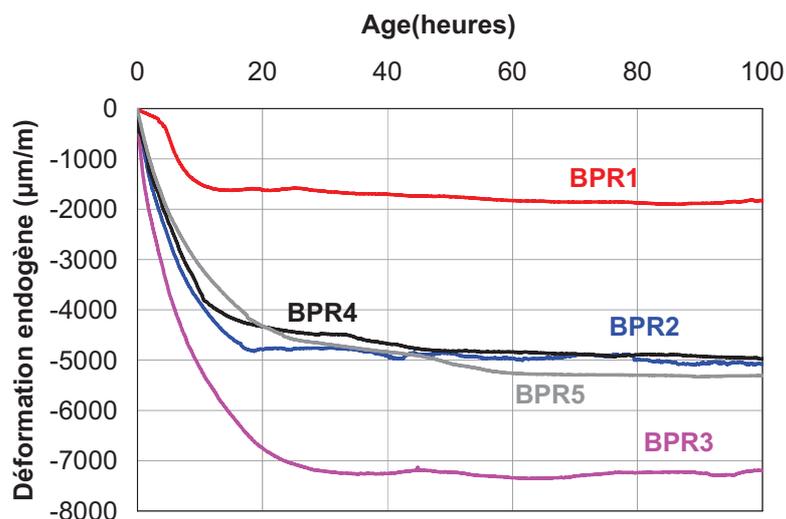
La présence de quartz broyé accélère le processus d'hydratation et atténue donc l'effet retardateur de l'adjuvant sur la prise du béton. Par ailleurs, la présence de quartz broyé assure probablement un meilleur arrangement granulaire et une réorganisation du réseau poreux de la matrice cimentaire : la distribution porale étant l'un des paramètres majeurs contrôlant l'évolution de l'humidité relative interne, l'addition optimisée de quartz broyé pour la réduction des déformations endogènes des BPR nécessiterait des études complémentaires afin de confirmer les résultats obtenus. Une troisième explication au retrait endogène plus faible du BPR4 est son module d'Young plus élevé : soumis à une dépression capillaire interne identique, ce béton se déformera moins que les autres BPR (Figure IV-B-16).



**Figure IV-B-16 :** Influence du quartz broyé sur le retrait linéique horizontal

Le Tableau IV-B-2 récapitule les déformations enregistrées à 100 h pour chaque BPR. Les valeurs obtenues sont proches de celles rapportées par Tazawa et Miyazawa (§ I-D). Ces derniers ont mesuré un retrait de 2500  $\mu\text{m/m}$  à 1 jour, pour une pâte cimentaire de rapport  $E/C = 0,17$ . La déformation mesurée pour nos BPR à 1 jour (82% à 90% de la déformation finale, à 100h), varie entre 900  $\mu\text{m/m}$  (BPR1) et 5300  $\mu\text{m/m}$  (BPR5). Schachinger et al. (§I-D) ont mesuré une déformation endogène de 1500  $\mu\text{m/m}$  à 28 jours pour un BPR de rapport  $E/C = 0,2$ .

Au cours de cette étude, nous avons réalisé des mesures de déformations linéiques verticales sur toutes les formulations (Figure IV-B-17). On remarque que les résultats de mesure du retrait sont très sensibles à la direction de la mesure. En effet, pour toutes les formulations étudiées (mis à part le BPR5), les déformations verticales sont supérieures aux déformations horizontales (Tableau IV-B-2). Cette différence entre les deux méthodes pourrait s'expliquer par la déformation latérale de la partie inférieure de la manchette verticale due à la sédimentation de la phase solide. Cet effet est plus important pour les formulations sans quartz, pour lesquelles le retrait vertical peut atteindre deux fois le retrait horizontal. En effet, en absence du quartz, le matériau est plus fluide. Bouasker [Bouasker\_2007] a quantifié cet effet en mesurant la densité à différentes hauteurs de l'échantillon.



**Figure IV-B-17 :** Déformation linéique verticale ( $\mu\text{m/m}$ ) à 20°C pour les différents BPR

Echantillons	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
Déformation horizontale	1100	2500	4500	3700	6200
Déformation verticale	1800	5100	7200	5000	5300

Tableau IV-B-2 : Déformation endogène horizontale et verticale ( $\mu\text{m/m}$ ) à 20°C pour les différents BPR après 100 heures

### iii) Corrélation entre déformation linéique et taux d'adjuvant

La Figure IV-B-18 montre l'évolution des déformations linéiques en fonction du taux d'adjuvant. On remarque une augmentation de 400 % du retrait linéique horizontal et vertical quand le taux d'adjuvant passe de 0,5 % (BPR1) à 1,8 % (BPR3). Nous avons obtenu une relation linéaire, avec un coefficient de corrélation proche de 1, entre la déformation et le taux d'adjuvant.

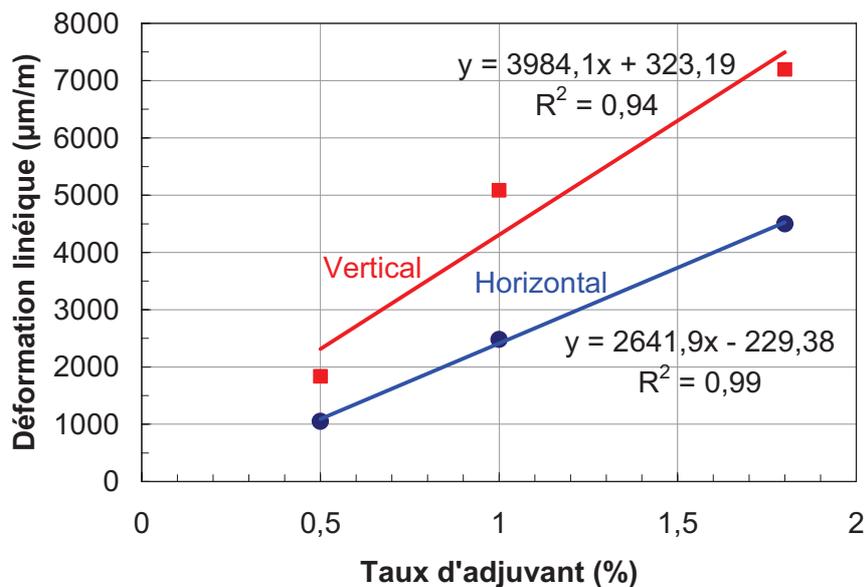


Figure IV-B-18 : Evolution du retrait endogène linéique ( $\mu\text{m/m}$ ) en fonction du taux d'adjuvant (%).

### IV-B-2-c Retrait empêché

La Figure IV-B-21 montre des courbes types de retrait empêché dans des conditions isothermes. Les essais ont été réalisés sur 5 jours.

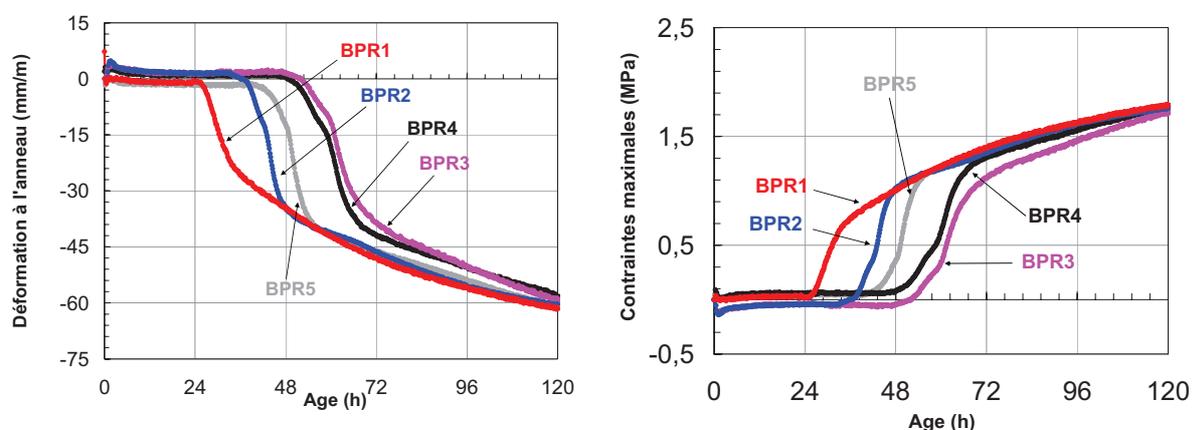
A partir de ces courbes, il est possible d'estimer l'évolution de la contrainte maximale se développant dans les différents BPR, connaissant la rigidité de la matrice cimentaire, celle de

l'anneau ainsi que la géométrie du système expérimental [Hossain\_2003] et [Pertué\_2008]. Les courbes de contrainte maximale sont représentées sur la Figure IV-B-19.

Chaque courbe est caractérisée par deux phases : une première, où la déformation est faible, et une deuxième phase, où la déformation est accélérée. Cette phase est suivie d'une évolution décélérée de la déformation. La durée de chaque phase dépend de la composition de chaque BPR.

A l'exception du BPR5, l'augmentation du dosage en superplastifiant induit systématiquement un allongement de la période dormante. Ce résultat est en accord avec les courbes de microcalorimétrie isotherme : les déformations empêchées commencent à se développer au bout de 26h, 37h, 54h et 52h pour le BPR1, BPR2, BPR3 et le BPR4, respectivement. Ces valeurs correspondent bien au temps d'apparition du pic de flux de chaleur d'hydratation (Tableau IV-B-1). Pour le BPR5, la période dormante « mécanique » est beaucoup plus courte que celle observée sur la courbe de microcalorimétrie : ce résultat, probablement lié au retrait endogène et au module d'Young élevés de ce mélange, nécessite d'éventuelles investigations complémentaires.

Il est important de noter que le dosage en superplastifiant et la présence du quartz broyé ne modifient pas significativement le retrait empêché final des 5 BPR étudiés. Il faut aussi noter qu'aucune fissure n'a été observée au terme de la période d'investigation. En effet, les contraintes maximales dans les différents BPR ne dépassent jamais les 2,5 MPa, alors que la résistance en traction au jeune âge des différents BPR dépasse cette valeur.



**Figure IV-B-19 :** Déformation à l'anneau ( $\mu\text{m/m}$ ) et contrainte maximale (MPa) des différents BPR

## IV-B-2-d 2.3 Analyse croisée

Dans ce paragraphe, on présente les résultats sur les cinétiques du retrait chimique et endogène, libre et empêché ainsi que la cinétique d'hydratation afin de faire une analyse comparative des différentes déformations correspondantes à l'évolution physico-chimiques du matériau et ainsi sa structuration.

Afin de pouvoir le représenter sur la même courbe, nous avons fait le choix de tracer la contrainte maximale du retrait empêché.

La Figure IV-B-20 représente ces différents paramètres croisés pour le BPR1:

Le retrait chimique [ $10^2 \text{ mm}^3/\text{g}$  de ciment]

Le retrait volumique [-]

Le retrait empêché (contrainte maximale [MPa])

Le flux de chaleur d'hydratation [mW/g de ciment]

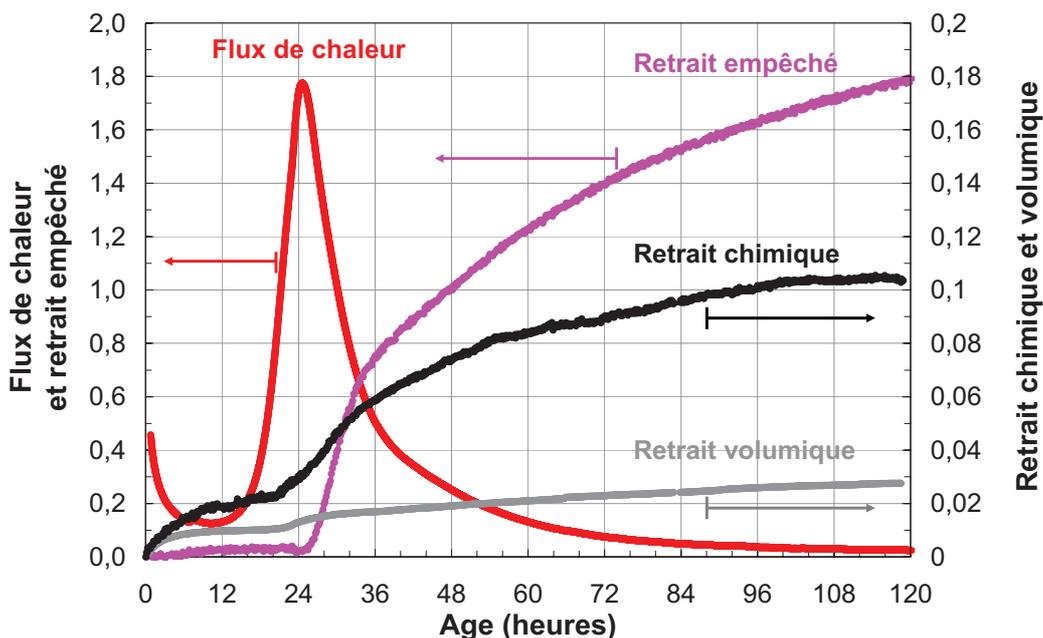


Figure IV-B-20 : Cinétiques des déformations et de flux de chaleur d'hydratation du BPR1

Nous pouvons constater qu'à 26h, le flux de chaleur d'hydratation atteint son maximum. C'est à ce moment là que les déformations empêchées commencent à se développer. Au même moment les courbes représentatives du retrait chimique et endogène transitent d'un régime à un autre en passant par un point d'inflexion. Le pic thermique atteint,

reflète la forte activité chimique décrivant ainsi la période de prise, au cours de laquelle le matériau commence à durcir et développer une rigidité qui lui permet de s'opposer aux déformations.

Les mêmes constatations sont valables pour un BPR avec quartz broyé (BPR4), bien que les points d'inflexion ne correspondent pas vraiment au pic thermique (Figure IV-B-21). En effet, la présence du quartz pourrait changer le mécanisme de structuration du matériau, même en absence d'un traitement thermique. Cependant, les déformations empêchées commencent à se développer au moment de la forte activité chimique caractérisée par le pic thermique.

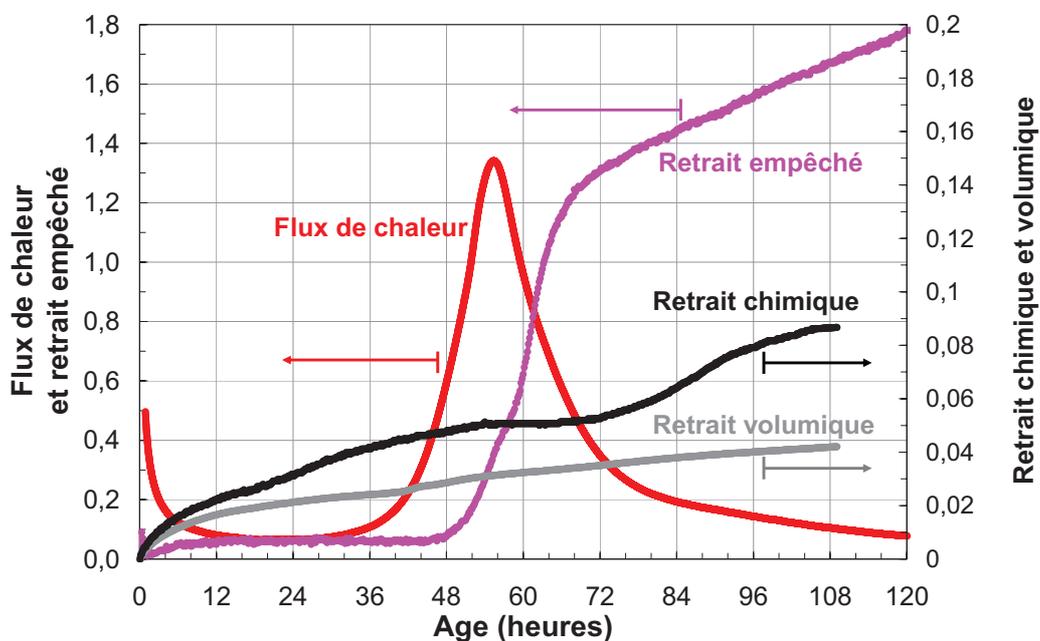


Figure IV-B-21 : Cinétiques des déformations et de flux de chaleur d'hydratation du BPR4

### IV-C 3. Propriétés à long terme des BPR

A l'issue de leur caractérisation au jeune âge (hydratation et retrait), les matériaux étudiés ont été caractérisés à long terme du point de vue mécanique, et durabilité. Dans cette section, on présentera les résultats obtenus sur les différents BPR étudiés qui seront tous rassemblés dans le Tableau IV-C-2.

## IV-C-1 Propriétés mécaniques

Afin d'étudier l'évolution du comportement mécanique des BPR en fonction du temps, des essais de compression, de module d'Young ont été effectués. Dans ce qui suit, on présentera chaque paramètre, qu'on analysera en mettant l'accent sur l'effet de l'adjuvant et la substitution partielle de la fumée de silice par du quartz broyé.

### IV-C-1-a Résistance

#### i) *Résistance en compression*

- Effet du dosage en superplastifiant

Les Figure IV-C-1 et Figure IV-C-2 présentent l'évolution de la résistance à la compression en fonction de la teneur en superplastifiant pour les différents BPR. Les échéances de mesure sont 7, 14 et 28 jours. On constate que plus la quantité du superplastifiant est importante plus la résistance à la compression est faible.

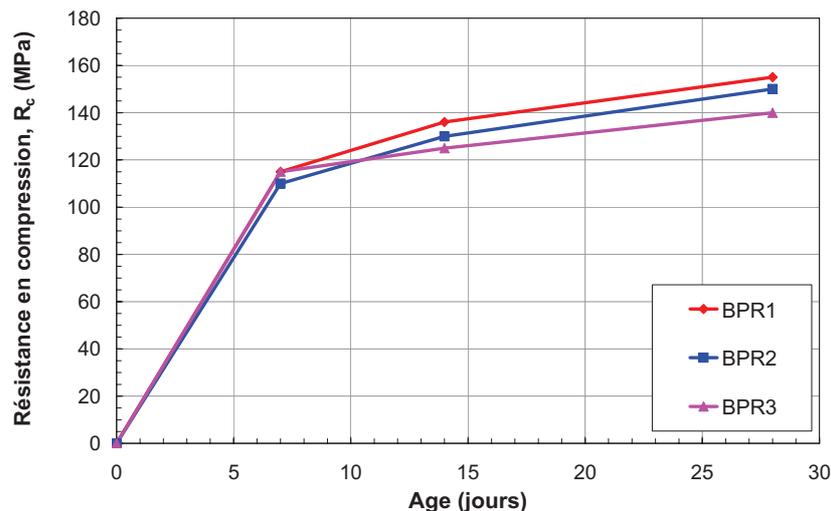
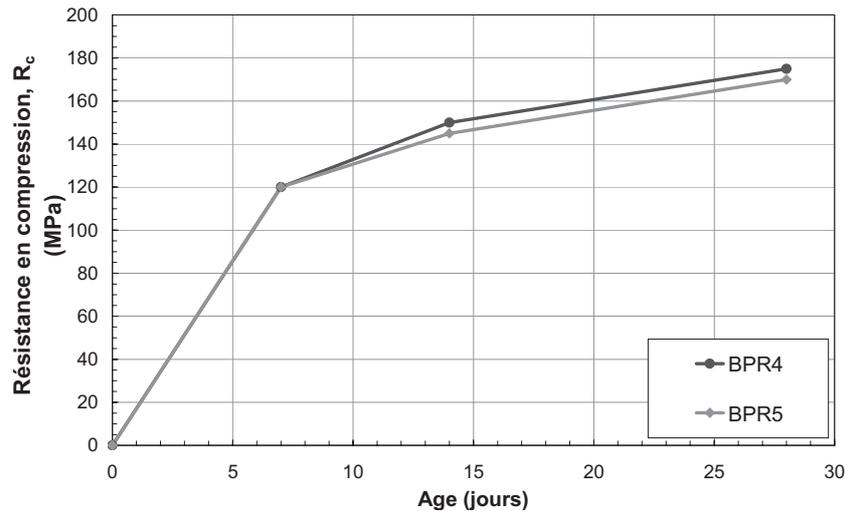


Figure IV-C-1 : Evolution de la résistance en compression des BPR1, BPR2 et BPR3

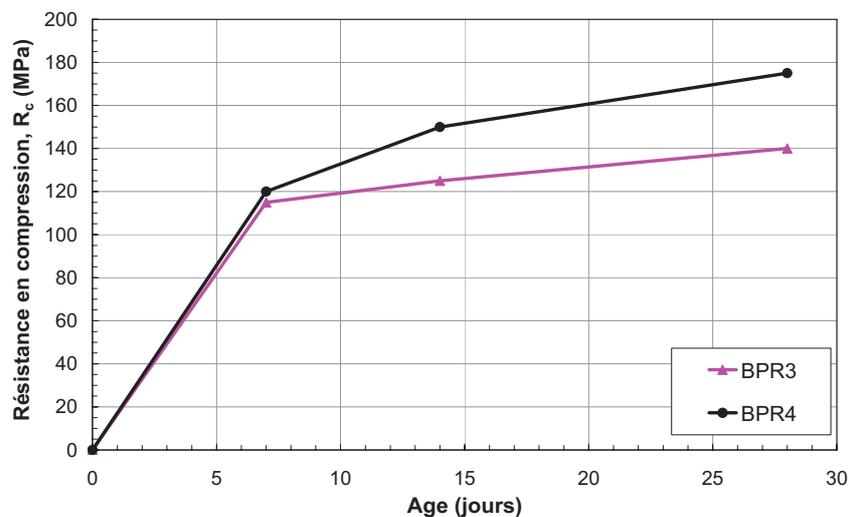


**Figure IV-C-2 :** Evolution de la résistance en compression des BPR4 et BPR5

En effet, l'ajout de l'adjuvant engendre un édifice granulaire plus ordonné et plus compact, ce qui favorise une meilleure distribution des hydrates au sein des grains de sable. Ceci empêcherait les phénomènes de rigidification et de verrouillage par contact de grains solides. L'adjuvant pourrait jouer aussi le rôle d'un lubrifiant autour de certaines particules solides non atteintes par les hydrates.

- Effet du Quartz

La Figure IV-C-3 montre l'évolution de la résistance en compression pour deux formulations, dont l'une contient du quartz (BPR4). On constate que la substitution de fumée de silice par du quartz améliore significativement la résistance en compression dès le septième jour. A 14 et 28 jours, la résistance augmente de 20 et 25%, respectivement.



**Figure IV-C-3 :** Evolution de la résistance en compression des BPR

Comme l'adjuvant, le quartz pourrait jouer un rôle dans la rigidification et le verrouillage de la matrice. En effet, et du fait de sa taille (située entre la fumée de silice et le ciment), le quartz permet d'assurer une continuité granulaire et améliore le contact entre les différentes particules solides. Ceci diminuerait la porosité du matériau et augmenterait ainsi sa résistance en compression.

Les valeurs de résistance en compression obtenues (150 à 175 MPa), à 28 jours, correspondent à celles rapportées dans la littérature. En effet, Richard et Cheyrezy (§ I-E-1) ont obtenu une résistance qui varie entre 125 et 170 MPa pour un BPR 200 de rapport E/C = 0,15. Pour un rapport E/C de 0,2, Schachinger et al. (§ I-E-1) ont mesuré une résistance à la compression de 148 et de 171 MPa pour des BPR à base de ciment avec et sans laitier, respectivement.

En 2007, Yacizi (§ I-E-1) a obtenu des résistances similaires (125 à 185 MPa), pour des BPR de rapport E/C = 0,13 et sans traitement thermique.

- Effet de l'extrusion

Du fait de la difficulté de la mise en place de l'échantillon dans le moule, les essais de compression ont été effectués sur des éprouvettes 4 x 4 x 4 cm (Figure IV-C-4).

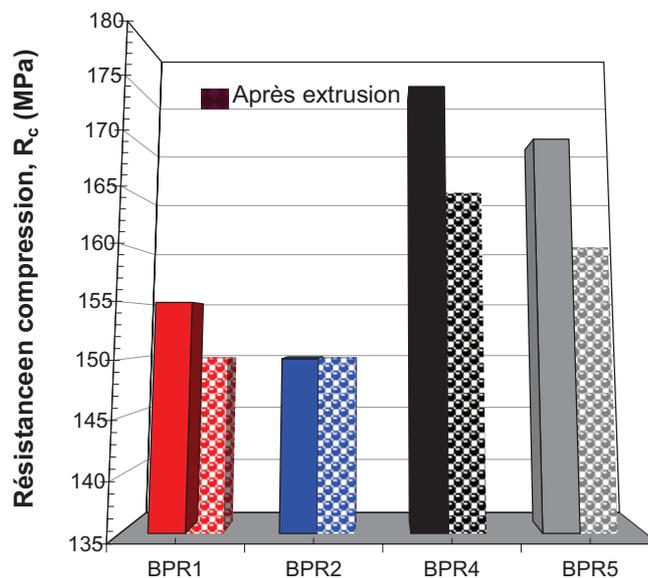


(a) (b)  
**Figure IV-C-4 :** Moule (a) et éprouvettes (b) pour essai de compression après extrusion

La Figure IV-C-5 montre la résistance en compression avant et après extrusion des BPR (extrudables).

On note, contrairement à ce qu'on attendait, que la résistance en compression des BPR diminue après extrusion, mis à part le BPR2. Ceci pourrait être attribué aux problèmes de mise en place rencontrés. En effet, et du fait de la taille du réservoir, on était obligé d'extruder plusieurs fois afin de remplir le moule. Ainsi le matériau extrudé ne présente pas les mêmes propriétés rhéologiques de départ (la viscosité du matériau change).

Après extrusion, chaque extrudat est récupéré puis tassé manuellement dans le moule, ce qui pourrait nuire à l'homogénéité du matériau.



**Figure IV-C-5 :** Evolution de la résistance en compression avant et après extrusion des BPR

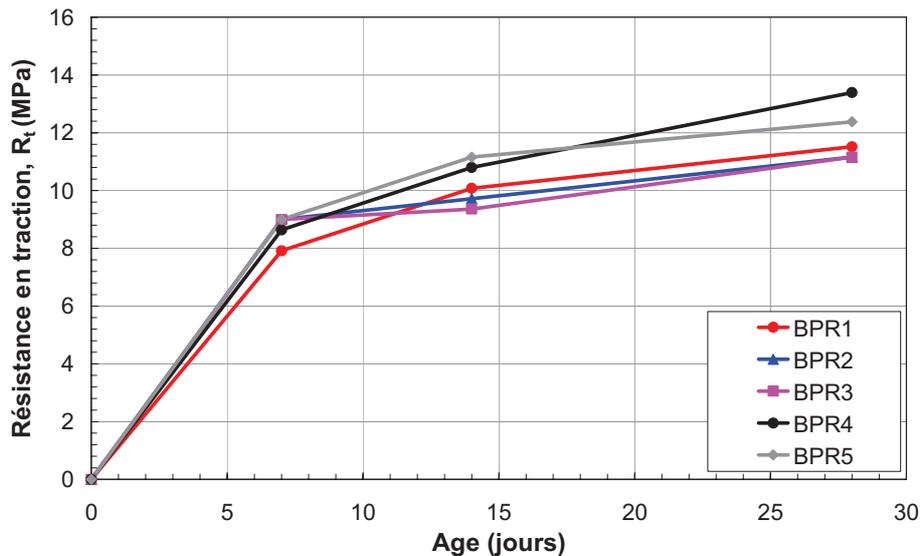
## ii) Résistance en traction

Afin de déterminer la résistance en traction des BPR, nous avons réalisé une série d'essais de flexion 3 points. Les échéances de mesure sont 7, 14 et 28 jours. Les résultats obtenus à 28 jours sont récapitulés dans le Tableau IV-C-1. Nous avons vu au chapitre 2 (§ II-E-2), que la résistance obtenue n'est pas la résistance réelle en traction. Un coefficient minorant, de 0,6, est appliqué afin de retrouver la bonne résistance.

Echantillon	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
Essai de flexion 3 points sans coefficient	19,2	18,6	18,6	22,3	20,6
Essai de flexion 3 points avec coefficient de 0,6	11,5	11,2	11,2	13,4	12,4

**Tableau IV-C-1 : Résistance en traction (MPa) des différents BPR à 28 jours**

La Figure IV-C-6 montre les résultats obtenus par l'essai de flexion 3 points affecté du coefficient minorant pour les différentes formulations étudiées.



**Figure IV-C-6 : Evolution de la résistance en traction des BPR**

Comme pour la résistance en compression, les mêmes conclusions peuvent être tirées quant à l'effet de l'adjuvant et du quartz. En comparant les valeurs à 28 jours des BPR3 et BPR4, on peut noter l'amélioration apportée par la substitution de fumée de silice par du quartz broyé.

Pour chaque composition, nous avons réalisé un essai de traction par fendage (Figure IV-C-7), à 28 jours, afin de comparer les résistances à celles de traction par flexion. La résistance obtenue par fendage est la plus représentative et utilisée dans la littérature du fait de sa simplicité. De plus cet essai, par rapport à l'essai de flexion trois points, est le moins perturbé par la zone en compression. Celle-ci représente la moitié de l'éprouvette dans le cas d'un essai de flexion alors que cette zone est négligeable (zone en contact avec le plateau de chargement) dans le cas d'un essai de traction par fendage.

La Figure IV-C-8 présente une comparaison des résistances en traction obtenues par les deux essais.

Les valeurs de traction par fendage obtenues sont proches de celles rapportées par Lafarge [Lafarge\_2003] (§ II-E-2-a ). En effet une résistance en traction directe de 5 à 8 a été mesurée sur un matériau Ductal fibré.

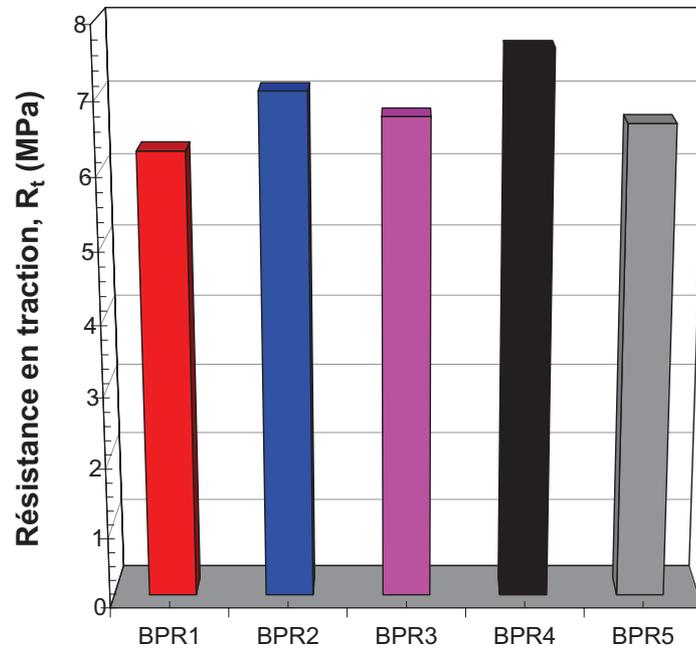


Figure IV-C-7 : Résistance en traction par fendage des BPR à 28 jours

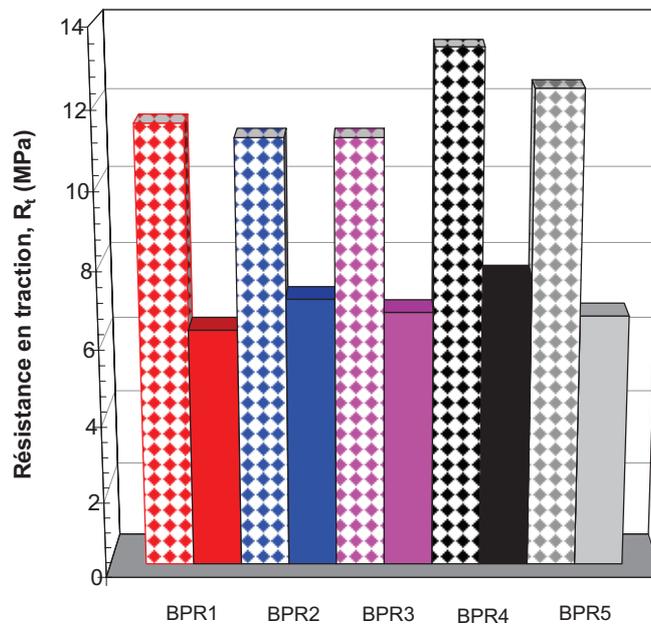


Figure IV-C-8 : Comparaison de la résistance en traction obtenue par fendage (plein) et par flexion (pointillé) des BPR à 28 jours

### IV-C-1-b Module d'Young

La Figure IV-C-9 présente le module d'Young à différentes échéances des différents BPR étudiés. On remarque que pour les BPR à faible teneur en adjuvant (BPR1 et BPR2), le module d'Young ne change quasiment pas entre 7 et 28 jours. Ceci pourrait être attribué à la faible influence du superplastifiant sur l'hydratation. Cependant, à fort dosage en adjuvant, l'hydratation est retardée (§ IV-B-1-a ). D'où l'évolution de la structuration du matériau et ainsi son module d'Young. Entre 14 et 28 jours, ce dernier augmente de 9 %, 25 % et de 16 % pour le BPR3, BPR4 et BPR5, respectivement.

L'influence du quartz sur le module d'Young, semble évidente du fait de l'amélioration qu'il apporte à la résistance mécanique en multipliant les contacts solides et en optimisant l'étendue granulaire. En effet, le quartz permet de combler les interstices laissés libres entre les grains de sable en augmentant la connexion inter-particules.

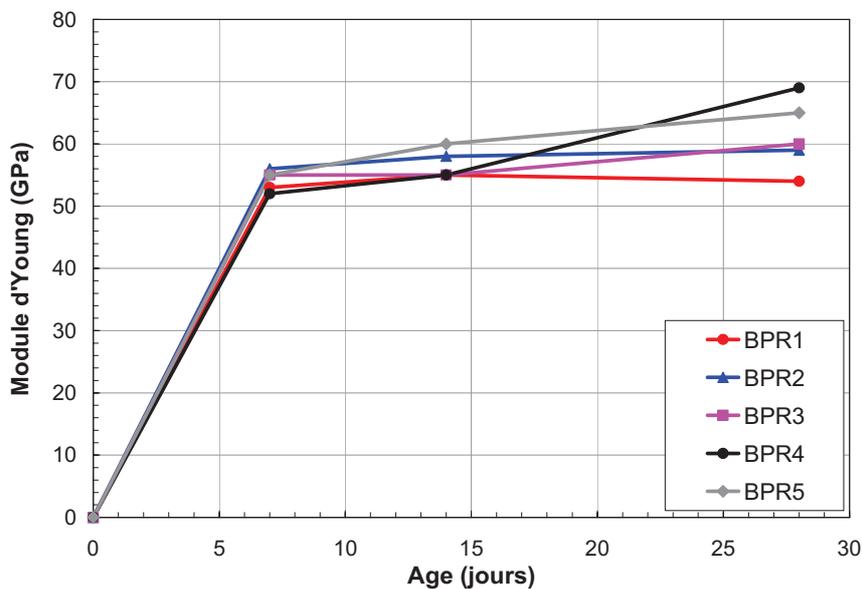


Figure IV-C-9 : Evolution du module d'Young en fonction du temps

Le Tableau IV-C-2 récapitule l'ensemble des résultats mécaniques avant et après extrusion.

	Résistance en compression, $R_c$ (MPa)				Module d'Young dynamique, $E_{dyn}$ (MPa)			Résistance en traction par flexion, $R_t$ (MPa)			Résistance en traction par fendage, $R_t$ (MPa)
	7 j	14 j	28j avant extrusion	28j après extrusion	7 j	14 j	28 j	7 j	14 j	28 j	28 j
BPR1	115	136	155	150	53000	55000	54000	7,9	10,1	11,5	6,3
BPR2	110	130	150	150	56000	58000	59000	9	9,7	11,2	7,1
BPR3	115	125	140	-	55000	55000	60000	9	9,4	11,2	6,7
BPR4	120	150	175	165	52000	55000	69000	8,6	10,8	13,4	7,6
BPR5	120	145	170	160	55000	56000	65000	9	11,2	12,4	6,6

Tableau IV-C-2 : *Récapitulatif des propriétés mécaniques des différents BPR*

## IV-C-2 3.2. Durabilité

Les propriétés de transfert des matériaux cimentaires, conditionnées en partie par leur microstructure, régissent la pérennité des structures armées vis-à-vis d'une multitude de pathologies, notamment la corrosion des aciers. La pénétration des agents agressifs s'effectue principalement par transport via la porosité de la matrice cimentaire. La diminution de la porosité pourrait ainsi améliorer les propriétés à long terme, notamment de transfert, des ouvrages en béton armé. Le rapport E/C est l'un des paramètres clés : sa diminution engendrerait une baisse de la porosité du béton et améliorerait ainsi sa résistance mécanique et ses propriétés de transfert. L'utilisation de la fumée de silice ainsi que le quartz broyé pourrait améliorer ces propriétés. Dans le cadre de cette étude on montrera l'influence de ces paramètres de formulation sur les différents indicateurs de durabilité : la porosité, la perméabilité au gaz et la diffusion des ions chlore.

### IV-C-2-a Porosité

#### i) Porosité à l'eau

Pour déterminer la porosité accessible à l'eau d'un béton, ce dernier est séché, puis saturé (§ II-F-2) selon la procédure AFREM-modifiée ([AFPC-AFREM\_1997], [Ben Fraj\_2009]). L'essai est réalisé sur des disques de 5 cm d'épaisseur et 11 cm de

diamètre, après avoir mesuré leurs perméabilités au gaz et avant la mesure du coefficient de migration aux ions chlore

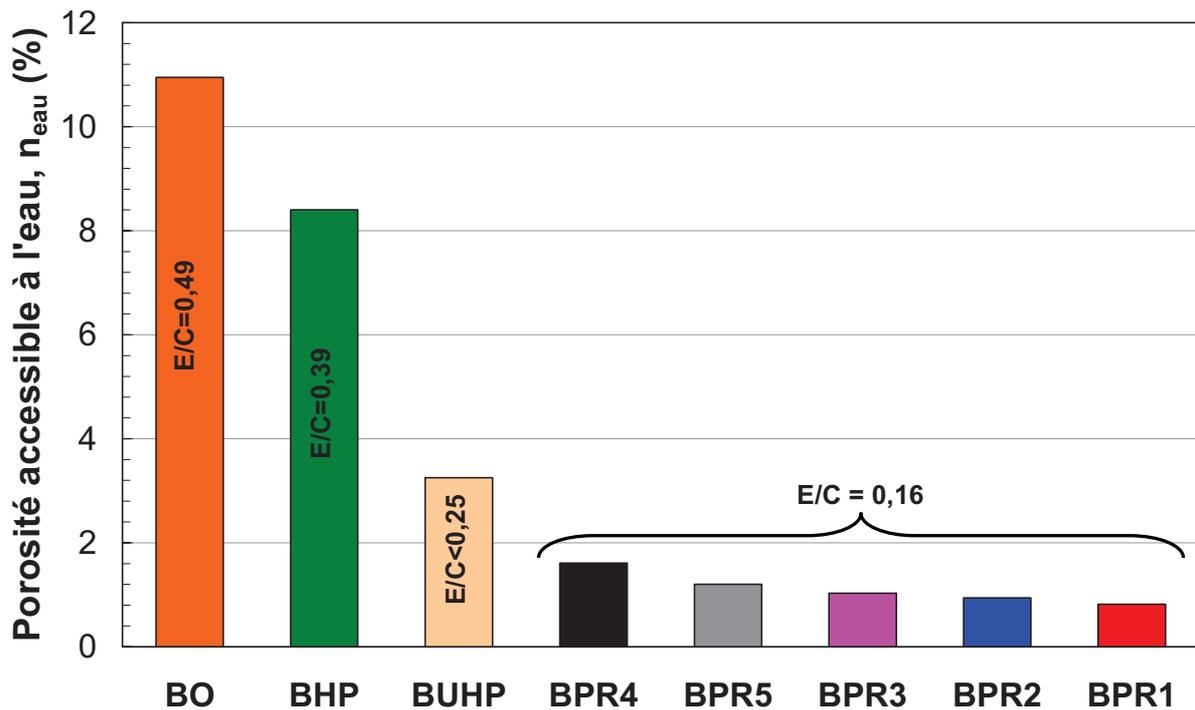
Le Tableau IV-C-3, résume les porosités accessibles à l'eau,  $n_{\text{eau}}$  (%), de différents BPR matures, déterminées après 3 mois de conservation dans l'eau.

<b>Bétons</b>	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
<b><math>n_{\text{eau}}</math> (%)</b>	0,82	0,94	1,03	1,61	1,20
<b>Tableau IV-C-3 : Porosité accessible à l'eau de différents BPR</b>					

La porosité à l'eau des BPR étudiés est très faible. Les valeurs obtenues sont proches de celles présentées dans de précédentes études (§ I-F-1): par exemple, Resplendino et Petitjean [Resplendino\_2003] indiquent des valeurs de porosité à l'eau comprises entre 1,5 et 5% pour des bétons à ultra hautes performances (BUHP). Récemment, Taфраoui [Taфраoui\_2009] a obtenu une porosité à l'eau de 6,1% pour un BPR de rapport E/C de 0,27. Lafarge [Lafarge\_2003] a rapporté une porosité à l'eau de 1,9 % pour un matériau Ductal. Cependant, les écarts de porosité observés entre les différents BPR ne sont pas suffisamment significatifs pour conclure sur un quelconque effet du dosage en superplastifiant ou de la présence de quartz.

Afin de montrer les performances physiques, notamment la faible porosité, de cette nouvelle génération de bétons, une étude comparative a été effectuée. Les valeurs de porosité accessible à l'eau des BPR étudiés ont été comparées à celles d'un béton ordinaire (BO) et d'un béton à haute performance (BHP), à base de fumée de silice dont les rapports E/C sont de 0,49 et 0,38, respectivement. Ces deux derniers ont déjà fait l'objet d'une étude au cours de la thèse de Djerbi [Djerbi\_2007] et dans le cadre du projet national BHP2000 [Raharinaivo\_2000].

La Figure IV-C-10 montre qu'une diminution du rapport E/C de 0,49 à 0,16 et de 0,38 à 0,16 entraîne une chute de porosité de  $\approx 10$  à 8 fois, respectivement.



**Figure IV-C-10:** Porosité à l'eau des BO, BHP [Djerbi\_2007], BUHP [Resplendo\_2003] et des BPR de cette étude

Cette diminution de la porosité pourrait être expliquée par l'arrangement des grains de ciment, qui est caractérisé par les forces d'interaction entre grains et le rapport E/C [Ollivier\_2008]. En effet, la diminution du rapport E/C engendre un rapprochement des grains et ainsi les espaces à combler par les hydrates sont réduits, d'où les faibles valeurs de la porosité des BPR.

Une deuxième hypothèse pourrait être avancée pour expliquer les valeurs très faibles de porosité. En effet, Ben Fraj [Ben Fraj\_2009] a soulevé le problème d'adéquation de la procédure AFPC-AFREM [AFPC-AFREM\_1997] pour la saturation des échantillons. Ce dernier a opté à une autre méthode, AFPC-AFREM modifiée [Ben Fraj\_2009], en prolongeant les durées de saturation à vide et avec la solution de ses échantillons. Les propriétés physiques des matériaux étaient différentes, selon la méthode utilisée.

Enfin, Dans le cas de bétons à très faible rapport E/C, la présence d'une grande quantité de ciment anhydre pourrait fausser la mesure de la porosité à l'eau par cette méthode, du fait de l'hydratation du ciment anhydre restant durant la saturation du matériau.

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé la procédure AFREM-modifiée qui paraissait satisfaisante pour des bétons dont le rapport E/C est de 0,48 [Ben Fraj\_2009]. Etant donné, le faible rapport E/C de nos bétons, le temps de saturation de l'échantillon pourrait être

insuffisant. Des essais de porosité au mercure ou à l'hélium pourraient être intéressants pour explorer la porosité du matériau.

## ii) Porosité au mercure

La porosimétrie par injection de mercure constitue l'un des principaux outils d'investigation de la structure poreuse des matériaux cimentaires. Cette technique de laboratoire permet d'évaluer la porosité d'un échantillon en accédant à sa distribution porale même si elle peut être critiquable pour ce type de bétons.

La Figure IV-C-11 montre l'évolution du volume empli de mercure en fonction de diamètre des pores. Pour tous les BPR, trois paliers sont identifiés et limités par les diamètres 3-40 nm, 40-7000 nm et 7000-300000 nm. Les pores dont le diamètre est inférieur à 3 nm, ce qui correspond à une pression d'injection de  $\approx 414$  MPa, ne sont pas accessibles au mercure.

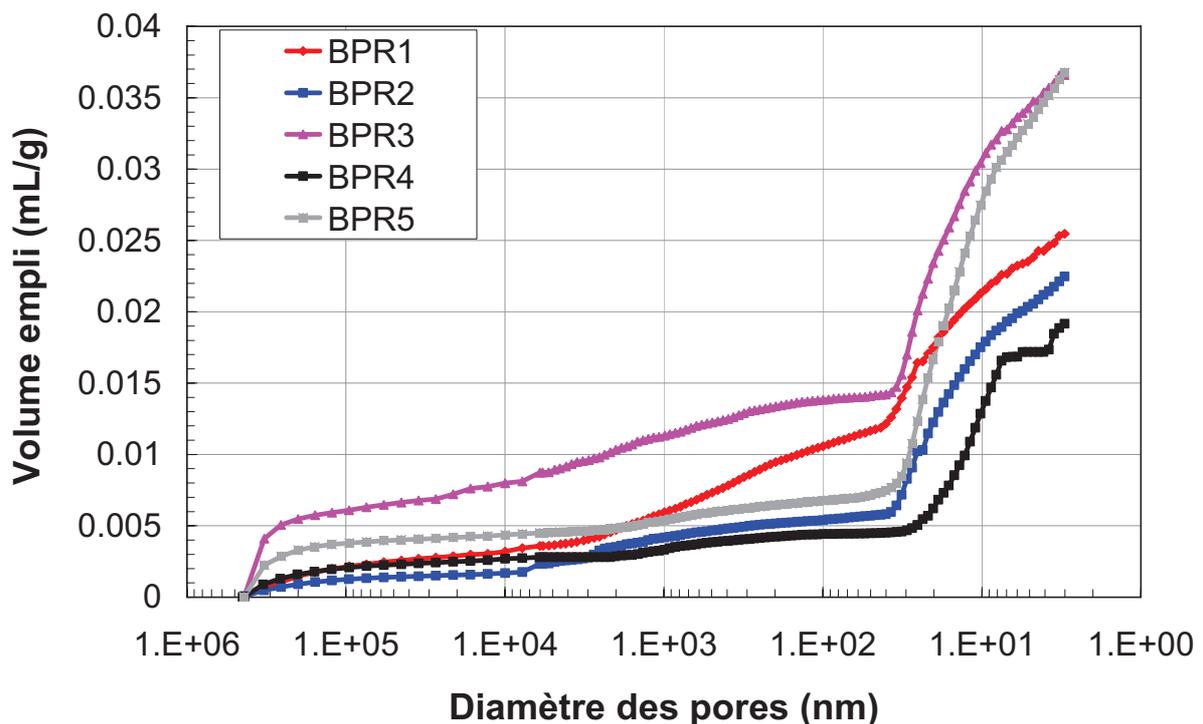


Figure IV-C-11 : Intrusion du mercure

On remarque que les volumes de pores sont plus importants pour les BPR3 et 5, ce qui se traduit par des grandes valeurs de porosité totale,  $n$  (%) (Tableau IV-C-4).

<b>Bétons</b>	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
<b>n<sub>Hg</sub> (%)</b>	5,86	5,37	8,42	4,59	8,57
<b>Tableau IV-C-4 : Porosité au mercure des BPR</b>					

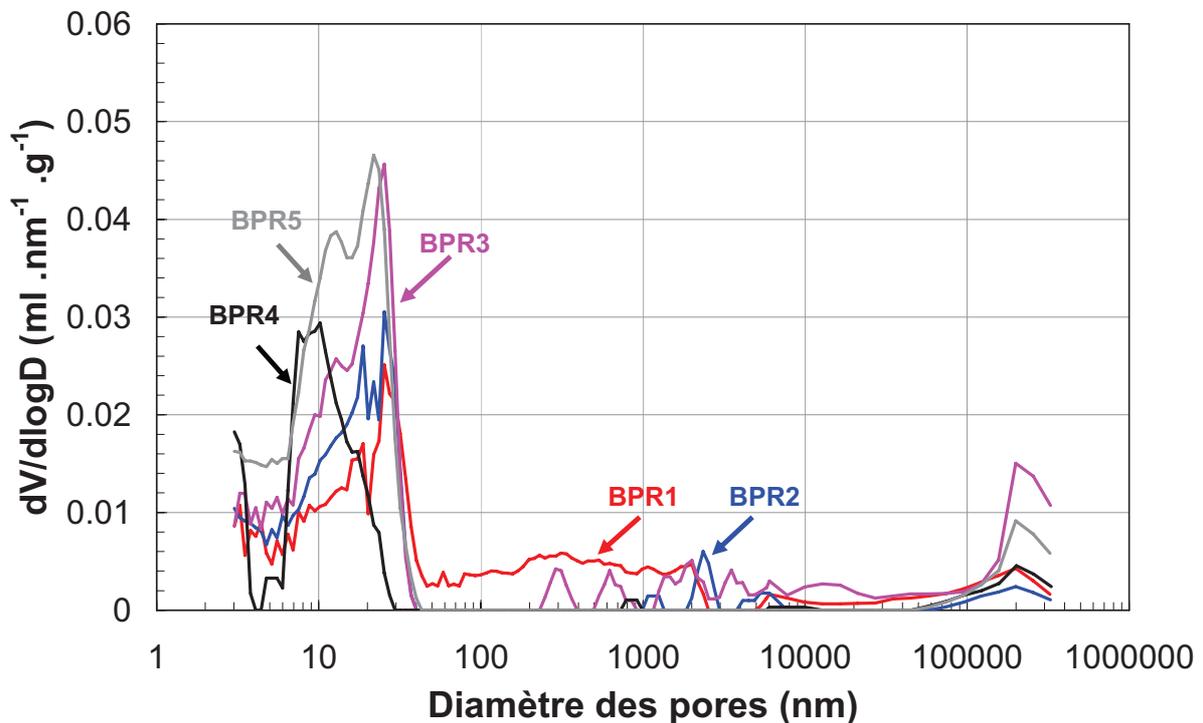
Comme la porosité à l'eau, la porosité au mercure des BPR est faible. Les valeurs obtenues sont très proches de celles indiquées dans la littérature (§ I-F-1). En effet Cheyrezy et al. [Cheyrezy\_1995] ont mesuré une porosité de 7% pour un BPR de rapport E/L de 0,12. Matte [Matte\_1999] indique des valeurs de porosité entre 6 et 7% pour des BPR dont les rapports E/C sont de 0,18 ; 0,21 et 0,24. Ces BPR ont subi un traitement thermique à 90°C pendant 24h à l'air humide puis pendant 24h à l'air sec.

A l'issue d'une étude menée sur l'influence du sable et de fumée de silice sur la porosité, Delagrave et al. [Delagrave\_1997], [Delagrave\_1998] ont mesuré une porosité au mercure de 4 à 8,5%. Cette valeur est aussi proche de celle obtenue par Charron [Charron\_2008] ; pour un BPR de rapport E/C = 0,157, après une cure humide.

Dans la présente étude, compte tenu des dosages identiques en ciment et en eau des BPR et de la réactivité faible ou nulle du quartz broyé (pas de traitement thermique), la différence de porosité entre les différents bétons étudiés peut être principalement attribuée au dosage variable en adjuvant, à la réactivité de la fumée de silice à long terme et à sa substitution par du quartz broyé.

Le superplastifiant utilisé est un haut réducteur d'eau, dont l'effet ne semble pas très significatif pour un dosage de 1%. D'où les valeurs proches des porosités de BPR1 et du BPR2. Cet effet est significatif pour le BPR3 et le BPR5 et se traduit par une augmentation de la porosité totale des bétons pour des dosages en adjuvant de 1,8 et 2%, respectivement. Contrairement à l'adjuvant, le quartz semble diminuer la porosité : en effet, la porosité du BPR4 est  $\approx 2$  fois moins que celle du BPR3. Cet effet bénéfique du quartz à long terme est lié à sa faible ou non réactivité (fine inerte) : la totalité de l'eau adsorbée à la surface des grains sera disponible pour l'hydratation du ciment. Ceci augmente la quantité d'hydrates formés et diminue le volume de pores des hydrates (Figure IV-C-12). Cela se traduirait par une baisse de la porosité totale de l'échantillon. Ainsi, la faible ou non réactivité du quartz semble plus bénéfique que la réactivité à long terme de la fumée de silice.

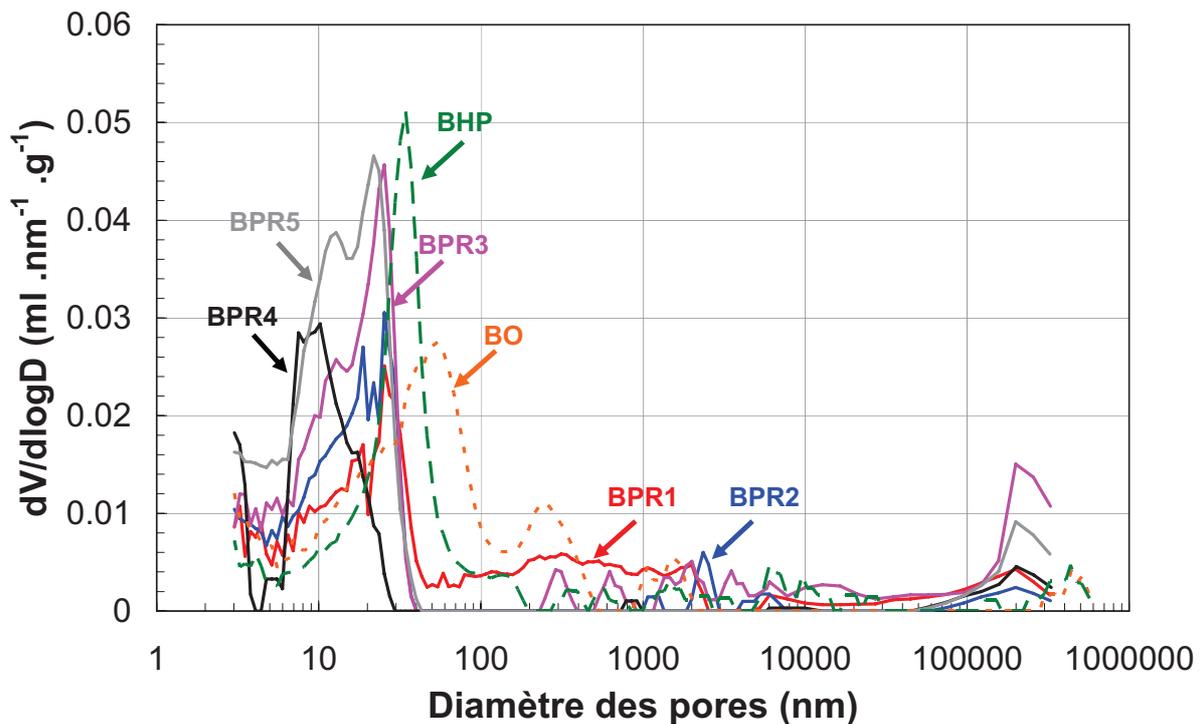
La Figure IV-C-12 présente la distribution des pores de chaque BPR. L'allure générale de cette distribution, similaire pour tous les BPR étudiés, est en accord avec la littérature (§ I-F-1): Cwirzen et al. [Cwirzen\_2008] ont obtenu une allure pareille pour un BPR de rapport E/C = 0,22 et sans traitement thermique. Le grand volume de pores détecté est situé à  $\approx 10$  nm. Dans notre cas, le pic varie entre 10 nm (BPR4) et 30 nm (BPR1, BPR2, BPR3 et BPR5). Ces valeurs sont proches du pic obtenu par Loukili et al. [Loukili\_1999], qui est de 20 nm pour un BUHP fibré de rapport E/C de 0,2 (§ I-F-1).



**Figure IV-C-12 :** *Distribution des pores des différents BPR*

Cette figure met en évidence l'effet du dosage en adjuvant et l'ajout du quartz, qu'on avait déjà expliqué globalement en analysant les valeurs de porosité totale des différents BPR. En effet l'ajout du superplastifiant semble plutôt augmenter le volume total des pores sans modifier leur diamètre : le pic est toujours situé à 30 nm. Cependant, l'ajout du quartz diminue le diamètre des pores des hydrates (10 au lieu de 30 nm) ainsi que leur volume. Cet effet du quartz, on l'avait attribué à l'eau disponible pour former plus d'hydrates. Cela pourrait être confirmé par une comparaison de distributions des pores des bétons à différents rapports E/C [Delagrave\_1997].

La Figure IV-C-13 présente la distribution des pores des différents BPR étudiés ainsi que celles d'un béton ordinaire ( $E/C = 0,49$ ) et d'un béton haute performance ( $E/C = 0,38$ ) [Djerbi\_2007]. L'effet du rapport  $E/C$  paraît très significatif : le pic, situé à 10 nm pour le BPR4 et à 30 nm pour les autres BPR, est situé à 40 nm et 70 nm pour le BHP et le BO, respectivement.



**Figure IV-C-13 :** Distribution de la taille des pores d'un BO, un BHP [Djerbi\_2007] et des BPR de cette étude.

On note aussi que la porosimétrie au mercure ne révèle pas de pores de grand diamètre pour les BPR, ce qui est attribué aux auréoles de transition dans les cas des autres bétons (surtout le BO). Dans notre cas, on peut imaginer que la défloculation des grains (par ajout d'adjuvant) favorise la formation d'une structure dense. Cet effet bénéfique est renforcé par l'utilisation de fumée de silice et du quartz broyé.

Finalement, les faibles valeurs de la porosité au mercure, qui sont relativement élevées par rapport à celles mesurées à l'eau, nous laisse nous interroger sur :

- la fiabilité de la procédure AFREM-modifiée pour évaluer la porosité à l'eau des BPR.
- la mesure de la porosité par l'eau pour ces types de bétons

En effet, plusieurs auteurs [Baroghel-Bouny\_2001] et [Gallé\_2001] ont indiqué que les valeurs de porosité au mercure sont systématiquement inférieures à celles mesurées à l'eau. Ceci a été attribué au fait que le porosimètre à mercure ne comptabilise pas les très petits pores ( $< 3$  nm) car la pression maximale appliquée est limitée alors que tous les pores sont en principe accessibles à l'eau.

## **IV-C-2-b Paramètres de transfert**

### *i) Perméabilité à l'azote*

A l'issue d'une cure humide de trois mois, trois disques sont extraits de chaque éprouvette. Le disque central est enduit de deux couches de résine époxy, puis rectifié, avant d'être séché jusqu'à masse constante.

Le choix de la température de séchage était délicat. En effet, un étuvage à faible température permet un séchage uniforme de l'échantillon, avec une meilleure répartition de l'humidité et moins d'endommagement. Le seul problème, c'est la longue durée de séchage. Cependant, un étuvage à température élevée pourrait engendrer une modification des hydrates [Baroghel-Bouny\_1994], de la porosité de l'échantillon [Gallé\_2001] et ainsi de sa perméabilité intrinsèque [Choinska\_2007].

Dans le cadre de nos travaux, la température de séchage choisie est de 80°C. Cet étuvage nous permet de raccourcir la durée de séchage tout en évitant d'endommager les échantillons.

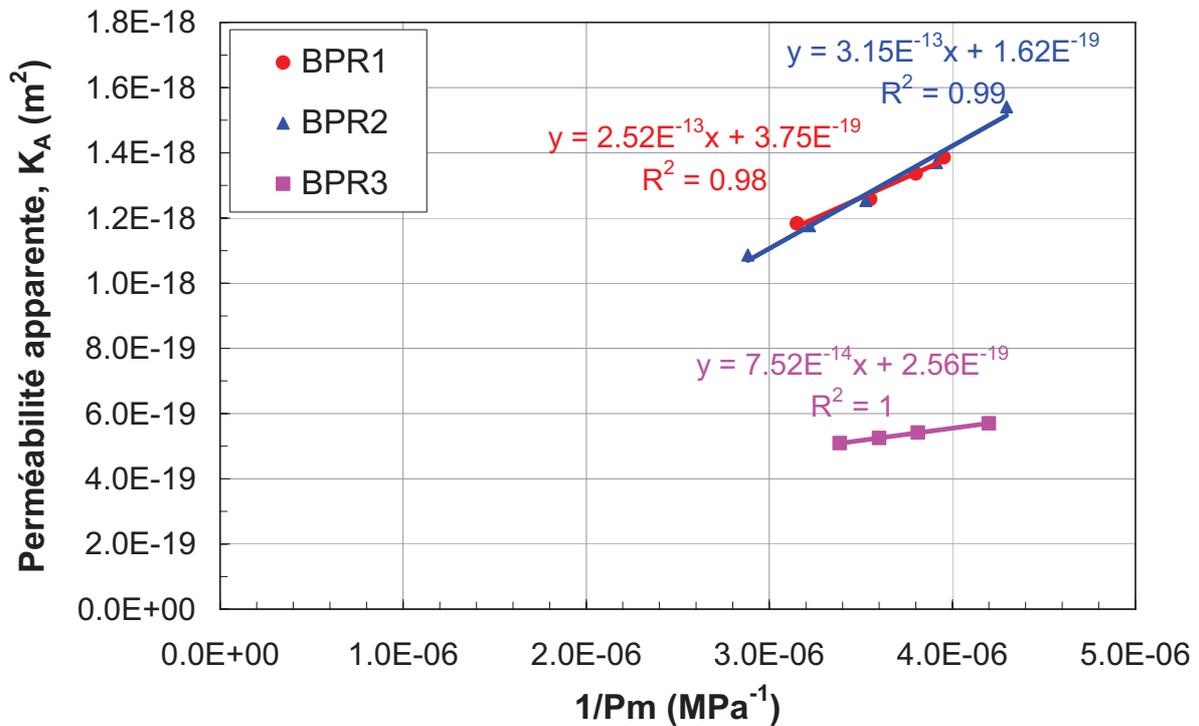
La perméabilité intrinsèque est évaluée selon la procédure décrite précédemment (§ II-F-4-b).

La Figure IV-C-14, montre l'évolution de la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne pour le BPR1, le BPR2 et le BPR3.

Les différentes valeurs de perméabilité intrinsèque ( $K_V$ ), déterminées par régression linéaire, sont résumées dans le Tableau IV-C-5.

Bétons	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
$K_v$ ( $10^{-19} \text{ m}^2$ )	3,75	1,62	2,56	-	-

**Tableau IV-C-5 : Perméabilité au gaz des BPR**



**Figure IV-C-14 :** Perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne.

Les coefficients de perméabilité au gaz des bétons BPR4 et BPR5 se sont révélés trop faibles pour être mesurables avec le perméamètre Cembureau.

Les valeurs obtenues sont supérieures, tout en restant comparables, à celles rapportées par Resplendino et Petitjean [Resplendino\_2003], qui présentent une perméabilité à l'oxygène des BUHP inférieure à  $10^{-19} \text{ m}^2$  et par Lafarge [Lafarge\_2003]. Roux et al. (Dans [Matte\_1999]) indiquent une perméabilité à l'air de  $2,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  pour un BPR sans traitement thermique (§ I-F-2-a).

Les écarts entre les perméabilités mesurées ne sont pas assez significatifs pour nous permettre de conclure sur un effet particulier du dosage en superplastifiant ou de la présence du quartz broyé.

Afin de montrer les performances des BPR, leurs perméabilités intrinsèques ont été représentées avec celles des bétons ordinaires et des bétons de haute performance.

La Figure IV-C-15 montre que la diminution du rapport E/C de 0,49 (BO) et 0,38 (BHP) à 0,16 engendre une chute de la perméabilité intrinsèque au gaz de  $\approx 96$  et 27 fois, respectivement. Cela est dû à la diminution de la continuité du réseau poreux et donc à la réduction de la porosité ouverte du béton. Les auréoles de transition (à cause des gros granulats) dans le béton ordinaire et le béton de haute performance pourraient être aussi à l'origine d'un transfert supplémentaire du gaz.

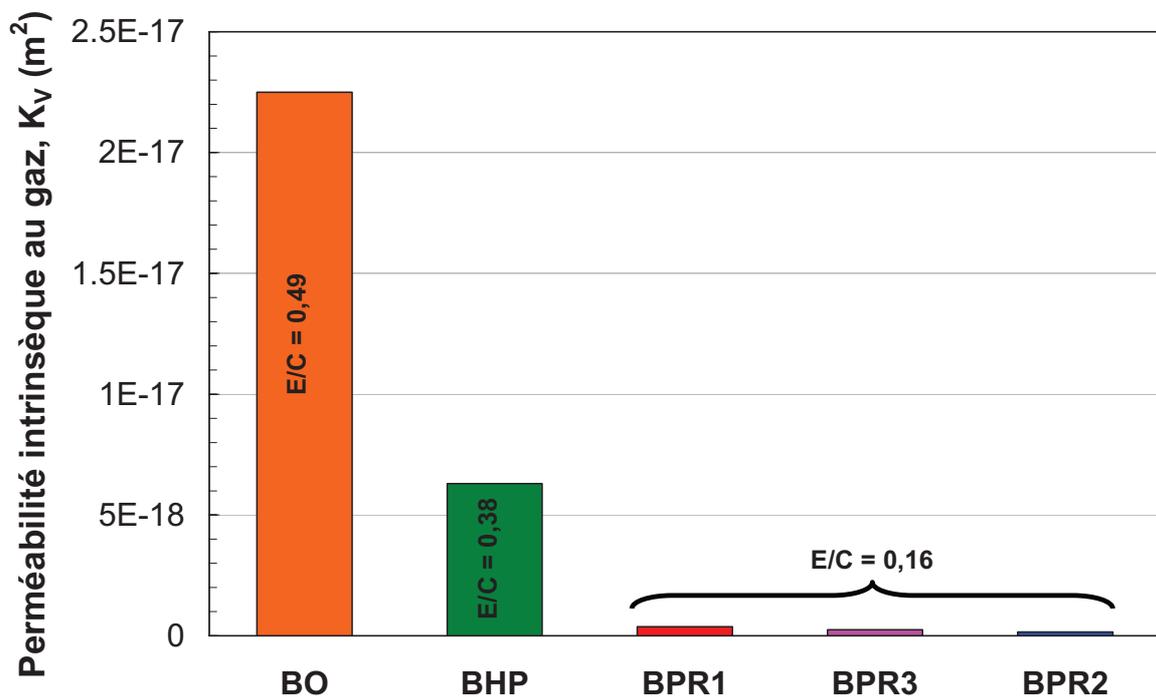
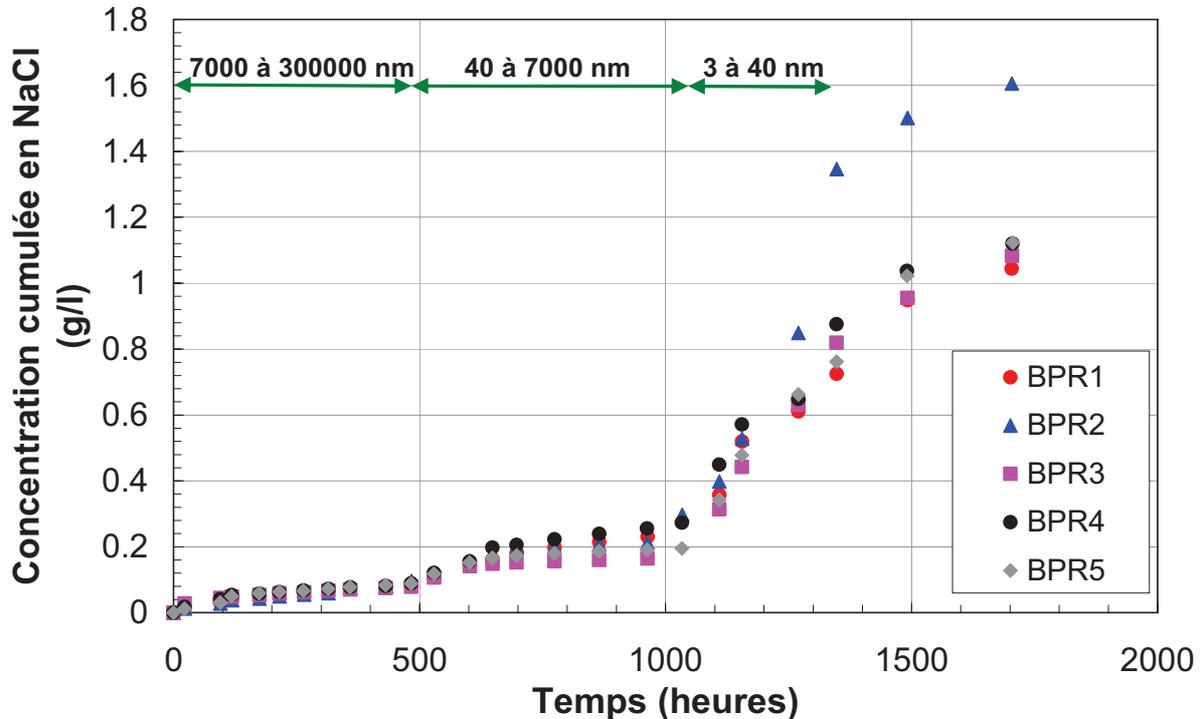


Figure IV-C-15 : Perméabilité intrinsèque au gaz d'un BO, BHP [Djerbi\_2007] et des BPR de cette étude.

## ii) Diffusion des ions chlore (migration en régime stationnaire)

A l'issue de l'essai de perméabilité, les échantillons ont été saturés à l'aide d'une solution basique (§ II-F-2.) selon la procédure AFREM-modifiée [Ben Fraj\_2009]. Leurs coefficients effectifs de migration ( $D_{emig}$ ) ont été évalués selon la procédure AFPC-AFREM [AFPC-AFREM\_1997].

La Figure IV-C-16 présente l'évolution de la concentration cumulée des ions chlore dans le compartiment aval en fonction du temps pour les différents BPR étudiés à l'issue d'une période d'investigation de 70 jours.



**Figure IV-C-16 :** Evolution de la concentration cumulée des ions chlore en fonction du temps.

Chaque courbe est caractérisée par quatre paliers :

- Le premier palier, décrit une évolution très faible de la concentration de chlorures. Ce palier s'étend sur 480 heures.
- Le deuxième palier, commence à 480 h et se termine à 1040 h. Il est caractérisé par une diffusion plus rapide de chlorures dans le matériau.
- Le troisième palier, de 1040 h à 1320 h, décrit une diffusion très rapide des chlorures dans l'échantillon.
- Le quatrième palier, qu'on qualifie du régime permanent, montre une vitesse de pénétration moins rapide.

Nous pensons que ces courbes ne décrivent pas seulement le flux de chlorures traversant l'échantillon sous champ électrique, mais aussi par absorption capillaire du fait que l'échantillon n'est pas complètement saturé au lancement de l'essai (§ IV-C-2-a ). D'où, une discontinuité fluide favorisant la pénétration des chlorures par absorption capillaire. En effet, si on analyse juste les trois premiers paliers, on retrouve l'allure de la courbe de porosimétrie

(Figure IV-C-11). Le premier palier pourrait être considéré comme la saturation de la première famille des pores dont le diamètre varie de 7000 à 300000 nm. Le deuxième palier serait ainsi la saturation des pores de diamètre 40 à 7000 nm : les diamètres sont plus petits, ce qui induit une dépression capillaire plus importante d'où la diffusion plus rapide de chlorures dans l'échantillon. Le troisième palier décrit la saturation des pores les plus faibles (3 à 40 nm), d'où la plus grande vitesse de pénétration des chlorures.

Le quatrième palier serait donc le régime stationnaire de chaque courbe. Ceci nous permettra de déterminer le coefficient de migration effectif,  $D_{emig}$ , de chaque béton (§ II-F-5-c) (Tableau IV-C-6).

Bétons	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
$D_{emig}$ ( $10^{-13}$ m <sup>2</sup> /s)	1,048	1,133	1,381	0,883	1,083
<b>Tableau IV-C-6 : Coefficients de migration des différents BPR</b>					

Les valeurs de coefficients de migration des ions chlore des différents BPR sont inférieures, tout en restant comparables à celles rapportées par Delagrave et al. [2957\_Delagrave\_1997], [2975\_Delagrave\_1998] qui présentent des coefficients de diffusion des ions chlore de 10 à 18 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s, pour des bétons de rapport E/C = 0,25. Les coefficients de diffusion de tritium sont de 11 à 63 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s

Les coefficients de diffusion mesurés sont supérieurs à ceux rapportés par Roux et al. (dans [Matte\_1999]), Vernet et al. [Vernet\_2002] et Resplendino et al. [Resplendino\_2003] (§ I-F-2-c), qui indiquent un coefficient de diffusion des ions chlore de 2 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s. D'autres auteurs ont mesuré des coefficients de diffusion inférieurs à nos coefficients (§ I-F-2-c). En effet, Bourdette (dans [Matte\_1999]) a mesuré un coefficient de diffusion de tritium de 5 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s. Matte [Matte\_1999], en utilisant aussi du tritium, a obtenu des coefficients de 1,1 à 2,1 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s. Les BPR étudiés par ces deux derniers, de rapport E/C variant de 0,18 à 0,24, ont été préalablement traités (thermiquement).

Lafarge [Lafarge\_2003] a rapporté un coefficient de diffusion de tritium de 1,16 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s. Récemment, Taфраoui [Taфраoui\_2009] a mesuré un coefficient de diffusion des ions chlore de 1,7 x 10<sup>-14</sup> m<sup>2</sup>/s pour un BPR de rapport E/C de 0,27 (§ I-F-2-c).

Les valeurs de coefficients de diffusion des ions chlore, mesurés dans le cadre de cette étude, sont très proches (le plus grand écart est de 0,5 x 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>/s). Néanmoins, une

comparaison pourrait être faite afin de conclure sur un éventuel effet d'adjuvant, de fumée de silice ou du quartz.

L'adjuvant semble augmenter le coefficient de diffusion. Cet effet a été aussi observé sur la porosité. En augmentant la porosité totale de l'échantillon, l'interconnexion des pores augmente, ce qui crée des chemins préférentiels pour la diffusion des ions chlore.

De même le quartz, qui en diminuant la porosité des BPR, segmente les chemins de transfert et empêche ainsi la diffusion des ions chlore. D'où la faible valeur de  $D_{emig}$  du BPR4.

On peut ainsi conclure que les BPR présentent des performances physiques (faibles porosités) qui leurs confèrent une meilleure résistance aux agents agressifs, notamment les ions chlore : leur faible rapport E/C leur permet d'avoir une porosité segmentée qui empêche la pénétration de ces agents. Une comparaison de ces bétons aux bétons ordinaires ou de haute performance nous permettra de mettre en évidence cet effet.

La Figure IV-C-17 présente le flux de chlorures traversant : un béton ordinaire de rapport E/C = 0,49, un béton haute performance de rapport E/C = 0,38 [Djerbi\_2007] et le BPR4. Il est important de noter qu'au terme de cette période d'investigation (650 heures), le régime permanent a été atteint pour le BO (240 heures) et le BHP (500 heures). Celui du BPR est atteint à 62 jours.

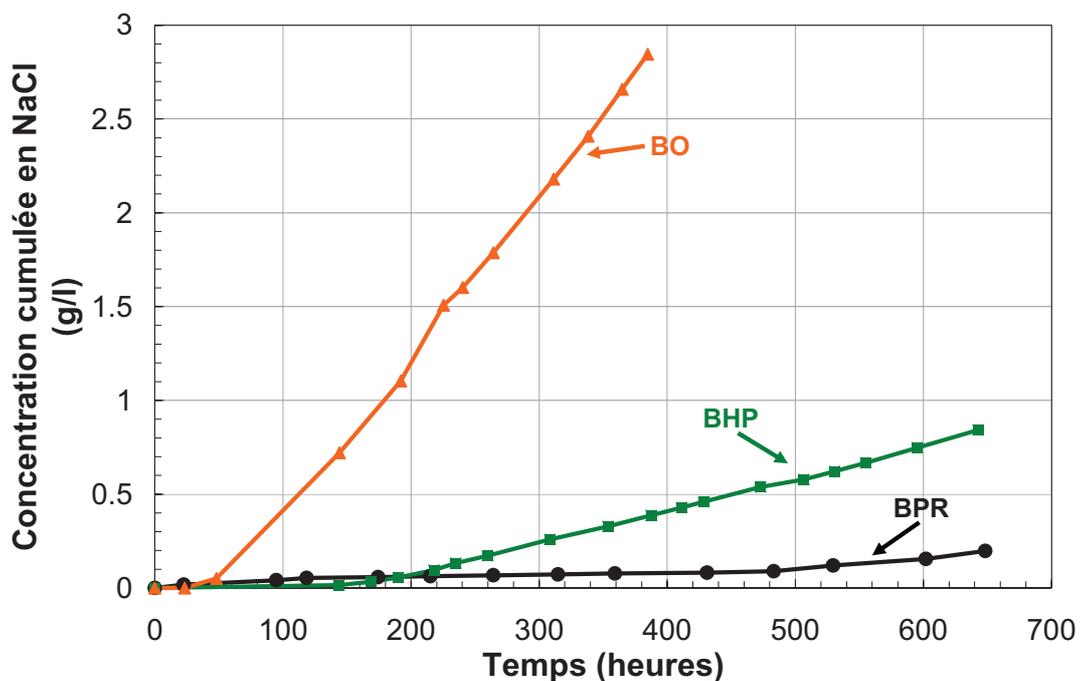
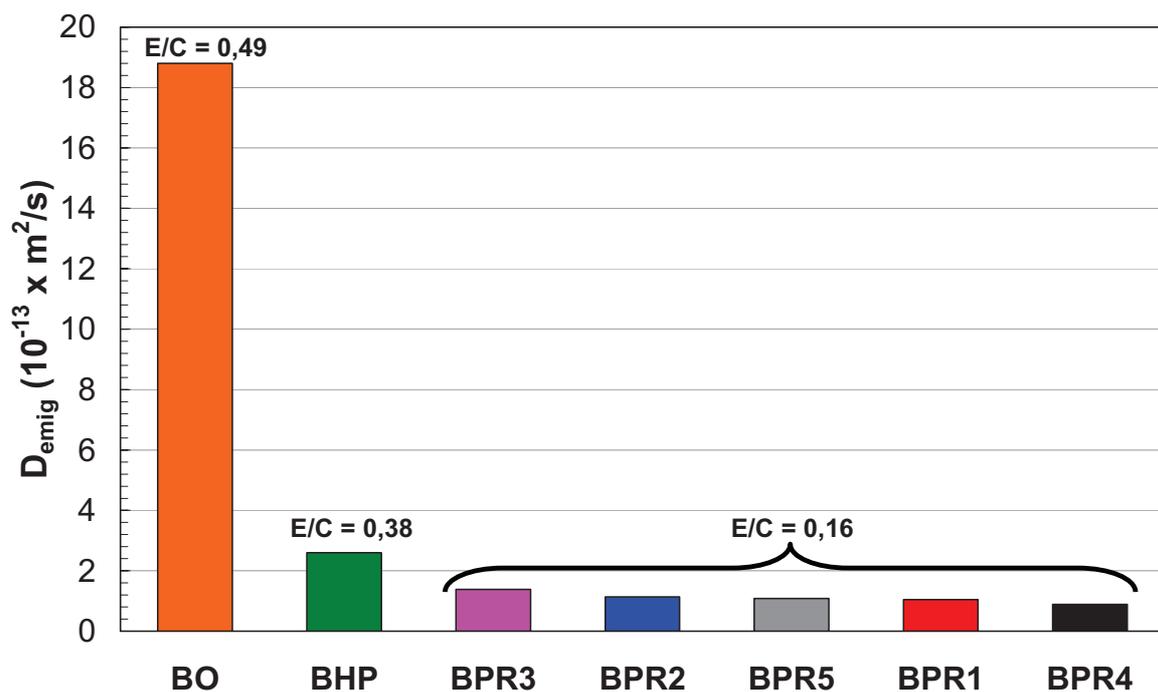


Figure IV-C-17 : Flux de chlorures traversant un BO, un BHP [Djerbi\_2007] et le BPR4.

On remarque qu'au bout de 380 heures le flux de chlorures dans le BPR est 4 et 28 fois moins important que celui dans le BHP et le BO, respectivement. Cela explique l'influence du rapport E/C et surtout de la fraction volumique (très faible dans le cas des BPR). En effet, le coefficient de diffusion augmente au niveau des auréoles de transition même si on peut penser à une éventuelle compensation par l'augmentation de tortuosité occasionnée par les granulats.

La Figure IV-C-18 illustre bien ce paramètre : le coefficient de diffusion des ions chlore dans les BPR est  $\approx 17$  fois et  $\approx 2,5$  fois moins important que celui du béton ordinaire et du béton haute performance, respectivement.

Ces valeurs faibles de flux et de coefficient de diffusion des ions chlore pourraient aussi être attribuée à une forte interaction entre la solution saline (NaCl) et le ciment anhydre, présent en grande quantité dans les BPR.



**Figure IV-C-18 :** Coefficient de migration des ions chlore d'un BO, un BHP [Djerbi\_2007] et des BPR de cette étude.

Le tableau Tableau IV-C-7 récapitule les propriétés à long terme de tous les BPR étudiés. Nous pouvons ainsi remarquer les performances mécaniques et de durabilité du BPR4. Ceci met en évidence l'effet bénéfique du quartz en diminuant la porosité du matériau et en améliorant ses propriétés mécaniques et de durabilité.

Béton	BPR1	BPR2	BPR3	BPR4	BPR5
$R_{c28j}$ (MPa)	155	150	140	175	170
$E_{dyn28j}$ (MPa)	54000	59000	60000	69000	65000
$R_{t28j}$ (MPa)	6,3	7,1	6,7	7,6	6,6
$n_{eau}$ (%)	0,82	0,94	1,03	1,61	1,20
$n_{Hg}$ (%)	5,86	5,37	8,42	4,59	8,57
$K_V$ ( $\times 10^{-19} m^2$ )	3,75	1,62	2,56	-	-
$D_{emig}$ ( $\times 10^{-13} m^2/s$ )	1,048	1,133	1,381	0,883	1,083

**Tableau IV-C-7 : Propriétés à long terme des BPR étudiés**

Outre les propriétés à long terme, nous rappelons que le quartz permet d'améliorer les propriétés rhéologiques favorables à une meilleure mise en place du matériau par extrusion.

## Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'étude de l'extrudabilité des bétons de poudres réactives. Les propriétés à court et à long terme des différents BPR étudiés ont été déterminées en mettant l'accent sur l'effet du dosage en superplastifiant et de la substitution partielle de fumée de silice par du quartz broyé sur ces dernières.

### ➤ Extrudabilité

A l'issue de cette étude, nous avons montré, que seulement 4 de nos cinq formulations sont extrudables. Le BPR3 s'est révélé trop fluide. Un essai de répétabilité nous a permis de valider notre protocole expérimental d'extrusion.

### ➤ Propriétés au jeune âge

- Effet du dosage en superplastifiant
  - Sur l'hydratation

Nous avons observé que l'augmentation du dosage en adjuvant de 0,5 à 1,8 % engendre un allongement de la période dormante des réactions d'hydratation du matériau. Ces dosages correspondent à des temps d'apparition respectifs, de pic du flux de chaleur, de 26h et 60h. L'intensité de ce pic diminue de 32 % pour un dosage en adjuvant de 1,8 %. Nous avons expliqué ce phénomène par l'adsorption du superplastifiant sur les grains, engendrant ainsi un retard du processus d'hydratation.

- Sur le retrait

En s'adsorbant sur la surface des grains, l'adjuvant minimise les contacts solides, retarde l'hydratation et l'apparition du squelette capable de s'opposer aux déformations. Ceci engendre un allongement de la phase de déformation et un retard dans la transition retrait chimique - retrait d'autodessiccation induisant ainsi l'augmentation du retrait global du matériau. Cet effet a été observé sur les différents types de retrait (chimique et endogène, libre et empêché).

- Effet du quartz broyé

- Sur l'hydratation

La substitution partielle de la fumée de silice par du quartz broyé accélère le processus d'hydratation en limitant l'adsorption d'eau à la surface des grains, étant donné leur faible surface spécifique. En effet, sa présence avance de quatre heures l'apparition du pic thermique dont l'intensité augmente de 5 %.

- Sur le retrait

La présence du quartz, renforce le squelette granulaire et augmente le nombre de contacts solides. Ceci améliorera la compacité du matériau et sa rigidité, lui permettant de s'opposer aux déformations aussi bien chimiques qu'endogènes. En effet, la substitution partielle de fumée de silice par du quartz engendre une diminution de 33 %, 50 % et 18 % du retrait chimique, volumique et linéique horizontal, respectivement. Cependant, aucun effet n'a été observé sur le retrait empêché, après 120 h.

➤ Propriétés à long terme

Pour les mêmes raisons, qu'on a présenté précédemment, la substitution partielle de fumée de silice par du quartz semble améliorer nettement les propriétés mécaniques des BPR. En effet, la résistance en compression, le module d'Young et la résistance en traction ont augmenté de 25 %, 15 % et 13 %, respectivement en substituant 25 % de fumée de silice par du quartz broyé. Ceci aurait engendré un matériau plus compact et moins poreux. D'où les faibles valeurs de porosité (à l'eau et au mercure).

Les paramètres de transfert mesurés confirment ces observations. En effet les très faibles porosités des BPR à base du quartz nous ont empêchés de mesurer leurs perméabilités au gaz avec notre dispositif. Par ailleurs, les résultats des essais de migration ont mis en lumière les difficultés rencontrées pour saturer les BPR en utilisant les procédures classiques (AFPC-AFREM et AFREM-modifiée). Leurs faibles coefficients de diffusion laisse penser à une éventuelle réhydratation de ciment anhydre, existant en grande portion dans les BPR, et une forte interaction ciment/ chlorures.

# V

## CARACTERISATION STRUCTURALE ET MICROSTRUCTURALE DES BPR

Dans ce chapitre, on distinguera les échantillons de BPR non extrudés des échantillons de BPR extrudés (caractérisés eux après extrusion). Ce chapitre est d'abord consacré à l'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) et à l'analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB) des cinq BPR (BPR1-5) non extrudés. Puis, nous tenterons ensuite de corrélérer ces observations aux propriétés mécaniques discutées dans le chapitre précédent.

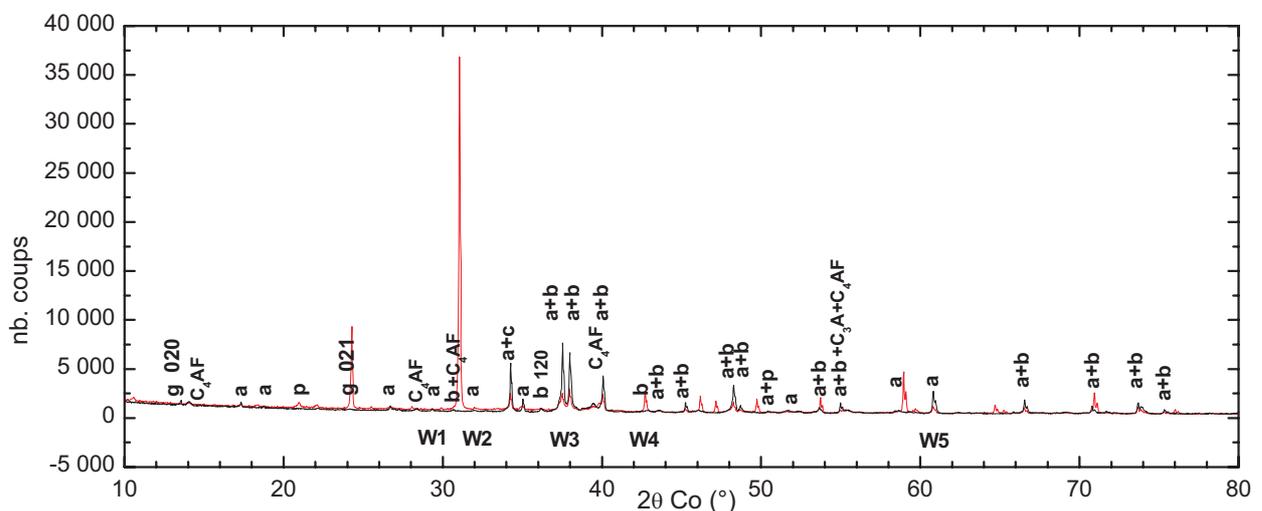
Nous avons ensuite tenté de voir si l'extrusion modifie la structure et la microstructure des échantillons. La dernière partie de ce chapitre montre quelques résultats préliminaires, avec une analyse par DRX sur les deux extrudats de BPR4 et BPR5.

### **V-A Caractérisation structurale des BPR non extrudés (DRX)**

Les cinq échantillons de BPR (âgés de 6 mois) ont été broyés à une granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$  et analysés par DRX, en suivant rigoureusement le protocole décrit au chapitre 2 (§ II-B-1). Tous les pics des cinq diffractogrammes ont d'abord été indexés de façon à identifier toutes les phases présentes dans les cinq échantillons. Notre identification de phases a été ensuite validée par des analyses Rietveld (§ II-B-1-b ). Nous discutons dans cette partie des points communs et différences observés.

## V-A-1 Des bétons comportant encore une grande fraction de ciment anhydre

Du fait de leur très faible teneur en eau (ici  $E/C = 0,16$ ), la particularité des BPR est de contenir encore une fraction importante de ciment anhydre après hydratation [Cheyrezy\_1995] : le degré d'hydratation varie entre 40 et 60%. Dans un diffractogramme de BPR, le signal du quartz écrase la contribution du ciment anhydre n'ayant pas réagi (Figure V-A-1) : on détecte donc essentiellement les raies de plus forte intensité (alite et bélite) du ciment initial, d'où la nécessité d'une bonne caractérisation du ciment anhydre utilisé (§ III-A-1). Dans les cinq BPR, on retrouve tous les pics du ciment anhydre, sauf ceux du gypse. On note également l'apparition de nouvelles raies de faible intensité, qu'il s'agit d'identifier.



**Figure V-A-1** : Diffractogramme du BPR1 (rouge) comparé à celui du ciment anhydre initial (noir). Les raies fortes (rouges) non labellisées sont celles du quartz.

## V-A-2 Identification des phases anhydres et hydratées

La Figure V-A-2 superpose les diffractogrammes des cinq BPR et du ciment anhydre initial dans les régions  $2\theta_{Co} = 10 - 15^\circ$  (a),  $2\theta_{Co} = 18 - 21,5^\circ$  (b) et  $2\theta_{Co} = 33,5 - 41^\circ$  (c). La raie du gypse 020 disparaît complètement dans tous les BPR ; en revanche, une raie de faible intensité et un peu élargie apparaît à  $2\theta_{Co} = 10,55^\circ$  Figure V-A-2 a). Cette raie est la raie la plus forte de l'ettringite (TSA), composé produit par l'hydratation des aluminates avec le gypse (chap. I, Eq 1.6.a).

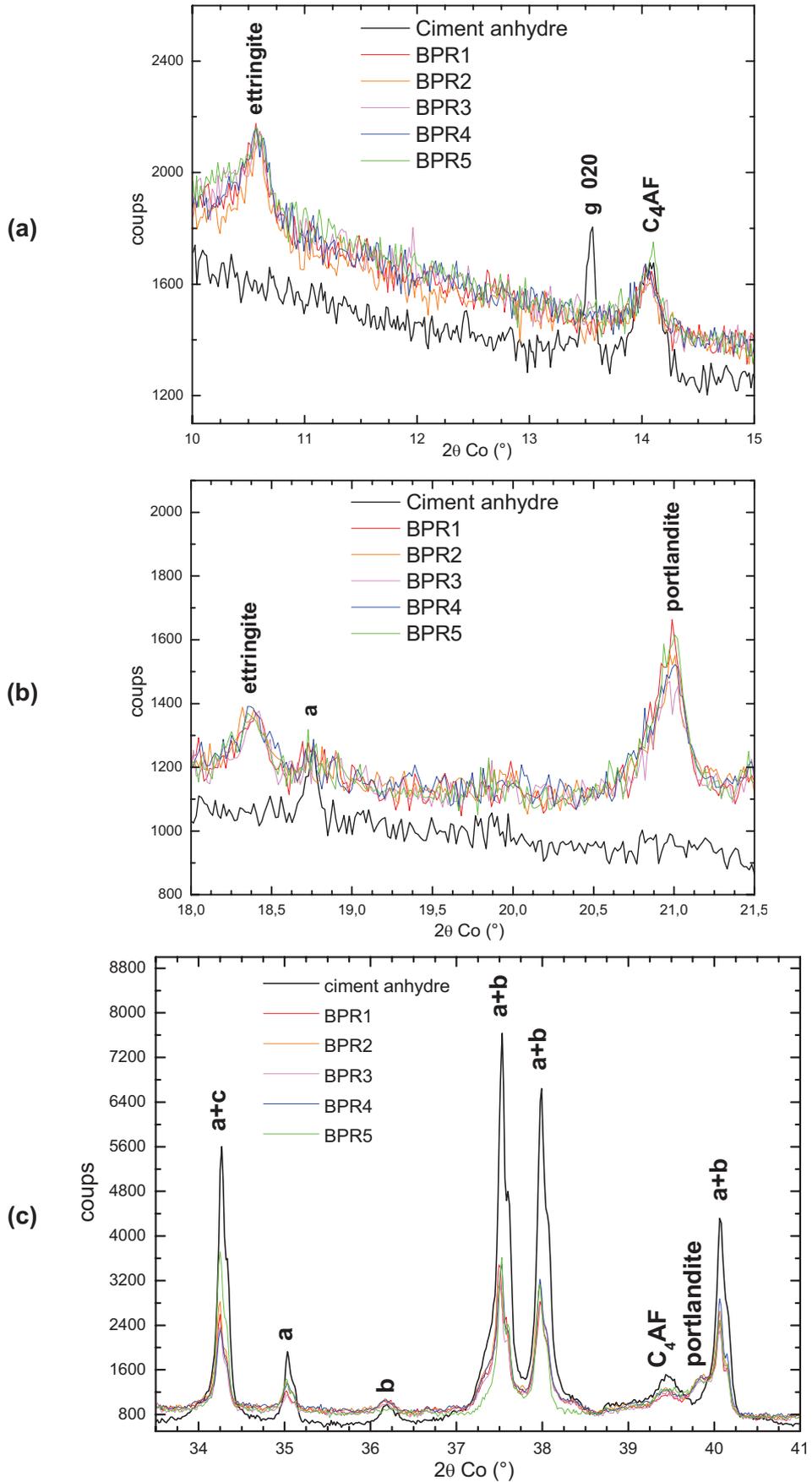
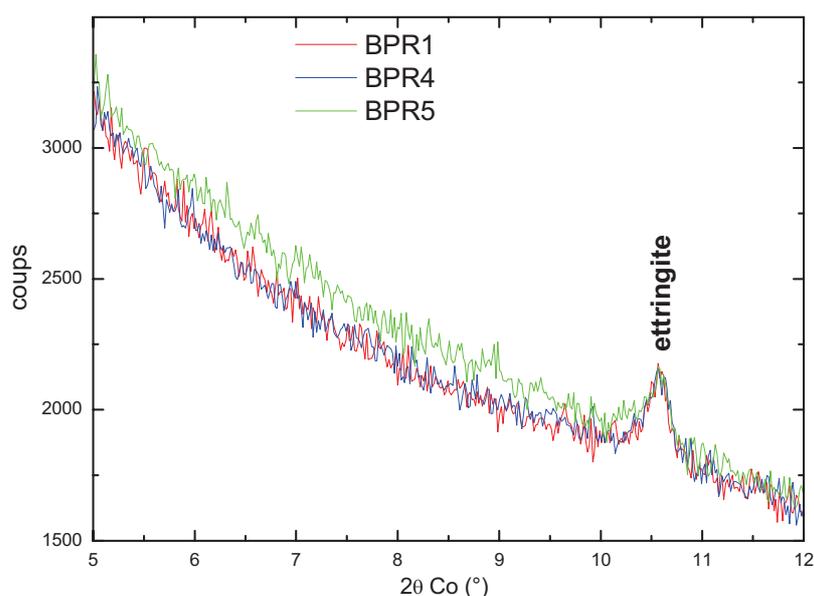


Figure V-A-2 : Diffractogrammes des cinq BPR comparés à celui du ciment anhydre

Sur la Figure V-A-2 b, on voit une autre raie forte de l'ettringite à  $2\theta_{Co} = 18,35^\circ$ , confirmant la présence d'ettringite contrairement aux conclusions de Cheyrezy et al. On observe également sur les Figure V-A-2 a et c une légère diminution des raies du  $C_4AF$ . On peut donc conclure que le gypse a réagi avec l'aluminate  $C_4AF$  (rappelons la quasi-inexistence de  $C_3A$  dans le ciment initial, renvoi (Tableau III-A-3) lors de l'hydratation pour former de l'ettringite.

Concernant l'hydratation des silicates, on observe les raies caractéristiques de la portlandite, à  $2\theta_{Co} = 20,9^\circ$  et à  $2\theta_{Co} = 39,8^\circ$  (Figure V-A-2 b et c), plus intenses dans les BPR que dans le ciment anhydre initial. En revanche, on ne détecte pas la raie caractéristique des CSH (structure tobermorite, (§ I-A-4-b et I-A-4-c) à  $d = 11\text{\AA}$  ( $2\theta_{Co} = 9,08^\circ$ ) : la Figure V-A-3 superpose les diffractogrammes des BPR1, BPR4 et BPR5 enregistrés aux bas angles. Ces observations concernant les CSH et la portlandite sont en accord avec celles de Cheyrezy et al.

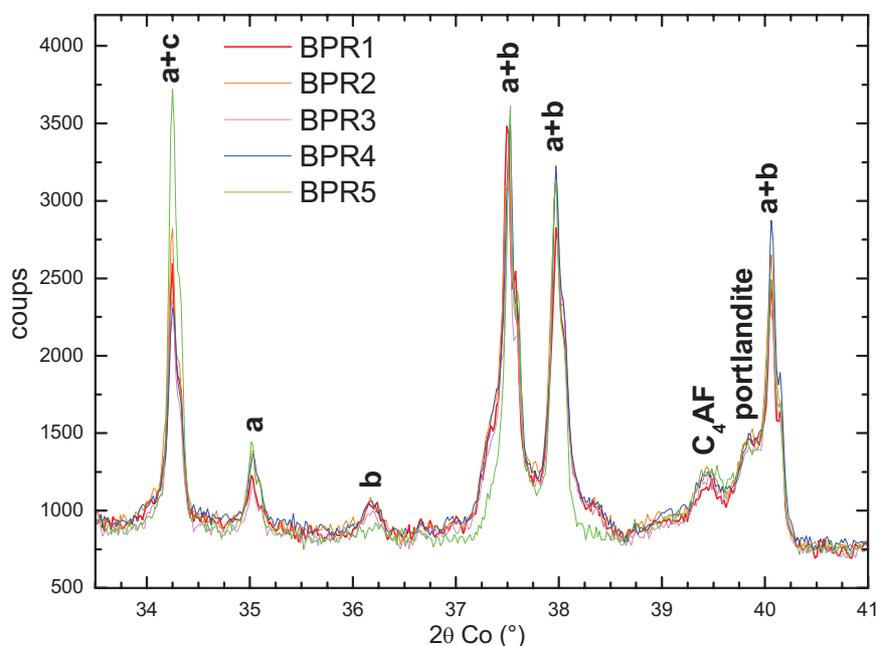


**Figure V-A-3 :** *Diffractogrammes des BPR1, BPR4 et BPR5 aux bas angles*

La Figure V-A-4 superpose les diffractogrammes des cinq BPR dans la région caractéristique du clinker. L'échantillon de BPR5 est différent des 4 précédents :

- les raies principales (a+b) sont beaucoup plus fines, et
- l'intensité de la raie isolée de la bélite (b) à  $36,2^\circ$  a considérablement chuté.

Il y aurait donc beaucoup moins de bélite dans le BPR5. Les BPR4 et 5 ne diffèrent (faiblement) que par la teneur en superplastifiant, 2% dans le BPR5 contre 1,8% dans le BPR4. On constate que le bruit de fond aux bas angles, caractéristique des polymères, est un peu plus fort dans le BPR5 (Figure V-A-4).

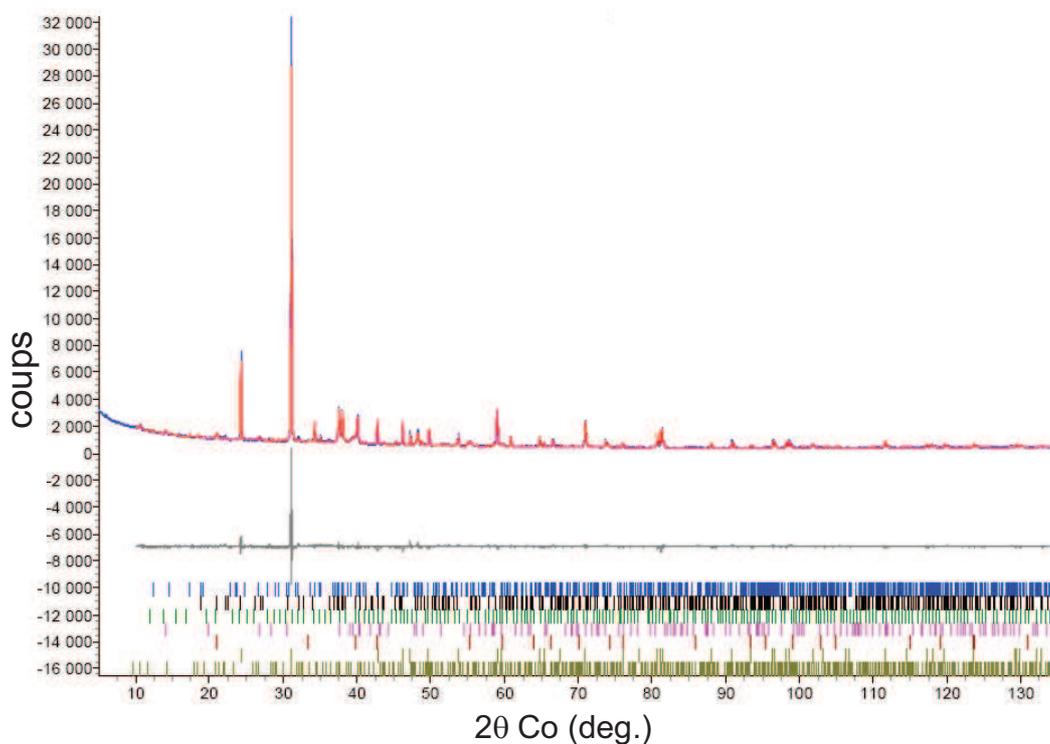


**Figure V-A-4 :** *Diffractionnogrammes des cinq BPR dans la fenêtre  $2\theta_{Co} = 33,5 - 41^\circ$ .*

Nous avons également analysé les cinq diffractionnogrammes par la méthode de Rietveld, et ceci dans le but de valider notre identification de phases et de comparer les teneurs relatives des phases cristallines. A notre connaissance, il n'existe à ce jour que très peu d'analyses de ce type appliquées aux BPR. En effet, ces études ont très vite été limitées par le manque de connaissance structurale de l'alite [Mansoutre\_1996]. En nous appuyant à présent sur les travaux postérieurs menés sur le polymorphisme de l'alite, il est possible de mieux identifier et modéliser la structure de l'alite dans le ciment de départ (§ II-B-1-b et III-A-1), et donc de tenter de nouveau ici des analyses Rietveld sur les BPR.

Nous avons procédé comme suit pour chacun des cinq diffractionnogrammes de BPR. La contribution des phases amorphes (fumées de silice et CSH) s'ajoute au bruit de fond purement expérimental. Le bruit de fond est modélisé par une fonction polynomiale, comme dans le cas du ciment anhydre. Pour les phases cristallines, on ajoute aux sept phases cristallines déjà prises en compte pour l'analyse du ciment (Tableau III-A-4 Tableau III-A-4 : *Structures cristallographiques des phases présentes dans le ciment utilisé*), les deux phases supplémentaires propres aux BPR, les phases  $\alpha$ -quartz et l'ettringite (rhomboédrique,

(Tableau I-A-5). Les ajustements divergent en forçant la présence de calcite et de gypse, ce qui montre que les deux phases ont complètement disparu. Toutes les autres phases cristallines sont bien modélisées, ce qui valide notre identification de phases, et au-delà la possibilité d'appliquer l'analyse Rietveld pour la caractérisation des BPR. La teneur en bélite est à peu près la même lorsqu'on passe du BPR1 au BPR4, puis elle diminue fortement dans le BPR5. La Figure V-A-5 illustre l'ajustement Rietveld dans le cas du BPR4. Dans les échantillons où on a substitué une fraction de la fumée de silice par du quartz broyé (BPR4-5), on observe donc bien une diminution de la teneur en bélite quand le dosage en superplastifiant dépasse 1,8 %.



**Figure V-A-5 :** Ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme du BPR4. Les diffractogrammes observé et calculé sont respectivement représentés en traits bleu et rouge. La courbe grise est la courbe différence entre le diffractogramme observé et calculé. Les contributions des diverses réflexions de Bragg sont de haut en bas : l'alite M1, la bélite  $\beta$ , le  $C_3A$ , le  $C_4AF$ , portlandite, quartz et ettringite.

### V-A-3 Conclusion

En conclusion, l'analyse par DRX met en évidence que la pâte des cinq BPR est caractérisée par :

- une forte teneur en clinker,
- la présence de deux hydrates cristallins, en faible quantité : l'ettringite, formée par réaction du  $C_4AF$  avec le gypse lors de l'hydratation, et la portlandite.

Le BPR5, à même teneur en fumée de silice et quartz broyé que le BPR4, mais à plus forte teneur en superplastifiant (2% contre 1,8%), ne contient plus que très peu de bélite.

## **V-B Caractérisation microstructurale des BPR non extrudés (MEB)**

Les cinq échantillons tous âgés de plus de trois mois ont été analysés au MEB sur section polie, en suivant rigoureusement le protocole décrit au chapitre 2 (§ II-B-2). Ces analyses ont parfois été complétées par des observations sur fractures. Nous discutons d'abord de la microstructure des BPR sans ajout de quartz broyé (BPR1-3), en localisant les phases identifiées par DRX. Puis, nous discuterons de la microstructure des BPR avec quartz broyé (BPR4 et 5).

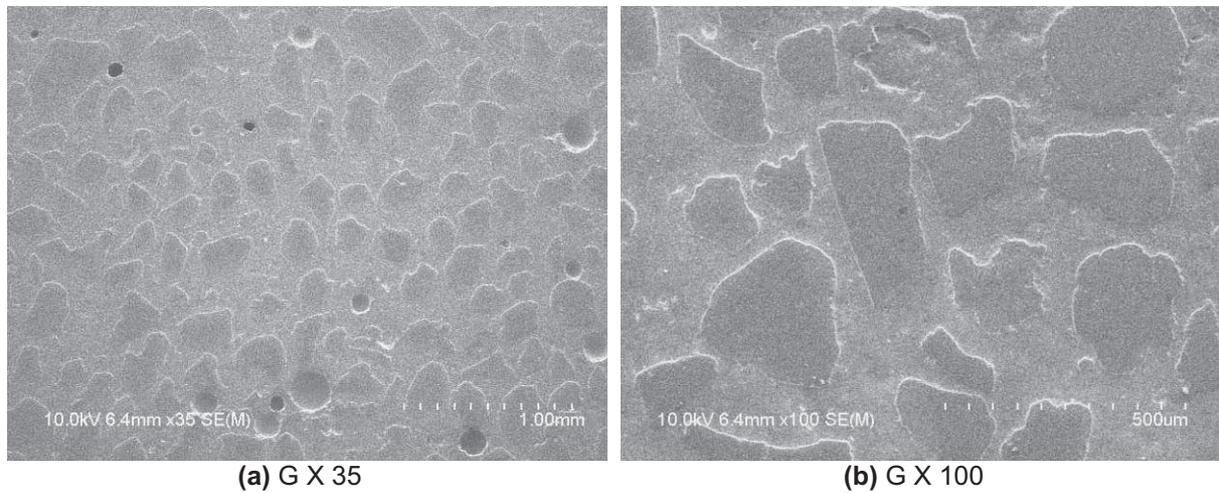
Les sections polies les plus réussies ont été obtenues pour les BPR4 et BPR5, nous permettant alors de faire des images de bonne résolution à l'échelle nanométrique. C'est pourquoi nous présenterons la microstructure des CSH dans la partie consacrée à ces deux échantillons (§ V-B-2-c).

On rappelle que le contraste des images en électrons secondaires provient d'un contraste topographique, tandis que le contraste des images en électrons rétrodiffusés provient d'un contraste chimique.

### **V-B-1 BPR sans ajout de quartz broyé**

La Figure V-B-1 montre sur le cas du BPR1 deux micrographies en électrons secondaires, représentatives du matériau à faible grossissement. Les images montrent les grains de sable, généralement de forme angulaire et parfois arrondie, bien dispersés dans la

pâte. Le BPR1 est celui qui contient le plus de bulles d'air du fait de sa plus faible teneur en superplastifiant (0,5%).

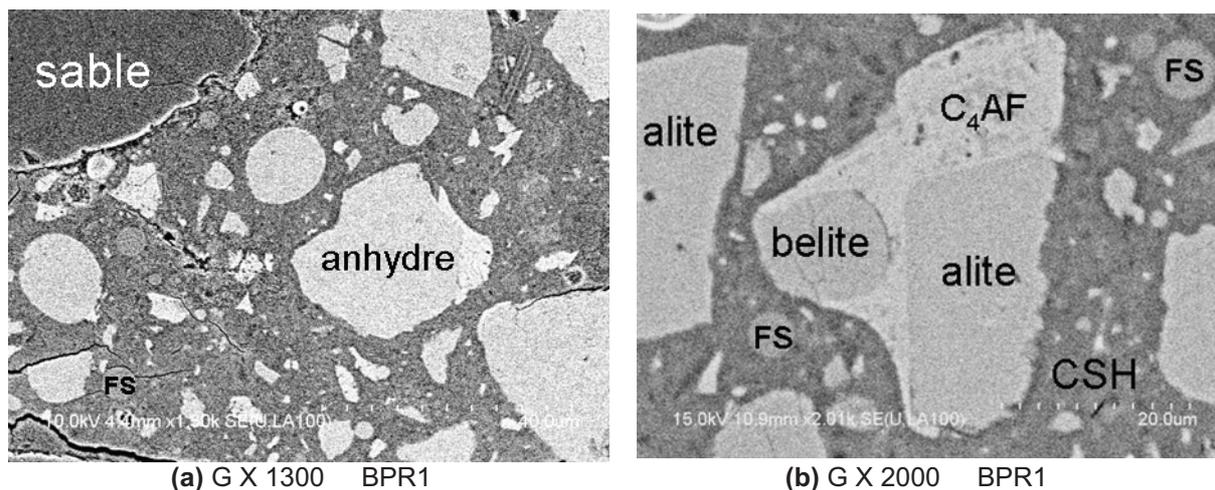


**Figure V-B-1 :** *Micrographies (électrons secondaires) à faible grossissement du BPR1 (section polie) grains de sable, pâte et bulles d'air*

La Figure V-B-2 a est centrée sur une zone de pâte du BPR1 au bord d'un grain de sable. L'image est ici obtenue en électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Les grains de sable apparaissent en gris sombre, la fumée de silice (FS) en gris moyen, et le clinker résiduel (anhydre) en contraste plus brillant. La pâte est très dense. Elle contient beaucoup de clinker et de fumées de silice bien dispersés par l'effet du polycarboxylate. On n'observe pas de cristaux de gypse, en accord avec les conclusions précédentes de DRX.

A la suite du broyage du ciment initial, les grains de clinker restent soit sous leur forme polyminérale soit se décomposent (par fracture au niveau des joints de grain) en grains monophasés d'alite, bélite et d'aluminate [Scrivener\_2004]. Les Figure V-B-2 a et b mettent en évidence un mélange de grains polyminéraux et de grains monophasés d'alite ou bélite. Les grains d'alite sont bien reconnaissables par leur faciès plutôt polygonal (20-40  $\mu\text{m}$ ), les grains de bélite par leur forme arrondie (10-20  $\mu\text{m}$ ) et la phase d'aluminates (ici essentiellement  $\text{C}_4\text{AF}$ ) avec un agglomérat de fins cristaux de quelques microns. La taille des cristaux d'alite est ici typique des alites de forme polymorphique M1, conformément à la forte teneur en  $\text{SO}_3$  du clinker et à l'analyse par DRX (§ III-A), de plus grandes tailles que les cristaux M3 [Maki\_1982].

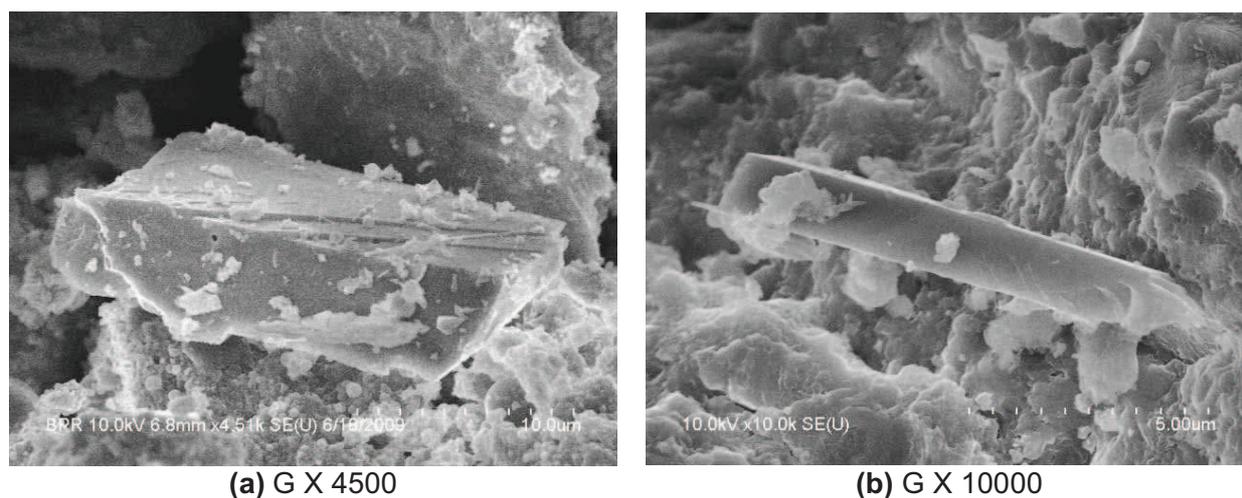
Figure V-B-2 b est centrée sur un grain polyminéralique, avec un grain d'alite, un grain de bélite et la phase interstitielle du clinker, ici très riche en  $\text{C}_4\text{AF}$ . Les contrastes des deux silicates sont assez proches ; en revanche l'aluminate  $\text{C}_4\text{AF}$ , riche en fer, ressort en contraste plus brillant.



**Figure V-B-2 :** Micrographies (électrons rétrodiffusés) de la pâte de BPR1 (section polie) :  
**(a)** sable et pâte. On voit dans la pâte un grain de clinker résiduel (silicate+C<sub>4</sub>AF), des grains de silicate en gris clair, des fumées de silice (FS) en gris moyen et les CSH en gris sombre;  
**(b)** grain polyminéralique contenant un grain d'alite, un grain de bélite et l'aluminate C<sub>4</sub>AF.

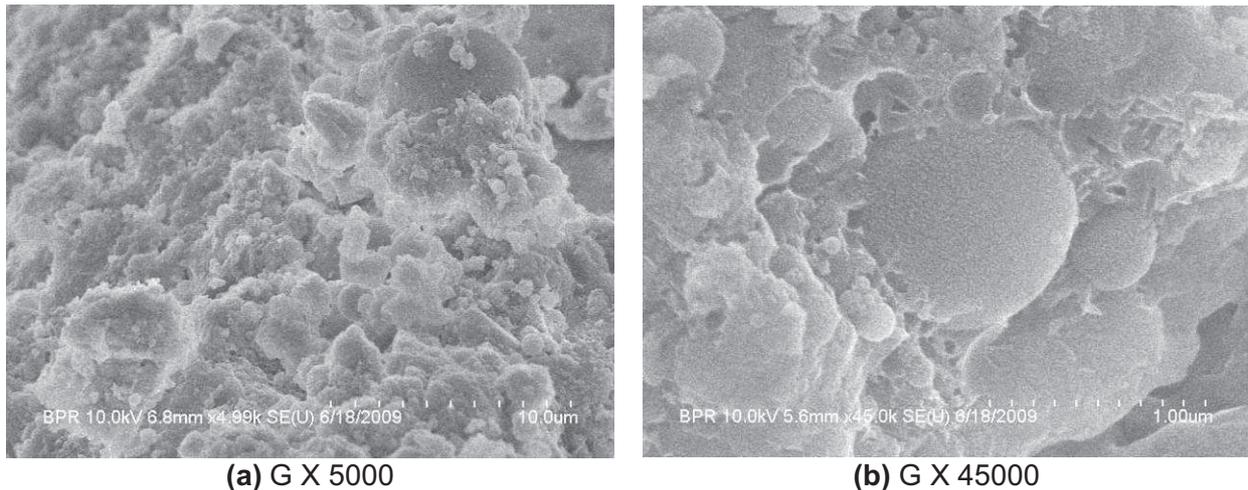
La Figure V-B-3 illustre l'aspect typique de la pâte des BPR1-3 vue en fracture. La Figure V-B-3 a pointe sur un cristal d'alite M1 très peu hydraté. Les cristaux d'alite ont souvent la particularité d'avoir cette surface typique en « marches d'escalier », conséquence du broyage de l'alite monoclinique [Makar\_2008].

Par ailleurs, on retrouve de façon plus ponctuelle quelques cristaux de microcline (Figure V-B-3 b), phase identifiée par DRX lors de l'analyse du sable (§ III-A-2-c ). On les distingue des cristaux d'alite par leur forme souvent très allongée et leur surface très lisse.



**Figure V-B-3 :** Micrographie (électrons secondaires) d'une pâte de BPR3 âgée de 2 mois (fracture) : **(a)** grain d'alite M1 et fumées de silice (FS) très peu hydratés ; **(b)** grain de microcline

Les fumées de silice restent parfaitement arrondies (§ III-A-2-a ), ce qui montre que les fumées de silice sont hydratées seulement en surface (Figure V-B-2 et Figure V-B-4). Cela indique qu'il n'y a pas ou très peu de réaction pouzzolanique dans nos échantillons. La réaction pouzzolanique est connue pour être assez tardive dans les BPR [Aitcin\_2001], contrairement à la réaction rapide et importante des nanosilices introduites dernièrement dans de nouveaux bétons [Aiu\_2006], [Ye\_2007].



**Figure V-B-4 :** *Micrographies (électrons secondaires) d'une pâte de BPR3 âgée de 2 mois (fracture) : Fumées de silice peu hydratées*

Les cristaux d'ettringite ont ponctuellement été observés sous la forme de petites aiguilles. Les cristaux de portlandite ont été difficiles à localiser, ce qui laisse supposer qu'ils sont de petite taille dans nos échantillons.

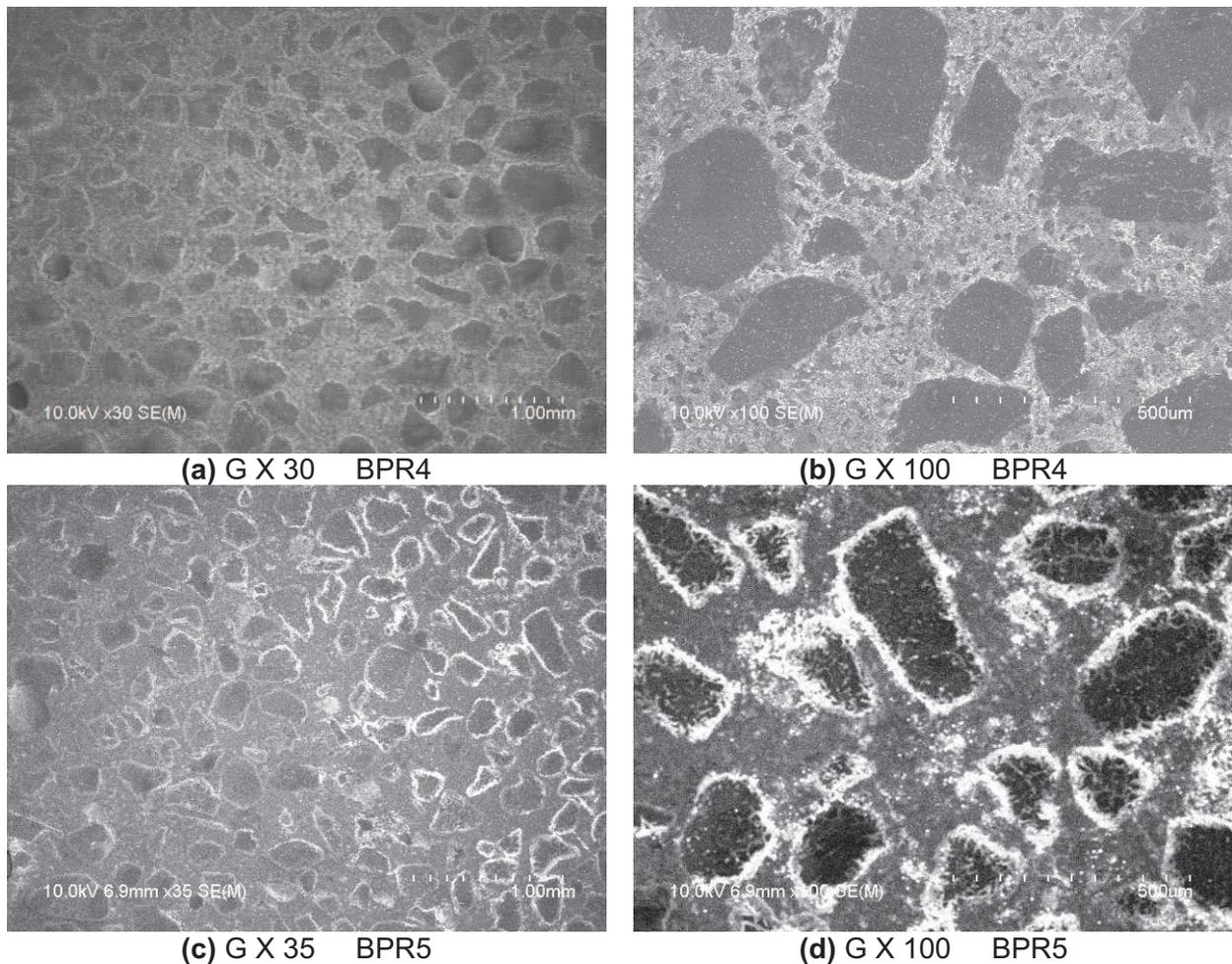
## V-B-2 BPR avec ajout de quartz broyé

Dans la suite, nous nous concentrons sur les échantillons de BPR4 et BPR5 contenant du quartz broyé, identifiés comme les meilleurs pour l'extrusion. Les échantillons de BPR4 et BPR5 se sont déjà comportés très différemment sous le faisceau d'électrons. Dans l'échantillon de BPR5, les effets de charge étaient tels au niveau des grains de sable qu'il n'était pas possible d'observer l'échantillon. Nous avons dû métalliser une nouvelle fois l'échantillon.

## V-B-2-a 2.2.1. Localisation du quartz broyé

Nous avons alors constaté que la répartition du quartz broyé est très différente dans les deux échantillons. Dans le BPR4, le quartz broyé se répartit de façon assez homogène dans toute la pâte de BPR (Figure V-B-4 a-b); en revanche dans le BPR5, le quartz broyé s'accroche souvent aux grains de sable, donnant lieu à une répartition plus hétérogène (Figure V-B-4 c-d). Le quartz broyé apparaît en contraste brillant sur les micrographies.

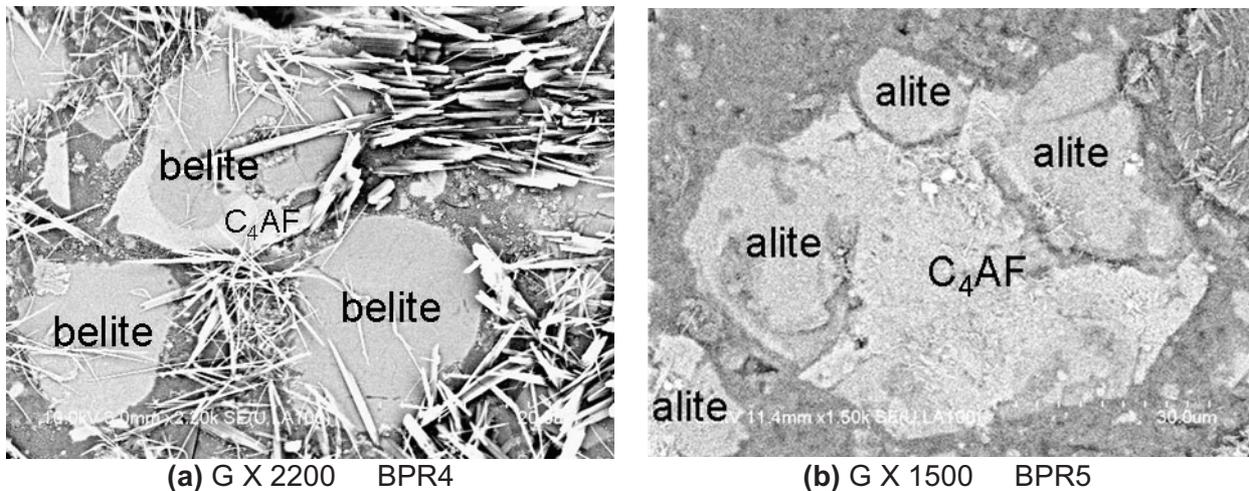
Les pointés d'analyses EDS révèlent systématiquement une forte teneur en Na ( $\text{Na}^+$ , contre-ion du polycarboxylate) au niveau du quartz broyé et du sable. La forte teneur en superplastifiant dans le BPR5 modifie certainement les forces électrostatiques en jeu à l'origine du fort effet de charge observé [Platel\_2005].



**Figure V-B-5 :** Micrographies (électrons secondaires) des BPR4 et BPR5 (sections polies) : (a-b) BPR4 : quartz broyé réparti de façon homogène, (c-d) BPR5 : quartz broyé accroché aux grains de sable

## V-B-2-b 2.2.2. Teneur en bélite

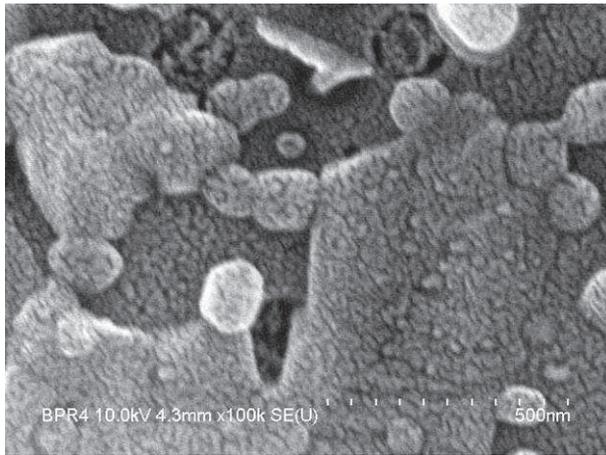
Dans l'échantillon de BPR5, il est très difficile de trouver les grains de bélite, ce qui confirme la forte diminution de teneur en bélite mise en évidence précédemment par DRX. Dans le BPR5, on trouve des grains polyminéraliques constitués essentiellement d'alite et de  $C_4AF$  et des grains monophasés d'alite (Figure V-B-6 b), contrairement au BPR4 dans lequel on trouve encore de la bélite comme dans les trois premiers BPR (Figure V-B-6 a).



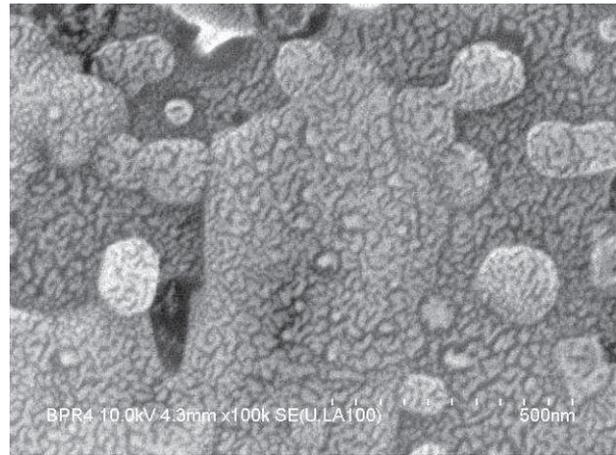
**Figure V-B-6 :** Micrographies (électrons rétrodiffusés) des BPR4 et BPR5 (sections polies) : **(a)** BPR4 : clinker résiduel contenant encore de la bélite, **(b)** BPR5 : clinker résiduel ne contenant plus beaucoup de bélite

## V-B-2-c 2.2.3. Microstructure des CSH

La Figure V-B-7 illustre la microstructure des CSH dans les BPR4 et BPR5, en électrons secondaires (a) et en électrons rétrodiffusés (b). Nous avons réalisé des séries de pointés EDS afin d'estimer les rapports C/S des CSH. Dans les ciments, le volume de la poire d'interaction est typiquement de l'ordre de  $1 \text{ à } 2 \mu^3$ . Il faut donc être prudent sur les analyses des objets de petite taille, et donc en particulier sur les CSH nanométriques. Sous contrôle de cette réserve, les rapports C/S varient ici entre 0,4 et 1,1.



(a) G X 100 000

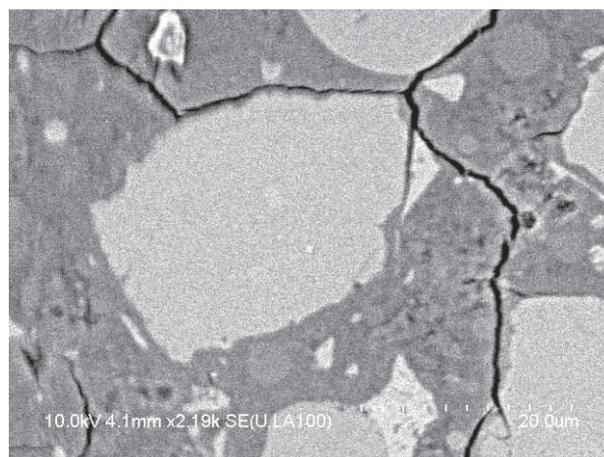


(b) G X 100 000

**Figure V-B-7 :** *Micrographies sur BPR4 des CSH (a) électrons secondaires (contraste topographique) (b) électrons rétrodiffusés (contraste chimique)*

### V-B-3 Discussion

Il est intéressant de croiser ces observations microstructurales avec les modules d'Young et résistances mécaniques trouvés sur ces mêmes BPR (chap IV). Les pâtes des BPR1-BPR3 ont un module d'Young déjà assez élevé (54 à 60 000 MPa) du fait de la forte teneur en grains anhydres (silicates et aluminates) à fort module d'Young ( $E_{C3S} = 117\ 000$  MPa contre  $E_{CSH} = 20\ 000$  MPa) dans la pâte (Figure I-B-4). C'est le principe même des BPR (§ I-B-2-f ). La Figure V-B-8 montre d'ailleurs bien que les fractures contournent le plus souvent les grains d'anhydres. Le module d'Young de la pâte est voisin de celui du sable.



G X 2200

**Figure V-B-8 :** *Micrographie (électrons secondaires) d'une pâte de BPR2 (section polie) : fractures qui contournent les grains anhydres*

On a observé que le module d'Young est encore accru dans le cas des BPR4 et BPR5, en passant par un optimum de 69 500 MPa dans le BPR4 contre 65 300 MPa dans le BPR5. La seule différence entre le BPR3 et le BPR4 est l'ajout de quartz broyé. On peut expliquer l'augmentation du module d'Young dans le BPR4 par l'addition de quartz broyé de module d'Young plus fort que celui des CSH.

Pour expliquer la diminution du module d'Young dans le BPR5 (de même teneur en quart broyé), on peut faire à ce stade deux hypothèses :

1) Le quartz broyé renforce mieux le module d'Young de la pâte quand il est réparti de façon bien homogène.

2) La chute de la teneur en bélite (de module d'Young aussi élevé que celui du  $C_3S$ ) dans le clinker résiduel, remplacé par des CSH, diminue le module d'Young de la pâte.

Il serait intéressant d'effectuer une modélisation numérique pour évaluer l'effet de ces deux mécanismes, l'un topologique l'autre plus local, sur le module d'Young d'un tel échantillon composite.

En parallèle, on observe aussi une augmentation significative des résistances mécaniques en compression à 28 jours d'hydratation, passant de 140 MPa dans le BPR3 à 175 MPa dans le BPR4. Elle semble baisser un peu dans le BPR5.

## V-C Effet de l'extrusion sur la structure

De nouvelles gâchées de BPR4 et BPR5, cette fois extrudées (chap IV), ont été analysées par DRX. Les morceaux d'extrudat ont été très difficiles à fracturer au marteau, et les morceaux obtenus très durs à broyer au mortier agate, au point de le rayer.

Pour les observations au MEB, le protocole utilisé pour les échantillons non extrudés n'a pas permis d'obtenir des sections polies. Ce protocole provoque cette fois-ci l'arrachement de la résine. C'est la raison pour laquelle nous ne discuterons pas ici de la microstructure de ces échantillons.

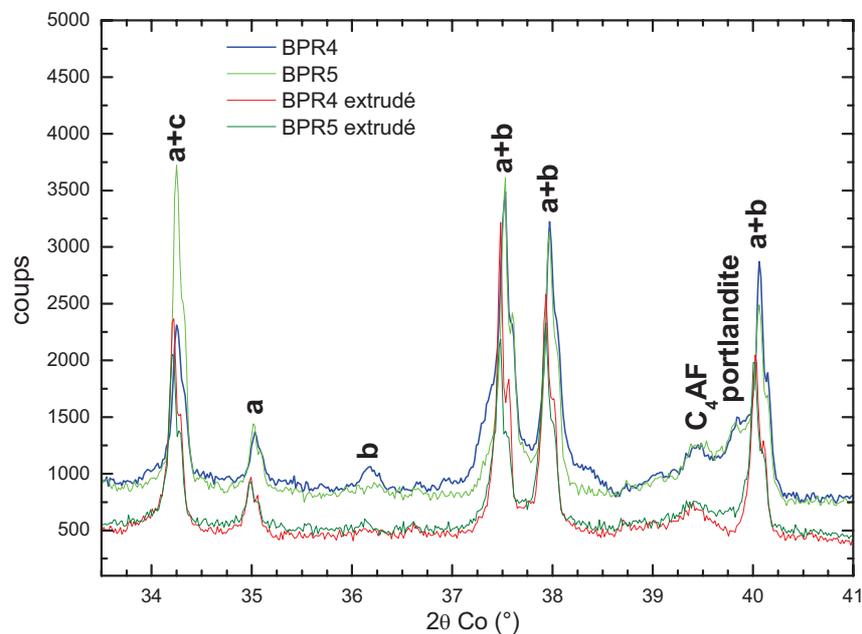
La Figure V-C-1 superpose les diffractogrammes des BPR4 et BPR5 non extrudés et ceux des BPR4 et BPR5 extrudés. La diminution d'intensité observée entre les diffractogrammes des BPR4 et BPR5 non extrudés et ceux des BPR4 et BPR5 extrudés n'est

pas significative car elle résulte du vieillissement du tube de rayons X utilisé entre les deux séries d'acquisition de diagrammes, comme l'a démontré l'étude des étalons enregistrés simultanément. Le BPR5 extrudé, comme le BPR5 non extrudé, a aussi une très faible teneur en bélite, ce qui confirme le résultat observé précédemment. En revanche, le BPR4 extrudé ne contient lui aussi plus que très peu de bélite.

Quel peut bien être l'effet de l'extrusion ?

On peut penser par exemple à un réarrangement des grains, avec une concentration d'eau et d'adjuvant au niveau de la paroi. Dans ce cas, l'adjuvant n'est à priori plus réparti de façon homogène et peut se concentrer dans certaines zones. D'autres hypothèses sont possibles. La seule chose dont nous soyons certains est que la chute de bélite apparaît aussi bien sur les échantillons non extrudés qu'extrudés.

Par ailleurs, on observe une plus faible teneur en portlandite dans les échantillons extrudés.



**Figure V-C-1** : Diffractogrammes des BPR4 et BPR5, extrudés et non extrudés

## Conclusion

Les analyses structurales et microstructurales sur les cinq échantillons de BPR non extrudés mettent en évidence une pâte très dense avec une forte teneur en clinker résiduel, du fait de la faible teneur en eau de ces bétons ( $E/C = 0,16$ ). Les fumées de silice sont très peu hydratées, ce qui montre une très faible réaction pouzzolanique dans nos échantillons. Par ailleurs, les analyses DRX montrent la présence d'une faible quantité d'ettringite et de portlandite, plus difficiles à mettre en évidence au MEB.

Le quartz broyé ne se répartit pas de la même façon dans les BPR4 et BPR5 qui diffèrent seulement par leur teneur en superplastifiant (1,8% dans le BPR4 contre 2% dans le BPR5). Le quartz broyé se répartit de façon homogène dans le BPR4, contrairement au BPR5 dans lequel il est préférentiellement accroché aux grains de sable. On observe une autre différence entre les BPR4 et BPR5. En effet, l'analyse croisée par DRX et MEB met en évidence une forte réduction de la teneur en bélite dans le BPR5.

En croisant ces analyses avec les propriétés macroscopiques mesurées sur ces mêmes bétons au chapitre précédent, on peut tirer des premières conclusions.

Selon le principe même des BPR, les grains de clinker ont pour but de renforcer le module d'Young de la pâte et sont à l'origine des fortes valeurs de modules Young mesurées au chapitre précédent (54-60 000 MPa).

La baisse du module d'Young constatée entre les BPR4 et le BPR5 peut s'expliquer de deux façons : soit par la chute de la teneur en bélite (à fort module d'Young), soit par la répartition plus hétérogène du quartz broyé.

Seules les analyses structurales (DRX) ont pu être menées à bien sur les échantillons de BPR4 et BPR5 extrudés, à cause de la difficulté rencontrée lors de la préparation des sections polies (MEB). Les analyses DRX confirment la chute de la teneur en bélite dans le BPR5, mais on constate aussi une chute de la teneur en bélite dans le BPR4. Il est possible que l'extrusion induise une concentration hétérogène du superplastifiant, expliquant pourquoi on observe également ce phénomène dans le BPR4.

# Conclusion générale

Cette thèse est consacrée à l'extrusion d'une formulation de Béton de Poudre Réactive (BPR). Mais un BPR est un produit cher parce qu'il contient de la fumée de silice en quantité importante, alors que son prix a été multiplié par 4 ces six dernières années. Nous avons donc cherché à diminuer sa quantité dans nos compositions.

Nous sommes partis d'une matrice de BPR (non fibré) de même composition que celle de Cheyrezy (E/C de 0,16) et avons étudié son comportement face à un autre type de superplastifiant à base de polycarboxylate et sans aucun traitement thermique. Nous avons fait varier la teneur en adjuvant et la teneur en quartz broyé comme substituant partiel à la fumée de silice.

Cinq compositions ont été retenues, extrudées au GeM à l'IUT de Saint Nazaire où la résistance mécanique et la durabilité ont été également suivies, et enfin caractérisées au niveau structural et microstructural au LSI à l'Ecole Polytechnique.

Les matériaux de constitution de nos bétons ont été caractérisés de façon systématique par DRX et MEB. On observe que le ciment à haute teneur en silice employé contient le polymorphe M1 de l'alite et on constate que le modèle entré pour sa modélisation dans le cadre de la méthode Rietveld démontre encore ici la force de cette méthode pour le calcul de compositions minéralogiques complexes telles celles des ciments.

Nous montrons ensuite comment nous sommes arrivés aux bétons étudiés dans cette thèse. Cinq compositions ont été retenues suite aux essais préliminaires d'optimisation des formulations qui ont permis de réaliser la sensibilité de ces bétons à la moindre variation de quantité d'ultrafine et d'adjuvant. La difficulté est que l'obtention d'un BPR plastique est très sensible à l'ordre d'introduction des matériaux dans le malaxeur et au temps de malaxage ce qui a fait l'objet d'une autre série d'essais de mise au point.

Le système d'extrusion à piston fabriqué pour cette thèse est décrit et les essais d'extrudabilité montrent que l'ajout progressif de superplastifiant est d'abord bénéfique, jusqu'à un certain seuil (1,8%), au-delà duquel on ne peut plus donner de forme au béton, alors trop fluide. En substituant un quart de la fumée de silice par du quartz broyé micrométrique, le mélange redevient alors plastique et s'extrude très bien (BPR4). On confirme ainsi qu'un fort dosage en polycarboxylate ralentit les réactions d'hydratation, diminue le flux de chaleur et produit une augmentation du retrait endogène au jeune âge sans améliorer les propriétés mécaniques mesurées à 28 jours.

Par contre la substitution d'une fraction de la fumée de silice par du quartz broyé produit un effet très positif en limitant l'important retrait au jeune âge mesuré sur ce type de béton et sur toutes les propriétés mécaniques : augmentation de 25% de la résistance en compression, de 20% de la résistance à la flexion, de 16% du module d'Young dynamique. Le suivi des retraits empêchés ne fait apparaître aucune fissuration pendant les cinq premiers jours.

Le mélange contenant du quartz broyé en substitution à un quart de la composition en fumée de silice montre également un gain de performance en terme de durabilité : les mesures de porosimétrie au mercure s'échelonnent entre 5,86 et 8,42 %, avec une chute à 4,59 % pour le mélange comportant du quartz broyé. Le coefficient de diffusion des ions chlore s'avère très faible : il est compris entre  $1,058 \times 10^{-13}$  et  $1,38 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s contre  $0,88 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s pour le mélange avec du quartz.

Les différences entre les diverses formulations observées sur les autres paramètres de durabilité sont moins significatives. Les porosités accessibles à l'eau sont extrêmement basses et comprises entre 0,80 et 1,60 %. Nous avons mesuré de très faibles valeurs de perméabilité à l'azote ; les valeurs mesurables s'échelonnent de  $2,5 \cdot 10^{-19}$  à  $4 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup>.

Le dernier chapitre expose les études de caractérisation structurale et microstructurale des différents bétons que nous avons menées sur des échantillons tous âgés de plus de trois mois. On observe une matrice très dense avec une forte proportion d'anhydres du fait de la faible teneur en eau des bétons. On trouve également de la portlandite et de l'ettringite. Lorsque l'on ajoute du quartz broyé, on observe une répartition homogène de ce micro sable

avec renforcement mécanique de la matrice qui explique la limitation du retrait endogène au jeune âge. Et si l'on augmente alors la proportion en polycarboxylate, on observe une chute de la bélite et un accrochage du quartz broyé sur les grains de sable. Les premiers résultats sur échantillons extrudés confirment la chute de la teneur en bélite par concentration locale de l'adjuvant sur les échantillons contenant du quartz broyé.

## Perspectives

Le résultat principal est bien sûr d'avoir pu montrer la possibilité d'extruder un BPR en déterminant une formulation adéquate et en précisant les paramètres pertinents. Mais à l'issue de cette étude, de nombreuses pistes sont ouvertes pour des travaux ultérieurs tant au sujet des protocoles et de l'appareillage que de l'interprétation des résultats expérimentaux :

- Nous aurions aimé mesurer les performances des bétons après extrusion, mais le protocole mis au point n'a pas donné entière satisfaction. La filière d'extrusion à construire pourrait être de section carrée de côté 4 cm afin de réaliser directement les mesures de résistance en compression, ce qui nécessite une filière de plus grande dimension.
- Nous avons toujours travaillé avec un rapport E/C constant. Il serait intéressant de faire varier ce paramètre et d'effectuer une étude systématique de la quantité de portlandite observée en fonction du rapport E/C puisque de nombreuses études montrent que les BUHP ne contiennent pas de portlandite.
- Sur la base de notre rapport E/C, il faudrait optimiser maintenant la fraction de fumée de silice substituée par le quartz broyé. Il serait intéressant de pousser les investigations sur l'interaction de la bélite en fonction du dosage du polycarboxylate avec et sans quartz broyé.
- Le mécanisme d'intervention du quartz broyé sans traitement thermique reste énigmatique. Il serait donc intéressant de pouvoir réaliser des mesures d'ATG.

- Il serait intéressant de pouvoir disposer d'un appareillage permettant de mesurer les très faibles débits résultant de la perméabilité exceptionnellement basse des BPR contenant du quartz broyé.
- Les essais de compression ont montré les performances mécaniques exceptionnelles des BPR, mais aussi leur comportement très fragile. Etant donné, qu'en état de service, les structures sont généralement micro-fissurées, ce serait d'un grand intérêt de revoir les propriétés de durabilité de ces matériaux ayant subi un endommagement mécanique (compression uniaxiale ou traction par fendage).
- Enfin les difficultés rencontrées lors du polissage des échantillons de BPR montrent l'intérêt de la mise au point d'un protocole spécifique à ces échantillons, en particulier pour l'extrudat qui n'a pas pu être poli.

# ANNEXE 1

## Données techniques sur les matières premières

### Analyse chimique par fluorescence X du quartz broyé

Oxyde	% massique
SiO <sub>2</sub>	99.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
CaO	0.02
MgO	0.00
SO <sub>3</sub>	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.01
K <sub>2</sub> O	0.27
TiO <sub>2</sub>	0.01
SrO	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00
MnO	0.00

Tableau A-1- 2

### Fiches techniques des matières premières

Cette section liste les fiches techniques des matières premières suivantes :

- Ciment : Lafarge CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF
- Sable : SIFRACO qualité CV32
- Fumée de silice : CONDENSIL S95 B ND Q4
- Quartz broyé : SIBELCO qualité Sikron C500
- Superplastifiant : AXIM Cimfluid 2002

**LAFARGE CEMENTS** CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF **Fiche produit technique**  
 Usine du HAVRE NF EN 197-1 NF P 15-318 NF P 15-317 XP P 15-319 **CE NF**  
 NF EN 196-10 N° de certificat CE : 03-3-CPD-4901

**• Constituants et composition du ciment**

Clinker	98,8	Filer	1,5	Gypse	3,3	Agent de mouture	AMAR2	0,04
C3S	67,5					Agent réducteur CR VI	Sulfate de Fer	0,11
C2S	10,7							
C3A	2,64							
C4AF	12,8							

**• Caractéristiques physiques et mécaniques**

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites de résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	27,1	18		18	
Résistance à la compression 7 jours (MPa)	42,5				
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	63,5	50		50	
Rétract à 28 jours ( $\mu\text{m/m}$ )	603				
Débit de prise (min)	189	40		60	
Stabilité (mm)	0,0		5		5
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )	3,2				
Surface spécifique Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	3820				
Q12h (J/g)	186				
Q41h (J/g)	291				
L*	54,7				

**• Caractéristiques chimiques (%)**

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO <sub>2</sub>	21,39		S-	0,01	0,20	Insolubles	0,05	5,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,66	8,00	Cl-	0,02	0,10	CO <sub>2</sub>	0,10	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25		Perte au feu	0,82	3,00	CaO libre	0,46	
CaO	64,58		TiO <sub>2</sub>	0,16				
MgO	0,96	3,00	MnO	0,13				
K <sub>2</sub> O	0,28		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,62				
Na <sub>2</sub> O	0,10		Non dosé	0,30		Alcalins actifs	0,21	0,18
SO <sub>3</sub>	2,63	3,00				Na <sub>2</sub> O <sub>Eq</sub>	0,21	
Total :		100						

Ces valeurs, extraites de notre autocertification, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

Caractéristique modifiée / fiche précédente ND : non dosé Révision N° : 3 du 22/02/2008

Ingénieur Technico-commercial : Jean-Bernard BAUSSANT  
 Direction des Ventes Ouest  
 1, rue M. Paraday - "Le Kopier" 44812 Saint Herblain Cedex  
 Téléphone : 02 51 80 40 70  
 Télécopie : 02 51 80 40 70  
 Site internet : www.lafarge-ciments.fr

**Le Havre : livraison en vrac**

**SIFRACO** COMPAGNIE FRANÇAISE DES SABLES ET DES SILICES DE NORMANDIE Une Société du Groupe S.C.R. - SIBELCO **FICHE TECHNIQUE TYPE**  
 Centre de production Crey en Valois CD25 La pierre aux corbeaux 60600 Crey en Valois SGS  
 Tel : 03 44 84 47 70 Fax : 03 44 59 30 17

**Qualité : CV32**

**Composition chimique type**

SiO <sub>2</sub>	sup. à 98,7 %	densité réelle (Pycnomètre)	2,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inf. à 0,045 %	durité (Mohs)	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inf. à 0,600 %	pH	8,7
TiO <sub>2</sub>	inf. à 0,030 %	densité apparente sable sec ("Prolabo")	1,5
CaO	inf. à 0,023 %	surface spécifique ("G F")	# 127 cm <sup>2</sup> /g
K <sub>2</sub> O	inf. à 0,460 %	coefficient d'angulosité ("G F")	1,1
		perte au feu (à 1000°C)	maxi 0,20 %
		résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C

**Caractéristiques physiques types**

**GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE**  
 (% en masse - Valeurs indicatives)

**TAMISAGE ASTM (E-11/70)**

n° de tamis	ouverture des mailles $\mu\text{m}$	refus cumulé %
20	> 850	0,0
30	> 600	0,1
40	> 425	2,1
50	> 300	23,6
75	> 212	68,5
100	> 150	97,8
140	> 106	99,9
200	> 75	100,0
	passé	0,0

**TAMISAGE AFNOR (X.11-507)**

ouverture des mailles $\mu\text{m}$	refus cumulé %
> 500	0,1
> 450	0,7
> 400	4,7
> 315	19,3
> 250	48,1
> 200	74,9
> 160	94,2
> 125	99,9
passé	0,1

**AFA # 54**

Classe $\mu\text{m}$	refus par tamis %
> 850 $\mu\text{m}$	0,0
850-600 $\mu\text{m}$	0,1
600-425 $\mu\text{m}$	2,0
425-300 $\mu\text{m}$	21,5
300-212 $\mu\text{m}$	44,9
212-150 $\mu\text{m}$	29,3
150-106 $\mu\text{m}$	2,1
106-75 $\mu\text{m}$	0,1
< 75 $\mu\text{m}$	0,0

**particules < 20  $\mu\text{m}$  : maxi 0,10 % sur sable lavé**

**Histogramme des refus (ASTM)**

**Courbe des refus cumulés (ASTM)**

**AFR # 2001**

SEGEF SOCIAL ET SERVICES COMMERCIAUX : SIFRACO 11, rue de Tolébran 75008 Paris  
 Tel. : 01 53 76 82 00 Fax : 01 42 25 32 23

Fiche technique : Ciment Lafarge CEM I 52,5 N CE PM-ES-CP2 NF  
 Fiche technique : Sable SIFRACO qualité CV32

Figure A-1- 4 : Fiche technique



Notice technique  
Edition 12.2008  
CONDENSIL® S95 B ND Q4

### CONDENSIL® S95 B ND Q4

Fumée de silice blanche, additions pour bétons haute durabilité et hautes performances

Conforme à la Norme NF EN 13263-1, Marquage CE  
En cours d'enregistrement REACH  
N° préenregistrement 05-2114133235-61-0000  
Code CAS 69-012-64-2  
Code EINECS 273-761-1

CARACTERISTIQUES GENERALES	
Présentation	CONDENSIL® S95 B ND Q4 est une fumée de silice ultrafinie issue de l'industrie du zirconium.
Domaines d'application	La fumée de silice CONDENSIL® S95 B ND Q4 permet de fabriquer des bétons BLANCS ou CLAIRS : <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Bétons architectoniques</li> <li>■ Bétons à haute durabilité résistants en milieux agressifs</li> <li>■ Bétons à hautes résistances (BHP, BTHP et BUHP)</li> </ul>
Caractères généraux	CONDENSIL® S95 B ND Q4 confère aux bétons les propriétés suivantes : <ul style="list-style-type: none"> <li>■ améliore les performances mécaniques à long terme : résistances en compression, flexion et traction</li> <li>■ augmente le module d'élasticité</li> <li>■ réduit le fluage</li> <li>■ améliore la résistance à l'abrasion et à l'érosion</li> <li>■ améliore la durabilité en milieux agressifs</li> <li>■ diminue les risques d'expansion dus aux phénomènes d'alcali-réaction et de la réaction sulfatique interne (RSI)</li> <li>■ diminue la perméabilité aux gaz et aux liquides</li> <li>■ facilite le pompage de tous les bétons même peu dosés en ciment</li> <li>■ réduit le risque de ségrégation du béton</li> </ul>
CARACTERISTIQUES TECHNIQUES	
Coloris	Blanc
Conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Vrac (toutes quantités jusqu'à 14 tonnes = 55 m³)</li> <li>■ Big bag (500 kg)</li> <li>■ Sac 15 kg (palette 20 sacs)</li> </ul>
Stockage	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Vrac : silo étanche d'un volume suffisant et spécialement équipé (nous contacter)</li> <li>■ Sac et big bag dans un local à l'abri de l'humidité</li> </ul>
Conservation	En silo ou dans son emballage d'origine intact, le produit se conserve 3 ans.

DONNEES TECHNIQUES	
Densité apparente	≈ 0.30
Densité réelle (hélium)	2.20
Surface spécifique BET (m²/g)	14
Teneur en SiO <sub>2</sub>	93,50 %
Teneur en Na <sub>2</sub> O équivalent	0,15 %
Teneur C libre	≤ 300 ppm
Teneur en oxydes (Zr, Al, Fe, Ca, Ti)	6.10 %
Perte au feu	0.40 %
Indice de qualité Q4	
Méthode : comptage à l'œil nu de particules à partir de suspension aqueuse à 25 % de concentration	Nombre de particules étrangères supérieur à 90
Masse de l'échantillon : 13 g de produit + eau distillée	
CONDITIONS D'UTILISATION	
Consommation / Dosage	Le dosage peut être compris entre 5 à 10 % du poids du ciment. Le dosage le plus courant est de 8 % du poids du ciment.
Mise en œuvre	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ CONDENSIL® S95 B ND Q4 doit être pesé dans la bascule à ciment avec le ciment pour le vrac ou introduit avec le ciment.</li> <li>■ Afin d'obtenir toutes les performances de CONDENSIL® S95 B ND Q4, il est indispensable de défloculer complètement les micro-particules de silice.</li> <li>■ Pour cela, CONDENSIL® S95 B ND Q4 doit être systématiquement associé avec un superplastifiant, haut réducteur d'eau.</li> </ul>
Précautions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ L'emploi d'un masque est obligatoire lors de son utilisation.</li> <li>■ Fiche de données de sécurité fournie sur demande.</li> </ul>
Mentions légales	<p><b>Produit réservé à un usage strictement professionnel.</b> <b>Nos produits bénéficient d'une assurance de responsabilité civile.</b></p> <p>«Les informations sur la présente notice et, en particulier, les recommandations relatives à l'utilisation finale des produits sont fournies en toute bonne foi et se fondent sur la connaissance et l'expérience que la Société CONDENSIL a acquises à ce jour de ses produits lorsqu'ils ont été convenablement stockés, manipulés et utilisés dans des conditions normales. En pratique, les différences entre matériaux et conditions spécifiques sur site sont telles que ces informations ou toute recommandation écrite ou conseil donné n'impliquent aucune garantie de qualité marchande autre que la garantie légale contre les vices cachés. Nous sommes à votre disposition pour toute précision complémentaire. Notre responsabilité ne saurait d'aucune manière être engagée dans l'hypothèse d'une utilisation non conforme à nos renseignements. Toutes les commandes sont acceptées sous réserve de nos Conditions de Vente et de Livraison en vigueur. Les utilisateurs doivent impérativement consulter la version la plus récente de la fiche technique correspondant au produit concerné, qui leur sera remise sur demande.»</p>



CONDENSIL  
265 RUE DES EPINETTES  
ZONE DES LANDIERS NORD  
73000 CHAMBERY

Tél. 00 33 4 79 62 74 03  
Fax 00 33 4 79 96 35 94  
E-mail [condensil@zycat.fr](mailto:condensil@zycat.fr)

Fiche technique : Fumée de silice CONDENSIL S95 B ND Q4

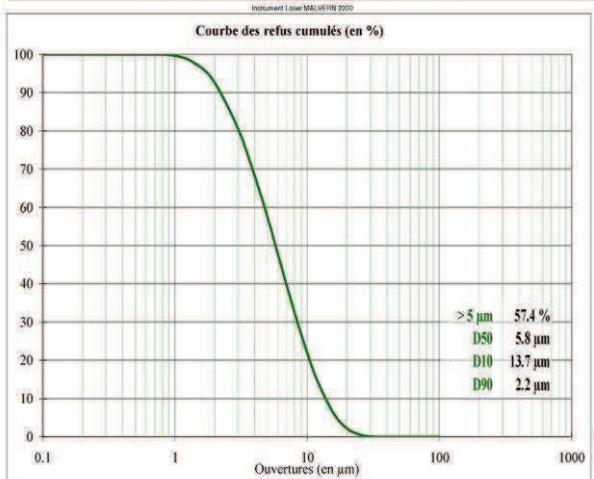
Figure A-1- 5 : Fiche technique

Qualité : Sikron C500

Analyse chimique type		
SiO <sub>2</sub>	sup. à	98,9 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inf. à	800 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inf. à	8000 ppm
TiO <sub>2</sub>	inf. à	400 ppm
CaO	inf. à	300 ppm
K <sub>2</sub> O	inf. à	6000 ppm

Caractéristiques physiques type		
Densité réelle	(Pycnomètre)	2,65
Dureté	(Mohs)	7
Indice de réfraction		1,54 à 1,55
Densité apparente		± 0,5
Surface spécifique BLAINE	(cm <sup>2</sup> /g)	10300
Absorption d'huile	(ISO 7875-1980 en g/100 g)	± 32,4
Humidité sortie usine	(%)	maxi 0,1
Perte au feu	(%)	maxi 0,5
pH		7 à 8,5
Couleur 1 <sup>a</sup>		92-30
Couleur 2 <sup>a</sup>		0-50
Couleur 3 <sup>a</sup>		2-50

Granulométrie moyenne statistique (valeurs indicatives)



D10 = 10 % de la courbe > à ... µm  
 D90 = 90 % de la courbe > à ... µm  
 Siège social : SIBELCO FRANCE 111, avenue de Clécy 79017 Paris Tél. : 01 53 76 82 90 Fax : 01 42 25 32 23

Fiche technique : Quartz broyé SIBELCO qualité Sikron C500



**Cimfluid 2002**  
 Superplastifiant / Haut réducteur d'eau / Retardateur de prise

Le **Cimfluid 2002** est un adjuvant de nouvelle génération à base de polycarboxylate modifié.  
 Le **Cimfluid 2002** appartient à la famille des superplastifiants/hauts réducteurs d'eau.

- Il permet la confection du béton à hautes performances. L'incorporation du **Cimfluid 2002** permet d'obtenir :
- des bétons à faible rapport E/C,
  - une grande maniabilité,
  - de très hautes performances mécaniques à court et long termes,
  - des bétons à très haute durabilité,
  - des bétons autoplaçants.

- CARACTERISTIQUES**
- Liquide opaque beige
  - Masse volumique à 20°C : 1,110 kg/dm<sup>3</sup> ± 0,020
  - pH : 7,0 ± 1,0
  - Extrait sec : 35,0 % ± 1,7 %
  - Na<sub>2</sub>O<sub>équivalent</sub> : ≤ 3,8 %
  - Cl : < 0,10 %
  - Température de congélation : - 6°C environ.
  - Viscosité :
    - à 20°C = 100 cP
    - à 5°C = 175 cP

- DOMAINE D'UTILISATION**
- Le **Cimfluid 2002** est particulièrement adapté en utilisation en usine de préfabrication. Il permet notamment d'obtenir :
- Une forte réduction d'eau.
  - Une augmentation importante des résistances mécaniques à court terme.
- A dosage élevé le **Cimfluid 2002** permet la réalisation de bétons autoplaçants (BAP).
- Le **Cimfluid 2002** bénéficie d'un certificat lui permettant d'être utilisé dans les bétons entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine.

Fiche technique : Superplastifiant AXIM Cimfluid 2002

Figure A-1- 6 : Fiche technique

## ANNEXE 2

# Dispositifs expérimentaux de mesure de retrait linéique

On trouvera ici des schémas des dispositifs de retrait linéiques que nous avons utilisés, un dispositif vertical et un dispositif horizontal, ainsi que quelques caractéristiques du capteur de déplacements à courant de Foucault.

### Montages vertical et horizontal

Ce montage est décrit par [Bouasker, 2007] (Chap II, § II-D-3). L'échantillon dont on désire mesurer le retrait est placé dans une manchette en PVC noir moulé (Figure A-2- 6). Cette manchette peut ensuite être placée horizontalement ou verticalement, en fonction du type de retrait à mesurer (Figure A-2- 7 et Figure A-2- 8).

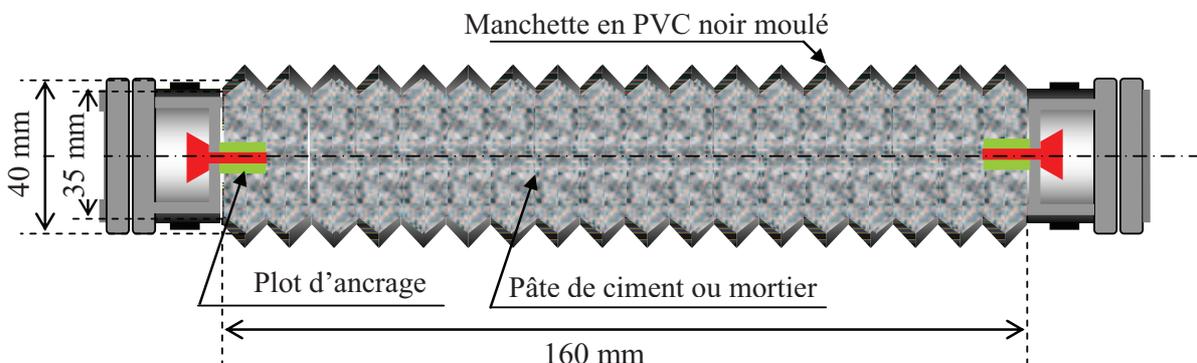


Figure A-2- 6 :Retrait linéique : coupe longitudinale de la manchette en PVC

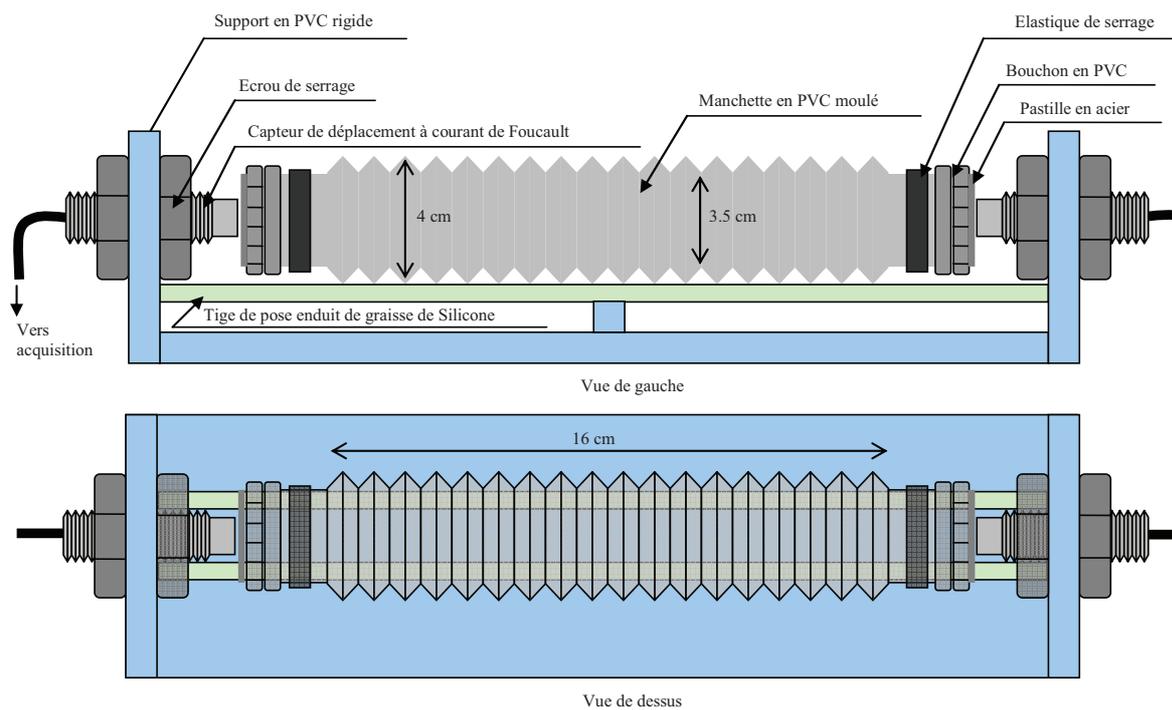


Figure A-2- 7 : Retrait linéique horizontal : vue de gauche et de dessus du dispositif

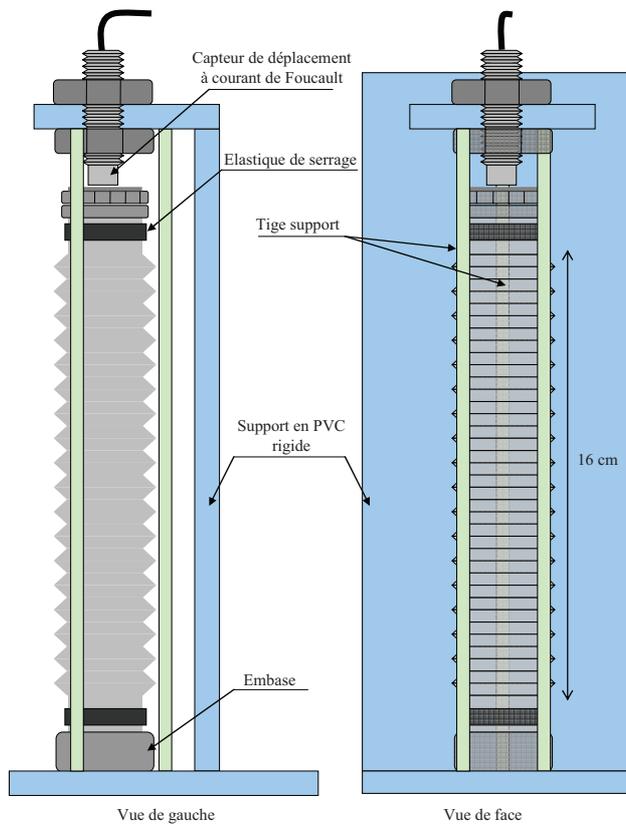
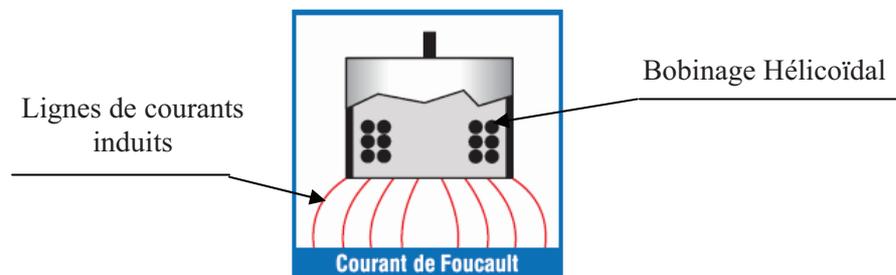


Figure A-2- 8 : Retrait linéique vertical : vue de gauche et de face du dispositif

## Capteurs de déplacement

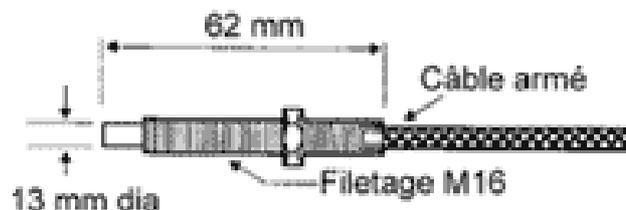
Les capteurs sans contact à courant de Foucault sont employés pour la mesure des déplacements linéiques de nos éprouvettes (retrait linéique) en exploitant le principe d'auto-induction. La tête du capteur 'partie sensible' comporte une bobine excitée en fréquence produisant un champ électromagnétique. Ce champ est modifié par la présence (approche ou éloignement) d'un objet métallique, changeant ainsi l'impédance de la bobine. Cet objet métallique est ici la pastille en acier au bord de l'éprouvette. Un tel capteur est composé d'un fil enroulé hélicoïdalement autour d'un espace vide, le fil forme la bobine d'induction autour d'un noyau vide (Figure A-2- 9.).



**Figure A-2- 9 :**Principe de fonctionnement d'un capteur à courant de Foucault.

Les dimensions du capteur sont de 13 mm de diamètre et de 62 mm de longueur (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les caractéristiques de mesure sont les suivantes :

- La plage de mesure est de 0 à 5 mm
- La sensibilité est de 3,6 mV/micron
- La tension d'alimentation est de 24 V en courant continu, l'intensité est de 30 mA
- La linéarité est de 1% de la pleine échelle de mesure



- Figure A-2- 10 : *Illustration d'un capteur à courant de Foucault* mesure



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acker, P., (1988), "Comportement mécanique du béton : Apports de l'approche physicochimique", *Rapport de recherche LPC*, **152**.
- Adeline, R., (1999), "Béton de poudres réactives", *Techniques de l'ingénieur (C 2 216)*.
- AFPC-AFREM, (1997), "Mode opératoire recommandé, essai de perméabilité au gaz du béton durci", *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Toulouse, p. 125-134.*
- Aïtcin, P.-C., (2000), "Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow", *Cement and Concrete Research*, **30** (9), p. 1349-1359.
- Aïtcin, P.-C., (2001), "Le béton à haute performance", Editions Eyrolles.
- Aiu, M., (2006), "The chemistry and physics of nano-cement", Thèse de doctorat, University of Delaware.
- Alfani, R. et Guerrini, G. L., (2005), "Rheological test methods for the characterization of extrudable cement-based materials - A review", *Materials and Structures*, **38** (2), p. 239-247.
- Allman, R., (1977), "Refinement of the hydrid layer structure  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **217**, p. 136-144.
- Aouadja, F. Z., Mimoune, M., Doustens, A., et Laquerbe, M., (1997), "Contribution à l'étude de simulation du procédé d'extrusion - Mise au point d'un nouvel appareil", *Materials and Structures*, **30** (9), p. 561-565.
- ASSHTO, (1980), "Standard method of test for resistance of chloride ion penetration", American of State Highway and Transportation Officials., Washington D.C.
- Barcelo, L., (2001), "Influence des caractéristiques des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge", Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan.
- Baroghel-Bouny, V., (1994), "Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons ; méthodes, analyse, interprétations", Edition du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- Baroghel-Bouny, V., Ammouche, A., et Hornain, H., (2001), "Matrices cimentaires. Analyse de la microstructure et propriétés de transfert", *Revue française de génie civil*, **5** (S 2-3).

- Baroghel-Bouny, V. et Kheirbek, A., (2001), "Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes—microstructural interpretations", *Concrete Science and Engineering*, **3** (9), p. 23-38.
- Baroghel-Bouny, V., Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A., et Rafaiï, N., (2006), "Autogenous deformations of cement pastes: Part II. W/C effects, micro-macro correlations, and threshold values", *Cement and Concrete Research*, **36** (1), p. 123-136.
- Baron, J. et Ollivier, J. P., (1992), "La durabilité des bétons", Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Ben Fraj, A., (2009), "Transfert dans les bétons non saturés : Influence des laitiers et de l'endommagement mécanique", Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Bigare, M., Guinier, A., Mazieres, C., Regourd, M., Yannaquis, N., Eysel, W., Hahn, T., et Woermann, E., (1967), "Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions", *Journal of the American Ceramic Society*, **50** (11), p. 609-619.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., et Kampf, A. R., (2005), "The crystal structure of tobermorite 14 (Plombierite), a C–S–H Phase", *Journal of the American Ceramic Society*, **88** (3), p. 505-512.
- Bonneau, O., (1997), "Etude des effets physico-chimiques des superplastifiants en vue d'optimiser le comportement rhéologique des Bétons à Ultra-Hautes Performances", Thèse de doctorat en cotutelle, Ecole Nationale Supérieure de Cachan et Université de Sherbrooke.
- Bonneau, O., Lachemi, M., Dallaire, E., Dugat, J., et Aïtcin, P.-C., (1997), "Mechanical properties and durability of two industrial Reactive Powder Concretes", *ACI Materials Journal*, **P4** (M33), p. 286-290.
- Bonneau, O., Vernet, C., Moranville, M., et Aïtcin, P. C., (2000), "Characterization of the granular packing and percolation threshold of reactive powder concrete", *Cement and Concrete Research*, **30**, p. 1861-1867.
- Bouasker, M., (2007), "Etude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusion", Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Boumiz, A., (1995), "Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge", Thèse de doctorat, Université de Paris 7.
- Bourdette, B., (1994), "Durabilité du mortier : prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération", Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Brouwers, H. J. H., (2004), "The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1", *Cement and Concrete Research*, **34** (9), p. 1697-1716.
- Carcassès, M., (2009), "Bétons Fibrés Ultra Performant (BFUP). Les nouvelles recommandations AFGC chapitre 3 durabilité des BFUP", UHPFRC, Marseille, France.

- Charron, J.-P., Denarié, E., et Brühwiler, E., (2008), "Transport properties of water and glycol in an ultra high performance fiber reinforced concrete (UHPFRC) under high tensile deformation", *Cement and Concrete Research*, **38**, p. 689-698.
- Charron, J.-P., Marchand, J., Bissonnette, B., et Pigeon, M., (2001), "Comportement au jeune âge du béton - Vers un meilleur contrôle de la fissuration des ouvrages", Congrès de l'ACI section du Québec et de l'Est de l'Ontario, Montréal, Canada.
- Cheary, R. W. et Coelho, A., (1992), "A fundamental parameters approach to X-ray Line-Profile Fitting", *Journal of Applied Crystallography*, **25** (2), p. 109-121.
- Chen, J. J., Sorelli, L., Vandamme, M., Ulm, F.-J., et Chanvillard, G., (2010), "A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: Evidence for C-S-H/Ca(OH)<sub>2</sub> nanocomposites", *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (5), p. 1484-1493.
- Chessin, H., Hamilton, W., et Post, B., (1965), "Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite", *Acta Crystallographica*, **18**, p. 689-693.
- Cheyrezy, M., Maret, V., et Frouin, L., (1995), "Microstructural analysis of RPC (Reactive Powder Concrete)", *Cement and Concrete Research*, **25** (7), p. 1491-1500.
- Choinska, M., Khelidj, A., Chatzigeorgiou, G., et Pijaudier-Cabot, G., (2007), "Effects and interactions of temperature and stress-level related damage on permeability of concrete", *Cement and Concrete Research*, **37**, p. 79-88.
- Clark, B. A. et Brown, P. W., (1999), "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part I", *Cement and Concrete Research*, **29**, p. 1943-1948.
- Cole, W. F. et Lankucki, C. J., (1974), "A refinement of the crystal structure of gypsum CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O", *Acta Crystallographica B*, **30**, p. 921-929.
- Colville, A. A. et Geller, S., (1971), "The crystal structure of brownmillerite, Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub>", *Acta Crystallographica B*, **27**, p. 2311-2315.
- Colville, A. A. et Geller, S., (1972), "The crystal structure of Ca<sub>2</sub>Fe<sub>1.43</sub>Al<sub>0.57</sub>O<sub>5</sub> and Ca<sub>2</sub>Fe<sub>1.28</sub>Al<sub>0.72</sub>O<sub>5</sub>", *Acta Crystallographica B*, **28**, p. 3196-3200.
- Courtial, M., de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Gasecki, G., et Signes-Frehel, M., (2003), "Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure", *Powder Diffraction*, **18** (1), p. 7-16.
- Craeye, B. et de Schutter, G., (2006), "Experimental evaluation of mitigation of autogenous shrinkage by means of vertical dilatometer for concrete", Proceedings of the International RILEM Conference: Volume changes of hardening concrete: testing and mitigation, Gand, Belgique, p. 21-30.
- Croquette, G. et Leroyer, T., (1999), "Mode opératoire de l'essai de migration sous champ électrique. Résultats d'essai. Rapport LREP (thème de recherche OA9 -Sujet n°1 - Programme 1.4)".
- Cwirzen, A., Penttala, V., et Vornanen, C., (2008), "Reactive powder based concretes: Mechanical properties, durability and hybrid use with OPC", *Cement and Concrete Research*, **38** (10), p. 1217-1226.

- Cyr, M., Lawrence, P., et Ringot, E., (2006), "Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength", *Cement and Concrete Research*, **36** (2), p. 264-277.
- de Gorguette d'Argoeuves, E., (2006), "Contribution à la compréhension des mécanismes de mouvements hydriques lors de l'extrusion des pâtes cimentaires ultraperformantes", Thèse de doctorat, Université d'Evry-Val d'Essonne.
- de La Torre, A. G. et Aranda, M. A. G., (2003), "Rietveld mineralogical analysis of Portland cements", 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, p. 135-144.
- de La Torre, Á. G., de Vera, R. N., Cuberos, A. J. M., et Aranda, M. A. G., (2008), "Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld quantitative phase analysis", *Cement and Concrete Research*, **38** (11), p. 1261-1269.
- de Noirfontaine, M.-N., (2000), "Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique", Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Palaiseau.
- de Noirfontaine, M. N., Dunstetter, F., Courtial, M., Gasecki, G., et M., S.-F., (2006), "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge", *Cement and Concrete Research*, **36**, p. 54-64.
- de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Courtial, M., Gasecki, G., et Signes-Frehel, M., (2003), "Tricalcium Silicate  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , the major component of anhydrous Portland Cement: on the conservation of distances and directions and their relationship to the structural elements", *Zeitschrift für Kristallographie*, **218** (1), p. 8-11.
- Delagrave, A., Marchand, J., Ollivier, J.-P., Julien, S., et Hazrati, K., (1997), "Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems", *Advanced Cement Based Materials*, **6** (1), p. 28-35.
- Delagrave, A., Marchand, J., et Pigeon, M., (1998), "Influence of microstructure on the tritiated water diffusivity of mortars", *Advanced Cement Based Materials*, **7**, p. 60-65.
- Djerbi, A., (2007), "Influence de l'endommagement mécanique sur la perméabilité au gaz et sur la diffusion des ions chlore des bétons", Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Dreux, G., (1970), "Guide pratique du béton", Collection de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics.
- Dugat, J., Roux, N., et Bernier, G., (1996), "Mechanical properties of reactive powder concretes", *Materials and Structures*, **29**, p. 233-240.
- Dunstetter, F., de Noirfontaine, M. N., et Courtial, M., (2006), "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 1. Structural data: review and unified analysis", *Cement and Concrete Research*, **36**, p. 39-53.
- Feylessoufi, A., Tenoudji, F. C., Morin, V., et Richard, P., (2001), "Early ages shrinkage mechanisms of ultra-high-performance cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, **31** (11), p. 1573-1579.

- Feylessoufi, A., Villiéras, F., Michot, L. J., De Donato, P., Cases, J. M., et Richard, P., (1996), "Water environment and nanostructural network in a reactive powder concrete", *Cement and Concrete Composites*, **18** (1), p. 23-29.
- Gallé, C., (2001), "Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying", *Cement and Concrete Research*, **31** (10), p. 1467-1477.
- Garcia-Boivin, S., (1999), "Retrait au jeune âge du béton : développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène", Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Golovastikov, N. I., Matveeva, R. G., et Belov, N. V., (1975), "Crystal structure of the tricalcium silicate  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ ", *Soviet Physics Crystallography*, **20** (4), p. 441-445.
- Gu, P., Xie, P., Beaudoin, J. J., et Jolicoeur, C., (1994), "Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods", *Cement and Concrete Research*, **24** (3), p. 433-442.
- Hamid, S. A., (1981), "The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite  $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ", *Zeitschrift für Kristallographie*, **154**, p. 189-198.
- Han, S. H. et Kim, J. K., (2004), "Effect of temperature and age on the relationship between dynamic and static elastic modulus of concrete", *Cement and Concrete Research*, **34** (7), p. 1219-1227.
- Hossain, A. B., (2003), "Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens", Thèse de doctorat, University of Purdue, USA.
- Huon, V., Maisonneuve, O., Watrisse, B., et Muracciole, J. M., (2001), "Mise en évidence par granularité en lumière blanche de phénomènes de multilocalisation de la déformation pour les bétons de poudres réactives sollicités en traction", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics*, **329** (12), p. 897-900.
- Il'inets, A. M. et Bikbau, M. Y., (1990), "Structural mechanism of polymorphic transitions of dicalcium silicate,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Part II: Refinement of crystal structure of high-temperature  $\alpha'_L$  modification of dicalcium silicate  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ", *Soviet Physics Crystallography*, **35**, p. 54-56 (Engl. Transl.).
- Il'inets, A. M. et Malinovskii, Y. A., (1985), "Crystal structure of the rhombohedral modification of tricalcium silicate  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ", *Soviet Physics Doklady*, **30**, p. 191-193.
- Jennings, H. M., (2008), "Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II", *Cement and Concrete Research*, **38** (3), p. 275-289.
- Jensen, O. M. et Hansen, P. F., (1995), "A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste", *Materials and Structures*, **28**, p. 406-409.
- Jensen, O. M. et Hansen, P. F., (2001), "Autogenous deformation and RH-change in perspective", *Cement and Concrete Research*, **31** (12), p. 1859-1865.

- Jiang, Z., Sun, Z., et Wang, P., (2005), "Autogenous relative humidity change and autogenous shrinkage of high-performance cement pastes", *Cement and Concrete Research*, **35** (8), p. 1539-1545.
- Jost, K. H., Ziemer, B., et Seydel, R., (1977), "Redetermination of the structure of  $\beta$ -dicalcium silicate", *Acta Crystallographica B*, **33**, p. 1696-1700.
- Justnes, H., Van Gemert, A., Verboven, F., et Sellevold, E. J., (1996), "Total and external chemical shrinkage of low W/C ratio cement pastes", *Advances in Cement Research*, **8** (31), p. 121-126.
- Kadri, E.-H., Duval, R., Aggoun, S., et Kenai, S., (2009), "Silica fume effect on hydration heat and compressive strength of High-Performance Concrete", *ACI Materials Journal*, **106** (2), p. 107-113.
- Klur, Y., (1996), "Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés", Thèse de doctorat, Université de Paris 6.
- Korb, J. P., (2009), "NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **14**, p. 192-202.
- Kuder, K. G. et Shah, S. P., (2007), "Rheology of extruded cement-based materials", *ACI Materials Journal*, **104** (3), p. 283-290.
- Lafarge, (2003), "Ductal : Présentation du pont en Ductal de Saint Pierre La Cour".
- Lawrence, P., Cyr, M., et Ringot, E., (2003), "Mineral admixtures in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration", *Cement and Concrete Research*, **33**, p. 1939-1947.
- Le Chatelier, M. H., (1900), "Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments", *Arts Chimiques*, p. 54-57.
- Lea, F., (1998), "Lea's chemistry of cement and concrete", P. C. Hewlett, fourth edition, Elsevier.
- Locher, F. W., Richartz, W., et Sprung, S., (1976), "Setting of cement-Part I: Reaction and development of structure", *Zement Kalk Gips*, **29** (10), p. 435-442.
- Lota, J. S., Kendall, K., et Bensted, J., (2000), "Mechanism for the modification of Portland cement hydration using polyacrylic acid", *Advances in Cement Research*, **12** (2), p. 45-56.
- Loukili, A., Khelidj, A., et Richard, P., (1999), "Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete", *Cement and Concrete Research*, **29** (4), p. 577-584.
- Lura, P., van Breugel, K., et Maruyama, I., (2001), "Effect of curing temperature and type of cement on early-age shrinkage of high-performance concrete", *Cement and Concrete Research*, **31** (12), p. 1867-1872.
- Makar, J. M. et Chan, G. W., (2008), "End of the induction period in ordinary Portland cement as examined by High-Resolution Scanning Electron Microscopy", *Journal of the American Ceramic Society*, **91** (4), p. 1292-1299.

- Maki, I. et Goto, K., (1982), "Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, **12**, p. 301-308.
- Mansoutre, S. et Lequeux, N., (1996), "Quantative phase analysis of Portland cements from reactive powder concretes by X-ray powder diffraction", *Advances in Cement Research*, **8** (32), p. 175-182.
- Matte, V., (1999), "Durabilité des bétons à Ultra Hautes Performances : Rôle de la matrice cimentaire", Thèse de doctorat en cotutelle, Ecole Nationale Supérieure de Cachan et Université de Sherbrooke.
- Matte, V. et Moranville, M., (1999), "Durability of reactive powder composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes", *Cement and Concrete Composites*, **21** (1), p. 1-9.
- McConnell, J. D. C., (1954), "The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite and plombierite", *Mineralogical Magazine*, **30**, p. 293-305.
- Merlini, M., Artioli, G., Cerulli, T., Cella, F., et Bravo, A., (2008), "Tricalcium aluminate hydration in additivated systems. A crystallographic study by SR-XRPD", *Cement and Concrete Research*, **38** (9), p. 477-486.
- Merlino, S., Bonaccorsi, E., et Armbruster, T., (2001), "The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications", *European Journal of Mineralogy*, **13**, p. 577-590.
- Metha, P. K., (1986), "Concrete structure, properties and materials", Prentice Hall Inc.
- Mitani, H., (2003), "Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux", Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Mollah, M. Y. A., Adams, W. J., Schennach, R., et Cocke, D. L., (2000), "A review of cement-superplasticizer interactions and their models", *Advances in Cement Research*, **12** (4), p. 153-161.
- Mondal, P. et Jeffery, J. W., (1975), "The crystal structure of tricalcium aluminate,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ", *Acta Crystallographica B*, **31**, p. 689-696.
- Moore, A. E. et Taylor, H. F. W., (1970), "Crystal structure of ettringite", *Acta Crystallographica B*, **26**, p. 386-393.
- Morin, V., Cohen-Tenoudji, F., Feylessoufi, A., et Richard, P., (2002), "Evolution of the capillary network in a reactive powder concrete during hydration process", *Cement and Concrete Research*, **32** (12), p. 1907-1914.
- Mumme, W. G., (1995), "Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis", *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **4**, p. 145-160.
- Mumme, W. G., Hill, R. J., Bushnell, G., et Segnit, E. R., (1995), "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases", *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **169** (1), p. 35-68.
- Neville, A., (2000), "Propriétés des bétons", Editions Eyrolles.

- Nishi, F. et Takeuchi, Y., (1975), "The  $Al_6O_{18}$  rings of tetrahedra in the structure of  $Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$ ", *Acta Crystallographica B*, **31**, p. 1169-1173.
- Nishi, F. et Takeuchi, Y., (1984), "The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200°C", *Zeitschrift für Kristallographie*, **168**, p. 197-212.
- Nishi, F. et Takeuchi, Y., (1985), "Tricalcium silicate  $Ca_3O[SiO_4]$  : the monoclinic superstructure", *Zeitschrift für Kristallographie*, **172**, p. 297-314.
- Nonat, A., Mutin, J. C., Lecoq, X., et Jiang, S. P., (1997), "Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements", *Solid State Ionics*, **101-103** (Part 2), p. 923-930.
- Ollivier, J. P. et Vichot, A., (2008), "La durabilité des bétons", Sous la direction de Jean-Pierre Ollivier et Angélique Vichot, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Pellenq, R. J.-M., Kushima, A., Shahsavari, R., Van Vliet, K. J., Buehler, M. J., Yip, S., et Ulm, F.-J., (2009), "A realistic molecular model of cement hydrates", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **106** (38), p. 16102-16107.
- Perrot, A., (2006), "Conditions d'extrudabilité des matériaux à base cimentaire", Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.
- Perrot, A., Lanos, C., Melinge, Y., et Estellé, P., (2007), "Mortar physical properties evolution in extrusion flow", *Rheologica acta*, **46**, p. 1065-1073.
- Perrot, A., Lanos, C., Mélinge, Y., et Estellé, P., (2006), "Visualisation de la consolidation durant l'extrusion des matériaux à base cimentaire", *Prix René Houpert, XXIV ièmes Rencontres de l'AUGC*, La Grande Motte.
- Pertué, A., (2008), "Etude expérimentale du retrait endogène, du fluage propre et de la fissuration des matrices cimentaires aux jeune et très jeune âges", Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- Petch, H. E., (1961), "The hydrogen positions in portlandite,  $Ca(OH)_2$ , as indicated by the electron distribution", *Acta Crystallographica* **14**, p. 950-957.
- Peterson, V. K., (2004), "A Rietveld refinement investigation of a Mg-stabilized triclinic tricalcium silicate using synchrotron X-ray powder diffraction data", *Powder Diffraction*, **19** (4), p. 356-358.
- Peterson, V. K., Hunter, B. A., et Ray, A., (2004), "Tricalcium silicate T1 and T2 polymorphic investigations: Rietveld refinement at various temperatures using synchrotron powder diffraction", *Journal of the American Ceramic Society*, **87** (9), p. 1625-1634.
- Platel, D., (2005), "Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment", Thèse de doctorat, Université de Paris 6.
- Porteneuve, C., Korb, J.-P., Petit, D., et Zanni, H., (2002), "Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete: A nuclear magnetic resonance study", *Cement and Concrete Research*, **32** (1), p. 97-101.

- Powers, T. C., (1959), "Capillary continuity or discontinuity in cement pastes", *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, **1** (2), p. 38-48.
- Powers, T. C. et Brownard, T. L., (1947), "Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste", *Research Laboratories of the Portland Cement Association Skokie, IL, reprinted from U.S. Journal American Concrete Institut (Proc.)* **43**, **22**, p. 101-132, 249-336, 469-505, 549-602, 669-712, 845-880, 933-992.
- Powers, T. C., Copeland, L. E., Hayes, J. C., et Mann, H. M., (1954), "Permeability of Portland cement paste", *Journal of the American Concrete Institut*, **51** (3), p. 285-298.
- Raharinaivo, A. et Baroghel-Bouny, V., (2000), "Détermination de la diffusivité des ions chlorures par migration sous champ électrique en régime stationnaire", Journées scientifique du projet BHP 2000 du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, p. 57-63.
- Regourd, M., (1979), "The crystal chemistry of Portland cement minerals. New data", *Engineering Fondation Conference, Rindge, 24-29 June 1979. Ed. J. Skalny*, p. 41.
- Regourd, M., (1982), "Chap. 11. L'hydratation du ciment Portland" dans *Le béton hydraulique*, Presses LCPC, p. 193-221.
- Regourd, M., Chromy, S., Hjorth, L., Mortureux, B., et A., G., (1973), "Polymorphisme des solutions solides du sodium dans l'aluminate tricalcique", *Journal of Applied Crystallography*, **6**, p. 355-364.
- Regourd, M., Hornain, H., et Mortueux, B., (1977), "Résistance à l'eau de mer des ciments au laitier", *Silicates Industriels*, **42**, p. 19-27.
- Resplendino, J. et Petitjean, J., (2003), "French recommendations for ultra-high performance fiber-reinforced concretes", International RILEM Workshop on Test and Design Methods for Steelfibre Reinforced Concrete, Bagneux, p. 91-103.
- Resplendino, J. et Petitjean, J., (2003), "Ultra-High-Performance Concrete: first recommendations and examples of application", ISHPC, Orlando.
- Ribeiro, M. J., Ferreira, J. M., et Labrincha, J. A., (2005), "Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion", *Ceramics International*, **31**, p. 515-519.
- Richard, P. et Cheyrezy, M., (1994), "Reactive powder concretes with high ductility and 200-800 MPa compressive strength", *ACI Special Publication*, **144**, p. 507-518.
- Richard, P. et Cheyrezy, M., (1995), "Composition of reactive powder concretes", *Cement and Concrete Research*, **25** (7), p. 1501-1511.
- Richardson, I. G., (2008), "The calcium silicate hydrates", *Cement and Concrete Research*, **38** (2), p. 137-158.
- Rietveld, H. M., (1969), "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography*, **2** (2), p. 65-71.
- Rough, S. L. et Wilson, D. I., (2004), "The production of homogeneous extrudates of microcrystalline cellulose pastes", *International Journal of Pharmaceutics*, **276**, p. 185-189.

- Roux, N., Andrade, C., et Sanjuan, M. A., (1995), "Etude expérimentale sur la durabilité des bétons de poudres réactives, Les Bétons de Poudres Réactives (BPR) à ultra haute résistance (200 à 800 MPa)", *Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics*, **532** (série : béton 320), p. 133-141.
- Saalfeld, H. et Klaska, K. H., (1981), "The crystal structure of  $6\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ", *Zeitschrift für Kristallographie*, **155** (1-2), p. 65-73.
- Schachinger, I., Schmidt, K., Heinz, D., et Schießl, P., (2002), "Early-age cracking risk and relaxation by restrained autogenous deformation of Ultra High Performance Concrete", 6th International Symposium on Utilization of High Strength/High Performance Concrete, Leipzig, **Band 2**, p. 1341-1354.
- Scrivener, K. L., (2004), "Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification", *Cement & Concrete Composites*, **26**, p. 935-945.
- Sellevoid, E. J., Bjontegaard, O., Justnes, H., et Dahl, P. A., (1994), "High performance concrete: early volume change and cracking tendency" dans *Thermal cracking in concrete at early ages*, E&FN Spon.
- Staquet, S., Boulay, C., et d'Aloïa, L., (2006), "Autogenous shrinkage of a self-compacting VHPC in isothermal and realistic temperature conditions", 2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Québec City, Canada.
- Stutzman, P. E., (2001), "Scanning electron microscopy in concrete petrography", *Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete (Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Concrete)*, Anna Maria Island, Florida, p. 59-72.
- Taberlet, N., (2005), "Écoulements gravitaires de matériaux granulaires modèles", Thèse de doctorat, Université de Rennes.
- Tafraoui, A., (2009), "Contribution à la valorisation de sable de dune de l'erg occidental (Algérie)", Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Takeuchi, Y., Nishi, F., et Maki, I., (1980), "Crystal-chemical characterization of the  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  solid-solution series", *Zeitschrift für Kristallographie*, **152**, p. 259-307.
- Tang, L. et Nilsson, L. O., (1993), "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars", *Cement and Concrete Research*, **23**, p. 247-253.
- Taylor, H. F. W., (1997), "Cement Chemistry", 2nd edition, Thomas Telford Edition.
- Tazawa, E. et Miyazawa, S., (1995), "Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste", *Cement and Concrete Research*, **25** (2), p. 281-287.
- Tazawa, E. et Miyazawa, S., (1997), "Influence of constituents and composition on autogenous shrinkage of cementitious materials", *Magazine of Concrete Research*, **48** (178), p. 15-22.

- Toutou, Z., Lanos, C., Monnet, P., et Pantet, A., (2003), "Rhéométrie des géosuspensions : de la pâte de ciment au micro-béton", *Rhéologie*, **4**, p. 18-31.
- Udagawa, S., Urabe, K., Natsume, M., et Yano, T., (1980), "Refinement of the crystal structure of  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>", *Cement and Concrete Research*, **10**, p. 139-144.
- Udagawa, S., Urabe, K., et Yano, T., (1980), "Stabilization mechanism of polymorphisms of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>", *CAJ (Semento Hijutsu Nempo)*, p. 37-38.
- Van Breugel, K., (1991), "Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials", Thèse de doctorat, University of Delft.
- Vandamme, M., Ulm, F.-J., et Fonollosa, P., (2010), "Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions", *Cement and Concrete Research*, **40** (1), p. 14-26.
- Verbeck, G. J. et Helmuth, R. H., (1968), "Structures and physical properties of cement paste", 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, **Session III-I**, p. 1-44.
- Vernet, C., (2002), "Enseignements tirés des recherches sur les BFUP", Chapitre ACI de Paris. Journées d'étude « Durabilité des ouvrages en béton ».
- Vernet, C. et Cadoret, G., (1992), "Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours" dans *Les Bétons à Hautes Performances - Caractérisation, durabilité, applications*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Wong, A. C. L., Childs, P. A., Berndt, R., Macken, T., Peng, G.-D., et Gowripalan, N., (2007), "Simultaneous measurement of shrinkage and temperature of reactive powder concrete at early-age using fibre Bragg grating sensors", *Cement and Concrete Composites*, **29** (6), p. 490-497.
- Yazlcl, H., (2007), "The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures", *Building and Environment*, **42** (5), p. 2083-2089.
- Yazlcl, H., Yigiter, H., Karabulut, A. S., et Baradan, B., (2008), "Utilization of fly ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete", *Fuel*, **87** (12), p. 2401-2407.
- Ye, Q., Zhang, Z., Kong, D., et Chen, R., (2007), "Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume", *Construction and Building Materials*, **21**, p. 539-545.
- Zanni, H., Cheyrezy, M., Maret, V., Philippot, S., et Nieto, P., (1996), "Investigation of hydration and pozzolanic reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) using <sup>29</sup>Si NMR", *Cement and Concrete Research*, **26** (1), p. 93-100.