

N° d'ordre : 1535

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

UdS – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Mécanique et ingénierie des systèmes
Spécialité Matériaux

par

Nicolas BUR

**Etude des caractéristiques physico-chimiques de
nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à
l'environnement dans le cadre du développement durable**

Soutenue publiquement le 5 septembre 2012

Membres du jury

Directeur de thèse : Mme Françoise FEUGEAS, MdC, INSA Strasbourg
Rapporteur externe : Mme Ginette ARLIGUIE, Pr., INSA Toulouse
Rapporteur externe : M. Denis DAMIDOT, Pr., Mines de Douai
Examineur : M. Andre LECOMTE, Pr., IUT Nancy-brabois
Examineur : M. Yves GERAUD, MdC, UdS-IPGS
Examineur : M. Christophe FOND, Pr., IUT Illkirch

Résumé

La compréhension des mécanismes à l'origine de la formation de la porosité et de ses propriétés dans les matériaux cimentaires est un enjeu majeur pour l'évaluation de leur durabilité. L'utilisation des laitiers de haut-fourneau comme liant hydraulique modifie les phases formées, leur proportion et la microstructure des mortiers et bétons. Il reste un grand nombre de verrous scientifiques à lever concernant les paramètres modifiant les valeurs de porosité, le rayon des capillaires et, par conséquent, la perméabilité. Des échantillons de mortiers ont été réalisés avec différents mélanges de CEM I et de laitiers de haut-fourneau puis différentes cures ont été utilisées afin d'évaluer l'influence de la baisse de la température ou de l'hygrométrie sur la géométrie de leur porosité. Différentes techniques d'analyses de porosité et de perméabilité ont permis de mettre en évidence principalement une augmentation de la porosité totale et libre, des rayons des capillaires et de la perméabilité avec l'augmentation de la proportion de laitier et la diminution de l'hygrométrie. Des observations au microscope électronique à balayage à pression de vapeur d'eau contrôlée ont permis de montrer le lien entre l'ouverture des capillaires et l'hygrométrie. Ainsi les forces exercées par les pressions de disjonction et les pressions capillaires déforment les hydrates de manière à fermer les capillaires avec l'augmentation de l'hygrométrie. La mise au point d'une méthode originale de cartographie de la porosité à partir de données de conductivité thermique a permis de confirmer la présence d'une peau et de déterminer son étendue. Grâce à cette technique, il est possible d'évaluer la distribution des taux de porosité au travers des échantillons. De plus, une nouvelle approche d'analyse a permis de cartographier à partir du même modèle la distribution des proportions relatives de granulats.

Abstract

In order to evaluate the sustainability of cementitious materials, it is significant to understand the mechanisms linked to the formation of the porosity and to its properties. The use of ground granulated blast-furnace slag as an eco-friendly hydraulic binder influences the hydration processes therefore the phases formed, their proportion and their microstructure of mortar and concrete. Mortar samples were made to evaluate the influences of the blast-furnace slag, its grinding fineness and the influence of temperature or relative humidity of curing on the porosity. The analysis of the mortar samples with complementary measures of porosity allowed us to highlight the increase of the total and free porosity, of the threshold diameter and the absolute permeability with the increase of slag proportion used and the decrease of relative humidity. We also showed a gradual slowing down of capillary absorption kinetics called self-sealing effect and observed the relation between the relative humidity and the capillary aperture with a low vacuum scanning electron microscopy. Thus, the strength of disjunction and capillary pressures applied on the hydrates clog the capillaries with increasing humidity. The development of a novel method for mortar porosity mapping from thermal conductivity data allowed us to confirm the skin presence and its area. This method allows the evaluation of the porosity distribution and the relative proportion of aggregates through the sample.

Le travail de thèse présenté à travers ce document a été réalisé à l'INSA de Strasbourg au sein de l'équipe Mécanique et Environnement de L'IMFS de Strasbourg. De nombreuses personnes ont contribué à sa réalisation et je tiens à les en remercier ici.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus sincères remerciements à Mme Françoise Feugeas et à M. Yves Géraud de me l'avoir présenté. Je l'ai rencontré suite à mon Master en Sciences de la Terre, où je me suis spécialisé dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des roches et de leurs interactions avec les fluides : la pétrophysique. Mon envie d'appliquer ces méthodes sur des matériaux cimentaires m'a amené à travailler sous sa bienveillance et son encadrement, son aide mais également ses critiques, son soutien ainsi que sa confiance m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie Mme Ginette Arliguie, Professeur à l'INSA de Toulouse, ainsi que M. Damidot, Professeur à l'école des Mines de Douai, d'avoir accepté de rapporter de ce travail. Je remercie également M. André Lecomte, Professeur à l'IUT de Nancy-Brabois ainsi que M. Christophe Fond, Professeur à l'IUT Robert Schuman d'Illkirch, d'avoir accepté d'être examinateur de mes travaux.

Je souhaite remercier chaleureusement Karine Metzinger et Claude Geist pour leur soutien et leur aide lors des différentes expérimentations mais aussi pour leur bonne humeur qu'ils savent partager généreusement.

Cette étude a été menée avec le soutien financier de la Région Alsace et je la remercie de m'avoir donné les moyens financiers de mener ces travaux par le biais d'une bourse de thèse. Je souhaite également remercier la société Holcim et plus particulièrement Messieurs Charron et Vuillemin d'avoir cofinancé et participé à ce travail.

Arnaud, merci pour tout le temps passé à ces longues discussions autour d'un café. Trop de gens ne conçoivent malheureusement pas le nombre d'idée ni même le nombre de problème qui se résolvent autour d'un café !

Sébastien, ton incommensurable soutien et tes encouragements inflexibles m'ont permis de traverser divers épreuves et de venir à bout de ce travail. Merci !

Fanny, merci de m'avoir supporté pendant la rédaction de ce mémoire. Merci d'avoir supporté mes humeurs et mes absences. Merci pour ton soutien, tes encouragements et ton aide. Merci également de m'avoir fait comprendre qu' « *Il ne faut pas attendre d'être parfait pour commencer quelque chose de bien* », je n'oublierai pas cette référence à l'Abbé Pierre (1912-2007), Servir, 2006.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets si je ne remerciais pas mes parents, ma soeur et mon frère ainsi qu'Evelyne et Claude pour leur accueil.

Avoir tort est faussement associé à l'échec, alors que, en fait, être détrompé devrait être célébré car il élève une personne à un nouveau niveau de compréhension, favorisant ainsi une prise de conscience...

Table des matières

Introduction	11
I. Ciments de haut-fourneau et porosité	I-17
1. Développement durable et impact environnemental des matériaux cimentaires	I-20
2. Les ciments de haut-fourneau	I-24
2.1. Le laitier de haut-fourneau	I-24
2.2. Le clinker	I-25
2.3. Spécificités des ciments de haut-fourneau : CEM III	I-27
3. Porosité des matériaux cimentaires	I-29
3.1. Mécanismes d'hydratation des ciments.....	I-30
3.2. Minéralogie et microstructure de la matrice cimentaire	I-34
3.3. La structure poreuse des matériaux cimentaires.....	I-39
4. Propriétés de transfert de fluides des mortiers	I-45
4.1. Propriétés fluides/matériaux.....	I-45
4.2. Transferts de fluides – Rôle de la microstructure	I-49
5. Conclusions	I-51
II. Matériaux et outils de caractérisation de la porosité	II-53
1. Fabrication des échantillons	II-56
1.1. Caractérisation des ciments	II-57
1.2. Caractéristiques des mortiers à l'état frais	II-63
1.3. Cure.....	II-65
1.4. Séchage des échantillons	II-66
2. Caractérisation de la géométrie de la porosité	II-67
2.1. Observations MEBE.....	II-67
2.2. Porosité accessible à l'eau	II-68
2.3. Porosimétrie par injection de mercure.....	II-70
2.4. Imbibition capillaire	II-75
2.5. Perméabilité	II-77
3. Conclusion	II-85

III. Mise au point d'une technique originale d'analyse de la conductivité thermique des mortiers.....	III-87
1. Mise au point de la méthode.....	III-90
1.1. La conductivité thermique	III-90
1.2. Principe et limite de la technique de mesure sans contact.....	III-93
1.1. Porosité et conductivité thermique	III-96
1.2. Adaptation du protocole de mesure pour les mortiers.....	III-99
1.3. Validation du protocole.....	III-108
2. Résultats.....	III-109
2.1. Une hétérogénéité de la structure poreuse : la peau.....	III-109
2.2. Analyse de la structure solide du matériau	III-118
2.3. Conclusions	III-125
IV. Etude de la porosité des mortiers en fonction des cures, composition et finesse de mouture des ciments	IV-127
1. Résultats.....	IV-129
1.1. Porosimétrie	IV-129
1.2. Perméabilité.....	IV-137
1.3. Cinétique d'absorption capillaire	IV-139
1.4. Conclusion	IV-142
2. Influence de la cure.....	IV-143
3. Influence de la proportion laitier.....	IV-152
4. Influence de la finesse de mouture	IV-159
5. Relation entre porosité capillaire et hygrométrie	IV-163
6. Conclusion.....	IV-169
Conclusions et perspectives	171
Références bibliographiques	179
Publications et communications liées aux travaux de thèse	191
Publications et communications connexes.....	195
Liste des figures	199
Liste des tableaux.....	207
Annexes	211

Introduction

Parmi les nombreux matériaux de construction, les matériaux hydrauliques présentent l'avantage d'être modelables. Vers 2600 ans av. J.-C., les Égyptiens ont commencé à utiliser des mortiers pour les joints, parements et les fixations de céramique : il s'agissait d'un mélange de chaux, d'argile, de sable et d'eau. Il y a plus de deux mille ans, les Romains ont amélioré la prise et le durcissement de ce « liant » en ajoutant de la terre volcanique de Pouzzoles à de la chaux vive obtenue par cuisson du calcaire et ont ainsi inventé le béton, mélange de granulats, sables, de liant hydrauliques et d'eau. Cette généralisation de l'« opus caementicium », c'est-à-dire de la construction en béton, a favorisé les réalisations remarquables de l'architecture romaine en Europe et sur tout le pourtour méditerranéen [*Malier*, 2007].

Il existe de nombreux vestiges constitués de bétons anciens tels que, par exemple, la coupole du panthéon de Rome. Après plusieurs siècles de rupture, les réalisations d'ouvrage en béton se sont multipliées à la fin du XIX^{ième} après l'application du béton armé au bâtiment à Saint-Denis en 1852. S'en suit un siècle de très fort développement marqué par des constructions exceptionnelles et l'invention de la précontrainte en 1928. De nos jours, tout en étant utilisés pour la réalisation d'ouvrages et d'objets courants (réseaux d'assainissement, habitat individuel et collectif, infrastructures, mobilier de jardin, etc.), ces matériaux hydrauliques permettent la réalisation d'ouvrages exceptionnels (Burj Khalifa, plus haute tour du monde avec 828 mètres à Dubaï, barrage de Grand Coulee dans l'état de Washington, barrage des Trois Gorges en Chine) ainsi que de franchir d'importants obstacles naturels (pont Vasco de Gama à Lisbonne, pont de l'Øresund entre le Danemark et la Suède).

De plus, de par leurs caractéristiques à l'état frais (plastique/fluide, aptitude à être moulés) comme à l'état durci (résistances mécaniques, etc.), les bétons sont utilisés pour réaliser des géométries complexes qui reflètent l'audace architecturale permettant à la fois la valorisation du paysage urbain et l'intégration des structures dans le paysage naturel (viaduc de Millau, tunnel du Mont-Blanc, tunnel du Mont Saint-Gothard). Le béton est donc devenu le matériau de construction le plus utilisé au monde avec près d'un mètre cube coulé par an et par habitant.

Depuis la fin du XX^{ième} siècle, la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre est devenue un enjeu mondial majeur (sommet de Copenhague, décembre 2009). L'utilisation de matériaux d'origine industrielle comme le laitier de haut-fourneau se substituant au clinker, principal constituant des ciments courants, permet d'éviter les émissions de CO₂ liées à sa production. Elle a été développée comme une alternative permettant à la fois une réduction des rejets ainsi qu'une économie d'énergie primaire pour aboutir à la fabrication de ciment éco-respectueux. Cette substitution permet la réalisation de nombreuses nuances cimentaires et ainsi de diversifier les performances, la qualité et l'utilisation du produit fini qu'est le ciment.

Le comportement des ciments au laitier de haut-fourneau ou GGBS (pour Ground Granulated Blast-furnace Slag) a fait l'objet de peu d'études approfondies et la compréhension des phénomènes qui interviennent lors de leur mise en œuvre est donc nécessaire afin de prévoir leur comportement à long terme dans des environnements plus ou moins agressifs et ainsi les améliorer. Une modélisation pertinente de leur comportement implique la connaissance des caractéristiques microstructurales et des propriétés de transfert des bétons élaborés avec ces ciments. Une des caractéristiques les plus importantes est la texture, c'est à dire la façon dont s'arrangent la matière et les vides qui composent le matériau. Elle influence à la fois les propriétés mécaniques et les échanges avec le milieu environnant définis par les propriétés de transferts de fluides. Ces dernières sont intimement liées à la résistance chimique du ciment dans de nombreux problèmes de durabilité (transport de chlore, piégeage de matière radioactive,...).

Comme tous les matériaux, les bétons et mortiers vieillissent. Ce vieillissement se manifeste par l'évolution du matériau liée aux interactions avec le milieu auquel il est soumis et est influencé par des facteurs physiques, chimiques ou encore biologiques qui agissent généralement en synergie. Vis-à-vis de la durabilité du matériau, la matrice cimentaire doit assurer la cohésion du matériau mais les interactions avec l'environnement de service peuvent modifier sa chimie et donc ses propriétés physiques. La structure poreuse des matériaux cimentaires est en partie constituée de pores d'hydrates (matrice cimentaire) et de pores capillaires influencés, entre autres, par la présence de granulats. C'est cette porosité capillaire qui influence, en fonction de son degré de connexion, les propriétés de transfert de fluides et donc la pénétration des agents agressifs dans les bétons. La durabilité de ces bétons éco-respectueux est ainsi dépendante de la porosité de ceux-ci. Une caractérisation approfondie de leur réseau poreux est donc nécessaire car la pénétration d'agents agressifs comme les chlorures, les sulfates et les acides se fait via cette porosité.

Les nombreux travaux sur la durabilité des bétons cherchent à mettre en cohérence leur formulation et la durée de vie attendue des ouvrages. Depuis la naissance de l'industrie cimentière vers 1850, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer la résistance des bétons aux différents types d'environnements auxquels ils sont exposés. Dans un environnement donné, la durabilité des bétons est fonction de la composition initiale (pétrographie des granulats et chimie du ciment) ainsi que de la mise en œuvre et de la cure qui influencent leurs caractéristiques physiques telle que la porosité. Si les paramètres comme la chimie des ciments sont beaucoup étudiés, les interactions entre chimie des ciments, paramètres de cures et finesses de mouture sont très peu abordées. En effet, l'introduction de laitier de haut-fourneau dans la composition du ciment ainsi que la taille des grains de ciment et les conditions de température et d'hygrométrie impliquent une modification dans la proportion et la nature des hydrates formés.

L'objectif de ce travail est ainsi d'approfondir les connaissances sur les évolutions de la microstructure de mortiers (composé de pâte de ciment et de sable) en fonction de la quantité de laitier de haut-fourneau introduite. Il se décline en quatre parties :

- Ciments de haut-fourneau et porosité ;
- Matériaux et outils de caractérisation de la porosité ;
- Mise au point d'une technique originale d'analyse de la conductivité thermique des mortiers ;
- Etude de la porosité des mortiers en fonction des cures, composition et finesse de mouture des ciments.

La première partie commence par expliquer le choix du laitier de haut-fourneau comme substitut au clinker dans une démarche de développement durable. Elle explique ensuite les spécificités de ces ciments de haut-fourneau et leurs propriétés reconnues. Les mécanismes d'hydratations des ciments sont alors évoqués pour expliquer pourquoi des différences dans la minéralogie, la microstructure et donc dans la géométrie de la porosité sont attendues. Enfin, le lien entre la microstructure et les propriétés de transferts de fluides est établi.

La deuxième partie commence par détailler les choix, guidés par l'analyse faite dans la première partie, pour la fabrication des échantillons, de la composition des ciments au séchage des échantillons avant analyse. Puis sont détaillées les méthodes classiques d'analyse de la porosité utilisées dans ce travail.

La troisième partie aborde le protocole adapté et la méthode d'analyse créée pour donner une nouvelle définition de la peau. Pour cela, la mise au point de la méthode est expliquée dans un premier temps : après un rappel sur la conductivité thermique des matériaux solides et différentes méthodes permettant de la mesurer, une méthode originale jamais utilisée pour les mortiers est présentée. La relation supposée permettant de décrire le lien entre la porosité de nos mortiers et des mesures de conductivité thermiques dans différents états de saturation est établie puis le protocole donnant lieu à une cartographie de la porosité est validé par des mesures préliminaires. Dans un deuxième temps, la peau des mortiers est mise en évidence à l'aide de mesures d'absorption capillaire et la porosité de cette zone est confirmée par les cartographies de la porosité établies à partir des mesures de conductivité thermique. Une nouvelle analyse de la relation entre les conductivités thermiques des différents états de saturation permettant de mettre en évidence les proportions relatives de granulats à travers les échantillons de mortier est détaillée.

La quatrième et dernière partie détaille les résultats des analyses des différentes méthodes de porosimétrie obtenus. Ces résultats sont croisés et discutés pour définir l'influence des différents paramètres de l'étude. La relation entre les cinétiques d'absorption capillaire et l'évolution de l'humidité relative, appelée « self-sealing effect » est montrée. Enfin, les hypothèses pour expliquer ce phénomène et ses conséquences sur les propriétés du matériau sont discutées.

I. Ciments de haut-fourneau et porosité

1. Développement durable et impact environnemental des matériaux cimentaires	I-20
2. Les ciments de haut-fourneau	I-24
2.1. Le laitier de haut-fourneau.....	I-24
2.2. Le clinker.....	I-25
2.3. Spécificités des ciments de haut-fourneau : CEM III.....	I-27
3. Porosité des matériaux cimentaires	I-29
3.1. Mécanismes d'hydratation des ciments.....	I-30
3.1.1. Hydratation du clinker.....	I-30
3.1.2. Hydratation des ciments au laitier de haut-fourneau.....	I-32
3.2. Minéralogie et microstructure de la matrice cimentaire.....	I-34
3.2.1. Les différentes phases.....	I-34
3.2.2. Structure des C-S-H.....	I-37
3.3. La structure poreuse des matériaux cimentaires.....	I-39
4. Propriétés de transfert de fluides des mortiers	I-45
4.1. Propriétés fluides/matériaux.....	I-45
4.1.1. Tension interfaciale fluide/fluide, tension superficielle.....	I-45
4.1.2. Mouillabilité, tension interfaciale fluide-solide.....	I-45
4.1.3. Pression capillaire.....	I-46
4.1.4. Aspect dynamique de la capillarité.....	I-47
4.2. Transferts de fluides – Rôle de la microstructure.....	I-49
4.2.1. Influence de la géométrie des pores.....	I-49
4.2.2. Tortuosité.....	I-49
5. Conclusions	I-51

Les mortiers comme les bétons sont des systèmes complexes dont les compositions chimiques, les structures cristallines et les morphologies des phases solides sont variées et dépendantes des conditions d'hydratation et de la physico-chimie de leur environnement ainsi que de leurs évolutions.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'éco-bilan d'un mètre cube de béton qui montre que son impact environnemental, en terme d'émission de gaz à effet de serre, est essentiellement dû à la fabrication du clinker, principal constituant des ciments courants.

Nous verrons ensuite que le remplacement de ce constituant par un sous-produit d'origine industriel tel que le laitier de haut-fourneau apparaît comme une alternative intéressante pour intégrer le ciment dans une démarche de développement durable, ce pourquoi nous l'avons choisi pour notre étude.

Les mortiers sont des matériaux composites – associant une phase liante, la matrice cimentaire et une phase granulaire (en principe le squelette inerte du béton), agglomérée par le liant pour former une « roche artificielle » – dont la structure poreuse dépend de l'arrangement granulaire et de la structuration de la phase liante : la matrice cimentaire représente dans un béton ordinaire 25 à 40 % du volume ou 15 à 30 % de la masse du béton durci.

Dans un second temps, nous verrons donc rapidement les différences apportées par l'introduction du laitier dans un ciment dans la composition des phases hydratées produites lors de l'hydratation. En effet, la microstructure est le point d'intersection entre la conception (formulation, mise en oeuvre, ajout de nouveaux constituants dont des déchets industriels) et les performances (propriétés mécaniques, propriétés de transport et interactions avec l'environnement pour la durabilité et l'impact environnemental) du matériaux. Nous précisons donc que ces différences minéralogiques peuvent conduire à des différences microstructurales et nous détaillerons la complexe organisation de la porosité des matériaux cimentaires. Ceci nous amènera ensuite à expliciter les propriétés de transfert fluides de ces matériaux qui peuvent alors être affectées par ces différences microstructurales.

1. DEVELOPPEMENT DURABLE ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Depuis la fin du XX^{ième} siècle, les conséquences d'origine anthropique sur l'environnement ont été observées à une échelle globale, planétaire. La principale conséquence retenue en est le réchauffement de la planète lié aux émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO₂) ou les oxydes d'azote. Des études ont permis de quantifier ces émissions et d'en évaluer les impacts, permettant ainsi une prise de conscience collective et amenant la ratification du protocole de Kyōto en décembre 1997. La maîtrise des émissions de gaz à effet de serre est donc devenue un enjeu mondial majeur (sommet de Copenhague, décembre 2009) impliquant tous les secteurs d'activités et plus particulièrement ceux concernant la gestion de l'énergie, des ressources naturelles, des matières premières et des transports.

Le développement durable a été défini comme une nouvelle conception de l'intérêt public menant à une politique de développement qui s'efforce de concilier la protection de l'environnement, l'efficacité économique et la justice sociale (Figure I-1), en vue de répondre aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire les leurs [*Dictionnaire*, -].



Figure I-1: Schéma du développement durable : à la confluence de trois préoccupations, les « trois piliers du développement durable ».

Dans le génie civil, la prise en compte des exigences liées au développement durable induit la réduction des impacts environnementaux tout au long du cycle de vie des ouvrages tout en conservant leur qualité d'usage (fonctionnalités et performances).

L'analyse de cycle de vie du béton (production de matières premières, transports, chantier – mise en œuvre, vie de l'ouvrage, déconstruction, recyclage) montre que les impacts environnementaux des matières premières utilisées pour sa fabrication et sa mise en œuvre sont importants alors que ceux liés à la durée de service sont minimales et que ce matériau offre, en fin de vie, une excellente recyclabilité [Montens, 2009].

Le béton est composé de matières premières naturelles (granulats, eau) et transformées (ciment, adjuvants). Parmi ces composants, le ciment est celui dont la production est non seulement consommatrice de calcaires, d'argiles, de marnes et de combustibles, mais est également à l'origine de la majeure partie des émissions de gaz à effet de serre, dont [Montens, 2009] :

- plus de 80% sont liés à la phase de production
- entre 10 et 15 % sont dus à la mise en œuvre
- entre 2 et 5 % sont attribués au transport.

En 2008, 2,857 milliards de tonnes de ciment ont été produites dans le monde. Au regard de leur valeur ajoutée, la rentabilité des ciments n'est assurée que pour des courtes distances de transport : la consommation des ciments courants correspond à la production locale. La production française quant à elle représente $21,7 \cdot 10^6$ t, soit 2,6 % du total des émissions de CO₂ en France et 11,7 % du total des émissions industrielles.

La part principale de la production de gaz à effet de serre de l'industrie cimentière provient du processus chimique de transformation inhérent à la fabrication du clinker (mélange de calcaire et d'argile cuit et broyé) : à partir de 550°C, la formation de la chaux liée à la décarbonatation du calcaire engendre la libération du dioxyde de carbone. Cette réaction chimique représente plus de 60 % des émissions de CO₂ dues à la fabrication des ciments, les 40 % restants sont dus aux transports et aux besoins en énergie des procédés de clinkérisation (combustible) et de broyage. L'industrie cimentière s'implique ainsi fortement dans différentes stratégies permettant de limiter ces émissions de gaz : bien que la production de clinker nécessite de grandes quantités d'énergie (de l'ordre de 4 GJ/t), des diminutions des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et d'hémioxyde nitreux (N₂O) reconnus comme gaz à effet de serre ont déjà été obtenues grâce à l'optimisation des procédés de production et la modernisation des fours de cimenteries. Le remplacement des traditionnelles énergies fossiles utilisées pour l'alimentation des fours par des combustibles de substitution est une alternative intéressante : la haute température nécessaire à la clinkérisation dans les fours de cimenteries (environ 1450°C) est obtenue à l'aide de la combustion totale et sans résidus de ces combustibles alternatifs. Le remplacement de ces combustibles

permet l'économie de matières premières naturelles d'origine pétrolière et la réduction des émissions de CO₂ fossile au profit de matières renouvelables, de déchets ultimes ou de sous produits industriels tels que les cosses de cafés, les balles de riz, les pneumatiques et huiles usagées, les farines animales, etc. De plus, le recyclage de sous-produits et déchets comme combustible pour la fabrication du clinker en constitue une valorisation qui décharge la collectivité de leur traitement et élimination. La mise en œuvre de ces solutions, entre autres, a permis à l'industrie cimentière de réduire de 20% ses émissions de CO₂ à la tonne de ciment pour la période 1990-2000.

Une autre stratégie permettant de limiter les émissions de CO₂ est l'utilisation d'autres liants hydrauliques que le clinker. L'utilisation de matériaux de substitution, notamment d'origine industrielle, permet d'éviter les émissions de CO₂ liées à la décarbonatation du calcaire lors de la production de clinker. Cette alternative au clinker permet à la fois une réduction des rejets et une économie d'énergie primaire. Les produits les plus couramment utilisés et normés sont :

- les cendres volantes silico-alumineuse ou sulfo-calciq, recueillies lors du dépoussiérage des gaz résultant de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Elles peuvent être valorisées comme matière première dans le cru (mélange sec ou humide qui sera introduit dans les fours des cimenteries) ou comme ajout au ciment ;
- les fumées de silice, issues de la réduction du quartz dans des fours à arc électriques ;
- les laitiers de haut-fourneau, sous-produit de l'industrie sidérurgique qui peut être valorisé soit comme granulats ou agrégats lorsqu'il est cristallisé, soit comme ajout/substitut au ciment (propriétés hydrauliques latentes) lorsqu'il est vitrifié et granulé dans des proportions maximales de 95% en masse du ciment [197-1, 2012]. A ce niveau de substitution, la valorisation, en termes de limitations d'émissions directes de CO₂, est maximale.

D'autres produits sont également étudiés pour :

- sulfoalumine
- métakaolin
- ash de cosse de riz, canne à sucre etc.

Cette substitution permet la réalisation de nombreuses nuances cimentaires et ainsi de diversifier les performances, la qualité et l'utilisation du produit fini qu'est le ciment. Les nuances cimentaires sont définies par la norme NF EN 197-1 [197-1, 2012] et classées en 5 catégories (annexe A) :

- Le ciment Portland : CEM I (au moins 95 % de clinker) ;
- Le ciment Portland composé : CEM II (65 % à 94% de clinker) ;
- Le ciment de haut-fourneau : CEM III (5 à 64 % de clinker) ;
- Le ciment pouzzolanique : CEM IV (45 à 89 % de clinker) ;
- Le ciment composé : CEM V (20 à 64 % de clinker).

La production française de CEM I représente plus d'un quart de la production de ciment nationale totale, celle du CEM II près de la moitié et celle des ciments contenant le plus fort taux de substitution du clinker, le CEM III et le CEM V, représente 28,1 %. La production et l'utilisation de CEM IV sont quasi inexistantes en France comparé aux autres catégories.

Pour les ciments autres que CEM I, la substitution du clinker se traduit par une diminution de l'empreinte environnementale des ciments, liée au CO_2 imputé à leur fabrication : lorsque l'on compare les différentes émissions de CO_2 théoriques émises lors de la fabrication des différents types de ciments, on remarque que la réduction de l'émission directe de CO_2 varie entre 28% et 90% avec l'ajout de laitier (Figure I-2). Considéré aujourd'hui comme un sous-produit industriel issu de la fabrication de la fonte, aucune émission de CO_2 n'est imputée au laitier de haut-fourneau car les émissions de CO_2 sont imputées à la fonte considérée comme le principal produit issu du process.

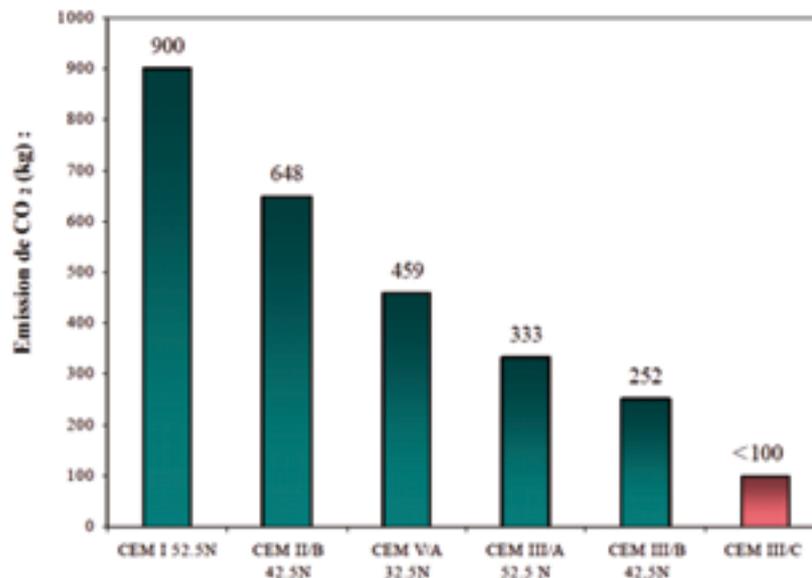


Figure I-2 : Emission directe de CO_2 par tonne de ciment [kg.t^{-1}] [Rompaey, 2006].

Bien que la répartition des émissions de CO_2 imputables au laitier fasse encore l'objet de débats entre sidérurgistes et cimentiers, son exploitation n'engendre pas d'augmentation des émissions de l'ensemble du process d'élaboration conjointe de la fonte et du laitier. Quelle que soit cette répartition, l'utilisation du laitier dans les ciments contribue à optimiser les dégagements de dioxyde de carbone, ce qui justifie leur utilisation.

2. LES CIMENTS DE HAUT-FOURNEAU

Les ciments de haut-fourneau ou CEM III sont constitués de laitier de haut-fourneau et de clinker. Les proportions relatives de ces deux éléments permet de définir les :

- CEM III/A, 36 à 65 % de laitier et 35 à 64 % de clinker ;
- CEM III/B, 66 à 80 % de laitier et 34 à 20 % de clinker ;
- CEM III/C, 81 à 95 % de laitier et 5 à 19 % de clinker.

Les propriétés de ces ciments vont être dépendantes des propriétés intrinsèques de ses deux constituants que nous allons détailler.

2.1. Le laitier de haut-fourneau

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique constitué par la partie non-ferreuse du minerai, la gangue, fondue lors de l'élaboration de la fonte dans les hauts-fourneaux. C'est un matériau minéral formé essentiellement de silicates et alumino-silicates de calcium.

Une des premières utilisation du laitier de haut-fourneau comme liant hydraulique remonte à 1774, lorsque Lorient en a utilisé avec de la chaux pour faire du mortier [ACI, 2003]. En 1862, Emil Langen propose un procédé de granulation du laitier permettant d'aboutir au développement de la production industrielle de laitier de haut-fourneau moulu et activé à la chaux en Allemagne en 1865. L'association du laitier au ciment Portland correspond à la naissance du ciment « métallurgique » en 1880. La construction du métropolitain de Paris en 1889 est un « événement » qui marque le secteur de la construction : le béton utilisé pour ce chantier audacieux comporte du laitier de haut-fourneau moulu. En Allemagne, le ciment au laitier de haut-fourneau obtient son homologation officielle en 1909 [Bensted, 2002] : le laitier est ainsi exploité comme composant du « ciment de fer » contenant jusqu'à 30 % de laitier. Dès le début du XX^{ième} siècle en Europe, les nombreux hauts-fourneaux d'une industrie sidérurgique en plein essor contribuent à garantir l'approvisionnement en continu de laitier : l'industrie cimentière est alors un partenaire précieux qui élimine un sous-produit considéré à l'époque par l'industrie sidérurgique « sans valeur ajoutée ». La valorisation récente des laitiers de hauts-fourneaux s'explique par le faible impact environnemental qui leur est attribué en plus de leurs propriétés physico-chimiques. Le laitier de haut-fourneau présente donc de multiples intérêts d'origines historiques, environnementales et techniques [Bensted, 2002].

Selon le traitement thermique que le laitier subit lors de son refroidissement, différentes voies de valorisation sont possibles, il peut devenir [Goto et al., 1985] :

- un agrégat, matériau cristallin gris pierreux ;
- de la laine de laitier, matériau isolant pour la construction ;
- du laitier pour ciments, dit laitier granulé de haut-fourneau

Pour pouvoir être utilisé comme substitut au clinker, le laitier de haut-fourneau doit être trempé, c'est-à-dire refroidi très rapidement, pour obtenir ses propriétés hydrauliques latentes liées à sa structure vitreuse découvertes par Langen en 1862. Afin d'obtenir cet état vitreux, le laitier est granulé à la sortie du haut-fourneau : il est pulvérisé en gouttelettes (de 3 à 5 mm) et trempé. Actuellement, ce processus de granulation est semi-sec : le laitier est refroidi avec de l'eau et de l'air à l'aide d'un système de tambour rotatif permettant à la fois de réduire la consommation d'eau du procédé et de limiter l'humidité résiduelle [Taylor, 1997]. La composition chimique des laitiers varie selon la nature du minerai, la composition du calcaire, la consommation de coke et le type de fonte fabriquée [Rompaey, 2006]. Les laitiers présentent des proportions de phases cristallisées faibles (5 à 10 %) dont la majeure partie se compose de melilite (solution solide d'akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ et de gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$) et de merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) [Nurse and Midgley, 1981]. Ils ne renferment jamais d'oxydes libres tels que FeO, CaO ou MgO [Gourdin, 1980].

Le laitier en fusion a une énergie interne importante (1700 kJ/kg) qui n'est pas dissipée lors d'un refroidissement rapide. Le très bas niveau d'énergie de l'état cristallisé n'est pas atteint et le laitier ainsi vitrifié possède une énergie interne plus élevée qu'à l'état cristallin, ce qui le rend plus réactif chimiquement [Rompaey, 2006]. Les propriétés hydrauliques des laitiers sont dites latentes, il est donc nécessaire d'activer ces laitiers pour les rendre réactifs vis-à-vis de l'eau. Cette réactivité dépend de plusieurs facteurs fortement corrélés entre eux [Hewlett, 2004] :

- la composition chimique ;
- la structure du verre. Le verre possède un ordre local figé par la trempe (échelle atomique), mais ne possède pas de structure ordonnée à grande distance comme les cristaux ;
- la finesse de mouture du laitier.

Pour amorcer ses réactions d'hydratation, le laitier a besoin d'un activateur permettant d'élever le pH de la solution avec laquelle il est en contact, ce rôle est généralement joué par la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) issue du clinker [Hewlett, 2004].

2.2. Le clinker

Résultant de la cuisson d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire et de 20 % d'argiles (clinkérisation), le clinker prend la forme de granules durs avant d'être finement broyé pour entrer dans la composition d'un ciment. Le clinker possède des propriétés hydrauliques : il réagit avec l'eau pour former des hydrates stables et insolubles.

Le clinker est principalement composé de quatre types d'oxydes – CaO (C), SiO₂ (S), Al₂O₃ (A) et Fe₂O₃ (F) – qui se combinent pour former quatre phases cristallisées principales :

- l'alite C3S, silicate tricalcique Ca₃SiO₅ (35-65 % en masse) ;
- la bélite C2S, silicate dicalcique β-Ca₂SiO₅ (10-40 %) ;
- la célite C3A : aluminat tricalcique Ca₃Al₂O₆ (0-15 %) ;
- l'alumino-ferrite tétracalcique C4AF : Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (5-15 %).

Des oxydes mineurs comme MgO, TiO₂, MnO, K₂O, Na₂O et P₂O₅, conditionnent en partie les propriétés physicochimiques et mécaniques du ciment. Ils jouent un rôle notable dans le processus de cuisson du clinker, les ions métalliques de ces oxydes s'insèrent dans le réseau des silicates, aluminates et alumino-ferrites, soit en remplacement des quatre oxydes principaux, soit en sites interstitiels, soit dans les lacunes du réseau.

Alite ou C3S

L'alite, ou hatrurite pour son équivalent naturel, est le principal constituant du clinker avec une proportion dépassant généralement les 60 – 65%. Ce silicate tricalcique (Ca₃SiO₅) est un nésosilicate, il est composé de tétraèdres de silice (SiO₄)⁴⁻ isolés et liés aux ions Ca²⁺ coordonnés octaédriquement. Seuls trois octaèdres sont liés aux ions Si⁴⁺.

En fonction de la température et des ions de substitutions du Ca²⁺, il existe plusieurs polymorphes de structures cristallines différentes : une rhomboédrique de haute température (supérieure à 1070 °C), trois monocliniques de moyenne température (de 980 °C à 1070 °C) que l'on retrouve dans le clinker et trois tricliniques de basse température (inférieure à 980 °C) [Rompaey, 2006].

Bélite ou C2S

Ce silicate dicalcique (Ca₂SiO₄) est la deuxième phase en importance dans les clinkers. Comme l'alite, il possède un polymorphisme très compliqué et encore mal connu. La bélite, ou larnite pour son homologue naturel, est aussi un nésosilicate de système cristallin monoclinique.

La concentration en ions se substituant au Ca²⁺ est plus importante que dans le silicate tricalcique. Les plus communs sont : K⁺, Na⁺, Fe²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ et Mg²⁺.

Célite ou C3A et Ferrite ou C4AF

Aux températures de clinkérisation, les cristaux de silicates de calcium sont entourés par un liquide interstitiel. Ce liquide, après solidification, se compose globalement d'un mélange intime d'une phase riche en Al₂O₃, la célite ou aluminat tricalcique (Ca₃Al₂O₆) et d'une phase riche en Fe₂O₃, la ferrite, ou brownmillérite pour son équivalent naturel, qui est un alumino-ferrite tétracalcique (solution solide de Ca₂(Al_x,Fe_{1-x})₂O₅ pour x ≤ 0,7).

L'aluminate tricalcique, qui a un système cristallin cubique, n'est pas polymorphe et ne possède pas d'équivalent naturel. C'est un cyclo-aluminate composé de tétraèdres d'alumine (AlO_4^{5-}) disposés en anneaux constitués de six $(\text{AlO})^+(\text{Al}_6\text{O}_{18})^{18-}$ [Rompaey, 2006]. Il peut incorporer des ions Na^+ en substitution des ions Ca^{2+} .

2.3. Spécificités des ciments de haut-fourneau : CEM III

Selon la norme européenne EN 197-1, le ciment de haut-fourneau est composé de deux constituants principaux – le clinker et le laitier de haut-fourneau – et d'un maximum de 5 % de constituants secondaires. Un régulateur de prise comme l'anhydrite (sulfate de calcium, CaSO_4) peut être ajouté lors de la mouture. La dénomination normalisée des ciments de haut-fourneau tient compte de leur teneur en laitier, elle se décline en trois catégories : A, B et C.

Cette dénomination tient également compte des propriétés mécaniques et chimiques spécifiques des pâtes qu'ils permettent d'obtenir. Par exemple, le ciment CEM III/C 32,5 N LH PM-ES est un ciment de haut de fourneau (CEM III) contenant entre 81 et 95 % de laitier (C), ayant une résistance caractéristique d'au moins 32,5 MPa à 28 jours avec une montée en résistance de la pâte Normale (N), il dégage une faible chaleur d'hydratation (LH), convient aux environnements marins (PM pour prise mer) et aux environnements riche en sulfates (ES pour eaux à hautes teneur en sulfates).

Les ciments de haut-fourneau possèdent des propriétés physico-chimiques permettant leur utilisation pour différentes applications spécifiques. Par comparaison avec les CEM I, ils présentent :

- des particularités esthétiques, la couleur du béton est plus claire, plus lisse et plus homogène et les efflorescences se font moins fréquentes ;
- une bonne résistance aux agents agressifs chimiques tels que les eaux sulfatées, l'eau de mer, les eaux résiduaires (station d'épuration) ;
- la résistance à la réaction alcali-granulats ;
- une faible chaleur d'hydratation permettant la construction d'éléments massifs ;
- une faible, voire très faible, perméabilité ;
- un bon comportement face à un traitement à la chaleur et à la vapeur ;
- une bonne résistance au gel ;
- un rapport résistance à la flexion / résistance à la compression élevé ;
- un durcissement lent mais donnant à long terme des résistances mécaniques plus élevées que les CEM I de même classe de résistance.

Les CEM I et CEM III présentent des différences d'évolution générale du développement de leur résistance mécanique. A 20°C, entre un mortier à base CEM III et un mortier à base de ciment Portland (CEM I), représentée en Figure I-3, le retard de développement des résistances mécaniques des ciments au laitier peut être observé à court terme, jusqu'à 28 jours d'hydratation. A très long terme, le développement des résistances mécaniques des ciments au laitier pourra atteindre 180% des résistances mécaniques à 28 jours, alors que celui des ciments Portland (CEM I) se limitera à 120% des résistances mécaniques à 28 jours. Un des intérêts de l'utilisation des ciments de haut-fourneau réside en une « réserve » de résistance mécanique par rapport au ciment Portland (CEM I).

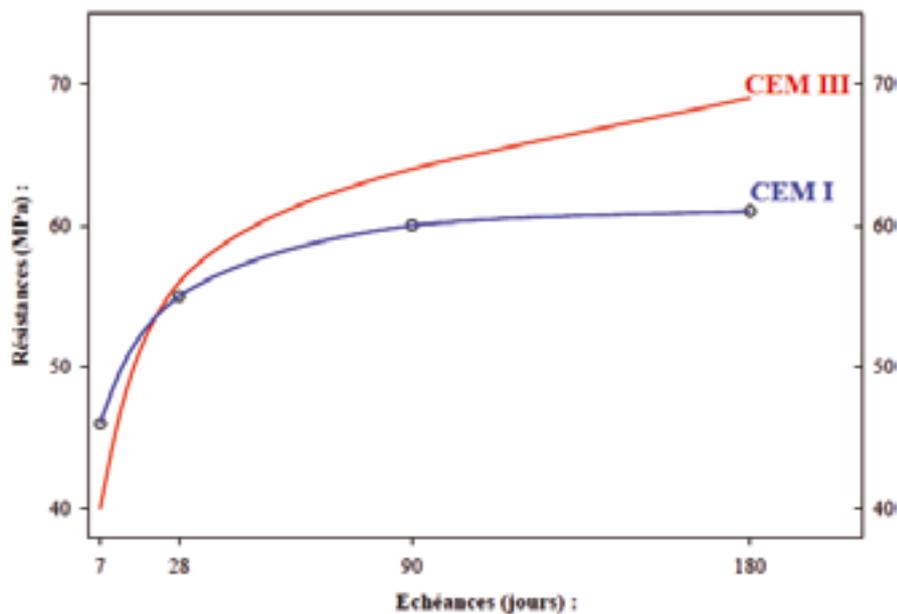


Figure I-3 : Evolution des résistances à la compression des ciments CEM III et des CEM I au cours de l'hydratation [Rompaey, 2006].

Par rapport au CEM I, il est reconnu que les CEM III sont plus sensibles à la carbonatation, qui consiste en l'action du dioxyde de carbone de l'atmosphère qui diffuse dans les pores du béton et se dissout au contact de la solution interstitielle pour former un acide carbonique dont l'espèce dominante est l'ion carbonate (CO_3^{2-}) lorsque le pH est supérieur à 10,4. Cette acidification du milieu déstabilise les hydrates, notamment la portlandite qui joue un rôle de tampon sur le pH en formant de la calcite [Thierry, 2005]. Cette calcite formée obture partiellement les pores du béton et augmente la résistance à la diffusion du CO_2 . Mais, lorsque la portlandite accessible a été entièrement consommée, le pH chute à une valeur inférieure à 9 et la corrosion des aciers d'armatures devient possible. Or, dans certaines conditions, la présence de laitier de haut-fourneau accélère la carbonatation du matériau [Behim and Clastres, 2009] et peut, le cas échéant, permettre la corrosion des armatures. Cet aspect constitue un frein notable au développement de l'utilisation de tels ciments.

3. POROSITE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

La durabilité des matériaux cimentaires est à la fois liée aux propriétés intrinsèques du matériau et à celles de son environnement de service, c'est-à-dire aux conditions physiques et chimiques auxquelles il est exposé.

Le béton est un matériau évolutif qui est le siège de réactions physico-chimiques liées à des équilibres chimiques qui se mettent en place sur des échelles de temps importantes et qui sont influencées par la composition chimique et minéralogique du ciment. Dans des conditions favorables de température et d'humidité, ces évolutions contribuent à la pérennité du matériau car elles constituent une avancée de l'hydratation qui engendre la diminution de la porosité accessible et la formation d'hydrates impliqués dans les résistances mécaniques. Toutefois, ces équilibres chimiques qui s'établissent à long terme peuvent être perturbés par le milieu extérieur, c'est-à-dire par l'action d'agents agressifs exogènes.

Dans toutes les réactions de dégradation chimique des bétons, l'eau joue un rôle majeur : un apport d'eau extérieur peut être à l'origine d'une dégradation. En effet, bien qu'elle renouvelle partiellement la solution interstitielle – normalement présente dans le béton et qui est en équilibre chimique avec les hydrates – et permette ainsi aux réactions chimiques de dissolution/précipitation de perdurer, cette eau permet également la pénétration d'éléments agressifs. Ce transport d'ions agressifs dans les bétons se fait suivant deux processus principaux concomitants :

- la diffusion sous gradient de concentration (régie par les lois de Fick complétées par la relation de Nernst-Planck [*Chatterji, 1994*]) ;
- la perméation (régie par la loi de Darcy [*Koster et al., 2006*]).

Le transport des ions dans le béton est un transport réactif : les échanges ioniques entre les espèces diffusantes, la solution interstitielle et les hydrates provoquent des perturbations du système chimique qui se traduisent par des phénomènes de dissolution et de précipitation. Ce sont les raisons pour lesquelles la perméabilité et la diffusivité, qui dépendent de la géométrie et de la connectivité des différents pores du béton, sont deux indicateurs pertinents et nécessaires de la durabilité des bétons.

Vis-à-vis, entre autres, des dégradations chimiques, la durabilité des matériaux cimentaires est donc liée à leurs capacités d'échanges avec le milieu extérieur conditionnées :

- par la nature des phases en présence ;
- par la difficulté qu'ont les agents agressifs à pénétrer dans leur réseau poreux déterminée par les propriétés de transfert, elles-mêmes liées à la perméabilité et la diffusivité [*J.P. Ollivier and Vichot, 2008*].

Les propriétés du matériau mises en jeu dans sa durabilité lors de sa mise en contact avec un élément chimique agressif sont donc la stabilité chimiques de ses différents constituants et les voies de pénétration vers le cœur du matériau et les surfaces de réactions.

3.1. Mécanismes d'hydratation des ciments

Les ciments sont des matériaux dits "hydrauliques", c'est à dire qu'ils réagissent avec l'eau pour former un solide cohésif constitué de phases insolubles. Ils conduisent en présence d'eau à la formation d'hydrates organisés en une structure mécaniquement résistante. L'hydratation est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau. Lors de l'étape initiale appelée gâchage, l'eau et les grains anhydres sont mis en contact. On obtient alors une pâte formée des grains dispersés dans la phase aqueuse.

Pour le ciment Portland comme pour le ciment de haut-fourneau, le principe est identique : de nouvelles phases appelées hydrates se forment à partir de solutions sursaturées résultant de la dissolution des grains anhydres (Le Chatelier). Cet état métastable résulte de l'importante différence de solubilité existant entre le produit anhydre et les sels hydratés. La réaction se poursuit jusqu'à épuisement des réactifs car, lorsque les hydrates sont en équilibre avec la solution, elle devient sous-saturée par rapport aux réactifs anhydres dont la dissolution peut alors se poursuivre. La vitesse et l'intensité de la réaction d'hydratation constituent une différence entre l'hydratation du ciment Portland et celle du ciment au laitier.

3.1.1. *Hydratation du clinker*

Le clinker se dissout par attaque hydrolytique, de la même manière que le chlorure de sodium, c'est-à-dire par réaction avec des molécules d'eau. Les quatre phases principales du ciment réagissent avec des cinétiques différentes, pour former des phases qui assureront la cohésion du matériau :

- les silicates de calcium hydratés (C-S-H),
- portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ;
- l'ettringite ;
- les monosulfoaluminates.

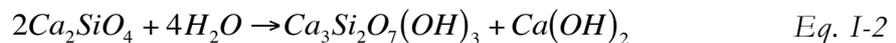
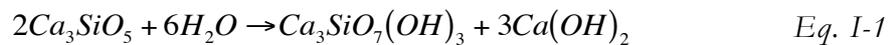
Le terme C-S-H, est le nom générique donné pour tous les silicates de calcium hydratés amorphes ou faiblement cristallisés. Les traits séparant les éléments signifient qu'aucune composition chimique particulière ne lui est attribuée.

Hydratation de l'alite et de la bélite :

Les méthodes usuelles de suivi de l'hydratation que sont la calorimétrie et la conductimétrie mettent en évidence les différentes étapes de l'hydratation [Taylor, 1997], qui, pour l'alite, sont les suivantes :

1. Pendant la période de gâchage a lieu le passage en solution des ions, principalement Ca^{2+} et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Cette dissolution très rapide et exothermique rend la solution (eau de gâchage) sursaturée par rapport aux C-S-H.
2. À partir du moment où la solution est sursaturée par rapport aux C-S-H, ces derniers commencent à se former.
3. Puis vient la période dite d'induction, qui est en fait une période de faible flux thermique. L'élévation rapide du pH associée à la teneur en calcium et en OH^- de l'eau de gâchage conduit à un contrôle de la réaction par la formation de C-S-H, ce qui ralentit la dissolution de l'alite. La précipitation de C-S-H se poursuit lentement et la phase aqueuse devient sursaturée en portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
4. Au bout de quelques heures survient la précipitation en masse des hydrates, c'est la période de prise (ou d'accélération). Le dégagement de chaleur associé à la formation des hydrates augmente. La formation rapide de portlandite accélère la dissolution de la bélite et donc la formation de C-S-H. Ceci se traduit par un pic exothermique. C'est à ce moment que la prise a lieu par formation d'un squelette cohésif. C'est le début de la période de durcissement.
5. Enfin, vient la période de ralentissement. Les grains se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse, ce qui ralentit la diffusion des espèces réactionnelles.

L'alite et la bélite s'hydrolysent suivant les réactions suivantes :



Ces réactions, Eq. I-1 et Eq. I-2, entraînent la formation d'hydrates tels que les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La stœchiométrie de ces silicates de calcium est variable et dépend de la concentration en ions Ca^{2+} et $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ ou $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ de la solution interstitielle à partir de laquelle ils précipitent. Cette concentration, qui varie au cours de l'hydratation, implique la formation de plusieurs types de silicates de calcium hydratés caractérisés par des rapports Ca/Si différent.

La réaction impliquant la bélite (Eq. I-2) est plus lente que celle de l'alite. A plus long terme, l'hydratation des phases du clinker induit la précipitation de la portlandite dans les pores de la pâte de ciment. De même, elle crée des anneaux de C-S-H se propageant vers le centre du grain de clinker à partir de la surface originelle du grain anhydre.

Hydratation de la céélite et de la ferrite

La réaction de la céélite avec l'eau est très rapide et très exothermique. Elle produit des C-A-H, des aluminates de calcium hexagonaux hydratés instables à température ambiante responsable de la prise dite « instantanée » du ciment qui se produit en absence de régulateur de prise. Lorsqu'un sulfate de calcium tel que le gypse ou l'anhydrite est ajouté pour réguler la prise, la dissolution de la céélite entraîne la formation de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), un trisulfoaluminate de calcium hydraté, qui, après épuisement de ce régulateur peut se transformer en monosulfoaluminate de calcium hydraté.

L'hydratation de la ferrite conduit à la formation de nouveaux hydrates en consommant des silicates de calcium hydratés [Rompaey, 2006] :

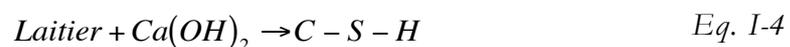


3.1.2. Hydratation des ciments au laitier de haut-fourneau

Les réactions d'hydratation du laitier sont des réactions de dissolution du verre par attaque hydroxylique, c'est à dire par réaction avec des ions OH^- se trouvant dans la solution interstitielle (eau de gâchage). C'est une différence fondamentale par rapport à l'hydratation du clinker : l'hydratation du laitier nécessite un milieu basique pour être initiée, l'effet est notable lorsque le pH est supérieur à 12. De ce fait, ils réagissent moins rapidement avec l'eau.

L'hydratation du laitier nécessite donc la présence d'un « activateur » qui peut être soit une base forte (chaux, soude), soit un sel d'alcalin d'acide faible (carbonate, aluminate ou métasilicate de sodium) ou encore un sulfate tel que le gypse ou l'anhydrite. Après consommation de l'activateur, la réaction de dissolution du laitier peut tout de même se poursuivre grâce à l'équilibre de dissolution – précipitation de l'hydroxyde de calcium maintenant un pH de l'ordre de 12.5 – 12.6 [Taylor, 1997]. La portlandite et le sulfate de calcium sont ainsi les activateurs les plus typiques de l'hydratation du laitier [Taylor, 1997]. Ils ont un rôle de catalyseur de l'attaque du verre mais également de réactif dans les réactions de formation des hydrates.

L'équation de la réaction d'hydratation du laitier correspond à :



Dans les CEM III, ce sont les ions Ca^{2+} et OH^- provenant de l'hydratation du clinker qui activent la dissolution du laitier et permettent de former des silicates de calcium hydratés (Eq. I-4). C'est ce que l'on appelle la réaction pouzzolanique. C'est une réaction secondaire qui se produit entre la chaux libérée par la réaction principale (produit hydraulique : dans notre cas le clinker) et les produits silicoalumineux (laitier, cendres volantes, pouzzolanes artificielles et naturelles). Proportionnellement à la quantité de laitier, cette réaction consomme la chaux et diminue la proportion de portlandite pour former une quantité plus importante de C-S-H de type hydrotalcite et de types jennite ou tobermorite (Figure I-4) [Lothenbach *et al.*, 2011]. Avec l'augmentation de la proportion de laitier dans le mélange, on remarque également la diminution de la portlandite qui disparaît au-delà de 50 % de laitier, la diminution de la quantité d'ettringite, l'apparition de la strätlingite aux alentours de 75-80 % de laitier et l'augmentation de la proportion de laitier n'ayant pas réagi.

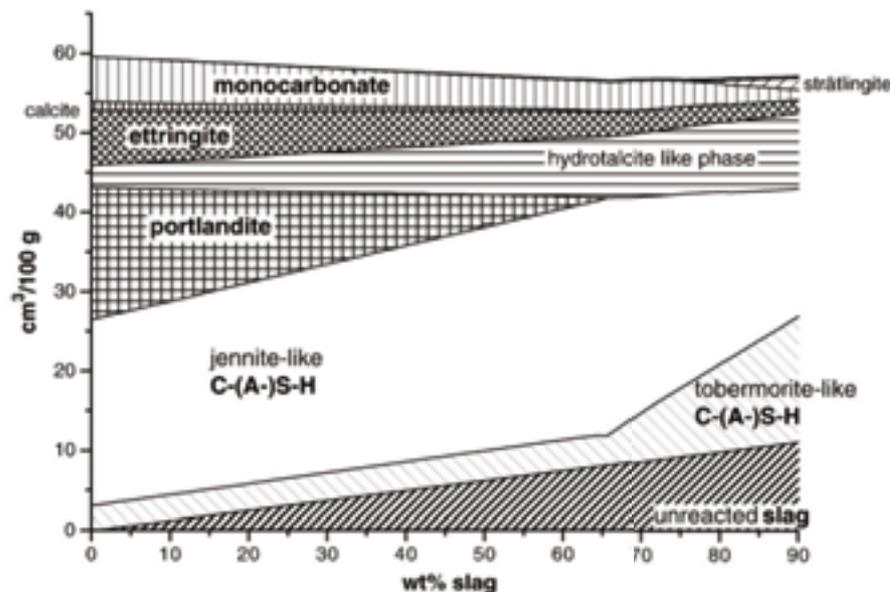


Figure I-4 : Volumes des différents hydrates formés après hydratation complète du ciment Portland dans un mélange de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau, selon le modèle proposé par B. Lothenbach [Lothenbach *et al.*, 2011].

Les différentes espèces issues de l'attaque de la matrice vitreuse du laitier par les ions OH^- et autres ions alcalins sont présent dans l'eau sous la forme d'ions Ca^{2+} , $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ et $[\text{H}_4\text{AlO}_4]^-$. Les liaisons $\text{Ca} - \text{O}$ étant plus faibles que les liaisons $\text{Si} - \text{O}$ et $\text{Al} - \text{O}$, les concentrations en ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle sont plus élevées que celles des espèces $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ et $[\text{H}_4\text{AlO}_4]^-$. Ainsi, une couche d'hydrates (gel de C-S-H) se forme immédiatement à la surface des grains de laitier et limite très fortement le déroulement ultérieur de l'hydratation : cette couche inhibe la pénétration de l'eau vers le laitier anhydre et

retarde sa dissolution [Rompaey, 2006]. Les ciments au laitier s'hydratent donc plus lentement que ceux au clinker et encore plus difficilement aux basses températures ($T < 20^{\circ}\text{C}$). Comparé au clinker, l'hydratation du laitier se manifeste par un épaissement plus lent des produits d'hydratation autour des grains anhydres et un développement plus faible des résistances initiales [Rabhal and Talero, 2005; Wu et al., 1983].

3.2. Minéralogie et microstructure de la matrice cimentaire

3.2.1. Les différentes phases

Les produits d'hydratation et les caractéristiques structurales des pâtes de ciments au laitier sont similaires à ceux rencontrés dans les pâtes de ciments à base de ciment Portland. Ces phases peuvent être définies comme produits « internes » (inner hydrated layer) lorsqu'ils forment les liaisons avec les grains originels anhydres (clinker ou laitier) ou comme produits « externes » (outer hydrated layer) lorsqu'ils se forment dans les espaces occupés par l'eau (Figure I-5). Bien qu'ils réagissent plus lentement que les ciments Portland, les ciments au laitier produisent également des hydrates : silicates de calcium hydratés, portlandite, sulfoaluminates de calcium et aluminates de calcium principalement.

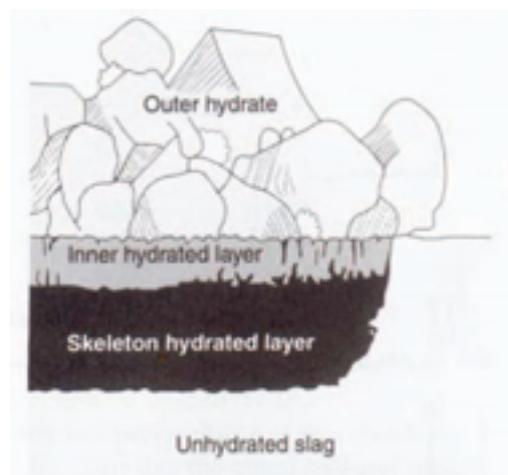


Figure I-5 : Représentation schématique des différentes couches d'hydratation à la surface d'un grain de laitier [Stevula et al., 1994]. Unhydrated slag : grain de laitier anhydre ; Skeleton hydrated layer : liaison entre les hydrates et le grain anhydre ; Inner hydrated layer : couche d'hydrates liée au grain ; Outer hydrate : hydrates se développant dans les espaces occupés par l'eau.

La portlandite ou CH

La portlandite est une des phases hydratées majeures qui se présente sous la forme de grands cristaux hexagonaux, voire prismatiques [Rompaey, 2006], dans les cavités et pores de la pâte de ciment. En faible proportion, elle participe à la

résistance mécanique des ciments aux jeunes âges. Mais, en plus grande proportion, elle peut fragiliser la structure de la pâte de ciment en raison de sa taille relativement importante qui augmente la perméabilité du béton [Rompaey, 2006]. Elle est plus abondante dans les ciments riches en alite comme les ciments Portland et une fraction significative de cet hydroxyde de calcium peut être incorporée dans les silicates de calcium hydratés formés lors de l'hydratation du laitier [De Schutter and Taerwe, 1995].

Trisulfoaluminate et monosulfoaluminate de calcium

La phase majeure des trisulfoaluminates de calcium hydratés – l'ettringite – ainsi que les monosulfoaluminates et les aluminates de calcium ou de magnésium hydratés font également partie des principaux hydrates formés lors de l'hydratation des ciments au laitier.

L'ettringite cristallise dans la solution sur-saturée, généralement sous la forme d'aiguilles distribuées de manière individuelle et aléatoire. Sa cristallisation est un processus qui consomme de la chaux et abaisse l'alcalinité de la solution interstitielle. Selon Clark et Brown, la formation de cette phase serait terminée après 7 jours d'hydratation [Clark and Brown, 1999]. Lorsque le régulateur de prise est épuisé, du monosulfoaluminate cristallise et une solution solide se forme entre le monosulfoaluminate et l'aluminate hydraté.

En contact avec du dioxyde de carbone et dans un ciment de faible alcalinité (pH inférieur à 10-11), l'ettringite peut être décomposée au bout de 7 jours en aragonite, gibbsite et en gypse provoquant la formation d'une couche de « poussière » à la surface du matériau durci [Gabrisova et al., 1991].

Si l'ettringite est une importante phase cristalline des ciments Portland et participe à la prise du ciment, c'est également un produit de détérioration des ciments lorsqu'elle se forme dans la pâte durcie. On peut alors distinguer deux types d'ettringite :

1. l'ettringite dite d'hydratation précoce, non nocive, indispensable pour réguler la prise du ciment et se formant au plus jeune âge de l'hydratation du ciment par action des sulfates du gypse sur l'aluminate tricalcique.
2. l'ettringite dite tardive ou différée, nocive car provoquant un gonflement et à terme, une désagrégation du matériau durci. Elle se forme par réaction avec des sulfates d'origine interne ou externe ou une augmentation trop forte de la température du béton aux jeunes âges qui peut amener sa formation lors de la baisse de température à plus long terme.

Les monosulfoaluminates de calcium hydratés se présentent généralement sous la forme de cristaux hexagonaux mais peuvent également être mal cristallisés ou s'insérer dans la structure des C-S-H (incorporation à l'échelle du nanomètre) [Rompaey, 2006]. Ces phases présentent une structure en couches dérivée de celle

de la portlandite dans laquelle un ion Ca^{2+} est remplacé par trois ions Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ces phases subissent également d'importantes substitutions anioniques tels que la substitution d'ions OH^- par des ions CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} [Taylor, 1997]. Parmi ces phases, la strätlingite ou gehlénite hydratée ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10} \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$) peut caractériser l'hydratation des ciments contenant plus de 75 % laitiers [Rompaey, 2006].

Les silicates de calcium hydratés ou C-S-H

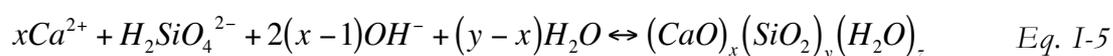
Les C-S-H constituent la principale phase hydratée des ciments. Elle possède un faible degré de cristallinité qui tend à augmenter avec la durée de la cure. Il est établi que cette phase a une structure en feuillets bien qu'elle ne possède pas d'ordre à longue distance, spécialement dans la direction perpendiculaire aux feuillets [Richardson, 2008].

Les silicates de calcium hydratés sont responsables des propriétés liantes du ciment et donc du développement des résistances mécaniques des mortiers et bétons. Puisqu'ils forment principalement la phase liante du matériau, ils influencent également les propriétés de transferts de matière. Leur composition dépend fortement de la composition de la solution interstitielle. Ce sont des matériaux poreux et vitreux, contenant une quantité d'eau variable et en « équilibre chimique » avec la phase aqueuse [Rompaey, 2006].

Selon la règle des phases (Gibbs), à température et pression données, le système simplifié à trois composants $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ qui possède une phase solide (C-S-H) et une phase liquide (phase aqueuse) en équilibre, se caractérise par un degré de liberté. Ainsi, lorsque la concentration en Ca^{2+} varie dans la phase aqueuse, la concentration en silice de la même phase aqueuse et les concentrations en calcium et silicium dans le solide doivent varier de telle manière que les potentiels chimiques des composants dans les deux phases soient égaux. Ce processus réduit l'énergie libre du système qui tend vers un minimum si un équilibre « vrai » est atteint. Mais, dans les systèmes réels où les cinétiques et les barrières énergétiques des réactions interviennent, le système atteint le plus souvent un minimum local métastable.

Les C-S-H amorphes qui se forment à température ambiante et pression atmosphérique représentent un exemple de phases métastables : ils subsistent indéfiniment bien que leurs homologues cristallins possèdent des énergies libres plus faibles. Il faut donc prendre en compte la possibilité que les concentrations en solution soient limitées par la cinétique (diffusion) plutôt qu'imposées par la thermodynamique [Rompaey, 2006].

La formation des C-S-H résulte de la réaction de précipitation suivante [Greenberg et al., 1960] :



$$K_s = (Ca^{2+})^x (H_2SiO_4^{2-}) (OH^-)^{x-1} \quad Eq. I-6$$

Avec x comme paramètre variable, il existe une infinité de valeurs pour le produit de solubilité de ces phases K_s . Ces C-S-H possèdent un niveau de complexité structurale remarquable. Plus de 30 phases cristallisées de silicates de calcium hydratés sont connues et leur synthèse peut engendrer des structures semi-cristallines à quasi-amorphes (c'est-à-dire présentant moins de 3 raies caractéristiques dans leur diagramme de diffraction des rayons X) [Taylor, 1997].

L'absence d'ordre cristallin à longues distances en fait des matériaux particulièrement difficiles à étudier, notamment par les méthodes conventionnelles de diffraction de rayons X. Or, les C-S-H formés par l'hydratation de l'alite et de la bélite, qui constituent plus de 70% en masse d'un ciment Portland, constituent une variété particulièrement désordonnée des silicates de calcium hydratés [Rompae, 2006]. Ceux-ci sont usuellement appelés gel C-S-H afin de les distinguer des phases C-S-H synthétisées en laboratoire.

3.2.2. Structure des C-S-H

La plupart des connaissances sur la nanostructure des C-S-H ont été obtenues à partir d'analogies structurales avec des silicates de calcium hydratés naturels. La tobermorite 14 Å ($Ca_4H_4Si_6O_{18} \cdot 8H_2O$, avec $Ca/Si=0.66$) et la jennite ($Ca_8H_4Si_6O_{18}(OH)_8 \cdot 6H_2O$, $Ca/Si=1.33$) possèdent les structures cristallines les plus appropriées et les plus proches des C-S-H [Jennings, 2000]. Certains auteurs considèrent qu'il existe plusieurs "phases" C-S-H différenciées par leur rapport C/S [Damidot and Glasser, 1995; Taylor, 1997].

La tobermorite 14 Å, qui semble être la plus proche de la structure des C-S-H, contient dans l'interfeuille plus de molécules d'eau qu'une tobermorite classique (11 Å), et par conséquent le paramètre de maille $c/2$ augmente de 11 à 14 Å (1,1 à 1,4 nm) [Terrisse, 2000].

La tobermorite et la jennite se caractérisent par une structure en feuillets comme pour les C-S-H. Ces deux silicates se composent d'une succession de plans constitués de chaînes silicatées linéaires définissant un enchaînement répétitif de trois unités tétraédriques nommées « drierketten » et d'un interfeuille constitué d'atomes de calcium.

Ces unités « drierketten » signifient que deux tétraèdres sur trois partagent leurs deux atomes d'oxygène restants avec un calcium du plan principal. Le dernier tétraèdre, dit tétraèdre pontant, possède quant à lui deux oxygènes non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou des ions calcium présents dans l'interfeuille.

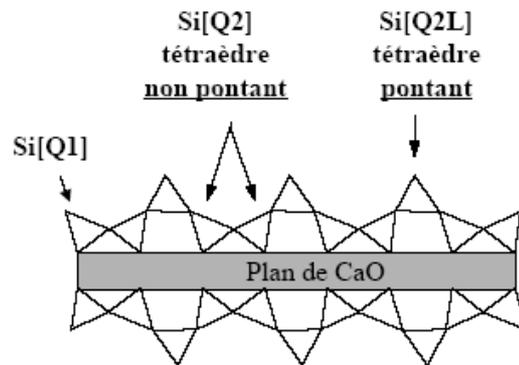


Figure I-6 : Schéma simplifié de la structure d'un C-S-H avec les trois types de tétraèdres d'après [Terrisse, 2000].

Par rapport aux analogues cristallins, les C-S-H peuvent être visualisés comme une tobermorite possédant des imperfections et des irrégularités de telles manières que cette dernière soit presque amorphe et intimement mélangée, à l'échelle nanométrique, avec une forme similaire à la jennite [Jennings, 2000].

Par rapport à certains phyllosilicates 2 : 1 comme la smectite qui montre une analogie structurelle et une analogie de réactivité de surface avec les C-S-H [Terrisse, 2000], ces derniers, même s'ils peuvent accommoder un nombre variable de molécules d'eau, ne sont pas gonflants et leurs cations compensateurs ne sont que partiellement échangeables [Rompaey, 2006].

Le remplacement partiel du clinker par du laitier abaisse le rapport moyen Ca/Si des C-S-H dans la pâte. Pour des remplacements situés entre 40 et 60%, les valeurs moyennes typiques correspondent à un rapport Ca/Si = 1.5 – 1.6. Les espèces silicatées des C-S-H sont moins polymérisées lorsque le laitier est présent dans le ciment et ceci peut être dû, entre autres, à la substitution du silicium par l'aluminium dans les tétraèdres [Taylor and Aldrige, 1993].

La chimie des surfaces des C-S-H est probablement aussi importante que leur structure. Elle contrôle les interactions avec les cations et les anions, l'électrolyte et les autres molécules et est à l'origine des forces de cohésion entre les particules menant à la prise du ciment [Lesko et al., 2001].

3.3. La structure poreuse des matériaux cimentaires

L'eau est un des éléments essentiels du béton qui intervient à toutes les étapes de la vie du matériau. Introduite dans le béton lors de sa fabrication, l'eau confère au béton frais ses propriétés rhéologiques (permettant son écoulement et son moulage) et participe au développement de la réaction d'hydratation et donc des résistances mécaniques. Cependant l'excédant d'eau de gâchage présente un caractère néfaste car elle induit une porosité capillaire plus importante et est responsable du ressuage, du retrait de dessiccation, de dégradations en cas de gel et peut permettre le transport des agents agressifs. Il faut donc trouver un équilibre entre la quantité d'eau nécessaire aux mécanismes d'hydratation et celle nécessaire à la plasticité du matériau frais. Les plastifiants réducteurs d'eau et les superplastifiants ont été élaborés pour permettre de n'apporter lors du mélange que la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation des phases anhydre du ciment, tout en assurant une bonne ouvrabilité du matériau frais et une bonne compacité du matériau durci.

Après différentes étapes d'hydratation, l'interaction de l'eau et du ciment anhydre mène à la formation d'une pâte durcie dont le liant est un amalgame de silicates de calcium hydratés, les C-S-H. À l'échelle la plus fine, moléculaire, ces C-S-H sont constitués de feuillets, association d'octaèdres calciques et de tétraèdre de silice. À l'assemblage successif des feuillets en nanocristallites lamellaires, de ces nanocristallites en particules puis de ces particules elles-mêmes en agrégats plus ou moins denses, peut être associé un autre espace : la porosité.

Les caractéristiques microstructurales se traduisent à l'échelle macroscopique par des coefficients de transfert comme la perméabilité et la diffusivité qui ont une influence directe sur la durabilité des structures : la résistance du matériau vis-à-vis de la carbonatation, la diffusion des ions (comme les chlorures responsables de la corrosion des armatures), la résistance aux cycles gel/dégel dépendent de la texture et de la répartition hydrique. La connaissance de la microstructure et des interactions eau/solide est donc une des clés des problèmes de durabilité des structures en béton.

Comme tout milieu poreux, les matériaux cimentaires sont constitués de phase(s) solide(s) et de pores, vides généralement occupés par un fluide (air, eau, etc.). La porosité est la fraction de volume total occupée par les vides [Monicart, 1975]. Avec V_t le volume total ou apparent de l'échantillon, V_p le volume des vides ou volume poreux et V_m le volume réel de la matrice solide, la porosité ϕ [%] est donnée par la formule suivante :

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \times 100 \quad \text{Eq. I-7}$$

avec :

$$V_t = V_p + V_m \quad \text{Eq. I-8}$$

La porosité d'un matériau poreux peut être composée de deux types de vide définis en fonction de leur position par rapport au milieu extérieur (Tableau I-1 et Figure I-7), on distingue ainsi :

- les vides ouverts : ces pores communiquent avec l'extérieur ;
- les vides fermés : ces pores sont isolés, non accessibles, ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

<i>Porosité</i>	<i>Définition</i>
totale	ensemble des vides fermés et ouverts
résiduelle	ensemble des vides fermés
accessible	ensemble des vides ouverts
libre	partie de la porosité accessible où les fluides peuvent librement circuler
piégée	partie de la porosité accessible ne permettant pas la récupération des fluides
primaire	ensemble des vides présents dès la mise en place du matériau (air occlus)
secondaire	ensemble des vides formés après la mise en place du matériau

Tableau I-1 : Définition des différents types de porosité d'un matériau.

Les vides fermés n'intervenant pas dans les propriétés de transferts, nous ne nous intéresserons dans cette étude qu'aux vides ouverts. La porosité primaire se forme au moment de la mise en place de la pâte : ce sont des vides quasi-sphériques dus à l'air occlus, c'est à dire l'air entraîné dans la pâte au moment du malaxage. La porosité secondaire se forme lors de la déshydratation du matériau, avec l'évaporation de l'eau interstitielle et l'apparition de fissures [Rougelot *et al.*, 2010].

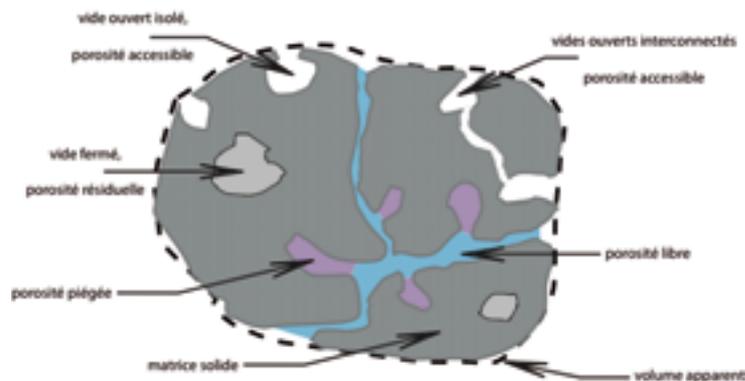


Figure I-7 : Organisation dans le matériau des différents types de porosité (d'après [J.P. Ollivier and Vichot, 2008])

La porosité dans le matériau s'étudie à différentes échelles en fonction de l'origine de la formation des vides qui la composent (Figure I-8) [Rouquerol *et al.*, 1994] :

- les macropores ($> 50\text{nm}$)
- les mésopores ($50\text{nm} > \text{taille} > 2\text{ nm}$)
- les micropores ($< 2\text{ nm}$)

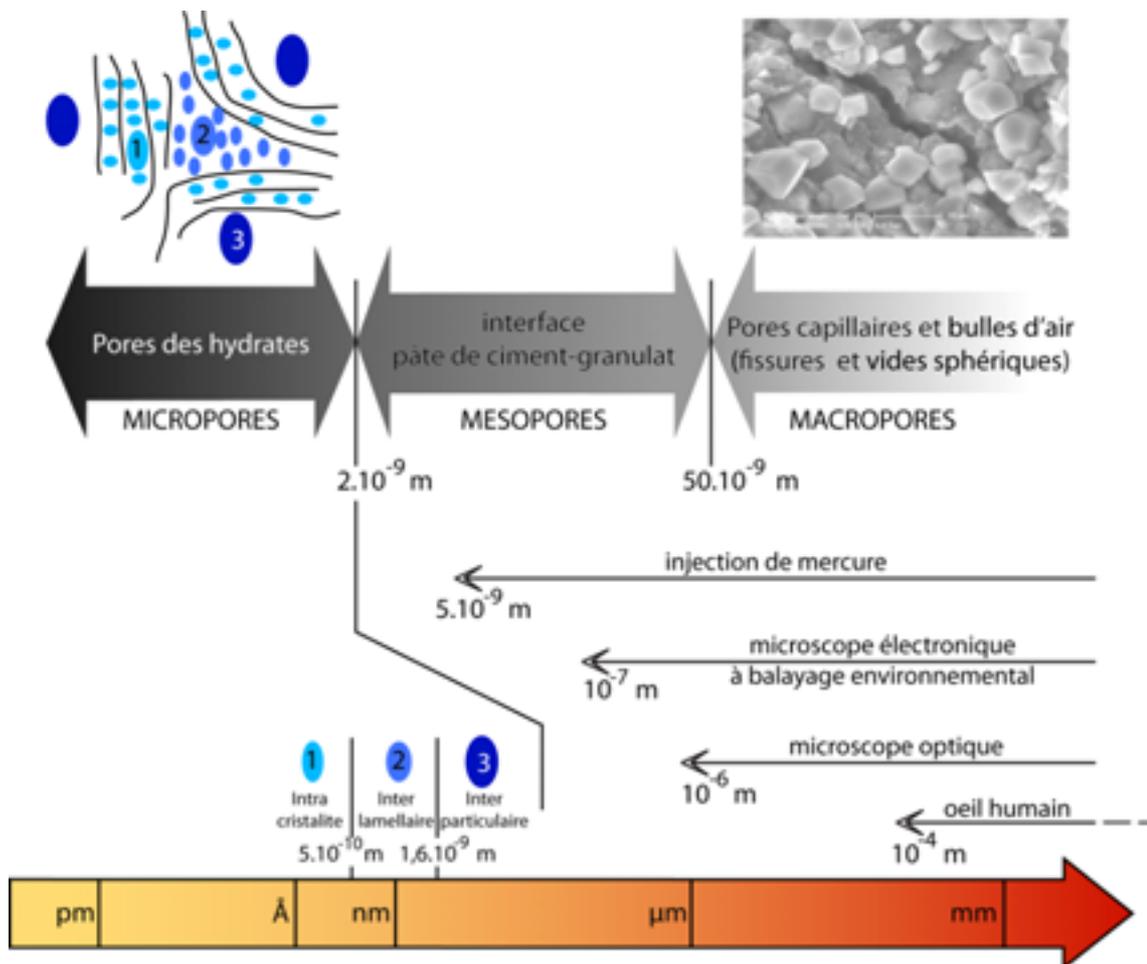


Figure I-8 : Echelle des différentes gammes de pores dans un mortier [D'après [Delmas, 2006] et [Baroghel-Bouny, 1994]].

Les macropores

Dans cette famille de pores, on y trouve des cavités plus ou moins sphériques de diamètre supérieur à $50\text{ }\mu\text{m}$ environ [480-11, 2006]. Ces cavités sont dues à la présence de bulles d'air entraînées lors de la mise en œuvre dans le matériau frais à l'état de pâte, également appelé air occlus. Ces bulles d'air, considérées comme sphériques tant que leur diamètre reste inférieur à $500\text{ }\mu\text{m}$, ont parfois été qualifiées de granulats de masse nulle [Diamond, 1999]. On y trouve également les fissures qui forment ce qu'on appelle la porosité capillaire. Les fissures ont une largeur variable qui s'étend de plusieurs nanomètres à plusieurs

dizaines de microns. La morphologie de ces vides est très différente des précédents, puisqu'ils ont une longueur généralement cent à mille fois plus importante que leur largeur qui est du même ordre de grandeur que leur hauteur.

Les mésopores

Ils constituent principalement les pores intergranulaires. Alors que les fissures forment des capillaires intrinsèques à la pâte de ciment observée déshydratée, des caractéristiques particulières ont été observées dès 1956 par Farran [Delmas, 2006; Otis, 2000] dans la zone située près de l'interface entre les granulats et la pâte de ciment. La microstructure et les propriétés du matériau y sont différentes de celles du reste de la pâte (Figure I-9). On appelle cette zone, qui s'étend sur 50 μm environ [Diamond and Huang, 2001], la « zone de transition interfaciale » (ZTI) et parfois « auréole de transition ». Chaque fois qu'un agrégat est incorporé dans une pâte de ciment, que ce soit une plaque de verre lisse, une armature d'acier, une fibre, un grain de sable ou une roche, une zone de transition interfaciale est formée.

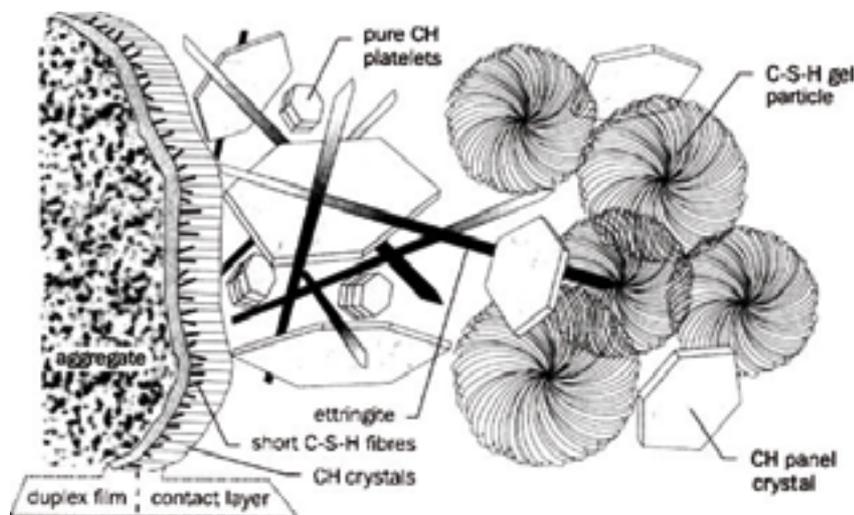


Figure I-9 : Représentation schématique de la Zone de Transition Interfaciale [d'après [van Breugel et al., 2004]].

Au voisinage de l'agrégat, un film duplex de 1 à 2 μm d'épaisseur est généralement observé. Ce film est constitué d'une portion d'hydroxydes de calcium et d'une portion de gel de CSH. Puis apparaît la zone de transition interfaciale proprement dite. La portlandite et l'ettringite (pour les ciments contenant moins de 20 % de laitier) s'y retrouvent en concentration plus élevée que dans la pâte de ciment [J. P. Ollivier et al., 1995]. La plupart des cristaux de portlandite et d'ettringite sont larges et bien développés. La portlandite adopte une orientation préférentielle dans cette zone [Diamond, 2001].

Les grains de ciment non hydratés ne sont pas fréquents dans la zone de transition interfaciale, leur présence augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne

du granulat [Diamond, 2001; Diamond and Huang, 2001]. La porosité y est plus élevée que dans le reste de la pâte, elle augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du granulat [Diamond and Huang, 2001].

À mesure que l'on s'éloigne du granulat, la microstructure se rapproche de plus en plus de celle de la pâte. La zone de transition interfaciale se termine lorsqu'il n'y a plus de changements. Ainsi, les concentrations de portlandite et d'ettringite diminuent, la porosité diminue et les grains non hydratés se font plus fréquents jusqu'à ce qu'on atteigne la masse de la pâte de ciment. La présence de grains de Hadley, observés plus souvent dans cette zone particulière, contribue à la porosité. Ces grains sont constitués d'une coquille de CSH laissée vide par le ciment qui a diffusé au dehors.

Remarques : L'utilisation de superplastifiant réduit la macroporosité de la ZTI et lorsque du laitier de haut fourneau est utilisé dans la composition du ciment, la microstructure de cette ZTI se densifie avec l'augmentation de la finesse de mouture du laitier [Gao et al., 2005; J.P. Ollivier and Vichot, 2008]. En effet, la présence de laitier implique des cristaux de portlandite plus petits et moins fréquents, ce qui réduit la porosité associée à cette phase dans cette zone de transition interfaciale.

Les micropores

Les structures concernées sont limitées au gel de C-S-H. Par analogie avec les C-S-H de laboratoire, ayant une structure cristalline, les gels de C-S-H qui ont un faible degré de cristallinité sont modélisés par une structure en feuillets. Trois types de porosité leur sont associés (Figure I-8) :

- les pores intra cristallites (espaces inter-feuillets), espaces de quelques dixièmes de nanomètres de largeur situés à l'intérieur des particules de gel ($r < 0,6$ nm) ;
- les pores inter cristallites (espaces inter lamellaires) situés entre les lamelles de C-S-H ($0,6 < r < 1,6$ nm) ;
- les pores inter-particulaires ($1,6 < r$)

Il résulte de l'organisation interne des pâtes de ciment que les surfaces spécifiques sont très importantes, de 200 à 1000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ suivant la technique employée pour la mesure et le mode de préparation de l'échantillon [Jennings, 2000].

Une caractéristique du système poreux des matériaux cimentaires est l'étendue de la distribution en tailles, de quelques dixièmes de nanomètres à plusieurs micromètres. Dans la littérature, on trouve différents modèles de microstructures. Le modèle de Feldman-Sereda [H M Jennings et al., 2007] est généralement admis pour décrire la porosité à l'échelle nanométrique : les cristallites de C-S-H en lamelle, constituent les "briques élémentaires" dont l'empilement provoque l'apparition des pores les plus petits. Pour les échelles supérieures, beaucoup de modèles proposent l'existence de deux gels de C-S-H distincts, nommés inner et outer products, avec des densités et des temps

d'apparition au cours de l'hydratation différents. L'inner product d'apparence massive et presque sans structure est formé in situ sur les grains de ciment alors que l'outer product sous forme de colonnes ou de fibres radiales à la surface des grains est formé dans l'espace rempli d'eau.

Plus récemment, une représentation simplifiée schématise la microstructure du gel de C-S-H entre 1 et 100 nm [Jennings, 2000; Tennis and Jennings, 2000]. Le but de ce modèle est d'unifier et de rendre cohérentes les mesures de surfaces spécifiques obtenues par différentes méthodes, notamment l'adsorption d'eau et d'azote. Les unités de base de ce modèle sont représentées par des sphères uniformes de 2 nm de rayon et de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de surface spécifique. Elles résultent de l'agrégation de cristallites de C-S-H.

Ces sphères s'agrègent pour former des entités plus volumineuses. L'idée essentielle est qu'une pâte vieillie est constituée de deux sortes de C-S-H, les C-S-H de haute et basse densité (resp. HD et LD C-S-H), résultats de deux possibilités de floculation : les LD C-S-H sont formés essentiellement aux jeunes âges, alors que les HD C-S-H prédominent dans les derniers stades d'évolution.

La représentation schématique de ces deux structures est donnée en Figure I-10. Les différences de mesures de surface spécifiques proviendraient alors du fait que les méthodes par intrusion ne "voient" pas la même porosité (elles n'ont pas la même accessibilité suivant le type de C-S-H).

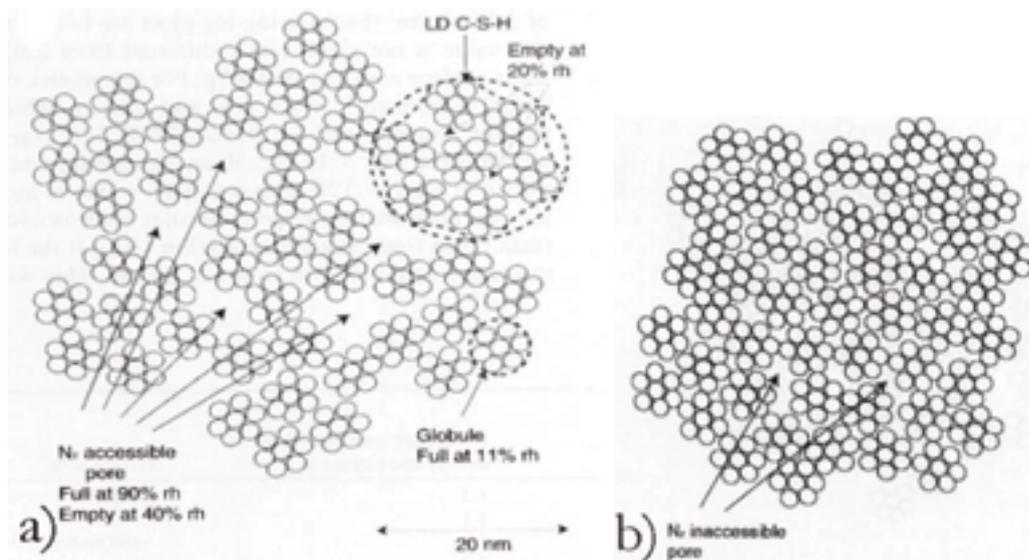


Figure I-10 : Schémas de microstructure d'après Jennings [Jennings, 2000]. L'agrégation des particules de C-S-H de quelques nanomètres et de surface spécifique élevée s'effectue de deux façons et forme a) un LD C-S-H et b) un HD C-S-H.

4. PROPRIETES DE TRANSFERT DE FLUIDES DES MORTIERS

4.1. Propriétés fluides/matériaux

Selon le fluide en contact avec le béton, les interactions fluide / solide diffèrent, car liées notamment à la chimie du fluide et sa tension superficielle, aux tailles relatives des molécules des fluides et des accès aux pores.

4.1.1. Tension interfaciale fluide/fluide, tension superficielle

Lorsque deux fluides non miscibles sont en contact l'un avec l'autre, la surface de contact entre ces deux phases, ou interface, se comporte comme une membrane élastique tendue de manière uniforme. La tension appliquée sur l'interface est appelée tension de surface ou tension interfaciale γ exprimée en N.m^{-1} ou en J.m^{-2} correspondant à l'énergie qu'il faut pour produire une interface [Rousset-Tournier, 2001]. La tension interfaciale par rapport à l'air est généralement appelée tension superficielle.

A l'intérieur d'un fluide, les molécules minimisent leur énergie en interagissant avec les molécules environnantes. A l'interface, ces interactions se limitent dans la direction du fluide, d'où une énergie moléculaire plus élevée et une attraction vers le fluide. Cette force d'attraction s'oppose à toute augmentation de la surface.

4.1.2. Mouillabilité, tension interfaciale fluide-solide

Lorsque ces deux fluides non miscibles, l'air et l'eau dans notre cas, sont en contact avec une surface solide, il se forme un angle entre le liquide et le solide au point triple liquide/solide/gaz (Figure I-11). A l'équilibre, cette configuration dépend des valeurs relatives des tensions de surface des trois phases. L'angle de contact α entre la surface du liquide et la surface du solide quantifie le mouillage :

- le liquide est dit mouillant si $\alpha < 90^\circ$ ($\cos(\alpha) > 0$; la tension interfaciale solide/gaz γ_{sg} est supérieure à la tension interfaciale solide liquide γ_{sl}) ;
- le liquide est dit non mouillant si $\alpha > 90^\circ$ ($\cos(\alpha) < 0$; $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$).

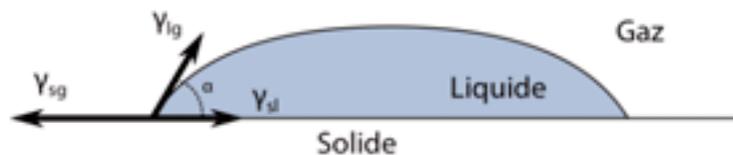


Figure I-11 : Représentation schématique des forces de tension interfaciale s'exerçant sur la périphérie d'une goutte de liquide déposée sur un solide plan.

L'équation de Young (1805) [Shikhmurzaev, 2008], ou Young-Dupré [Dupré, 1869], traduit, en projection plane sur le solide, l'équilibre entre les forces de tension interfaciale :

$$\gamma_{lg} \cos(\alpha) = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad \text{Eq. I-9}$$

La somme vectorielle de ces trois forces comporte donc une composante nulle dans le plan de la surface solide et une composante perpendiculaire au plan de la surface solide. Cette composante perpendiculaire est compensée par une traction exercée par le solide.

Comme la fonction trigonométrique cosinus est comprise entre (-1) et (+1), l'équation de Young s'applique quand :

$$\gamma_{lg} \geq \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \geq -\gamma_{lg} \quad \text{Eq. I-10}$$

Lorsque cette condition n'est pas respectée, il ne peut se former un angle de contact, il y a alors « mouillage totale » du liquide sur le solide ou du gaz sur le solide.

L'angle de contact entre une goutte et une surface plane et lisse est constant dans des conditions données, mais varie avec la rugosité du solide ou lorsque le front de la goutte avance/recule sur le solide : c'est l'hystérèse de l'angle de contact. On appelle angle d'avancée la valeur la plus grande de l'angle de contact et angle de reculée la plus petite.

Dans un milieu poreux, comme les bétons ou les mortiers, la surface des capillaires et des pores n'est pas lisse, la solubilité de certaines phases modifie les propriétés chimiques de l'eau y circulant et les interactions entre les hydrates du ciment et l'eau peuvent également modifier l'angle de contact liquide-solide.

4.1.3. *Pression capillaire*

Dans un capillaire de rayon $r < 10 \mu\text{m}$ (Figure I-12), la tension superficielle de l'eau crée à pression atmosphérique un ménisque d'allure sphérique [Aït-Mokhtar et al., 2004]. La pression capillaire est la différence de pression existant de part et d'autre de cette surface. Lors d'une imbibition, la pression dans l'eau P_l , la partie convexe du ménisque, est inférieure à la pression dans l'air P_g , la partie concave du ménisque (Figure I-12). Soit :

$$\vec{P}_c = \vec{P}_g + \vec{P}_l \quad \text{Eq. I-11}$$

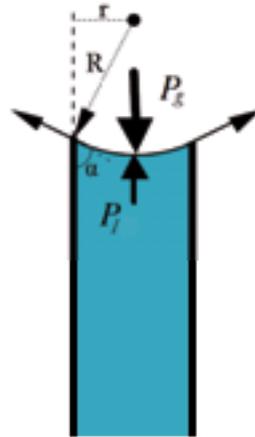


Figure I-12 : Représentation schématique des forces appliquées de part et d'autre d'un ménisque dans un capillaire.

Cette pression capillaire est aussi égale au poids de la colonne d'eau à l'équilibre dans le tube :

$$P_c = \Delta\rho gh \quad \text{Eq. I-12}$$

L'équation de Laplace (après les travaux de Francis Hanksbee publié dans *Philosophical Transactions en 1709*) permet de relier la pression capillaire aux rayons de courbures du ménisque formé à l'interface liquide/gaz. Dans un capillaire ($r < 10 \mu\text{m}$), les effets de la gravités sont considérés négligeables sur le ménisque formé, son rayon de courbure R a une allure sphérique (Figure I-12) et l'équation de Laplace peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\text{Eq. I-13}$$

En combinant les équations Eq. I-12 et Eq. I-13 on obtient l'équation de Jurin (1718) qui montre que la hauteur d'équilibre h atteinte par le ménisque est inversement proportionnelle au rayon du capillaire :

$$h = \frac{2\gamma \cos(\alpha)}{\Delta\rho gr} \quad \text{Eq. I-14}$$

4.1.4. Aspect dynamique de la capillarité

L'imbibition capillaire est le résultat de la préférence du solide pour un fluide, ou mouillabilité préférentielle, sans qu'une pression extérieure ne soit appliquée. Elle a pour conséquence le déplacement du fluide le moins mouillant, ici l'air, au profit du fluide le plus mouillant, ici l'eau.

La pression à l'intérieur du liquide dans un capillaire au niveau de l'interface est inférieure à la pression atmosphérique. Entre le moment où l'échantillon est mis en contact avec le fluide et le moment où l'équilibre est atteint, la pression qui s'applique à l'interface diminue. Le gradient de pression entre l'état initial et l'équilibre correspond à l'ascension de l'eau à l'intérieur de l'échantillon.

Soit x le déplacement vertical d'un ménisque dans un capillaire. Au fur et à mesure que l'eau pénètre dans le capillaire, x augmente et le gradient de pression diminue. La vitesse d'écoulement de l'eau est inversement proportionnelle à la viscosité dynamique du fluide η [Pa.s] et proportionnelle à ce gradient de pression et tend à décroître avec le temps. De plus, la vitesse d'écoulement dans un tube varie selon la distance à la paroi du tube : elle est considérée nulle au contact de la paroi et est maximale au centre. Cette vitesse d'écoulement maximale V_{max} au centre du tube est donnée par la loi de Poiseuille :

$$V_{max} = \frac{dP}{dx} \frac{r^2}{4\eta} \quad \text{Eq. I-15}$$

La vitesse d'écoulement maximale est donc proportionnelle au carré du rayon du capillaire. Le volume d'eau V , dans le capillaire est défini par et son accroissement au cours du temps, le débit Q , est défini par :

$$Q = \frac{dV}{dt} = r^2 \pi \frac{dx}{dt} \quad \text{Eq. I-16}$$

Ou selon la loi de Poiseuille :

$$Q = \frac{\pi r^3 \gamma \cos(\alpha)}{4x\eta} \quad \text{Eq. I-17}$$

Ces égalités permettent d'établir l'équation différentielle suivante :

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{r\gamma \cos(\alpha)}{4\eta} \quad \text{Eq. I-18}$$

L'intégration de cette équation conduit à l'équation de Washburn qui donne l'expression de x en fonction du temps :

$$x = \sqrt{\frac{r\gamma \cos(\alpha)}{2\eta} t} \quad \text{Eq. I-19}$$

La montée du ménisque dans un capillaire est donc proportionnelle aux racines carrées du rayon du capillaire et du temps écoulé depuis le contact entre le capillaire et le fluide. De la même manière, en remplaçant x par son expression ci-dessus dans celle du volume d'un cylindre, on obtient :

$$V = \pi r^2 \sqrt{\frac{r\gamma \cos(\alpha)}{2\eta}} t \quad \text{Eq. I-20}$$

La relation de proportionnalité entre la racine carrée du temps et les hauteurs observées de la frange capillaire et prises de masse de l'échantillon impose pour l'établissement des cinétiques d'imbibition capillaire de les représenter en fonction de la racine carrée du temps.

4.2. Transferts de fluides – Rôle de la microstructure

4.2.1. Influence de la géométrie des pores

La structure du réseau poreux et plus particulièrement la géométrie des pores influence ses propriétés de transfert de fluides. L'exemple de l'effet « bouteille d'encre » illustre l'importance de la géométrie de la porosité sur les capacités d'absorption et de rétention des liquides du matériau poreux et composite qu'est le béton. La Figure I-13 met en évidence l'importance des tailles des seuils d'accès aux pores et de leur répartition qui peut induire un effet de piégeage du liquide.

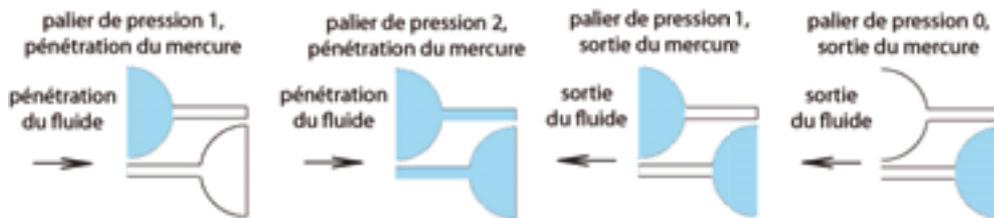


Figure I-13 : Illustration des seuils d'accès et de « l'effet bouteille d'encre » avec un fluide non-mouillant d'après [Moro and Böbni, 2002a; b; Wardlaw and McKellar, 1981].

La capacité d'un réseau poreux à piéger un fluide peut être évaluée à l'aide d'un liquide non-mouillant, puisque celui-ci ne pourra pas, au vu de ses propriétés, ressortir du matériau.

4.2.2. Tortuosité

La tortuosité exprime le rapport moyen entre la longueur d'un échantillon parcouru par un fluide et la longueur effectivement parcouru par le fluide au travers de l'échantillon (Figure I-14).

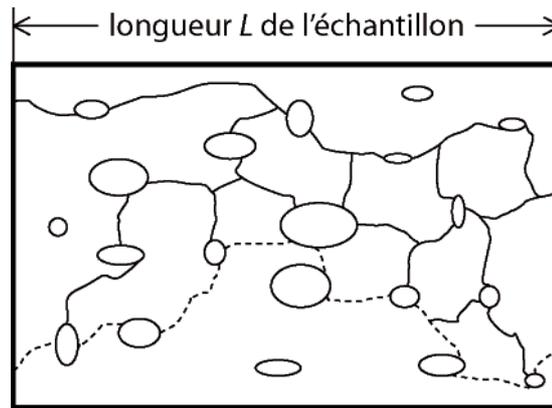


Figure I-14 : illustration de la tortuosité. Pour traverser cet échantillon, un fluide doit passer de vide en vide par les chemins préexistants (fissures, capillaires, etc.) et tous les cheminements possibles (exemple en pointillé) oblige le fluide à parcourir une longueur supérieure à celle de l'échantillon.

Ce paramètre est dépendant de la porosité : une faible tortuosité nécessite une porosité importante, mais une porosité importante n'induit pas systématiquement une faible tortuosité. En effet, la tortuosité est dépendante, à la fois, de la quantité de vide à travers le matériau et de l'interconnectivité de ces vides.

5. CONCLUSIONS

Nous avons montré que son l'ajout de laitier de haut-fourneau dans le ciment modifiait la composition des phases formées après hydratation :

- diminution importante de la proportion de portlandite ;
- augmentation de la proportion des C-S-H, notamment du type hydrotalcite et du type tobermorite pour les fortes teneur en laitier ;
- apparition de la strätlingite pour les fortes teneur en laitier.

La structure de ces phases minérales – portlandite / C-S-H – étant différente, ces modifications de composition minéralogique devraient induire des modifications de la microstructure du matériau et donc de sa porosité.

Après avoir détaillé l'organisation de la porosité de ces matériaux, nous avons précisé les propriétés intrinsèques à la porosité pouvant être affectées par ces modifications microstructurales et montré que l'étude de la porosité et de sa géométrie constitue une première étape indispensable avant la modélisation des transferts de fluides et de la diffusion d'agents exogènes. Ses capacités de stockage et de transfert varient selon son volume, son architecture et sa complexité géométrique.

Outre la stabilité chimique des produits formés vis-à-vis de leur environnement, ces propriétés de transferts de fluides sont un élément clef de la durabilité. Pour essayer de comprendre ces propriétés qui découlent d'une porosité complexe, différentes techniques de mesures complémentaires ont été utilisées dans le but de caractériser le réseau poreux des échantillons de mortiers.

II. Matériaux et outils de caractérisation de la porosité

1. Fabrication des échantillons	II-56
1.1. Caractérisation des ciments	II-57
1.1.1. Finesse de mouture.....	II-58
1.1.2. Morphologie des grains de ciment.....	II-62
1.2. Caractéristiques des mortiers à l'état frais	II-63
1.2.1. Volume des pâtes de ciment	II-63
1.2.2. Consistance des pâtes de mortier.....	II-64
1.2.3. Air occlus.....	II-64
1.3. Cure.....	II-65
1.4. Séchage des échantillons.....	II-66
2. Caractérisation de la géométrie de la porosité	II-67
2.1. Observations MEBE.....	II-67
2.2. Porosité accessible à l'eau	II-68
2.2.1. Principe.....	II-68
2.2.2. Méthode	II-69
2.3. Porosimétrie par injection de mercure.....	II-70
2.3.1. Définition et protocole.....	II-70
2.3.2. Porosité libre et porosité piégée	II-71
2.3.3. Détermination de la distribution de la taille des pores	II-72
2.4. Imbibition capillaire	II-75
2.4.1. Présentation de la méthode	II-75
2.4.2. Définitions.....	II-76
2.4.3. Synthèse	II-77
2.5. Perméabilité	II-77
2.5.1. Définition de la perméabilité.....	II-77
2.5.2. Perméabilité apparente	II-78
2.5.3. Protocole de mesure.....	II-82
3. Conclusion	II-85

Ce chapitre présente dans un premier temps les composants utilisés dans nos ciments et le choix des proportions de laitier de haut-fourneau retenu vis-à-vis des conclusions précédentes sur les conséquences induites par l'introduction du laitier dans le ciment sur les compositions minérales et microstructurales. Il a été choisi de réaliser des mortiers, car ils permettent de mettre en évidence l'influence des paramètres d'études sur la porosité à partir d'échantillons de taille réduite, tout en ayant un comportement proche de celui des bétons par rapport à l'influence des granulats sur la porosité capillaire [J.P. Ollivier and Vichot, 2008; S. Roux et al., 2010]. Les conditions de fabrication des mortiers et les résultats qui les caractérisent à l'état frais ainsi que les conditions de leur vieillissement sont également détaillés. Pour se rapprocher des contraintes sur chantier, la maniabilité des différentes pâtes fraîches a été décidée constante. Pour ce faire, un superplastifiant a été utilisé pour corriger l'étalement et garantir un E/C constant.

A défaut d'une méthode idéale de caractérisation de la porosité permettant à la fois l'évaluation du volume totale des vides, de leur dimension, de leur connectivité et des propriétés de transferts qui en découlent, la caractérisation de ces paramètres se fait à l'aide de plusieurs méthodes complémentaires. Chacune de ces méthodes, basées sur des propriétés physiques différentes, apporte des informations sur le matériau et l'interprétation croisée de toutes ces informations permet de comprendre la géométrie du réseau poreux des échantillons et de ses propriétés. Dans un second temps, les méthodes classiques d'explorations de la porosité adaptées au volume élémentaire représentatif des mortiers qui ont été utilisées sont détaillées ; ce sont :

- des méthodes invasives comme la saturation à l'eau et l'absorption capillaire, voire destructrices comme la porosimétrie par injection de mercure ;
- des méthodes non invasives ou non destructrices comme la microscopie électronique à balayage à pression contrôlée (ESEM) et la mesure de la perméabilité avec un gaz neutre, le diazote.

1. FABRICATION DES ECHANTILLONS

Une abondante littérature décrit la relation entre le rapport E/C, le type et la quantité des granulats et des adjuvants avec la porosité du béton obtenu [Aïtcin and Morin, 2006; Jiang et al., 2005; Lazniewska-Piekarczyk, 2012; Neville, 1996]. Ces quatre paramètres ont donc été décidés constants pour toutes les formulations. Les sables normalisés utilisés pour les mortiers normalisés sont de nature siliceuse, donc considérés comme chimiquement inertes. Ils ne sont ainsi pas impliqués dans les réactions chimiques de formation des hydrates et n'influencent la porosité qu'au niveau de la zone de transition interfaciale pâte/granulat (ZTI).

Pour fabriquer les échantillons, la quantité de sable est constante, 1350 g conformément à la norme EN NF-206-1 [206-1, 2005] ainsi que le malaxage et le moulage. La quantité d'eau est de 202,5 g, soit un rapport E/C de 0,45 et le serrage est effectué sur une table vibrante en 2 cycles de 5 secondes. Les quantités d'adjuvant sont adaptées de manière à avoir le même étalement pour tous les échantillons ainsi qu'un rapport E/C constant.

La proportion des différents constituants est détaillée dans le Tableau II-1. La teneur en eau du sable normalisé étant inférieure à 0,03 % (soit 0,4 g par gâchée) [Delmas, 2006], elle n'a pas été prise en compte pour le calcul du rapport E/C. La maniabilité de toutes les formules a été corrigée à l'aide d'un super-plastifiant de type polycarboxylate, le Dynamon[®] SR3, afin d'obtenir un étalement de 20 cm évalué avec le mini-cône d'Abrams tel que défini dans la méthode de mortier de béton équivalent [Swartzentruber and Catherine, 2000]. Ce super-plastifiant a été retenu pour la fabrication des échantillons car il a permis d'adjuvanter toutes les formules fabriquées, quelle que soit la proportion de laitier de haut-fourneau, sans qu'il n'y ait de problème de ségrégation.

<i>Ciment [g]</i>	<i>Sable [g]</i>	<i>Eau [g]</i>	<i>Super-plastifiant</i>	<i>Etalement</i>
450 ± 1	1350 ± 5 soit S/C = 3	202,5 ± 1 soit E/C 0,45	0,2 – 1,3 ± 0,002 [%] 0,28 – 1,3 ± 0,01 [g]	20 ± 0,5 cm

Tableau II-1 : Proportions des constituants d'une gâchée

Les échantillons ont été confectionnés sous la forme de prismes 4x4x16 cm³ en suivant le protocole de malaxage décrit dans la norme NF-EN 196-1 :

- introduction du ciment dans le bol du malaxeur,
- introduction de l'eau adjuvantée,
- 30 s de malaxage à petite vitesse,
- incorporation progressive du sable à petite vitesse pendant 30 s,
- 30 s de malaxage à grande vitesse,
- un arrêt du malaxeur pendant 90 s, avec raclage des bords,
- 60 s de malaxage à grande vitesse.

1.1. Caractérisation des ciments

La composition des ciments utilisés est représentative des différents taux normalisés de substitution du clinker par le laitier de haut-fourneau. Dans le but de maîtriser ces taux et d'assurer la constance des formulations, tous les ciments ont été réalisés en laboratoire à l'aide de CEM I et de laitier pur broyé (Tableau II-2).

<i>Constituant</i>	<i>Finesse de mouture, Blaine [$\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$]</i>	<i>Acronyme</i>
CEM I 52,5 N	4700	IC (pour CEM I, coarse)
CEM I 52,5 R	5100	IF (pour CEM I, fine)
laitier broyé	4100	SC (pour Slag, coarse)
	4500	SF (pour Slag, fine)

Tableau II-2 : Finesse de mouture des ciments

Les deux CEM I sont des nuances commerciales normalisées provenant de la cimenterie Holcim à Altkirch en Alsace. Ces deux nuances contiennent du gypse permettant de réguler leur prise. Cette proportion de gypse n'a pas été optimisée en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau pour les mélanges réalisés en laboratoire.

Pour réaliser les deux laitiers de haut-fourneau, du laitier bouleté a été broyé à $4100 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ et à $4500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$: la seule différence entre ces deux laitiers sont le temps et l'énergie de broyage, donc la finesse de mouture.

La composition chimique de ces 4 constituants est présentée dans le Tableau II-3.

Les ciments réalisés correspondent à quatre taux de substitutions, 0 %, 45 %, 60 % et 80 %, permettant d'explorer l'évolution de la microstructure des mortiers fabriqués avec la proportion de laitier utilisée. Le taux de 0 % soit 100 % de CEM I 52,5 N a été considéré comme la référence de l'étude et nommé « REF ». Ces mélanges ont permis de réaliser 12 autres types d'échantillons dont la désignation précise la composition : constituants utilisés, leurs finesse de mouture et leur proportion. Par exemple l'échantillon repéré « IC-SC 0,45 » correspond à un échantillon constitué de 45 % de laitier broyé de finesse $4100 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ et de 55 % de CEM I 52,5 N.

<i>Oxydes</i>	<i>SC</i>	<i>SF</i>	<i>IC</i>	<i>IF</i>
SiO₂	36,2	35,8	20,1	20,4
Al₂O₃	11,5	11,4	4,8	4,9
Fe₂O₃	0,3	0,3	3,4	3,5
CaO	41,3	40,8	63,6	63,7
Na₂O	0,1	0,1	0,1	0,1
K₂O	0,4	0,4	1,0	1,0
MgO	7,3	7,2	1,3	1,3
SO₃ total	3,7	3,5	3,1	3,6
Cl	0	0	0,02	0,03
Perte au feu	-0,6	-0,6	2,4	1,2
Na₂O eq	0,4	0,4	0,7	0,7
CaO libre	nd	nd	0,8	0,9
SO₃ réel	1,6 / 1,58	1,54 / 1,52	nd	nd

Tableau II-3 Composition en oxyde des ciments (pourcentage massique, $\pm 0,1$).

1.1.1. Finesse de mouture

La finesse de mouture des différents constituants du ciment influence la cinétique des réactions d'hydratation, c'est-à-dire la prise puis le durcissement de la pâte, et ainsi la structure poreuse du matériau durci.

Le broyage simultané de plusieurs constituants de dureté différentes, tels que le laitier de haut-fourneau, le clinker ou encore le gypse, mène à différentes granulométries pour chacun d'eux.

Les granulométries des ciments ont été déterminées avec un granulomètre à faisceau laser (Malvern Mastersizer S). L'isopropanol, inerte vis-à-vis des ciments, a été utilisé comme liquide porteur.

Les distributions granulométriques des constituants sont représentées en Figure II-1 et Figure II-2. On distingue trois familles de taille de grains : les grossiers, les moyens et les fins. Les dimensions des grains caractéristiques de ces familles sont détaillées en Tableau II-4.

Si on ne prend en compte que la dimension des grains, seule la famille de grains grossiers est affectée par la finesse de mouture : 20 μm pour IC contre 16,5 μm IF et 22,5 μm pour SC contre 16,5 μm pour SF. De plus, il n'y a pas de différences significatives des dimensions entre le CEM I et le laitier de haut-fourneau : l'écart maximum est de 2,5 μm entre IC et SC pour la famille de grains grossiers.

<i>Famille de grains</i>	<i>IC</i>	<i>IF</i>	<i>SC</i>	<i>SF</i>
grossiers	20 μm	16,5 μm	22,5 μm	16,5 μm
moyens		1,7 μm		2 μm
fins		0,5 μm		0,6 μm

Tableau II-4 : Dimension moyennes des grains pour les différentes familles de taille de grains, $\pm 0,25 \mu\text{m}$.

Les proportions de ces familles de taille de grains (Figure II-1 et Figure II-2) permettent de constater que la proportion d'éléments fins augmente avec la finesse de mouture et que cette famille de grains fins est plus importante pour les CEM I que pour les laitiers de haut-fourneau. Cette différence s'explique en partie par la présence de gypse dans les CEM I et explique la différence de finesse de mouture entre les CEM I (4700 et 5100 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et les laitiers de haut-fourneau (4100 et 4500 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

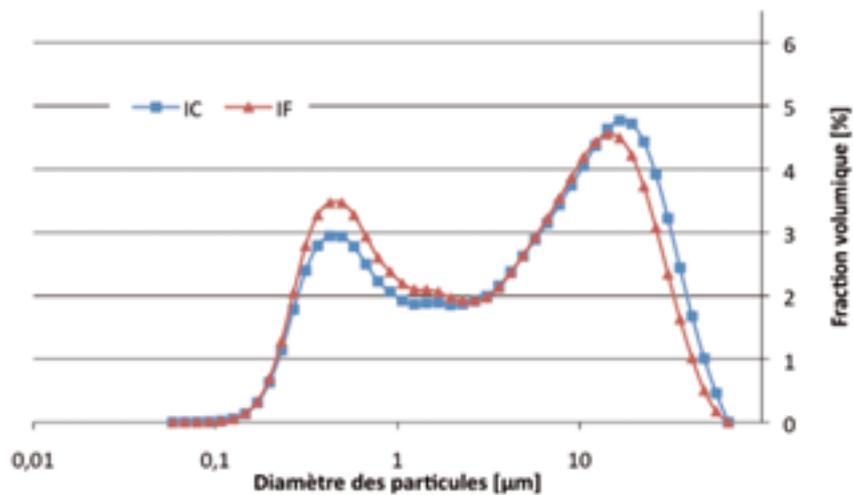


Figure II-1 : Distribution granulométrique des CEM I.

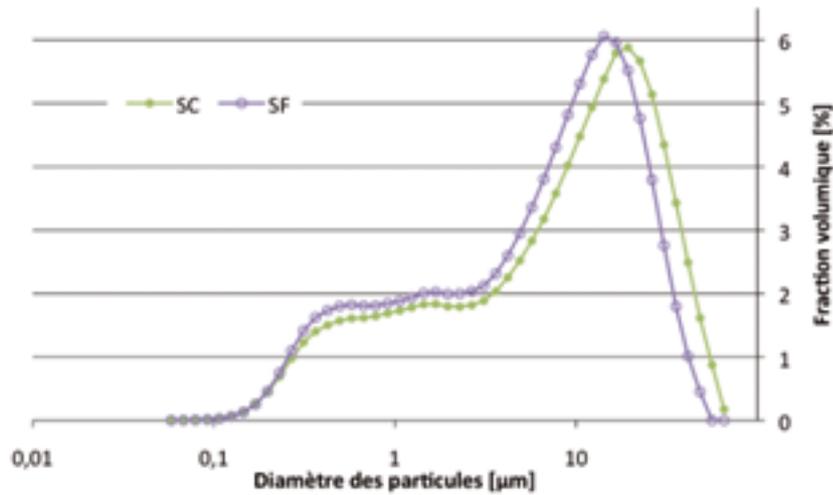


Figure II-2 : Distribution granulométrique des laitiers.

Pour les mélanges, la proportion de CEM I substitué par du laitier de haut-fourneau influence le rapport entre les éléments fins et grossiers (Figure II-3). En effet, plus le CEM I est substitué par le laitier de haut-fourneau, plus la famille de grains grossiers est importante, puisque le rapport fins / grossiers est plus important pour les CEM I (Figure II-1). Pour les mélanges à 45 % de laitier de haut-fourneau, la proportion des éléments fins est principalement influencée par le CEM I (IS et IF) et pour tous les mélanges, la dimension et la proportion des éléments grossiers sont influencées par le laitier de haut-fourneau (SC et SF).

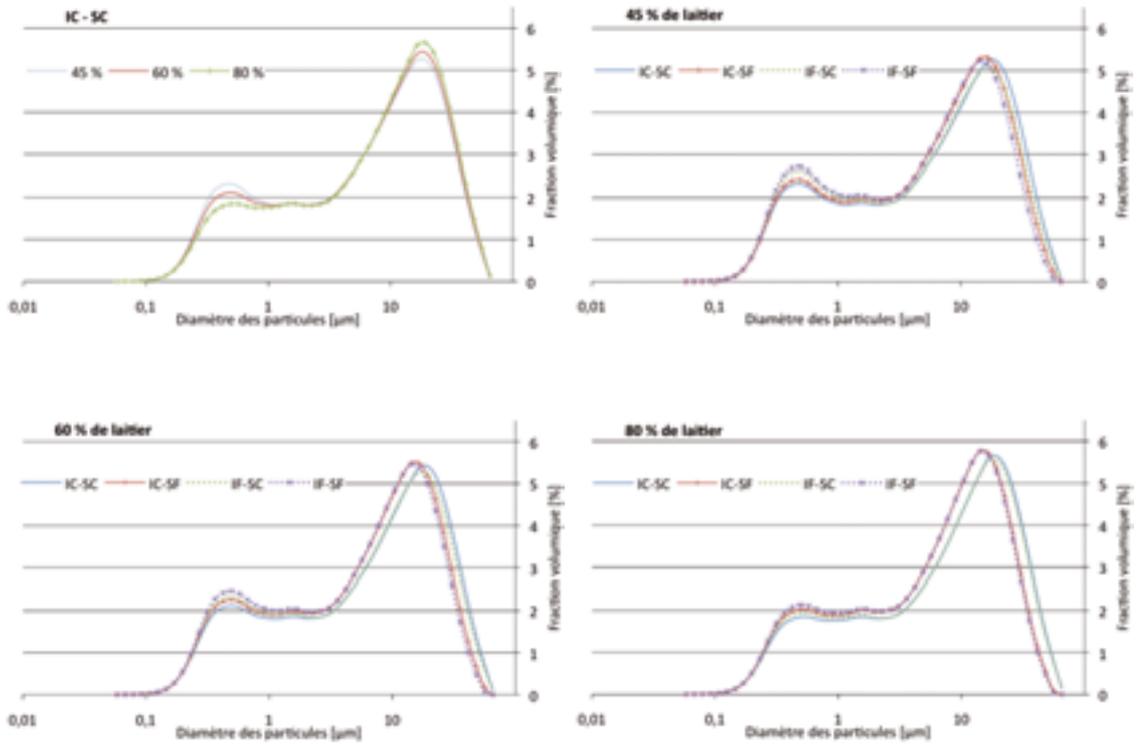


Figure II-3 : Distribution granulométrique des 12 mélanges réalisés.

Les distributions granulométriques de ces constituants sont comparées à l'aide de leur représentation par une distribution de Rosin-Rammler-Benett [Wan et al., 2004]. Cette distribution, analogue à une distribution de type loi normale, s'exprime comme suit :

$$R = 100e^{\left(\frac{x}{x_0}\right)^n} \quad \text{Eq. II-1}$$

R représente le pourcentage cumulé retenu par le tamis de maille x [μm].

La taille de grain caractéristique x_0 [μm] et le coefficient d'uniformité n se déduisent de la fonction affine suivante :

$$Y = nX + b \quad \text{Eq. II-2}$$

avec :

$$X = \ln(x) \quad \text{Eq. II-3}$$

$$b = -n \ln(x_0) \quad \text{Eq. II-4}$$

$$Y = \ln\left(\ln\left(\frac{100}{R}\right)\right) \quad \text{Eq. II-5}$$

Le coefficient d'uniformité n reflète l'étendue de la distribution granulaire. Cette valeur est similaire pour les deux CEM I (0,45 et 0,42) et pour les deux laitiers broyés (0,55 et 0,57) (Figure II-4). La taille de grain caractéristique x_0 reflète la « taille moyenne des grains », diminuant lorsque la finesse de mouture augmente. Ceci est confirmé pour les CEM I (16 et 12 μm) et pour les laitiers broyés (24 et 18 μm). Ces deux paramètres confirment que pour un constituant de même nature, la proportion d'éléments grossiers diminue et la proportion d'éléments fins augmente lorsque la finesse augmente avec une allure de la distribution comparable.

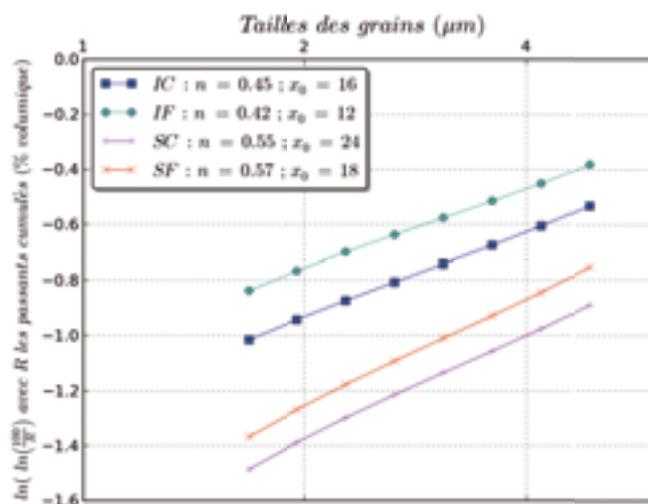


Figure II-4 : Distribution de Rosin-Rammler-Benett des CEM I et des laitiers.

1.1.2. Morphologie des grains de ciment

L'observation au microscope électronique à balayage environnementale (MEBE) des CEM I et des laitiers de haut-fourneau est cohérente avec les informations déduites des granulométries laser (Figure II-5) :

- la taille des grains se distingue en deux familles, grossiers et fins ;
- les grains de ces deux familles ont des dimensions équivalentes pour les CEM I et les laitiers de haut-fourneau ;
- la proportion d'éléments grossiers est plus importante pour les laitiers de haut-fourneau ;
- la proportion d'éléments fins (inférieure à 1 μm) est plus importante pour les CEM I.

La morphologie des grains de clinker (CEM I – IS et IC) est globulaire, alors que celle des grains de laitier de haut-fourneau est plus anguleuse et allongée, montrant des arêtes plus marquées limitant des surfaces sub-conchoïdale, caractéristique des faciès de rupture des verres.

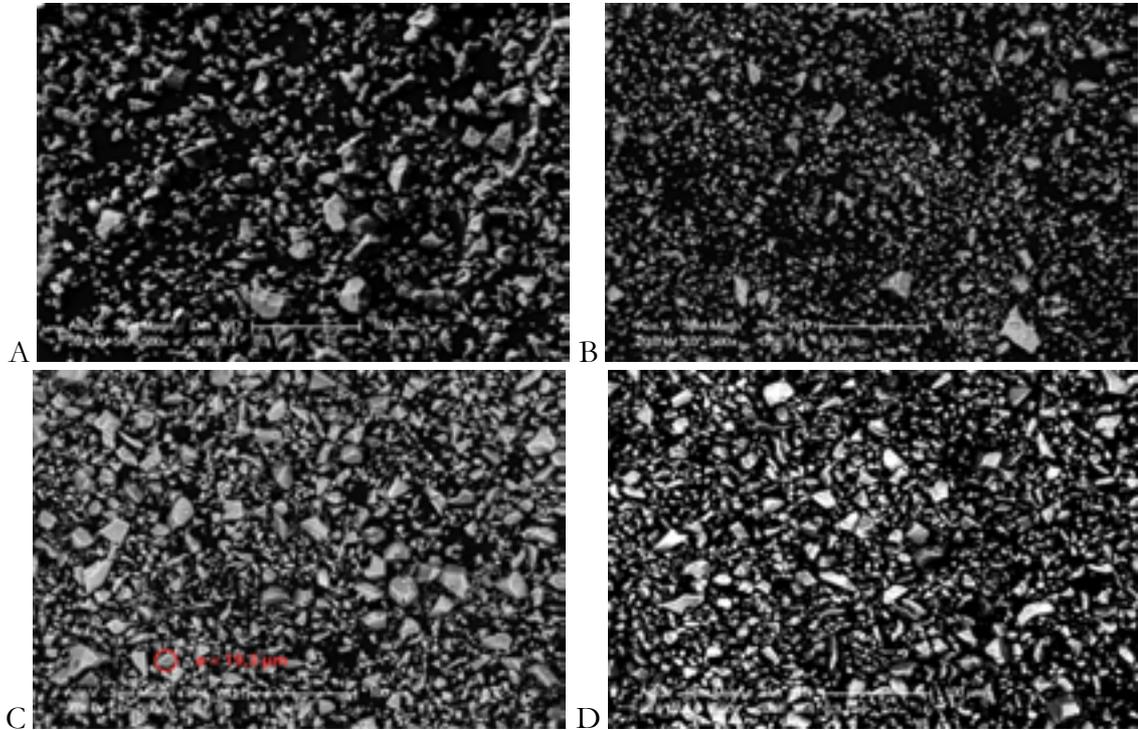


Figure II-5 : Observations à l'ESEM illustrant la taille et la forme des grains des laitiers.

A : IC ; B : IF ; C : SC ; D : SF

1.2. Caractéristiques des mortiers à l'état frais

1.2.1. Volume des pâtes de ciment

La masse volumique des CEM I et des laitiers broyés a été déterminée par pycnométrie à l'éthanol (Tableau II-5). La quantité de ciment introduit dans les gâchées, désirée constante, est évaluée par pesée (450g). Il est important de noter que la substitution du CEM I par du laitier de haut-fourneau augmente le volume de ciment (Tableau II-5) et également le volume de la pâte de ciment à masse égale [Dubovoy *et al.*, 1986].

<i>Constituant</i>		<i>CEM I</i>	<i>I-S 0,45</i>	<i>I-S 0,6</i>	<i>I-S 0,8</i>
<i>CEM I</i>	<i>Laitier broyé</i>				
3,1±0,05 g.cm ⁻³	2,8±0,05 g.cm ⁻³	145 cm ³	153 cm ³ (+ 5,5%)	155 cm ³ (+ 6,7%)	158 cm ³ (+ 8,9%)

Tableau II-5 : Volume de ciment introduit dans la gâchée en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau.

1.2.2. Consistance des pâtes de mortier

L'étalement des mortiers a été défini comme un paramètre constant pour toutes les formulations, le remplissage des moules s'effectue alors dans des conditions identiques.

L'étalement, à rapport E/C égal pour toutes les formulations, augmente avec la proportion de laitier. La proportion de fluidifiant nécessaire pour obtenir l'étalement cible de 20 cm au mini-cône d'Abrams varie donc avec la composition du ciment (Figure II-6) : plus la proportion de laitier est importante, plus la proportion de fluidifiant ajoutée est faible.

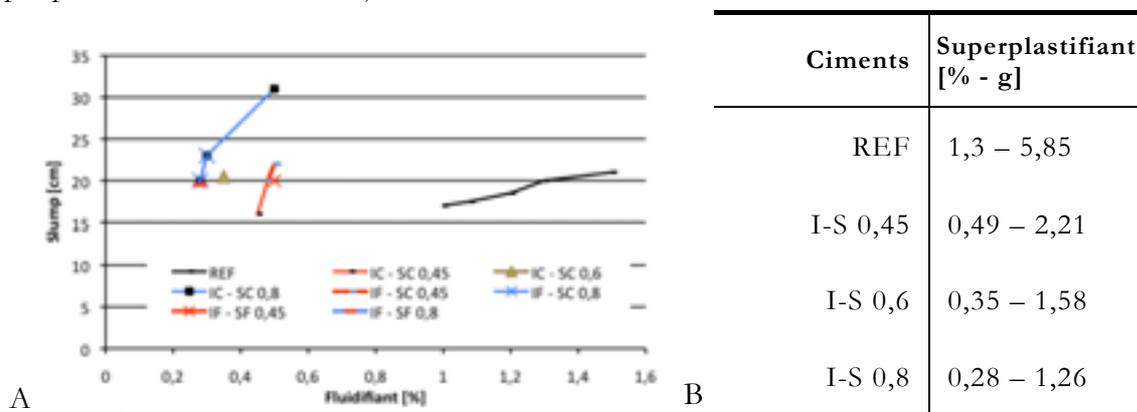


Figure II-6 : A. Etalement au mini-cône d'Abrams en fonction de la proportion de Dynamon SR3® ajoutée (annexe B). B. Valeurs retenues pour un étalement de 20 cm.

1.2.3. Air occlus

La porosité des échantillons est influencée par la quantité de bulles d'air piégée dans la pâte. Pour écarter l'hypothèse d'une différence de porosité liée à l'air entraîné dans la pâte lors du malaxage, l'air occlus a été évalué pour différentes proportions de laitier et leurs différentes proportions de fluidifiant associées (Figure II-7). Il n'y a pas de différence significative en fonction de la composition du ciment pour les formulations retenues : l'air occlus varie dans une fourchette de 4,5 % à 5 %.

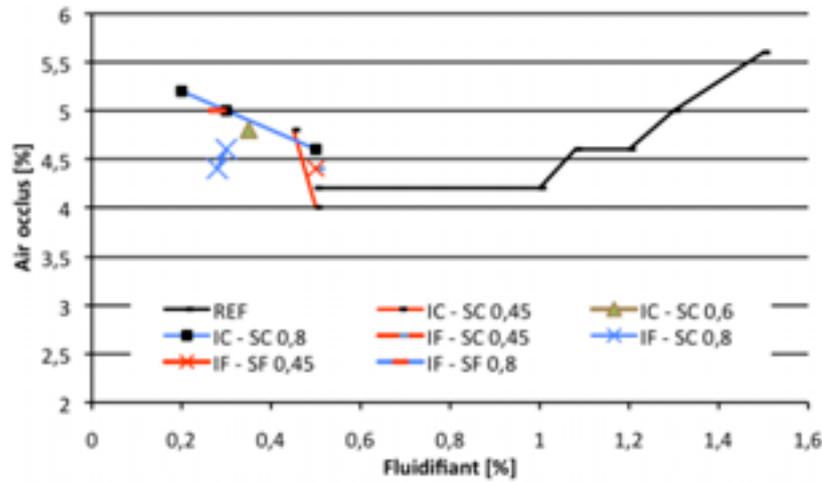


Figure II-7 : Air occlus des différentes formulations de mortiers frais en fonction de la proportion de Dynamon SR3[®] ajoutée.

1.3. Cure

La phase de durcissement des matériaux cimentaires est régie par des mécanismes de dissolution-précipitation. Ces mécanismes sont donc dépendants de la quantité d'eau disponible et de la température. Pour caractériser l'influence de ces deux paramètres sur la structure poreuse des mortiers âgés de 28 jours, il a été décidé qu'après moulage, les échantillons soient conservés 24 heures en atmosphère normalisée (NF EN 196-1) soit à 20 ± 1 °C et une hygrométrie supérieure à 90 %, puis ils ont ensuite été démoulés et soumis à une des trois cures pendant 28 jours (Tableau II-6).

<i>Paramètres</i>	<i>Cures</i>		
	<i>Normalisée (CN)</i>	<i>Sèche (CS)</i>	<i>Froide (CF)</i>
<i>Température [°C]</i>	20 ± 1	19 ± 1	10 ± 1
<i>Hygrométrie [%]</i>	100 (immergé)	40 ± 2	100 (immergé)

Tableau II-6 : Paramètres des cures de vieillissement.

La cure normalisée est considérée comme la cure de référence. Ces trois cures permettent de mettre en évidence l'influence de la température d'une part et de l'hygrométrie d'autre part sur la formation et les caractéristiques de la porosité.

Après les 28 jours de cure, des carottes de 18 mm de diamètre ont été prélevées horizontalement et verticalement au milieu des prismes (Figure II-8).

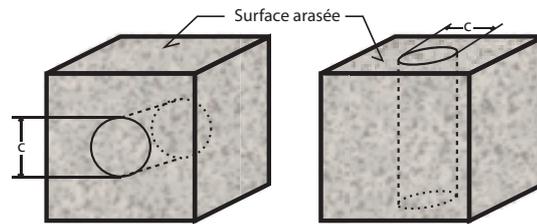


Figure II-8 : Schéma de prélèvement des carottes de mortier.

1.4. Séchage des échantillons

Une fois les carottes obtenues, elles ont été séchées sous vide à une pression inférieure à $100 \mu\text{mHg}$ ($13,32 \text{ Pa}$), soit plus de cent fois inférieure à la pression de vapeur saturante ($\sim 2000 \text{ Pa}$, Figure II-9). Le gradient de pression entre le cœur de l'échantillon et sa surface est donc au minimum de $170 \text{ Pa}\cdot\text{mm}^{-1}$. Les échantillons ont été maintenus à cette pression pendant une semaine, durée après laquelle la masse des échantillons était constante et donc considéré comme sec.

Le choix de cette méthode de séchage par rapport à une autre (étuvage et séchage en atmosphère sèche) se justifie par une faible durée de mise en œuvre et la garantie de ne pas modifier la microstructure et les hydrates du ciment comme cela peut arriver lors de l'étuvage [Sébastien Roux, 2008].

2. CARACTERISATION DE LA GEOMETRIE DE LA POROSITE

2.1. Observations MEBE

Le microscope électronique à pression contrôlée Philips XL30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) permet d'observer les échantillons dans des conditions d'humidité définies par la pression de vapeur d'eau dans la chambre et par la température de l'échantillon contrôlée à l'aide d'une platine à effet Peltier. Ce sont les molécules d'eau au voisinage de l'échantillon qui permettent l'évacuation des charges électriques dues au bombardement d'électrons.

L'observation en microscopie électronique à balayage classique (MEB) pose d'importants problèmes liés à la préparation de l'échantillon. Les échantillons à observer devant être conducteurs (évacuation des charges en excès), ils le sont rendus, lorsqu'il ne le sont pas naturellement, par métallisation (flash de carbone ou flash d'or) et donc déshydratés. Ces opérations de préparation des échantillons sont susceptibles de modifier fortement la structure des matériaux cimentaires [Sébastien Roux, 2008], dont l'eau est un des principaux éléments. Ces observations ne peuvent donc pas donner de résultats parfaitement représentatifs de la réalité.

Pour éviter ce problème, l'utilisation de MEB fonctionnant sous pression partielle de vapeur d'eau (environ 1 Torr soit environ 133 Pa, mode de fonctionnement « Low Vacuum ») peut s'avérer particulièrement intéressante. Ils permettent en effet d'observer des échantillons hydratés sans nécessiter la moindre préparation préalable. Cette technique d'observation a donc été privilégiée pour l'observation d'échantillons de mortier. Cet outil ne permet cependant pas d'observer des échantillons en phase liquide : à 0°C et sous 1 Torr (133,322 Pa) de pression le taux d'humidité relative est de l'ordre de 22,5% (Figure II-9). La pression partielle de vapeur d'eau minimale permettant, à 0°C, des observations et analyses d'échantillon en phase liquide (100% d'humidité relative) est de 4,9 Torr (651,7 Pa) [Sébastien Roux, 2008].

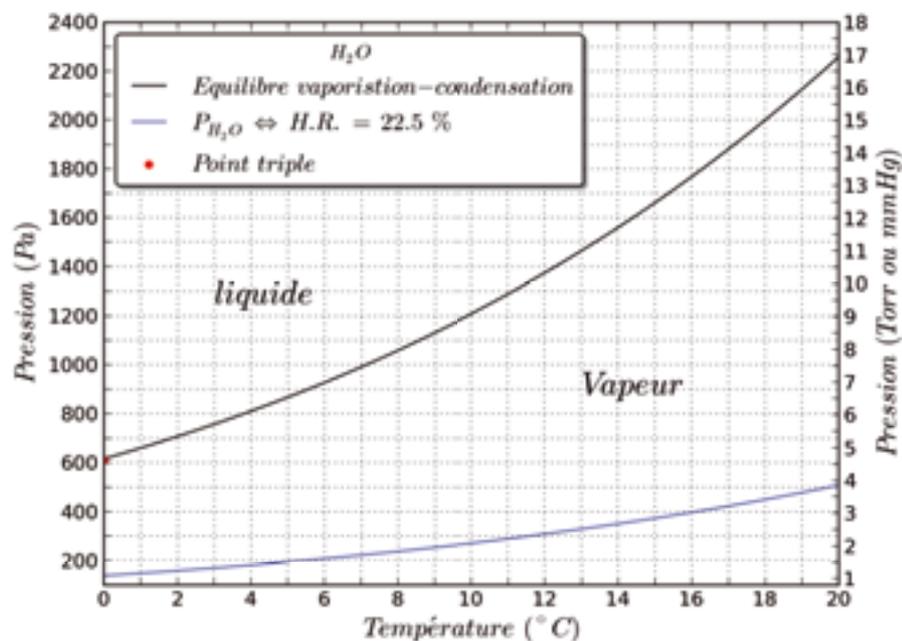


Figure II-9 : Diagramme de phase de l'eau, condensation – vaporisation. D'après la formule de Clapeyron et la relation de Clausius – Clapeyron [Infelta and Graetzl, 2006].

La microscopie électronique à balayage à pression contrôlée ou environnementale (MEBE) permet quant à elle d'obtenir les conditions d'observation d'échantillons en phase liquide. Fonctionnant sous pression de vapeur d'eau plus importante que les microscopes précédemment cités (jusqu'à 20 Torr soit environ 2666 Pa), ils permettent, en plus d'une simple observation et, par l'intermédiaire d'une platine à effet Peltier, de faire évoluer la température et l'hydratation de l'échantillon. Cette technique peut donc permettre de visualiser, en « direct », l'évolution de la morphologie des ciments en fonction de la température et de l'humidité, pouvant ainsi modéliser des cycles de mouillage – séchage auxquels sont soumis certains ouvrages.

2.2. Porosité accessible à l'eau

2.2.1. Principe

La mesure de la porosité totale accessible par l'eau a été réalisée selon la norme RILEM 84, qui prévoit une saturation par de l'eau distillée désaérée en régime monophasique. Après le séchage des échantillons, ils sont pesés secs, puis placés dans une cloche à vide où ils sont soumis à un vide primaire pendant 24 heures. Parallèlement l'eau prévue pour leur saturation est dégazée (Figure II-10). La saturation par le fluide mouillant qu'est l'eau se fait en immergeant l'échantillon après les 24 heures. Tout l'espace poreux connecté à l'intérieur du matériau est envahi par l'eau.

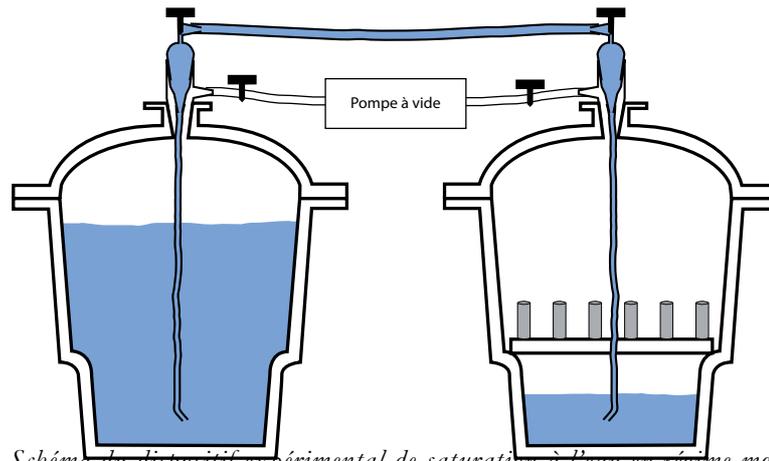


Figure II-10 : Schéma du dispositif expérimental de saturation à l'eau en régime monophasé d'après [Rousset-Tournier, 2001]

2.2.2. Méthode

La masse sèche de l'échantillon m_s est mesurée avant la saturation, la masse saturée m_w après. La masse hydrostatique m_h est déterminée en pesant l'échantillon saturé, immergé dans l'eau. La force d'Archimède est représentée par le volume d'eau déplacé, égal au volume de l'échantillon V . Elle s'oppose au poids de l'échantillon saturé, soit :

$$m_h = m_w - V \cdot \rho_{eau} \quad \text{Eq. II-6}$$

Avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau déminéralisée.

Ces trois mesures permettent de déterminer la masse volumique apparente de l'échantillon ρ_{app} , la masse volumique spécifique de la matrice solide ρ_{spe} et la porosité connectée Φ avec la masse volumique de l'eau ρ_{eau} égale à 1 g.cm^{-3}) :

$$\Phi = \frac{m_w - m_s}{m_w - m_h} \quad \text{Eq. II-7}$$

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{m_w - m_h} \quad \text{Eq. II-8}$$

$$\rho_{spe} = \frac{m_s}{m_s - m_h} \quad \text{Eq. II-9}$$

Deux erreurs affectent cette manipulation. La première est associée au calcul, la balance ayant une précision du centième de gramme, l'erreur pour la porosité, la masse volumique apparente et la masse volumique spécifique est respectivement inférieure à $\pm 0,01 \%$; $\pm 0,002$ et $\pm 0,001$. La seconde est due à la pesée des échantillons saturés. Il faut enlever le surplus d'eau adsorbée sur les

parois sans pour autant désaturer les échantillons. Pour cela, les échantillons ont été soigneusement essuyés avec un torchon humide, afin de ne pas désorber l'eau de l'échantillon par capillarité.

2.3. Porosimétrie par injection de mercure

Le terme "porosimétrie" est souvent utilisé pour définir les déterminations de la taille des pores, leur distribution, le volume poreux, la densité et autres caractéristiques liées à la porosité. Toutefois, étant donné le principe de la porosimétrie par injection de mercure, ce n'est pas une mesure de la taille et de la distribution de pores considérés comme des volumes indépendants – comme, par exemple, dans le domaine connexe qu'est l'emmental [Coirier and Nadot-Martin, 2007] – mais une mesure des volumes accessibles V en fonction des seuils d'accès aux pores r_a [Chatterji, 2001; Das et al., 2010; Diamond, 2000; Pellerin, 1980; Wild, 2001]. La différenciation logarithmique de la courbe d'intrusion $V(r_a)$ ainsi obtenue permet de mettre en évidence le(s) mode(s) poreux caractéristiques de la microstructure et d'identifier le rayon critique r_c de percolation du mercure, c'est-à-dire le rayon minimum des pores qui forment un chemin continu d'écoulement à travers l'échantillon [Hamami, 2009; Hamami et al., 2012].

2.3.1. Définition et protocole

La porosité à l'eau ne donne accès qu'à la valeur de la porosité totale accessible à l'eau, sans informations complémentaires. L'utilisation d'un liquide non mouillant nécessitant des conditions d'applications particulières liées à la géométrie des vides est une source d'informations plus complète concernant l'architecture du réseau poreux [Kloubek, 1994; Wardlaw and Taylor, 1976; Wardlaw and McKellar, 1981; Washburn, 1921a; b]. La porosimétrie par injection de mercure, un liquide non mouillant, permet d'évaluer les dimensions des orifices, appelés seuils d'accès, par lesquels un fluide doit passer pour pénétrer le matériau.

Cette méthode de mesure de pression capillaire décrite en détail par Pellerin [Pellerin, 1980] consiste à faire pénétrer un liquide non mouillant, le mercure, dans un matériau. L'équation de Laplace modifiée par Washburn permet de relier la pression P [10^6 Pa ou MPa] appliquée sur le mercure et le rayon r [μm ou 10^{-6} m] du capillaire :

$$r = -\frac{2\gamma\cos\theta}{P} \quad \text{Eq. II-10}$$

Avec γ la tension de surface du mercure, soit 485 dyn.cm^{-1} [ou $0,484 \text{ N.m}^{-1}$] et θ l'angle de contact entre le mercure et le matériau, soit 138° lors de l'avancée du mercure et 128° lors de son retrait [Zhou et al., 2010]. On commence par dégazer l'espace poreux en soumettant l'échantillon au vide dans une cloche en

verre (Figure II-11). On évite ainsi le développement d'effets pistons et d'erreur d'angle de contact entre le mercure et la matrice solide. Puis le mercure remplit cette cloche et la canule permettant le contrôle du volume injecté qui la prolonge. Il faut appliquer une pression croissante sur le mercure (de $3,3 \cdot 10^3$ Pa à $250 \cdot 10^6$ Pa) afin qu'il envahisse progressivement, au travers d'accès aux vides de taille décroissantes, le réseau poreux. La pression est appliquée par palier afin de laisser le temps au mercure de se déplacer dans l'échantillon. En effet, c'est la plus petite dimension du vide qui contrôle la pression d'injection, d'où la notion de seuil d'accès et d'effet bouteille d'encre : chaque portion de volume envahi est associée à l'ouverture la plus large qui y donne accès [Diamond, 2000].

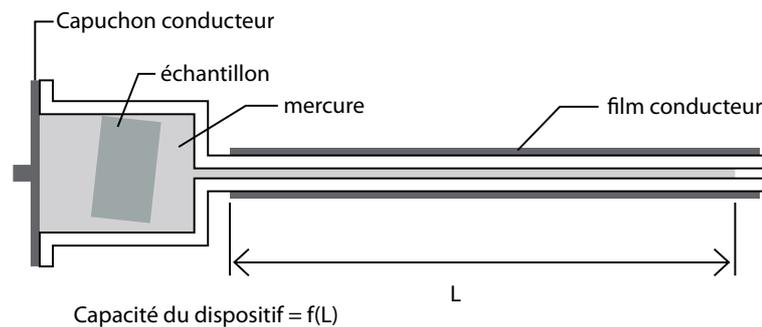


Figure II-11 : Schéma de la cellule utilisée pour la porosimétrie par injection de mercure [Rosener, 2007].

2.3.2. Porosité libre et porosité piégée

Après une première saturation, l'échantillon est désorbé par une diminution progressive et par paliers de la pression, pour que l'on puisse procéder à une seconde injection. Cette désorption/ré-injection permet de mettre en évidence la porosité piégeant le mercure, soit les volumes évasés accessibles par des étranglements du réseau (Figure II-12). L'angle de contact du mercure sur le matériau solide varie selon que le mercure avance ou recule : c'est l'hystérèse. Ainsi, la valeur de 128° est retenue pour les phases de retrait [Zhou et al., 2010].

L'erreur attribuée à cette mesure est, quelle que soit la pression, de 4% de la porosité [Carrio-Schaffauser, 1987].

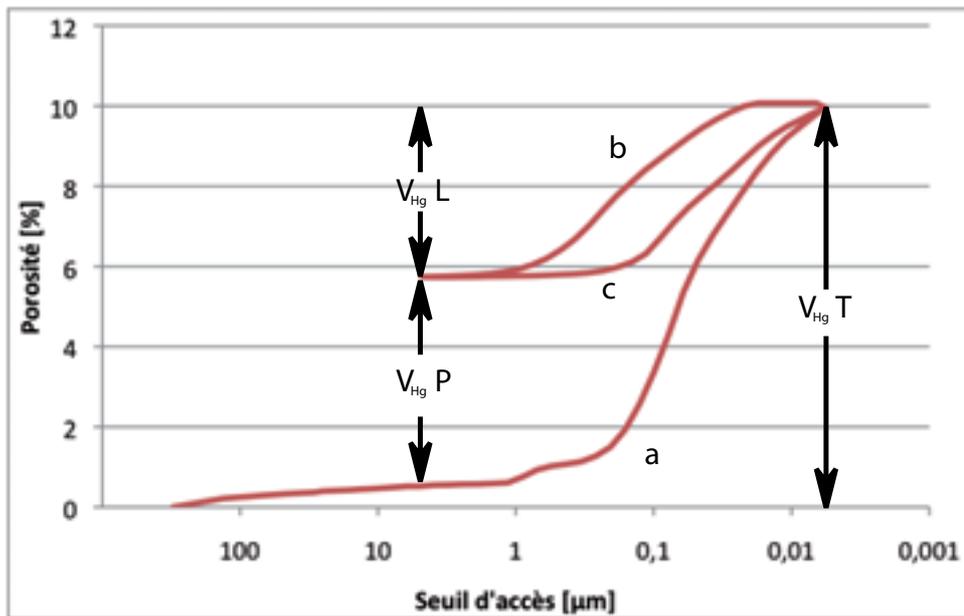


Figure II-12 : Courbe résultat type d'une porosimétrie par injection de mercure montrant l'injection (a), la désorption (b), la ré-injection (c) ainsi que les porosités totales (T), libre (L) et piégées (P) envahies par le mercure. D'après [Sébastien Roux, 2008]

2.3.3. Détermination de la distribution de la taille des pores

Une méthode récente, appelée PDC-MIP pour « pressurization – depressurization cycles mercury intrusion porosimetry » soit cycles d'injection – désorption de mercure, a été développée pour permettre de déterminer une distribution de la taille des pores [Zhou *et al.*, 2010]. La méthode s'appuie d'une part sur une procédure unique d'injection de mercure consistant en une succession d'injection/désorption (Figure II-13) et d'autre part sur une méthode d'analyse des données. Pour se faire, on distingue deux types de pores : les pores d'accès ou « throat pores » et les pores piégés ou « ink-bottle pores ». Ainsi il devient possible de calculer la distribution de la taille des pores en faisant l'hypothèse suivante : pour chaque taille de pores d'accès, le volume de pores piégés accessible se répartit dans tous les pores d'une taille supérieure.

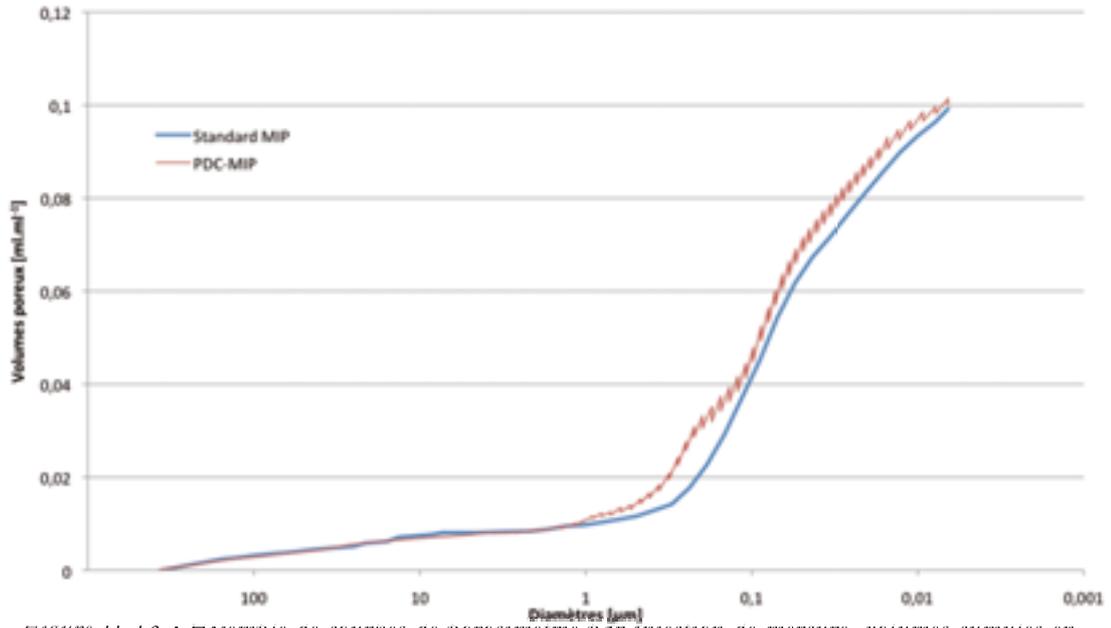


Figure II-13 : Exemple de courbes de porosimétrie par injection de mercure, volumes cumulés en fonction du diamètre accessible. Comparaison d'une mesure standard et d'une mesure par cycles d'injection/désorption.

Au $n^{\text{ième}}$ cycle d'injection / désorption de mercure, la pression est dans un premier temps augmentée à P_n^{in} puis dans un second temps diminuée à P_n^{ex} . Au cycle suivant, $n+1$, les pressions d'injection et de désorption P_{n+1}^{in} et P_{n+1}^{ex} sont respectivement supérieures à P_n^{in} et P_n^{ex} . Les volumes de mercures déplacés au $n^{\text{ième}}$ cycle sont respectivement : V_n^{in} le volume de mercure injecté et V_n^{ex} le volume de mercure désorbé.

De ces valeurs nous pouvons déduire V_n^{ink} , le volume des pores piégés dont l'accès est conditionné par des pores d'accès de diamètre D_n correspondant et de volume V_n^{th} (Figure II-14). Ces volumes sont définis comme suit :

$$V_n^{\text{ink}} = V_n^{\text{in}} - V_n^{\text{ex}} ; V_n^{\text{th}} = V_n^{\text{ex}} \quad \text{Eq. II-11}$$

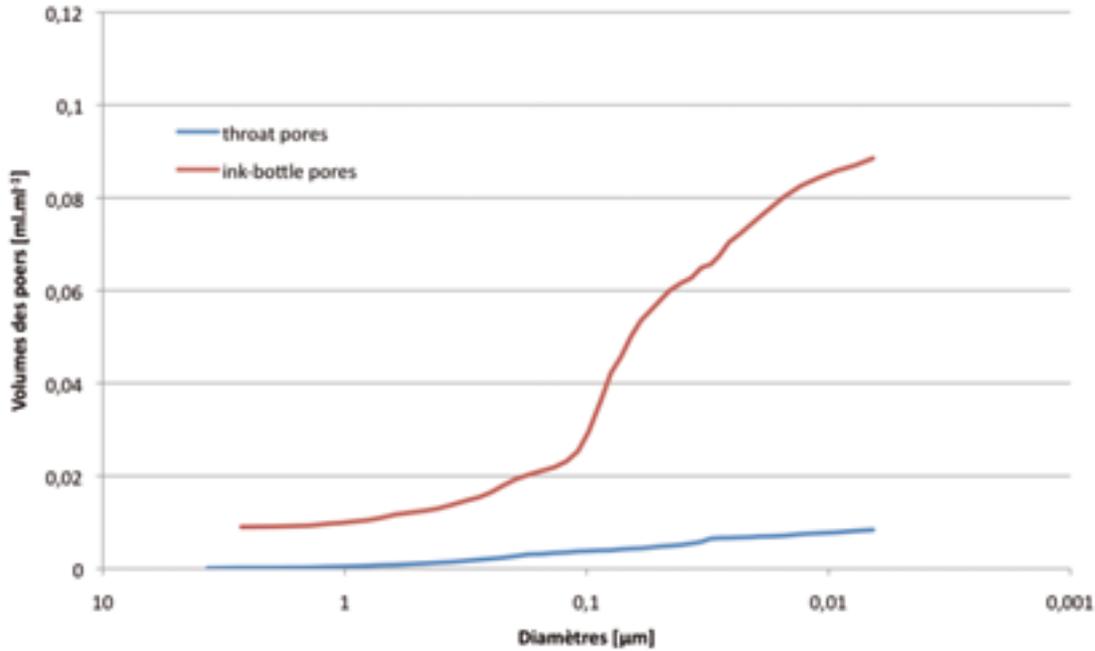


Figure II-14 : Exemple des volumes cumulés liés à la porosité piégée (ink-bottle pores) et aux pores d'accès à cette porosité (throat pores), évalués d'après la mesure par cycles d'injection/désorption.

Une fois ces volumes déterminés pour chaque cycle, le calcul de la distribution de la taille des pores et de leur volume (Figure II-18) peut alors être effectué de la manière suivante, où V_{ij} est le volume des pores de diamètre D_i calculé à l'étape j [Zhou et al., 2010] :

$$V_{j,j} = V_j^{th} \quad \text{Eq. II-12}$$

$$V_{i,j} = V_{i,j-1} \times \left(1 + \frac{V_j^{ink}}{V_{1,j-1} + V_{2,j-1} + \dots + V_{j-1,j-1}} \right) \quad \text{avec } (i < j) \quad \text{Eq. II-13}$$

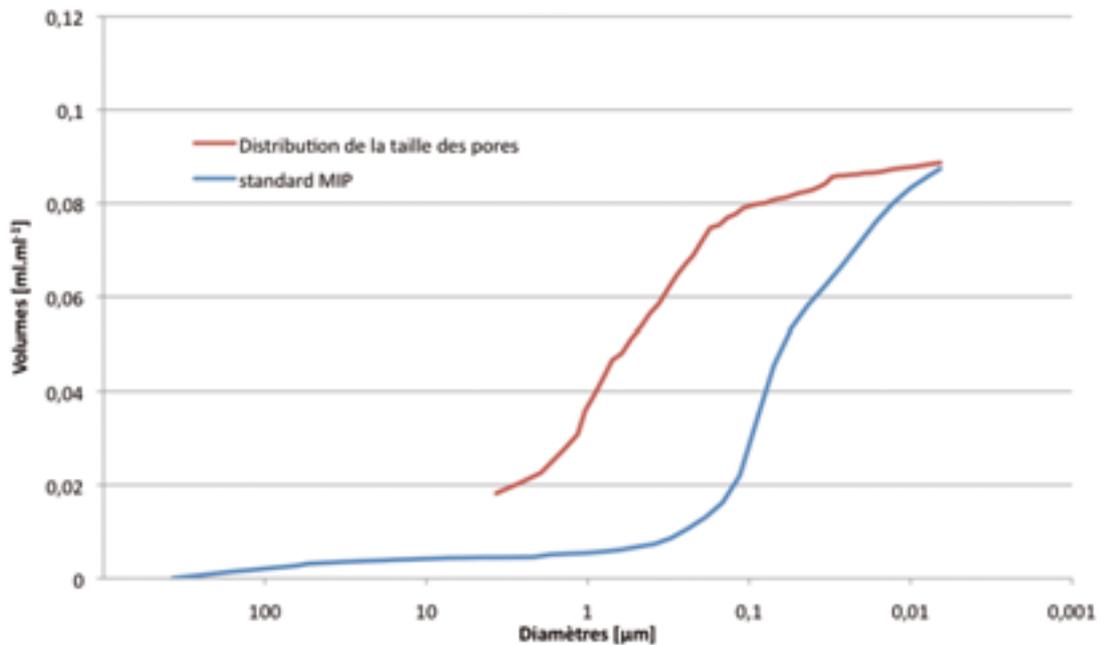


Figure II-15 : Exemple comparant les volumes cumulés en fonction des seuils d'accès aux pores (porosimétrie par injection de mercure standard) et les volumes cumulés des pores évalués par les cycles d'injection/désorption de mercure en fonction de leur diamètre.

La fiabilité des résultats concernant de la distribution des tailles de pores est dépendante du nombre de cycles effectués. Il faut noter que ce nombre est limité par la précision du dispositif de mesure de pression de l'appareil. Le nombre de cycles de mesure dépend ainsi de la capacité du capteur à mesurer deux pressions proches et successives : dans notre cas, le nombre de cycles utilisés est de 49.

2.4. Imbibition capillaire

2.4.1. Présentation de la méthode

La méthode consiste à observer la saturation – prise de masse et montée de la frange capillaire – par absorption capillaire d'un échantillon sec dont la face inférieure est en contact avec un liquide mouillant, l'eau. L'eau a une surface libre avec l'air, la pression dans l'eau est donc égale à celle dans l'air, la pression atmosphérique. Par capillarité, l'eau va s'introduire dans la porosité de l'échantillon et progressivement le saturer. Au cours du temps, un suivi de l'évolution de la montée de la frange capillaire et du volume d'eau ayant pénétré dans l'échantillon est réalisé. En pratique, ce n'est pas la variation de volume d'eau dans l'échantillon qui est directement mesurée, mais la variation de la masse de l'échantillon. En effet, la masse d'eau absorbée peut être directement mesurée par pesée et sa masse volumique est connue (1 g.m^{-3}).

L'uniformité de la répartition des vides et de leurs interconnexions à travers le matériau peut ainsi être observée, comme la complexité du réseau formé par les pores et leurs interconnexions avec le piégeage de bulles d'air et les vitesses de saturation, et avec le complément d'autres techniques, l'influence de la dimension des capillaires.

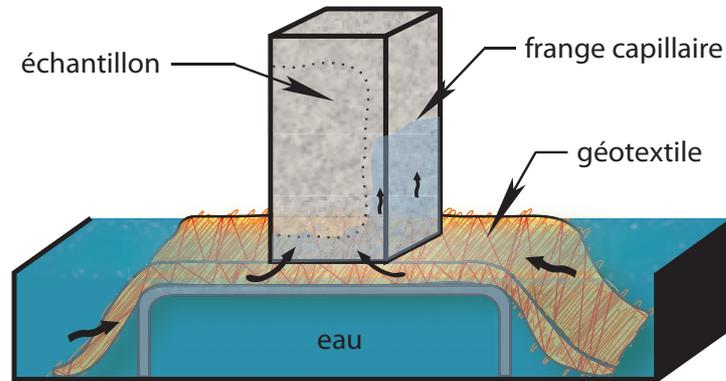


Figure II-16 : Dispositif montrant une absorption capillaire par un échantillon de mortier reposant sur un géotextile drainant.

2.4.2. Définitions

La méthode d'imbibition capillaire consiste à observer la pénétration naturelle d'un liquide mouillant, en l'occurrence de l'eau distillée, dans un échantillon sec. Un géotextile est placé entre l'échantillon et l'eau pour ne permettre l'absorption que par la face inférieure de l'échantillon [Bur et al., 2010b]. Les cinétiques d'imbibition capillaire correspondent au coefficient directeur des fonctions affines suivantes :

$$\frac{\Delta W}{S} = A\sqrt{t} \quad \text{Eq. II-14}$$

et :

$$h = B\sqrt{t} \quad \text{Eq. II-15}$$

qui découlent des relations de Washburn (cf Eq. III.13 et III.14), avec $\Delta W/S$ [g.cm²] la masse d'eau absorbée (W) par unité de surface (S), h [m] la hauteur de la frange capillaire, t [s] le temps, d'où :

$$A = \frac{r^2 \pi}{S} \sqrt{\frac{r\gamma \cos(\alpha)}{2\eta}} \quad \text{Eq. II-16}$$

et :

$$B = \sqrt{\frac{r\gamma \cos(\alpha)}{2\eta}} \quad \text{Eq. II-17}$$

avec r [m] le rayon du capillaire.

2.4.3. Synthèse

La théorie et l'ensemble des équations qui s'y rapportent montre les liens entre les flux hydriques dans les capillaires, le temps et leur dimension :

- la dynamique de l'absorption d'eau dans un capillaire est proportionnelle à la racine carrée du temps ;
- la hauteur de la frange capillaire à l'équilibre est inversement proportionnelle au rayon du capillaire. En d'autres termes, plus les capillaires sont fins, plus la hauteur d'équilibre de la frange est importante. Ainsi, pour que l'échantillon puisse être saturé par l'eau, sa hauteur doit être inférieure à la hauteur d'équilibre ;
- le débit dans les capillaires augmente proportionnellement avec la racine carrée de leur rayon. Plus le diamètre du capillaire est important, plus les cinétiques d'absorption d'eau et d'ascension de la frange capillaire sont importantes.

Outre cette théorie, l'interprétation des résultats des essais d'imbibition capillaire doit tenir compte de la connectivité du réseau poreux, de la tortuosité ainsi que de la succession de circoncriptions et d'évasements des capillaires.

2.5. Perméabilité

2.5.1. Définition de la perméabilité

La perméabilité est une grandeur physique intrinsèque, donc liée à la structure du matériau. En 1856, la perméabilité a été définie par Darcy qui observait le débit d'eau à travers un matériau poreux. En effet, ce débit (par unité de surface) est proportionnel au gradient de pression dans le corps poreux (Figure II-17) et à une grandeur caractéristique de ce corps poreux : la perméabilité. Cette grandeur qui désigne donc la capacité d'un matériau à se laisser traverser par un fluide, est liée, outre la nature du fluide et le gradient de pression, aux propriétés intrinsèques du matériau défini par la géométrie de son réseau poreux [Roches and Duffaut, 2000].



Figure II-17 : Schéma illustrant le flux massique à travers un milieu poreux sous gradient de pression.

P_1 est appelée la pression de tête et P_2 la pression de pied avec $P_1 > P_2$.

Dans le cas d'un fluide incompressible et purement visqueux (comme l'eau), la relation de Darcy peut être directement appliquée si on considère qu'il y

a percolation de ce fluide à travers le milieu poreux. Lorsque ce milieu poreux est saturé, cette relation qui lie le flux volumique J [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] du fluide supposé incompressible à son poids volumique (ρg [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$]) et sa viscosité dynamique μ [Pa.s], à la perméabilité K [m^2] du milieu poreux et au gradient de la pression p [Pa], peut être réécrit comme suit [Pont, 2004] :

$$\vec{J} = \frac{K}{\mu} \vec{\nabla} p - \rho \vec{g} \quad \text{Eq. II-18}$$

2.5.2. Perméabilité apparente

Dans le cas d'un gaz, la gravité peut être négligée, l'hypothèse d'incompressibilité n'est plus valable et, si le flux volumique qui est fonction de la pression du gaz varie à travers l'échantillon, il y a néanmoins conservation de la masse. Il est donc possible, [Pont, 2004], de considérer la définition massique de la relation de Darcy (Eq. II-19) où J_g est le flux massique de gaz [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], ρ_g la masse volumique du gaz [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$], μ_g [Pa.s] sa viscosité dynamique et K_a [m^2] la perméabilité au gaz, également appelé perméabilité apparente et définie par Klinkenberg [Klinkenberg, 1941]. Ceci est valable en tout point x dans la direction du gradient de pression (Eq. II-20).

$$J_g = -\rho_g \frac{K_a}{\mu_g} \nabla p \quad \text{Eq. II-19}$$

$$J_g = -\rho_g(x) \frac{K_a}{\mu_g} \frac{dp}{dx} \quad \text{Eq. II-20}$$

Si le gaz peut être considéré comme parfait, il est possible d'exprimer, à partir de l'équation des gaz parfaits ($PV = nRT$), la masse volumique ρ_g du gaz en fonction de la pression p et du facteur de compressibilité β (Eq. II-21 et Eq. II-22).

$$\beta = \frac{M_g}{RT} \quad \text{Eq. II-21}$$

$$\rho_g = p\beta \Leftrightarrow \rho_g = \frac{M_g}{RT} p \quad \text{Eq. II-22}$$

Ce qui nous amène à :

$$J_g dx = -\frac{M_g}{RT} \frac{K_a}{\mu_g} p(x) dp \quad \text{Eq. II-23}$$

En supposant un écoulement laminaire, isotherme et une viscosité dynamique μ_g indépendante de la pression, on peut intégrer l'expression Eq. II-23 aux conditions limites : avec L la longueur du matériau poreux traversé par le gaz, p_1 la pression de tête ou pression du gaz à l'entrée du matériau et p_2 la pression de pied ou pression du gaz à la sortie du matériau (Eq. II-24).

$$J_g \int_0^L dx = -\frac{M_g}{RT} \frac{K_a}{\mu_g} \int_{p_1}^{p_2} p dp \quad \text{Eq. II-24}$$

soit :

$$J_g L = \frac{M_g}{RT} \frac{K_a}{\mu_g} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{2} \quad \text{Eq. II-25}$$

La nature de l'écoulement – Stokes, laminaire, transitoire ou turbulent – est définie par le nombre de Reynolds Re . Deux valeurs critiques sont généralement admises :

- $Re < 1$, écoulement de Stokes ou écoulement rampant, les effets visqueux dominent sur les effets inertiels ;
- $Re > 2000-3000$, écoulement turbulent, caractérisé par une apparence chaotique où la vitesse du fluide présente en tout point un caractère tourbillonnaire ;
- $1 < Re < 2000$, l'écoulement est laminaire pour les faibles valeurs et à partir d'une certaine valeur il apparaît des instabilités.

Le nombre de Reynolds Re est adimensionnel et est fonction de la viscosité cinématique ν [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], de la vitesse réelle du fluide v [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] et de la dimension caractéristique où circule le fluide, soit $2r$ [m] dans le cas d'un capillaire avec r le rayon caractéristique de ce capillaire.

$$Re = \frac{2vr}{\nu} \quad \text{Eq. II-26}$$

avec :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_g} = \mu \frac{RTp}{M_g} \quad \text{Eq. II-27}$$

et :

$$v = \frac{J_v}{\phi_e} \quad \text{Eq. II-28}$$

avec J_v le flux volumique [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] et Φ_e la porosité efficace.

Comme en pratique, ce n'est pas le flux massique, mais le débit volumique que l'on mesure, il suffit d'exprimer le flux massique J_g en fonction de la section S [m^2] du milieu poreux et du débit massique Q_m [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$] lié au débit volumique Q_v [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] par la masse volumique ρ_m [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] du gaz à la pression de la mesure p_m [Pa] (Eq. II-21). Il vient alors :

$$J_g = \frac{Q_m}{S} = \frac{Q_v}{S} \rho_m = \frac{Q_v}{S} \frac{M_g}{RT} p_m \quad \text{Eq. II-29}$$

Finalemment, les équations Eq. II-25 et Eq. II-29 permettent d'exprimer la perméabilité apparente K_a [m^2] d'un matériau comme suit :

$$K_a = \frac{2p_m Q_v \mu_g L}{S(P_1^2 - P_2^2)} \quad \text{Eq. II-30}$$

Avec Q_v [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] le débit volumique du gaz à la pression p_m [Pa], μ_g [Pa.s] la viscosité dynamique du gaz, L [m] et S [m^2] respectivement la longueur et la section du milieu poreux traversé par le gaz, P_1 et P_2 [Pa] respectivement la pression du gaz à l'entrée et à la sortie du milieu (Figure II-17).

La perméabilité au gaz est appelée perméabilité apparente (Eq. II-34) car, lorsqu'un gaz saturant un milieu poreux est à faible pression, le libre parcours moyen des molécules de gaz peut devenir du même ordre de grandeur que la taille des pores. En conséquence, les molécules de gaz « glissent » sur la paroi, le modèle de Poiseuille décrivant l'écoulement d'un fluide dans un tube n'est alors plus valable à l'échelle du pore et la loi de Darcy n'est plus vérifiée à l'échelle macroscopique : le « glissement » des molécules de gaz sur la paroi donne lieu à un flux de gaz plus important que celui prédit par la loi de Darcy. Ce phénomène, appelé écoulement de Knudsen ou effet Klinkenberg [*Klinkenberg*, 1941], donne lieu à la perméabilité apparente K_a , somme de la perméabilité intrinsèque ou perméabilité de l'écoulement visqueux K et de la perméabilité de l'écoulement par glissement K_s :

$$K_a = K + K_s \quad \text{Eq. II-31}$$

Klinkenberg [*Klinkenberg*, 1941] propose une approche satisfaisante de la perméabilité de l'écoulement par glissement K_s comme fonction de la perméabilité intrinsèque K , de la pression moyenne dans le milieu poreux \bar{p} [Pa] (Eq. II-33) et du facteur lié à la géométrie de la porosité du milieu et aux propriétés du gaz.

$$K_s = K \frac{\alpha}{\bar{p}} \quad \text{Eq. II-32}$$

avec :

$$\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad \text{Eq. II-33}$$

d'où :

$$K_a = K \left(1 + \frac{2\alpha}{p_1 + p_2} \right) \quad \text{Eq. II-34}$$

Le facteur de glissement de Klinkenberg α peut être exprimé en fonction du nombre de Knudsen Kn (Eq. II-36) qui lie le libre parcourt moyen l [m] des molécules du gaz au rayon caractéristiques r_c [m] des pores et une constante c adimensionnel (Eq. II-35) [Tanikawa and Shimamoto, 2009a; b]. Le nombre de Knudsen Kn est un nombre adimensionnel qui caractérise les propriétés d'écoulement d'un gaz à basse pression et permet de définir la continuité de l'écoulement [Bird, 1983] :

- $Kn < 0,01$; régime d'écoulement continu ; le comportement du gaz est décrit par les équations de Navier-Stokes, il n'y a pas d'effet de glissement dans la couche limite ;
- $0,01 < Kn < 0,1$; régime d'écoulement par glissement ; les effets de glissement dans la couche limite sont valables au premier ordre ;
- $0,1 < Kn < 10$; régime d'écoulement de transition ;
- $Kn > 10$; régime d'écoulement moléculaire ou régime de Knudsen.

$$\frac{\alpha}{p} = cKn \quad \text{Eq. II-35}$$

avec :

$$Kn = \frac{l}{r_c} = \frac{k_b T}{\sqrt{2\pi} D^2 p r_c} \quad \text{Eq. II-36}$$

avec k_b [J.K⁻¹] la constante de Boltzmann et D [m] le diamètre de la molécule du gaz.

Il faut remarquer que $\bar{p} \rightarrow \infty$ correspond à $l \rightarrow 0$, soit à faire tendre le gaz vers une phase condensée (liquide) et donc faire disparaître l'effet de glissement : $K_a \rightarrow K$.

Jones [Jones, 1972] a établi, à partir de cent échantillons dont la perméabilité s'étend de 0,01 à 1000 md (1 md = 1,01325⁻¹.10⁻¹⁵ m²), que α décroît de manière générale avec l'augmentation de la perméabilité de la manière suivante :

$$\alpha \propto K^{-0,36} \quad \text{Eq. II-37}$$

Même si la formulation de la perméabilité K_s liée à l'écoulement par glissement de Klinkenberg est une approximation satisfaisante dans la plupart des cas, la prédominance de l'influence de la géométrie de la porosité ou des propriétés du gaz sur le facteur de glissement α varie selon les circonstances et l'approximation de K_s (Eq. II-32) n'est plus satisfaisante dans les milieux poreux de très faible perméabilité (inférieure à 0,1.10⁻¹⁵ m²) [Pavan and Oxarango, 2007; Pazos et al., 2009; Tanikawa and Shimamoto, 2009a; b; Y-S Wu et al., 1998; Xiang'an et al., 2010]. Par exemple, Xiang'an [Xiang'an et al., 2010], propose pour les échantillons de très faible perméabilité :

$$K_a = K \left(1 + 4 \frac{Kn}{1 - Kn} \right) \quad \text{Eq. II-38}$$

Ainsi, lorsque la dimension du rayon caractéristique des pores du milieu poreux est très supérieure au libre parcours moyen des molécules du gaz, $Kn \rightarrow 0$ et $Kn/(1 - Kn) \approx 0$, le fluide peut être considéré continu et $K_a \rightarrow K$.

2.5.3. Protocole de mesure

La perméabilité apparente K_a est fonction du gradient de pression et du débit du gaz (Eq. II-30). Il est donc possible de déterminer cette perméabilité apparente expérimentalement en faisant circuler un gaz neutre à travers un échantillon de dimensions connues et en mesurant la pression de tête P_1 , de pied P_2 et le débit associés. Différentes mesures de débit à différents gradients de pression sont nécessaires afin de déterminer plusieurs valeurs de la perméabilité apparente K_a et d'estimer par régression linéaire la perméabilité intrinsèque K : l'Eq. II-34 montre que la relation entre les perméabilités K_a et K est une fonction affine où K est l'ordonnée à l'origine, $K\alpha$ la pente et p_m^{-1} la variable (Eq. II-37).

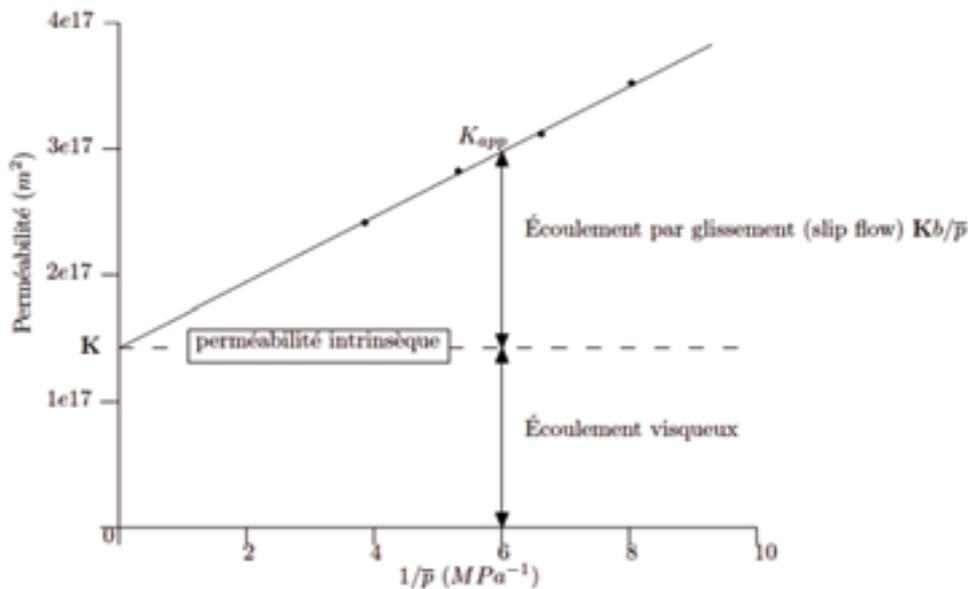


Figure II-18 : Représentation de la partie de l'écoulement de type visqueux et par glissement ainsi que de la perméabilité intrinsèque sur un graphique obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité apparente selon l'approche de Klinkenberg.

Le gaz utilisé est le diazote, dont les propriétés sont données en Tableau 8, il alimente le dispositif de mesure (Figure II-19) à partir d'une bonbonne de 200 bars. Le diazote est un gaz neutre et sec, l'eau n'étant pas totalement inerte vis-à-vis de la pâte de ciment [Alarcon-Ruiz et al., 2005].

Le dispositif comporte 4 parties distinctes (Figure II-19) :

- la chambre, dans laquelle l'échantillon est disposé, entouré d'une membrane étanche permettant l'application d'une pression de confinement ;
- le circuit de confinement (en rouge sur la figure), équipé d'un capteur de pression et d'une purge ;
- le circuit de tête (en bleu sur la figure), également équipé d'un capteur de pression et d'une purge, permettant d'appliquer une pression pour faire entrer le gaz dans l'échantillon ;
- le circuit de pied (en jaune sur la figure), équipé d'un capteur de pression, de débitmètres sélectionnables et d'un robinet à vis micrométrique permettant de contrôler la pression de sortie.

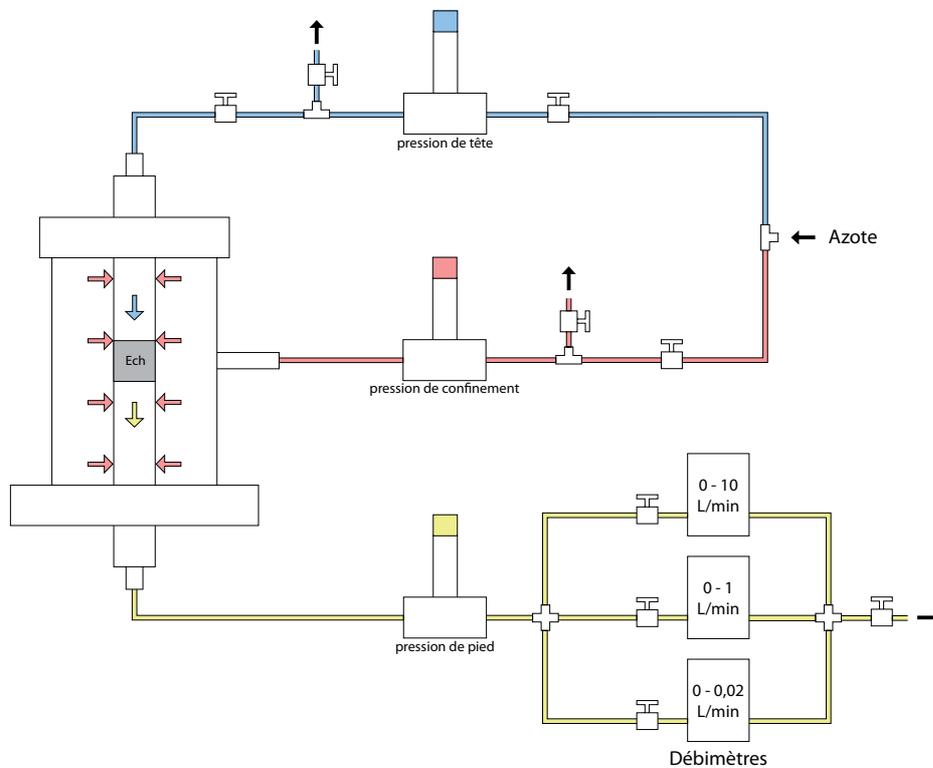


Figure II-19 : Schéma du dispositif de mesure de la perméabilité.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeurs</i>
constante des gaz parfaits R [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	8,314472
constante de Boltzmann k_B [J.K ⁻¹]	1,381.10 ⁻²³
rayon moléculaire r_m du diazote (N ₂) [m]	1,67.10 ⁻¹⁰
masse molaire de N ₂ [g.mol ⁻¹]	28,0134
viscosité dynamique μ de N ₂ à 20 °C [Pa.s]	1,76.10 ⁻⁵
facteur de compressibilité β de N ₂ à 20 °C [s ² .m ⁻²]	1,15.10 ⁻⁵
masse volumique ρ de N ₂ [kg.m ⁻³]	1,165
$\rho(1 \text{ atm}, 20 \text{ °C}) = \beta(20 \text{ °C}).p(1 \text{ atm})$	
viscosité cinématique ν de N ₂ en fonction de p [Pa]	1,53/ p
Nombre de Reynolds Re de N ₂ en fonction :	
• de la pression p [Pa]	
• du rayon caractéristique r des pores	
• du débit volumique Q_V [m ³ .s ⁻¹]	0,9.10 ⁴ . $p.r.Q_V$
Nombre de Knudsen Kn en fonction de p et r	8,168.10 ⁻³ / (pr)

Tableau II-7 : Propriétés physique du diazote.

Les valeurs de pression et de débit sont enregistrées en continu sur un ordinateur, ce qui permet de les enregistrer directement dans un fichier de type tableur et de calculer les perméabilités apparentes de chaque palier de pression effectué et d'en déduire la perméabilité intrinsèque

3. CONCLUSION

L'introduction de laitier de haut-fourneau dans les ciments impliquent des modifications dans la composition des phases formées et par conséquent des modifications microstructurales du matériau. Pour pouvoir caractériser l'évolution de la porosité avec l'introduction de laitier de haut-fourneau, nous avons choisi de réaliser des échantillons avec trois taux de laitiers différents : 45, 60 et 80 %. Comme la finesse de mouture du CEM I influence l'activation du laitier et la finesse du laitier influence la microstructure de la zone de transition interfaciale, ces mélanges ont été réalisés à partir de CEM I de deux finesses de mouture différentes (4800 et $5100 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$) et de laitier moulu de deux finesses de mouture différentes (4100 et $4500 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$). Ils n'ont pas été optimisés en gypse. La plasticité de la pâte de ciment mais également l'utilisation de superplastifiant influençant la porosité, il a été choisi de travailler à plasticité constante (étalement de 20 cm) en utilisant le même superplastifiant pour toutes les nuances.

Les différentes cures normalisée, froide et sèche ont été utilisées afin d'évaluer l'influence soit de la baisse de température soit de la baisse de l'hygrométrie sur la microstructure. La durée des cures a été fixée à 28j et permet de comparer les propriétés des échantillons « jeunes ». En effet, les propriétés des échantillons peuvent encore évoluer après ces 28j, notamment ceux contenant du laitier.

Les résultats des premières analyses montrent que :

- la taille des grains des ciments se divise principalement en deux familles, grossiers et fins ;
- ces deux familles se composent de grains de dimensions équivalentes entre les CEM I et les laitiers de haut-fourneau ;
- la proportion d'éléments grossiers est plus importante pour les laitiers de haut-fourneau ;
- la proportion d'éléments fins (inférieure à $1 \mu\text{m}$) est plus importante pour les CEM I que pour les laitiers de haut-fourneau, ce qui peut s'expliquer par la présence du gypse ;
- la proportion d'élément fin augmente avec la finesse de mouture pour tous les ciments ;
- les grains de clinker sont prismatiques alors que les grains de laitiers sont de formes préférentiellement allongées et présentent des cassures franches ;
- la teneur en air occlus n'est pas dépendante du choix du ciment.

III. Mise au point d'une technique originale d'analyse de la conductivité thermique des mortiers

1. Mise au point de la méthode	III-90
1.1. La conductivité thermique	III-90
1.1.1. Définition	III-90
1.1.2. Techniques de mesures.....	III-92
1.2. Principe et limite de la technique de mesure sans contact.....	III-93
1.2.1. Principe de la mesure par TCS	III-94
1.2.2. Les effets liés à la géométrie de l'échantillon.....	III-95
1.1. Porosité et conductivité thermique	III-96
1.1.1. Influence de la porosité sur la conductivité thermique	III-96
1.1.2. Calcul de la porosité	III-97
1.1.3. Influences des effets de bords.....	III-98
1.2. Adaptation du protocole de mesure pour les mortiers.....	III-99
1.2.1. Géométrie de l'échantillon	III-100
1.2.2. Précision des résultats.....	III-101
<i>Enchaînement des mesures.....</i>	<i>III-102</i>
<i>Conditions particulières pour les échantillons saturés en eau.....</i>	<i>III-103</i>
<i>Valeurs hors champs de mesure</i>	<i>III-103</i>
1.2.3. La dérive des mesures.....	III-104
<i>Effet de bord.....</i>	<i>III-104</i>
<i>Effets de lignes.....</i>	<i>III-105</i>
1.2.4. Représentation graphique des valeurs	III-106
1.3. Validation du protocole	III-108
2. Résultats	III-109
2.1. Une hétérogénéité de la structure poreuse : la peau	III-109
2.1.1. Caractérisation par capillarité et porosimétrie au mercure	III-109
2.1.2. Profils et cartes de porosité.....	III-112
2.1.3. Paramètres d'influences	III-114
<i>La cure.....</i>	<i>III-115</i>
<i>La nature du ciment.....</i>	<i>III-117</i>
2.1.4. Conclusion.....	III-117
2.2. Analyse de la structure solide du matériau	III-118
2.2.1. Modèle à deux phases : matrice solide – porosité	III-118
<i>Valeur des porosités des échantillons selon leur état de saturation</i>	<i>III-118</i>
2.2.2. Modèle à trois phases : sable – pâte de ciment - porosité	III-120
<i>Influence de la conductivité thermique de la pâte de ciment.....</i>	<i>III-121</i>
<i>Influence du rapport sable – pâte de ciment</i>	<i>III-123</i>
2.2.3. Cartographie de la proportion de sable dans la matrice solide	III-124
2.3. Conclusions	III-125

Le travail présenté dans ce chapitre est original : il permet d'analyser des « roches artificielles », les mortiers, en proposant un nouveau moyen non destructif d'établir une cartographie de leur porosité et de la proportion relative des granulats.

Après une définition de la conductivité thermique des matériaux, ce chapitre présente une méthode de mesure sans contact et non destructive utilisée jusqu'à présent sur des roches. Il nous est apparu intéressant de l'adapter à nos échantillons de mortiers en vue de construire une carte de porosité à partir de deux mesures de conductivité thermique : d'abord sur l'échantillon sec (saturé par l'air) puis sur l'échantillon saturé par l'eau.

Ces cartes de porosités ont ensuite été utilisées pour confirmer l'étendue de la peau nouvellement défini à partir d'absorptions capillaire.

Enfin, une nouvelle approche des valeurs des conductivités thermiques au travers de la loi de mélange géométrique qui les lie à la porosité a permis d'évaluer la répartition des granulats dans la matrice cimentaire. On obtient donc à partir de cette unique méthode une cartographie de la porosité et une cartographie de la proportion relative des granulats des mortiers.

1. MISE AU POINT DE LA METHODE

1.1. La conductivité thermique

1.1.1. Définition

La conductivité thermique λ ($[\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ ou $[\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$) est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors des transferts thermique : c'est-à-dire la capacité d'un milieu à diffuser la chaleur sans mouvement macroscopique de matière, cette diffusion étant assurée de proche en proche par le transfert d'énergie d'un atome à son voisin. La conductivité thermique représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de $1 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$.

On considère un matériau solide en forme de cylindre ou de disque, d'épaisseur l [m] et de section S [m²], délimité par deux plans parallèles maintenus chacun à des températures différentes T_1 et T_2 [K], avec $T_1 > T_2$ (Figure III-1). Après la mise en équilibre du gradient thermique, le système arrive à l'état stationnaire : la température des deux surfaces ainsi que celle en tout point du matériau est constante dans le temps comme le flux de chaleur nécessaire au maintien de ce gradient thermique.

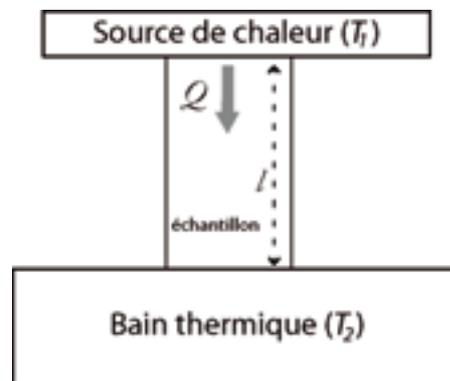


Figure III-1 : Schéma illustrant le transfert thermique. La chaleur conduite par l'échantillon est imposée par une source et évacuée par un bain thermique.

De manière générale, la densité du flux de chaleur J [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$] est donnée par la loi semi-empirique de Fourier, qui est une loi de transport qui peut s'interpréter de la manière suivante : l'inhomogénéité d'un paramètre intensif provoque un phénomène de transport tendant à combler un déséquilibre. Le gradient de température est donc la « force », au sens thermodynamique des phénomènes irréversibles, responsable du flux [Guéguen, 1992]. Les expériences réalisées avec des solides de natures différentes suggèrent que, lorsque l'état

stationnaire est atteint, le flux de chaleur Q [W] traversant le cylindre s'établit en fonction de la conductivité thermique λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] et du gradient de température [$\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$] (Eq. III-2).

Ceci est vrai pour de petites variations de température, car la conductivité thermique λ est une constante propre au matériau et à sa nature qui varie en première approximation comme une fonction linéaire avec la température du matériau :

$$\lambda = \lambda_0(1 + \alpha T) \quad \text{Eq. III-1}$$

avec λ_0 sa conductivité thermique au zéro absolu (0 K), T [K] la température et α [K^{-1}] une constante caractéristique du matériau. Cette constante α est petite ($\ll |1|$) hormis pour les hautes températures (supérieures à 10^3 K) :

- $\alpha > 0$ caractérise un matériau isolant pour les transferts de chaleur, ainsi, leur capacité de conduction augmente avec l'augmentation de la température ;
- $\alpha < 0$ caractérise un matériau conducteur pour les transferts de chaleur et sa capacité de conduction diminue avec l'augmentation de la température.

Comme α est petit, on peut négliger son influence pour un intervalle de température réduit, considérer la conductivité thermique λ constante pour le matériau dans cet intervalle et montrer que le flux de chaleur est alors proportionnel au gradient de température (Eq. III-4) [*Carslaw and Jaeger, 1986*].

$$\vec{J} = \lambda \vec{\nabla} T \quad \text{Eq. III-2}$$

d'où :

$$\frac{\vec{Q}}{S} = \lambda \vec{\nabla} T \quad \text{Eq. III-3}$$

soit :

$$Q = \lambda S \frac{T_1 - T_2}{l} \quad \text{Eq. III-4}$$

Ainsi, la conductivité thermique peut être donnée par :

$$\lambda = \frac{Ql}{(T_1 - T_2)S} \quad \text{Eq. III-5}$$

Pour définir la conductivité thermique d'un matériau, il existe différentes techniques de mesures que nous allons succinctement décrire.

1.1.2. Techniques de mesures

La méthode des barres divisées est une méthode stationnaire de mesure de la conductivité thermique (Figure III-2). Elle est appliquée sur des échantillons cylindriques – en général, de 30 à 50 mm de diamètre et 10 à 30 mm d'épaisseur – et nécessite l'utilisation d'étalons de conductivité thermique connue comme, par exemple, la silice fondue. Un gradient de température est appliqué à l'ensemble de la colonne. Lorsque l'état stationnaire est atteint, la température est mesurée à chaque extrémité des éléments. La mesure peut être assez rapide (10 à 15 min) et l'erreur de mesure est faible (1% d'après [Blackwell and Spafford, 1987]), mais l'état de surface de l'échantillon doit être irréprochable pour assurer le meilleur contact thermique possible, ce qui rend sa préparation délicate [Beck, 1957; 1988; Popov et al., 1999; Pribnow and Sass, 1995].

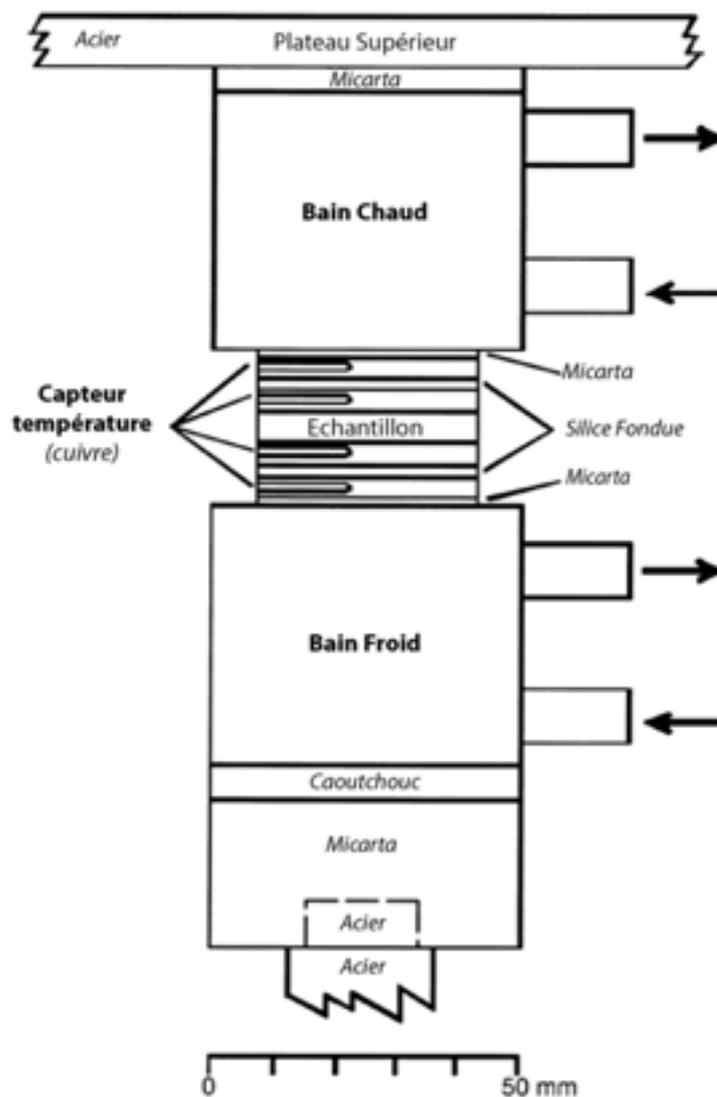


Figure III-2 : Configuration type de la méthode de mesure des barres divisées, d'après [Popov et al., 1999].

La méthode de l'aiguille chauffante est une méthode de mesure instationnaire. Elle est basée sur l'hypothèse d'une source de chaleur ponctuelle dans un support infini [Carlslaw and Jaeger, 1986] et se présente sous la forme d'une sonde incluse dans une aiguille. L'aiguille est soit posée sur une surface plane de l'échantillon et recouverte d'un matériau de très faible conductivité thermique comme le Plexiglass [Huenges et al., 1990], soit insérée dans l'échantillon. Cette dernière possibilité a été développée à l'Institut de Physique du Globe de Paris par Jorand [Jorand, 2006] et permet une mesure de la conductivité thermique en fonction de la température et de la saturation de l'échantillon avec une incertitude inférieure à 12%, ce qui est insuffisant pour calculer et comparer des valeurs de porosité.

Ces deux méthodes, comme celle du fil chaud ou encore la technique de la sonde à choc permettent d'évaluer une conductivité thermique globale de l'échantillon et nécessitent pour cela un contact physique entre la ou les sondes de mesure et l'échantillon. Or, les résistances de contact sont difficiles à déterminer car elles dépendent à la fois de la qualité du contact (état de surface de chaque élément), et des conditions physiques appliquées. Limiter les résistances de contact revient donc à limiter les erreurs sur la mesure [Popov et al., 1999]. C'est pourquoi, une méthode de mesure de la conductivité thermique sans contact et permettant d'effectuer des mesures localisées sur l'échantillon a été développée [Popov et al., 1983; Popov et al., 1985; Popov et al., 1999] : le Thermal Conductivity Scanning (TCS).

1.2. Principe et limite de la technique de mesure sans contact

La mesure de la conductivité thermique par le Thermal Conductivity Scanning (TCS) a été développée par le Pr. Yuri Popov à la Moscow State Geological Prospecting Academy dans le but d'analyser rapidement et fidèlement des carottes de sondage. C'est une méthode instationnaire de mesure sans contact de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique qui se base sur la variation de température de l'échantillon suite à un apport de chaleur connu et contrôlé et une technologie de numérisation optique. Cette technique permet d'éliminer l'effet des résistances de contact propre aux méthodes classiques comme la méthode des barres divisées en se basant sur la variation de température de la surface de l'échantillon suite à un apport de chaleur continu et contrôlé [Popov et al., 1983; Popov et al., 1985; Popov et al., 1999].

Le protocole de mesure permet ainsi d'effectuer une analyse fine, un point de mesure tous les millimètres, de la conductivité thermique d'échantillons sans contraintes de géométrie et de préparation fastidieuse. Les spécifications techniques sont les suivantes :

- gamme de mesure : 0,2 à 25 W.m⁻¹.K⁻¹ ;

- précision de la mesure : 2,5 % [Popov, 1984] (12 % pour l'aiguille chauffante) ;
- échantillons : homogénéisation de l'albédo de la surface plane testée (recouvrement de 25-40 μm d'épaisseur d'une laque noire) ;
- vitesse de balayage : 5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$;
- utilisation d'étalon, dont la conductivité thermique doit être le plus proche possible de celle de l'échantillon.

1.2.1. Principe de la mesure par TCS

Le dispositif se présente sous la forme d'un bloc mobile composé de deux capteurs de température et d'une source de chaleur qui sont alignés parallèlement à l'axe de déplacement de telle sorte qu'il soit possible de mesurer la température avant et après échauffement (Figure III-3). Ce bloc se déplace à vitesse constante près de la surface de l'échantillon le long d'une ligne de mesure et permet d'obtenir un profil de conductivité thermique. Les deux capteurs de température permettent ainsi de mesurer la différence de température due à l'apport d'énergie. Les distances entre la source et les capteurs, ainsi que la vitesse de déplacement, sont constantes.

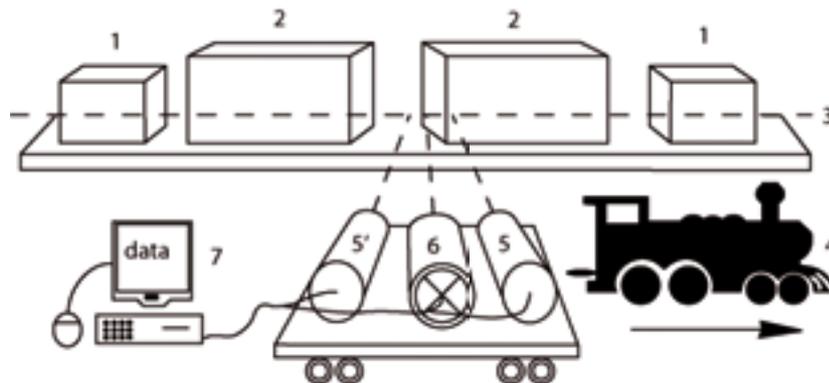


Figure III-3 : Représentation schématique du dispositif de mesure de la conductivité thermique par TCS. 1 : étalons de conductivité thermique connue. 2 : échantillons. 3 : ligne de mesure. 4 : moteur permettant le déplacement de la source de chaleur et des capteurs. 5 : capteur de température avant exposition à la source de chaleur. 5' : capteur de température après exposition à la source de chaleur. 6 : source de chaleur dont l'intensité est connue. 7 : acquisition des données. D'après [Popov et al., 1999]

Ce dispositif permet ainsi de lier en un point x l'augmentation de température $\theta(x)$ [K] et la conductivité thermique en ce point $\lambda(x)$ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] par la relation suivante [Hartmann et al., 2005; Popov et al., 1999; Popov et al., 2003] :

$$\theta(x) = \frac{Q}{2\pi d \lambda(x)} \quad \text{Eq. III-6}$$

avec Q [W] la puissance de la source et d [m] la distance entre la source et le capteur de température [Popov *et al.*, 1999]. Comme Q et d sont constants nous avons :

$$\theta(x) \times \lambda(x) = cste \quad \text{Eq. III-7}$$

Pour obtenir une valeur absolue fiable de la conductivité thermique d'un échantillon isotrope [Popov, 1997; Popov *et al.*, 1999], il faut aligner avec l'échantillon un étalon de conductivité thermique connue λ_{std} dont la valeur est proche de celui de l'échantillon et il faut que les surfaces analysées (étalons compris) aient le même albédo (assuré par une fine couche de peinture noire). Compte tenu de l'Eq. III-7, on obtient cette valeur $\lambda(x)$ comme suit :

$$\lambda(x) = \lambda_{std} \frac{\theta_{std}}{\theta(x)} \quad \text{Eq. III-8}$$

1.2.2. Les effets liés à la géométrie de l'échantillon

La première exigence pour satisfaire les mesures est une planéité suffisante de la zone de l'échantillon mesurée : les irrégularités de la surface doivent être inférieures à 0,5 mm. En effet, la distance entre les capteurs et l'échantillon doit rester constante.

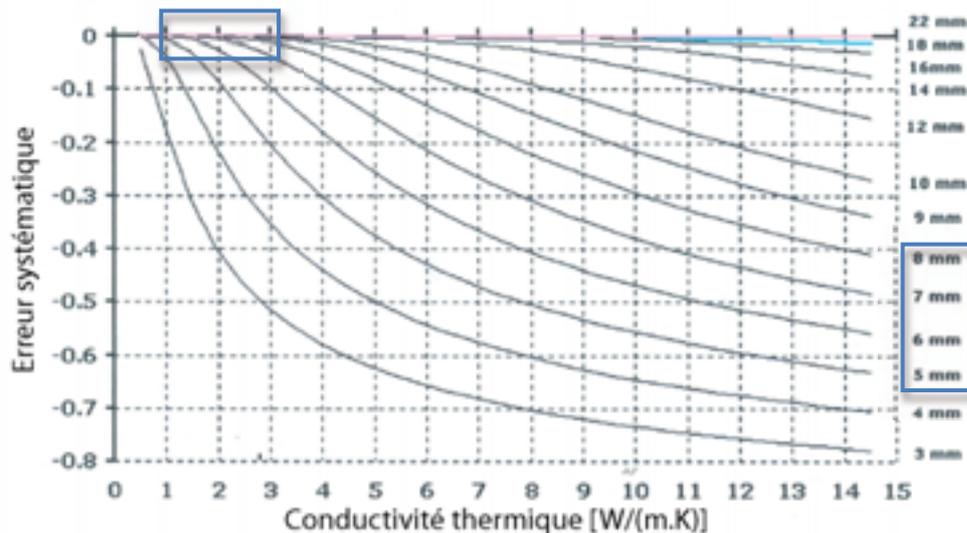


Figure III-4 : Nomogramme de la dépendance entre l'erreur systématique des mesures et l'épaisseur / largeur des échantillons et leur conductivité thermique des échantillons, d'après [Popov, 1997]

La seconde exigence concerne l'épaisseur de l'échantillon c'est-à-dire la quantité de matière disponible pour assurer les transferts de chaleur. En effet, lorsque de la chaleur est apportée à l'échantillon, elle commence immédiatement à se diffuser au travers de l'échantillon. De cette manière, la mesure de la conductivité thermique par la méthode TCS est sensible au couple {quantité d'énergie apportée à l'échantillon ; conductivité thermique de l'échantillon}. Pour que la mesure soit fiable, la quantité de chaleur apportée à l'échantillon doit pouvoir librement diffuser au sein de celui-ci. Une quantité de chaleur par défaut est définie lors des mesures afin d'optimiser les résultats : pour un échantillon dont l'épaisseur est satisfaisante, l'augmentation de sa température lors de la mesure doit être d'environ 4° et inférieure à 5°. Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est insuffisante et la quantité de chaleur optimale est apportée, l'erreur systématique liée à l'épaisseur de l'échantillon en fonction de sa conductivité de l'échantillon est donnée dans le nomogramme en Figure III-4.

Lors des mesures, la partie de l'échantillon affectée est un cylindre dont l'axe est celui de la ligne de mesure avec un diamètre déterminé par la conductivité thermique de l'échantillon et de la quantité de chaleur apportée (cf nomogramme Figure III-4). De la même manière, la distance minimum conseillée entre une ligne de mesure et le bord de l'échantillon est ce même diamètre.

1.1. Porosité et conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors des transferts de chaleur. Pour un matériau composé, elle dépend donc des propriétés de tous ses composants, y compris la porosité, mais aussi de leur proportion et de leur arrangement spatial dans le matériau. Si l'on veut pouvoir obtenir des informations sur la porosité à partir de données de conductivité thermique, il faut d'une part qu'elle soit accessible et en quantité suffisante pour être saturée par un fluide de conductivité thermique connue. D'autre part, il faut avoir un « contraste » important entre les conductivités thermiques des fluides qui saturent cette porosité et la matrice solide du matériau.

1.1.1. Influence de la porosité sur la conductivité thermique

Les principaux paramètres qui influencent la conductivité thermique du mortier sont : la conductivité thermique de chacun des constituants, leur proportion dans le matériau et leur arrangement spatial dans le matériau. Les constituants sont réduits au nombre de trois (les granulats, la pâte de ciment et la porosité). La taille des constituants est inférieure à 0,1 mm pour le ciment, inférieure à 1mm pour 67% des grains de sable, inférieure à 2 mm pour 100 % de ceux-ci. Etant donné la méthode de préparation, c'est à dire le malaxage de tous les éléments dans une phase fluide afin qu'elle soit homogène, la structure du

matériau, c'est-à-dire l'arrangement de ces trois constituants, est considérée comme homogène à l'échelle pluri millimétriques et donc considérée isotrope pour les transferts de chaleur.

Pour le calcul de la porosité, on peut alors considérer un cas simplifié où il n'est pas nécessaire d'établir un modèle empirique [Somerton, 1992] puisque un modèle mathématique basé sur une loi de mélange permet d'obtenir des résultats satisfaisants [Pribnow et al., 1996].

1.1.2. Calcul de la porosité

La conductivité thermique de matériaux poreux dépend de la conductivité thermique de la matrice solide λ_{mat} , de la conductivité thermique du fluide λ_{fluide} présent dans la porosité et de l'arrangement spatial de cette porosité Φ dans la matrice solide. De manière générale, pour les matériaux naturels, il est établi un modèle empirique qui lie ces trois paramètres pour chaque type de matériau et les structures qui lui sont associées. Lorsqu'il n'y a pas de structure macroscopique, telle que des fractures ou des inhomogénéités dans la composition du matériau pouvant influencer les transferts de chaleur, une loi de mélange de type moyenne géométrique (Eq. III-9) est satisfaisante pour définir la conductivité thermique effective λ [Pribnow et al., 1996; Somerton, 1992].

$$\lambda = \lambda_{fluide}^{\phi} \times \lambda_{mat}^{1-\phi} \quad Eq. III-9$$

Sur la base d'une seule mesure, il serait donc possible à partir de l'Eq. III-9 de calculer la porosité :

$$\phi = \frac{\ln(\lambda) - \ln(\lambda_{mat})}{\ln(\lambda_{fluide}) - \ln(\lambda_{mat})} \quad Eq. III-10$$

Pour cela, il faudrait être capable de connaître λ_{mat} précisément. Or, comme ce n'est jamais le cas, ce dernier terme peut être supprimé en effectuant deux mesures sur le même matériau en le saturant par deux fluides différents. Le matériau poreux est ainsi saturé une fois par l'air (matériau sec) et une fois par l'eau (matériau saturé) et l'on mesure les conductivités thermiques respectives λ_{sat} et λ_{dry} du matériau. Les travaux de M. Rosener [Rosener, 2007] ont directement utilisé le rapport de ces deux conductivités thermiques respectives pour évaluer une porosité relative des échantillons de granites. En effet, la porosité de fracture du granite rend les transferts thermiques très anisotropes et complique de manière considérable les modèles à utiliser. Dans le cas des mortiers, il n'y a pas d'anisotropie structurale suffisante pour injustifier le choix d'un modèle simplifié.

A partir de l'Eq. III-9, il est donc possible d'écrire pour un même point de mesure et donc pour une même porosité :

$$\lambda_{mat}^{1-\phi} = \frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{wat}^{\phi}} = \frac{\lambda_{dry}}{\lambda_{air}^{\phi}} \quad Eq. III-11$$

soit :

$$\phi = \frac{\ln(\lambda_{sat}) - \ln(\lambda_{dry})}{\ln(\lambda_{wat}) - \ln(\lambda_{air})} \quad Eq. III-12$$

avec :

$$\lambda_{wat} = 0,93 \times \left(1 + \frac{T}{273}\right)^{3/2} - 0,37 \times \left(1 + \frac{T}{273}\right)^{5/2} \quad Eq. III-13$$

$$\lambda_{air} = T^3 \left(1,5207 \cdot 10^{-11} - \frac{4,857 \cdot 10^{-8}}{T} + \frac{1,0184 \cdot 10^{-4}}{T^2} - \frac{3,9333 \cdot 10^{-4}}{T^3}\right) \quad Eq. III-14$$

La conductivité thermique de l'eau λ_{wat} calculée à partir de l'Eq. III-13 (avec T en [K]) est égale à $0,598 \pm 0,0027 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur l'intervalle 21-26°C [Guéguen, 1992]. La conductivité thermique de l'air λ_{air} est calculée à partir de l'Eq. III-14 (avec T en [K]) [White, 1988] est égale à $0,0260 \pm 0,0002 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur le même intervalle. Ainsi, λ_{wat} et λ_{air} peuvent être considérés constants pour toutes les mesures et comme les conductivités thermiques mesurées ont une précision de 2,5 %, on peut simplifier comme suit :

$$\phi() = 0,319 \times \ln\left(\frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}}\right) \pm 7,5\% \quad Eq. III-15$$

avec :

$$\frac{\lambda_{wat}}{\lambda_{air}} = 23 \pm 0,2\% \text{ et } \frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}} \pm 3,5\% \quad Eq. III-16$$

1.1.3. Influences des effets de bords

En tout point de mesure distant du bord de l'échantillon de x mm, la conductivité thermique mesurée λ_m peut être sous-évaluée par rapport à la conductivité thermique réelle λ de l'erreur systématique liée à la valeur de la conductivité thermique et à la distance du bord, $\varepsilon(\lambda, x)$ (Figure III-4) :

$$\lambda_m = \lambda + \varepsilon(\lambda, x) \quad Eq. III-17$$

Avec :

$$\varepsilon(\lambda, x) \leq 0 \quad Eq. III-18$$

et :

$$|\varepsilon(\lambda, x)| \ll |\lambda| \quad Eq. III-19$$

Une autre façon de l'exprimer serait d'utiliser un facteur de correction $F(\lambda, x)$:

$$\lambda_m = \lambda \times F(\lambda, x) \quad \text{Eq. III-20}$$

Avec :
$$F(\lambda, x) \leq 1 \quad \text{Eq. III-21}$$

Or, pour un même point de mesure distant du bord de x mm, on a pour la mesure de la conductivité thermique de l'échantillon à l'état sec et saturé un facteur de correction associé, respectivement $F_{dry}(\lambda, x)$ et $F_{sat}(\lambda, x)$, que l'on admet équivalent (*cf* §1.3) :

$$F_{sat}(\lambda, x) \approx F_{dry}(\lambda, x) \quad \text{Eq. III-22}$$

soit :
$$\frac{F_{sat}(\lambda, x)}{F_{dry}(\lambda, x)} \approx 1 \quad \text{Eq. III-23}$$

On peut ainsi écrire :

$$\frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}} \times \frac{F_{sat}(\lambda, x)}{F_{dry}(\lambda, x)} \approx \frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}} \quad \text{Eq. III-24}$$

et :
$$\ln\left(\frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}} \times \frac{F_{sat}(\lambda, x)}{F_{dry}(\lambda, x)}\right) \equiv \ln\left(\frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}}\right) \quad \text{Eq. III-25}$$

Finalement, on admet qu'en première approximation les effets de bords des mesures secs et saturés se compensent et qu'on obtient toujours pour le calcul de la porosité :

$$\phi \approx 0,319 \times \ln\left(\frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}}\right) \quad \text{Eq. III-26}$$

1.2. Adaptation du protocole de mesure pour les mortiers

Ce type de mesure n'ayant jamais été réalisé sur ce type de matériau, il a fallu réaliser plusieurs essais afin de déterminer un protocole à la fois efficace en terme de rendement et permettant une répétitivité satisfaisante des résultats.

L'étalon utilisé pour les mesures avec les mortiers a été un bloc de marbre fin de conductivité thermique $1,35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour être le plus proche possible des valeurs de conductivité thermique des échantillons, soit entre 1 et $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La distance minimale entre la ligne de mesure et le bord de l'échantillon évaluée à partir du nomogramme pour avoir une erreur systématique négligeable est de : ~ 5 à 7 mm.

La distance conseillée entre un étalon et un échantillon, ou entre deux échantillons est de 2 mm. Cette distance n'est pas adaptée pour une manipulation répétitive et précise des échantillons : la proximité des différents éléments rend le positionnement des échantillons et des étalons difficile. Différentes distances ont ainsi été testées et le paramètre qui influence les mesures est la possibilité pour le capteur de température « chaude » de mesurer la chaleur de la source par réflexion sur le bord d'un échantillon / étalon. La distance de 10 mm a donc été appliquée pour les mesures.

1.2.1. Géométrie de l'échantillon

Les prismes de mortier présentent l'avantage d'être délimités par des angles droits. Ainsi, il suffit d'une découpe à la scie pour obtenir une section rectangulaire, d'épaisseur ~ 3 cm, cette géométrie facilitant le positionnement pour définir les différentes lignes de mesure. La dureté des granulats étant beaucoup plus importante que celle de la pâte de ciment, il a été préférable de réaliser un polissage sommaire (papier abrasif de grade 180) de la surface sciée pour obtenir une planéité suffisante (rugosité inférieure à $0,5$ mm), vérifiée par microscopie confocale à champs étendu (Figure III-5).

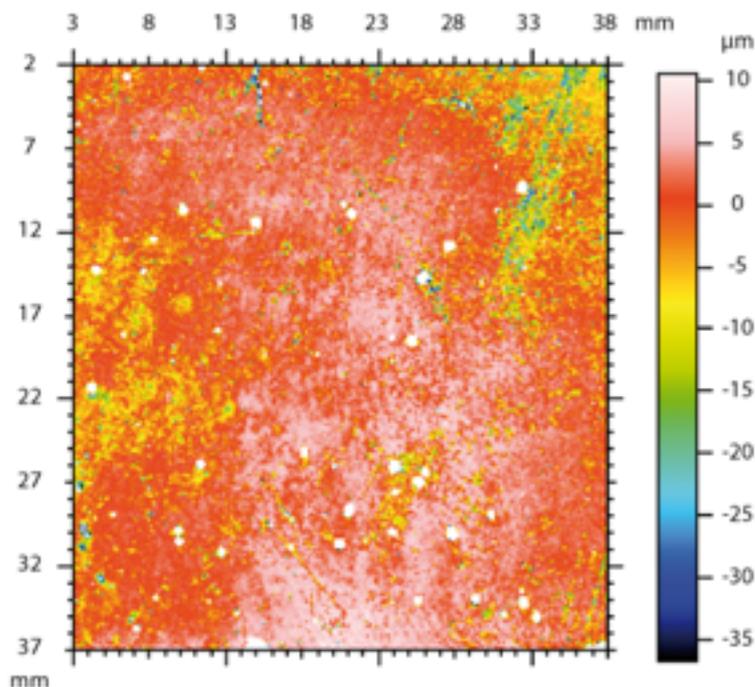


Figure III-5 : Topographie de l'échantillon IF-SF 0,45 / CS avant les mesures de conductivité thermique par TCS.

Sur la Figure III-5, on distingue les bulles d'air piégées dans la matrice cimentaire représentées par des zones blanches, donc sans couleur appartenant à l'échelle car il n'y a pas de valeurs mesurées pour ces points : le fond des cavités est hors champs de mesure. On distingue également les vestiges des marques de scie après le polissage : les zones « hautes » formant des courbes verticales orientées vers la gauche. La rugosité de la surface des échantillons est inférieure à 50 μm soit plus petit d'un ordre de grandeur par rapport au minimum requis.

1.2.2. Précision des résultats

L'objectif de ce travail est d'obtenir une représentation graphique de la porosité pour en observer la distribution au travers des échantillons. Pour cela, il n'est pas nécessaire dans un premier temps de travailler avec des valeurs absolues : l'observation des variations relatives suffisent à l'interprétation. La conductivité thermique moyenne des échantillons est semblable aux valeurs données dans la littérature et n'a pas été vérifiée par d'autres mesures. Les porosités calculées ont été comparées avec d'autres mesures de la porosité et se sont avérées satisfaisantes : les écarts observés sont de l'ordre de $\pm 3 \%$.

Afin d'être en mesure d'effectuer une étude comparative, il faut garantir une précision acceptable pour tous les points de mesure d'un même échantillon. Les mesures ont donc été effectuées dans les conditions strictes suivantes :

- température de la pièce, des étalons et des échantillons stable pour toutes les mesures ($\sim 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la pièce et $21 - 26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les matériaux avec une augmentation de la température inférieure à 5°C lors des mesures, Figure III-6) ;
- pas de courant d'air ;
- enchaînement des lignes de mesures organisé pour ne pas chauffer l'échantillon au cours de l'analyse, mais pour que chaque ligne soit mesurée dans les mêmes conditions ;
- saturation en eau constante des échantillons (pour les mesures où la porosité est saturée par l'eau)

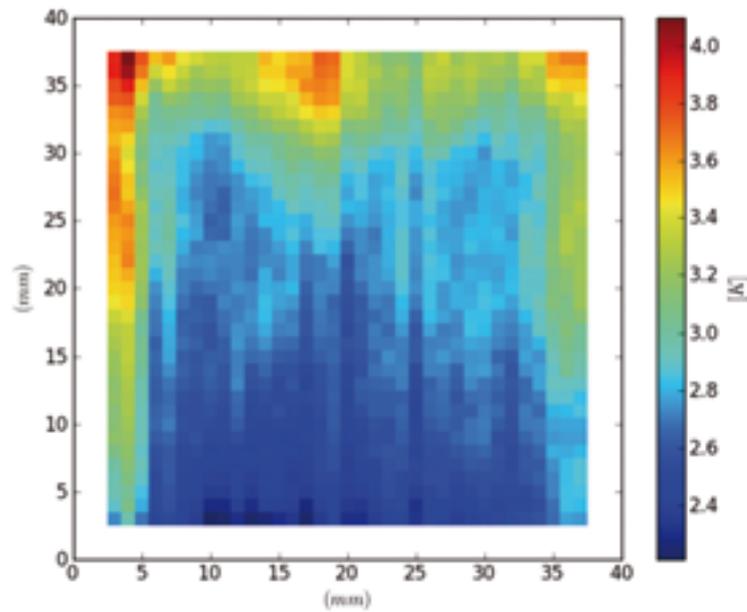


Figure III-6 : Cartes de l'augmentation de la température des points de mesure, échantillon IC-SC 0,6 /CS à l'état sec.

Enchaînement des mesures

Pour les mesures effectuées sur les mortiers secs, chaque nouvelle mesure est effectuée à au moins 10 mm de la précédente, soit une distance supérieure à celle évaluée sur le nomogramme (Figure III-4), afin de permettre au matériau d'évacuer la chaleur de la mesure précédente (Figure III-7). Une fois l'échantillon parcouru, on recommence en décalant les mesures de 1 mm. Exemple pour un échantillon de 30 mm :

- première mesure au millimètre 1 (1 mm du bord de l'échantillon) ;
- seconde mesure au millimètre 11 ;
- troisième mesure au millimètre 21 ;
- quatrième mesure au millimètre 2 ;
- cinquième mesure au millimètre 12 ;
- ...

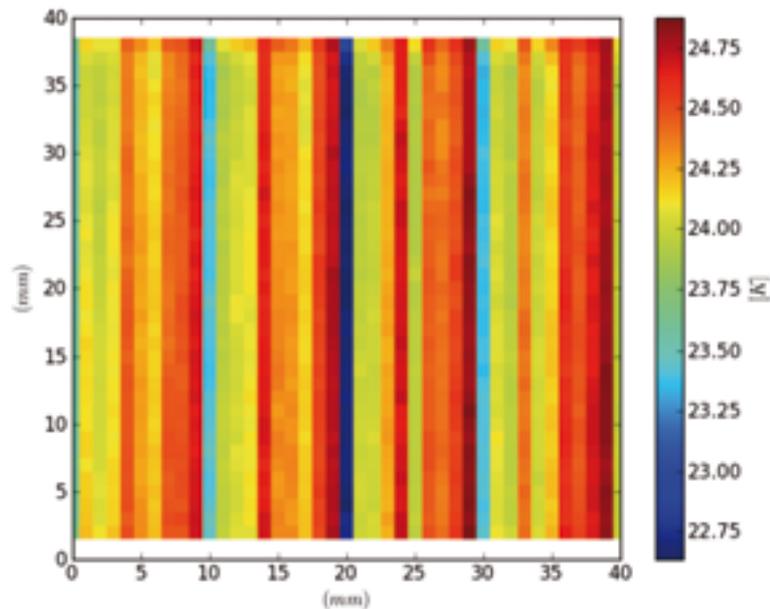


Figure III-7 : Carte des températures mesurées par le capteur froid, échantillon IC-SC 0,6 / CS à l'état sec.

Conditions particulières pour les échantillons saturés en eau

Pour assurer la répétitivité des mesures sur les échantillons saturés, il faut, en plus des conditions précédentes, s'assurer que leur saturation reste constante lors des mesures. Les échantillons sont saturés à l'eau sous vide partiel, puis conservés immergés. Comme ils sont émergés pour effectuer les mesures, une préparation supplémentaire pour les préserver de la dessiccation est nécessaire : ils sont recouverts par un film cellophane sur les 5 faces non mesurées. Il faut également limiter les durées d'émergence et les répétitions des mesures : pour ce faire, les échantillons sont analysés deux par deux en alternance :

- échantillon A immergé, une mesure sur l'échantillon B ;
- échantillon B immergé, une mesure sur l'échantillon A ;
- échantillon A immergé, une mesure sur l'échantillon B ;
- ...

De cette manière, les échantillons saturés sont également protégés d'une augmentation de température excessive lors des mesures. Avec cette méthode, la masse des échantillons a été pesée avant et après les mesures et a montré une variation inférieure au pourcent.

Valeurs hors champs de mesure

Lorsque la mesure est effectuée sur le bord de l'échantillon, la conductivité thermique calculée par le dispositif de mesure donne pour ces points de mesures périphériques des valeurs très supérieures à celles attendues pour ce type de matériaux (Figure III-8). En effet, la quantité de chaleur apportée par la source est

en partie perdue dans l'air ambiant et la variation de température observée est donc plus faible que ce qui serait normalement attendu, ce qui conduit à une surévaluation importante de la conductivité thermique. Ces valeurs, vouées à être supprimées, permettent néanmoins de s'assurer des coordonnées des points de mesure.

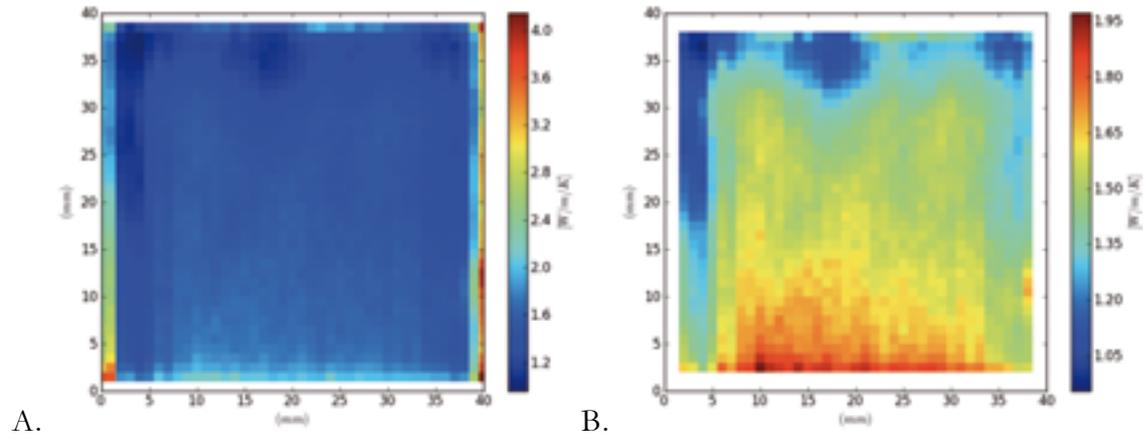


Figure III-8 : Carte de toutes les valeurs de conductivité thermique mesurées sur l'échantillon IC-SC 0,6 / CS, à l'état sec. **A** : tous les points de mesures représentés. **B** : seules les valeurs valides sont représentées.

1.2.3. La dérivation des mesures

Pour que les mesures soient fiables, le protocole décrit au paragraphe précédent doit être scrupuleusement respecté avec la réalisation avant chaque balayage d'une procédure d'ajustement des capteurs de température. Deux types d'artefacts intrinsèques à la méthode pouvant perturber les résultats sont détaillés ci-dessous.

Effet de bord

Pour pouvoir évaluer l'influence de la direction et du sens des mesures sur les valeurs de conductivité thermique obtenues, deux mesures suivant des directions perpendiculaires à travers l'échantillon, verticale et horizontale, ont été effectuées. Les extremum mesurés étant différents entre les deux mesures, l'échelle de couleurs a été normalisée pour permettre la comparaison entre les deux cartes de conductivité thermique (Figure III-9).

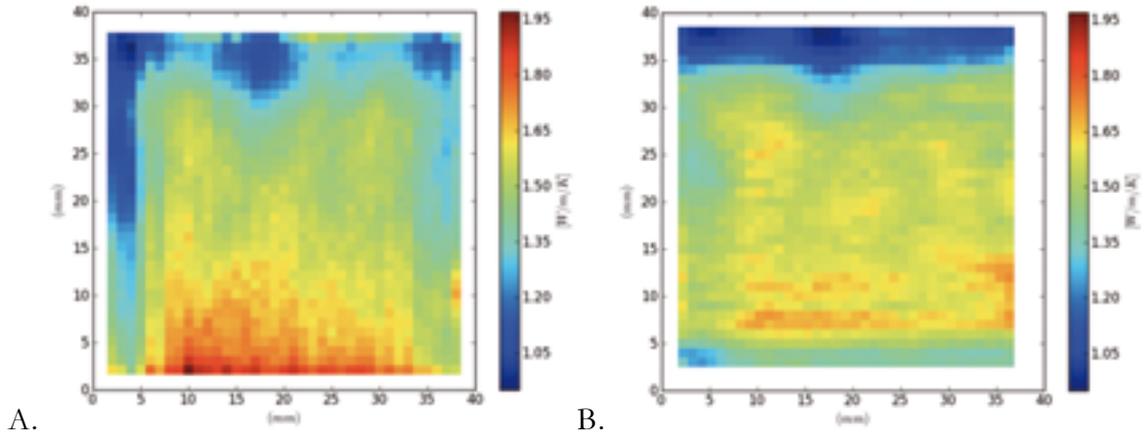


Figure III-9 : Cartes des valeurs de conductivité thermique (échelle de couleur normalisée) de l'échantillon IC-SC 0,6 / CS à l'état sec. **A** : mesures verticales. **B** : mesures horizontales.

On peut observer une sous-évaluation systématique de la conductivité thermique lorsque la distance entre l'axe de mesure et le bord de l'échantillon est petite, c'est-à-dire inférieure à 7 mm (Figure III-9). A titre de comparaison, la lecture du nomogramme (Figure III-4) donne une distance minimum entre le bord de l'échantillon et l'axe de mesure cohérente avec les mesures : supérieur à 6 mm.

Cette sous-évaluation de la conductivité thermique est similaire pour les mesures effectuées sur les échantillons secs et saturés (Figure III-10).

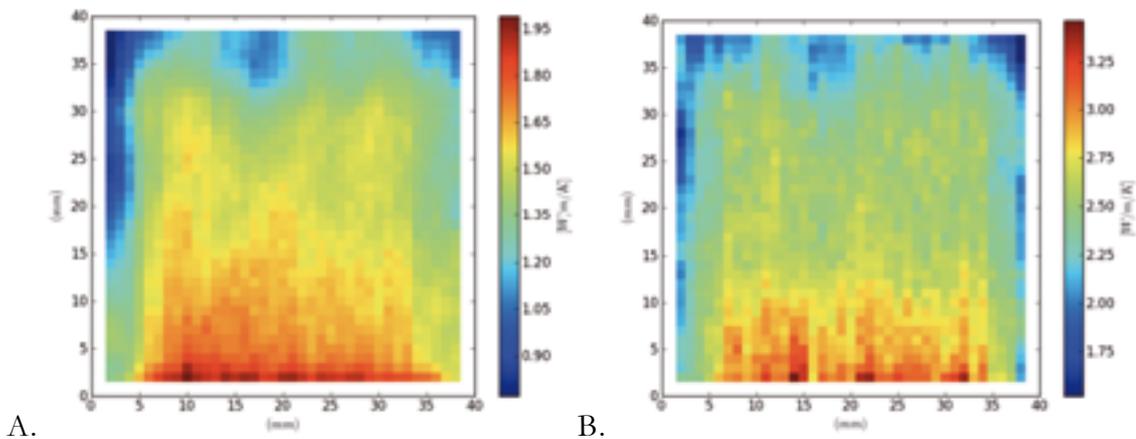


Figure III-10 : Cartes des valeurs de conductivité thermique de l'échantillon IC-SC 0,6 / CS à l'état sec en **A** et à l'état saturé en **B**.

Effets de lignes

Sur la Figure III-9 A, on observe une diminution globale des valeurs de conductivité thermique mesurées allant de la base de l'échantillon vers son sommet. Les mesures sont faites dans la même direction et le même sens que cette diminution. Or, sur la Figure III-9 B, on observe cette même variation alors que

les mesures sont effectuées le long d'un axe perpendiculaire à l'orientation de celle-ci, ce qui exclut toute dérive des valeurs le long d'une même ligne de mesure liée à un protocole inadapté aux échantillons.

On peut également observer un effet de lignes : certaines lignes de mesures donnent des valeurs globalement supérieures ou inférieures, de l'ordre de 5 à 10 %, à celles qui les précèdent ou les succèdent (Figure III-11 A). Le protocole établi (espacement entre les lignes de mesures sur l'échantillon, température de l'étalon, absence de courant d'air, etc.) a seulement permis de limiter cet effet de lignes en intensité par rapport aux premiers essais. La confrontation sur la Figure III-11 des valeurs de conductivité thermique et de la température moyenne de l'échantillon lors des mesures permet de montrer qu'il n'existe pas de lien entre un éventuel « échauffement » de l'échantillon et ce phénomène. La Figure III-10, où sont comparées pour un même échantillon les conductivités thermiques mesurées à l'état sec et saturé, montre que cet effet de lignes ne se retrouve pas aux mêmes ordonnées.

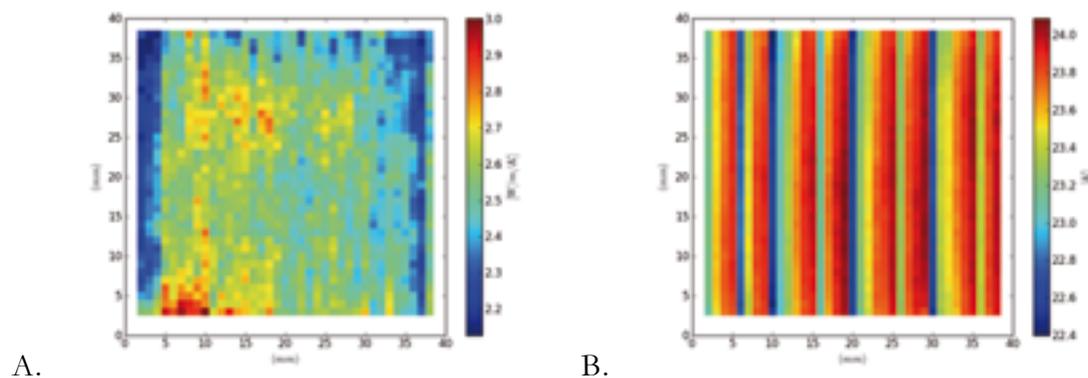


Figure III-11 : Confrontation entre la cartographie des valeurs de conductivité thermique (A) et la température moyenne (B) de l'échantillon IF-SC 0,8 / CS lors des mesures.

Cet effet, dont l'origine n'a pas pu être établie, est néanmoins limité, les artefacts induits peuvent être identifiés lorsque la porosité calculée en est affectée.

1.2.4. Représentation graphique des valeurs

Les premières cartes de conductivité thermique réalisées à Strasbourg ont représenté des granites [Rosener, 2007]. Ces premiers essais ont permis de représenter la porosité de manière relative au travers des échantillons, mais pas de manière absolue. En effet, les granites sont des échantillons où la porosité est une porosité de fracture, ce qui représente un cas particulier pour ce type de mesure.

Le concept permettant la réalisation de cartes de valeur repose sur une succession de mesures permettant de parcourir l'échantillon qui doit être réalisée

deux fois, à l'état sec et saturé, puis le calcul de la porosité est effectué à partir des valeurs obtenues.

Le Thermal Conductivity Scanning permet de réaliser des profils de mesure avec une densité d'un point par millimètre et, à partir d'un profil tous les millimètres, il est possible de calculer une porosité pour chaque millimètre carré de l'échantillon. Chacune de ces valeurs ne peut représenter la porosité d'un millimètre cube d'échantillon, puisque la mesure elle-même affecte presque un demi centimètre cube ($\approx 450 \text{ mm}^3$) des échantillons de mortiers. Une cartographie de la porosité non pas purement locale mais pondérée est donc réalisable et permet d'observer les variations globales de celle-ci au travers des échantillons.

La construction d'une carte représente une quantité importante de données à traiter et pour ce faire, une programmation du traitement et de l'affichage des données a dû être réalisée (annexe C).

Pour être en mesure de lier précisément la position sur l'échantillon à chaque valeur mesurée, l'utilisation d'un papier millimétré [Rosener, 2007] et la réalisation systématique de $n+1$ lignes de mesures pour un échantillon de n mm de large permettent de déterminer l'abscisse du point de mesure. L'enregistrement de la position du point de mesure sur chaque ligne par le dispositif permet de déterminer l'ordonnée du point de mesure. Ainsi, il a été possible de représenter une cartographie de la conductivité thermique avec en abscisse les lignes de mesure et en ordonnée les points de mesures de la base au sommet (face arasée) de l'échantillon (Figure III-12).

La méthode de mesure à l'aide du TCS permet d'obtenir un point de mesure par millimètre carré. La représentation graphique de ces points de mesures donne une cartographie à l'aspect très « pixellisée » (Figure III-12 A). Cette pixellisation insuffisante rend l'observation désagréable car elle fragmente l'évolution continue des valeurs au travers de l'échantillon.

Afin de rendre les cartes plus lisibles, il a fallu définir une méthode d'interpolation. Pour cela les contraintes suivantes ont été définies :

- Les valeurs mesurées ne doivent pas être modifiées, ce qui exclu tous types de lissages classiques des images qui ont tendance à moyenniser les valeurs entre elles et à faire « disparaître » certaines variations avec un effet de flou.
- La variation entre deux points de mesures doit être continue, mais pas forcément monotone.

Ainsi, il a été choisi d'utiliser une interpolation de type RBF (Radial Basis Function) permettant ainsi de décupler le nombre de points à afficher sans modifier les valeurs (Figure III-12 B).

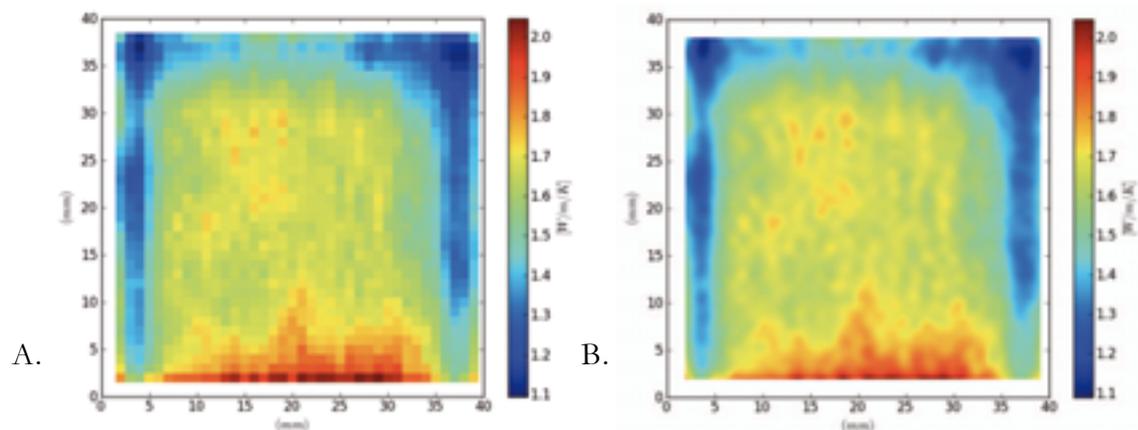


Figure III-12 : Cartes des valeurs de conductivité thermique de l'échantillon 1F-SF 0,6 /CS à l'état sec. *A* : carte des points de mesures. *B* : carte interpolée.

1.3. Validation du protocole

Des mesures effectuées sur des prismes de $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$, ont permis de réaliser des cartes de porosité sur une coupe d'un demi échantillon : $50 \times 100 \text{ mm}^2$. Les bords droit et gauche de l'échantillon analysé représentant respectivement la partie externe, coffrée et le cœur de l'échantillon (Figure III-13). La sous-évaluation des conductivités thermiques mesurées dans les 7 premiers millimètres des bords droit et gauche est visible sur les 2 cartes de conductivité thermique, à l'état sec et saturé. Sur la carte de porosité, les valeurs au niveau du bord gauche, le cœur de l'échantillon, ne sont pas affectées par cette sous-évaluation : cette partie de l'échantillon, pouvant être considéré comme homogène, présente sur la carte des valeurs de porosité homogène.

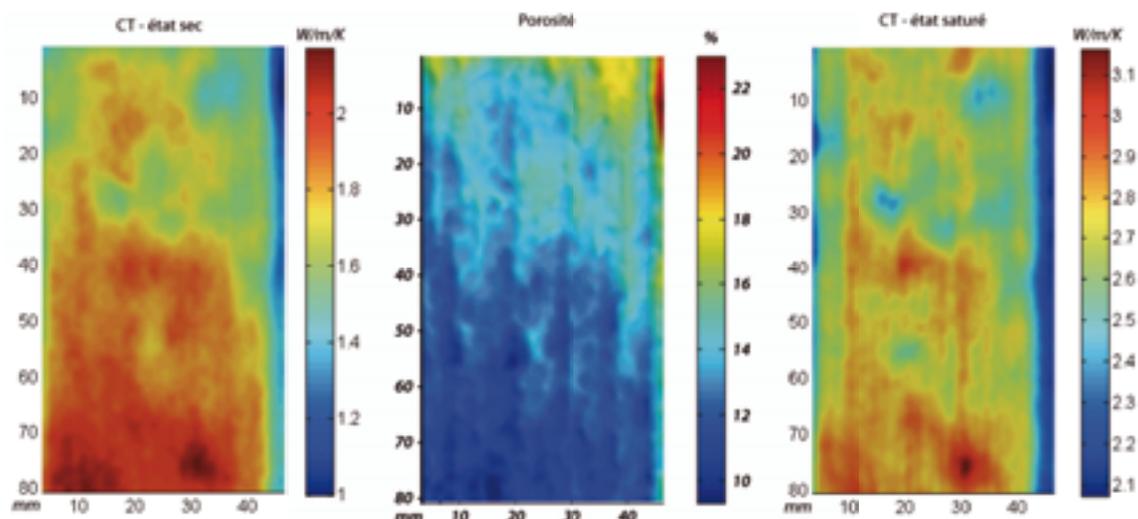


Figure III-13 : Cartographie de la conductivité thermique à l'état sec, de la porosité et de la conductivité thermique à l'état saturé d'un échantillon de mortier, CEM I /CS.

2. RESULTATS

Les essais de conductivité thermique vont permettre d'obtenir dans un premier temps la cartographie de la porosité des échantillons qui permettra de confirmer l'étendue d'une hétérogénéité particulière appelée la peau. Une nouvelle approche plus fine permettra ensuite de relier l'évolution de la conductivité thermique des échantillons avec la structure de la matière solide (proportion relative des granulats).

2.1. Une hétérogénéité de la structure poreuse : la peau

La peau est une expression imagée pour représenter une enveloppe, une couche superficielle. Concernant les matériaux cimentaires, le terme a déjà été employé en désignant une couche de faible épaisseur dont la structure particulière est conditionnée par des interactions avec les parois du moule lors de la mise en place [Kreijger, 1984; Perraton and Aïtcin, 2001]. Ainsi, dans cette couche, c'est principalement la diminution du rapport volumique granulat / ciment qui implique la modification des propriétés physiques comme la porosité et c'est la taille des granulats qui définit l'épaisseur de cette couche.

2.1.1. Caractérisation par capillarité et porosimétrie au mercure

Les observations faites par B. Dumez en 2003 ont amorcé la réflexion sur les phénomènes de peau [Dumez, 2003]. En effet, lors d'essais d'absorption capillaire sur des cubes de mortier, il a remarqué que la montée de la frange capillaire ne se corrélait pas avec la prise de masse. Pour expliquer ce phénomène, L. Delmas a effectué des absorptions capillaires sur des cubes de mortiers sciés, afin de pouvoir observer l'évolution de la frange capillaire au sein de l'échantillon [Delmas, 2006]. Il a ainsi pu observer que l'absorption de l'eau par l'échantillon se faisait préférentiellement le long des faces latérales de l'échantillon, et ce, en s'assurant à l'aide d'un géotextile que cette absorption se faisait sans interruption et uniquement par la face inférieure.

Nous avons observé ce phénomène sur des pâtes de ciment (Figure III-14 A), où l'absorption d'eau par l'échantillon se fait préférentiellement le long des faces coffrées sur une épaisseur inférieure au millimètre [Sébastien Roux, 2008]. Etant donné l'absence de granulat, la faible pénétration au sein de l'échantillon de cette absorption préférentielle peut très bien être expliquée par la description du phénomène de peau de Perraton [Perraton et al., 2002] : lors du serrage nécessaire à la fabrication des prismes de pâtes de ciment, un effet de paroi provoque une forte augmentation du rapport E/C au niveau des parois du moule responsable d'une porosité du matériau supérieure et de faciès cristallographiques particulier [Martin,

2008], induisant des cinétiques d'absorption capillaire supérieures à la surface du matériau.

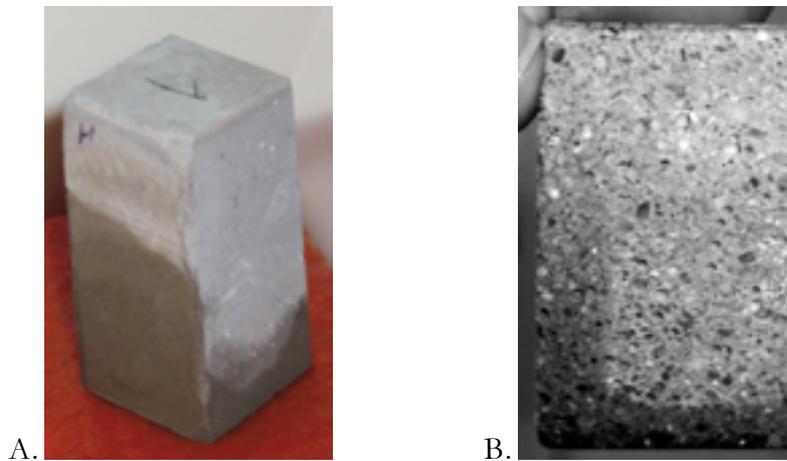


Figure III-14 : Photographies montrant la géométrie particulière des franges capillaires sur des échantillons, prismes de $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ sciés, contenant 60% de laitier de haut fourneau. A : pâte de ciment durci après une cure normalisée (CEM I) [Sébastien Roux, 2008]. B : mortier normalisé après une cure sèche (CEM I). La vue de la face sciée montre une épaisseur de peau quasi nulle dans le cas de la pâte de ciment et une épaisseur de 7 mm pour le mortier, essais réalisés avec [Bonnetto et al., 2008].

Sur la Figure III-14 B, on peut observer sur la face sciée d'un mortier normalisé contenant 60% de laitier de haut fourneau (cure sèche), une absorption préférentielle dans la peau qui s'étend le long de la face latérale et sur une épaisseur de 7 mm. Pour expliquer cette absorption préférentielle, des porosimétries mercure ont été réalisées dans cette peau et au cœur des échantillons (Figure III-15). Outre le fait que la porosité soit supérieure dans la peau, les rayons caractéristiques augmentent de manière importante : de $0,1 \mu\text{m}$ à $0,4 \mu\text{m}$, ce qui a pour conséquence d'augmenter les cinétiques d'absorption dans la peau (cf Eq. II-13). L'injection orientée en Figure III-15 montre que la surface coffrée présente des seuils d'accès inférieurs à ceux du cœur de l'échantillon : $0,07 \mu\text{m}$ contre $0,1 \mu\text{m}$ respectivement ; or cette propriété est vraisemblablement compensée par le nombre de ces seuils d'accès : la surface coffrée qui est également la surface de contact de l'échantillon avec l'eau ne limite pas les débits lors des absorptions capillaires.

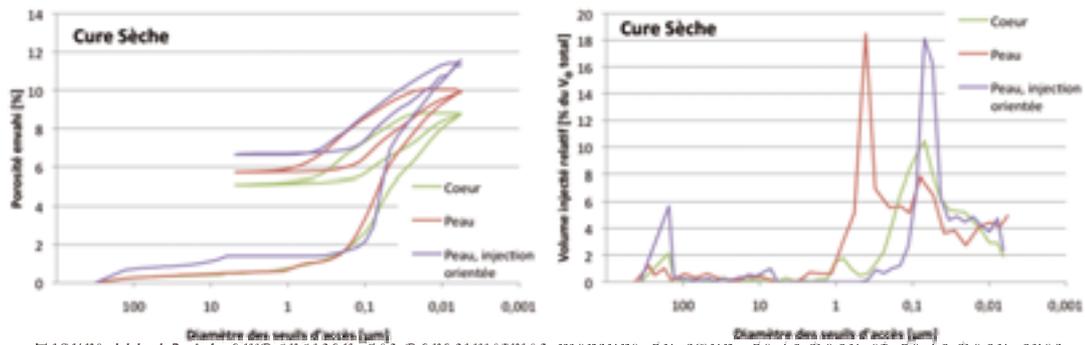


Figure 111-13 : Comparaison des porosimétries mercure au cœur, de la peau et de la peau avec l'injection de mercure orientée uniquement par la surface coffrée (IF-SC 0,6 / cure sèche).

Les cinétiques d'absorption capillaire supérieures de cette zone peuvent donc être expliquées par une porosité supérieure et des rayons caractéristiques supérieurs, l'effet de paroi décrit par Perraton ne permet plus d'expliquer cette porosité sur une profondeur de 7 mm avec des granulats ayant une dimension inférieure à 2 mm (Tableau III-1).

Tamis [mm]	Refus cumulés [g.g ⁻¹]
0,08	0,99 ± 0,01
0,16	0,87 ± 0,05
0,50	0,67 ± 0,05
1,00	0,33 ± 0,05
1,60	0,07 ± 0,05
2	0

Tableau III-1 : Composition granulométrique par tamisage conforme aux exigences de la norme EN 196-1 du sable normalisé.

Ces observations nous ont amené à proposer une nouvelle définition de la peau qui ne se base pas sur l'évolution du rapport granulat / ciment, mais sur la différence des propriétés physiques : la peau est la partie superficielle du matériau qui fait fonction d'interface entre l'environnement extérieur et la partie interne homogène du matériau, le cœur, et où les propriétés physiques (porosité, perméabilité...) sont différentes de celles du cœur.

Les imbibitions capillaires sont des essais dynamiques qu'il n'est pas possible d'interrompre sans compromettre les observations. La progression du front capillaire est continue au travers de l'échantillon, ce qui peut amener à une sur-évaluation de l'épaisseur de la peau. Pour confirmer les épaisseurs observées lors des imbibitions capillaires, il fallait une nouvelle procédure pour établir un profil de porosité voire de perméabilité au travers des échantillons. Couper les carottes en tranches s'est avéré à la fois trop délicat : l'épaisseur minimum pour garantir l'intégrité de l'échantillon d'un diamètre de 18 mm est de 2 mm, sans

compter la perte de matière liée au passage de la scie, soit presque 1 mm. De plus, une faible épaisseur d'échantillon est inadaptée pour les mesures de perméabilité (1 cm à 2 cm selon la perméabilité) ce qui excluait de suite la possibilité d'un profil de porosité satisfaisant.

Ainsi, des mesures de conductivité thermique ont été effectuées dans l'objectif de réaliser de manière non destructive une cartographie de la porosité afin d'évaluer la distribution de porosité et l'épaisseur de la peau des échantillons de mortier et de la comparer à celle déterminée lors des mesures d'absorption capillaire (Figure III-17).

2.1.2. Profils et cartes de porosité

La construction de profils de porosité à partir des porosités calculées pour l'échantillon IF-SF 0,8 /CS est représentée en Figure III-16. On distingue deux types de variation sur ces profils : la première s'étend sur toute la largeur de l'échantillon et la seconde entre 2 lignes de mesures donne un aspect en « dent de scie » aux profils. Cette seconde variation d'une amplitude de $\pm 5\%$ est l'artefact des effets de lignes. La variation principale des profils montre une augmentation systématique de la porosité entre le cœur et la peau des échantillons. Les différents profils montrent également l'augmentation de la porosité, de $\sim 13\%$ à $\sim 20\%$, entre la base et le sommet de l'échantillon IF-SF 0,8 /SC.

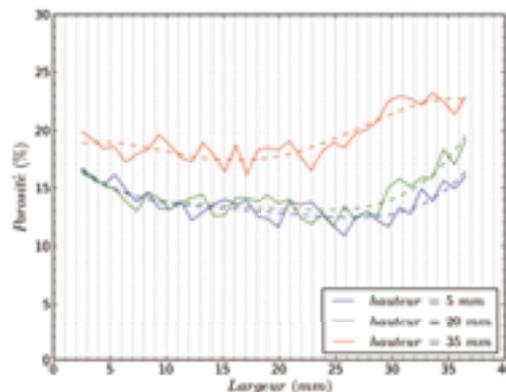


Figure III-16 : Profils de porosité de bords en bords à trois hauteurs différentes, 5 mm, 20 mm et 35 mm de l'échantillon IF-SF 0,8 /CS.

Les profils de porosité ne permettent pas de proposer une unique figure simple permettant d'observer la distribution de la porosité au travers de toute la surface de l'échantillon analyser : il faudrait multiplier les profils et réaliser une série de figures pour rendre compte cette distribution. De plus, les artefacts dus aux effets de ligne gênent la lecture de ces profils. La réalisation d'une carte de

l'échantillon qui rend compte de la porosité au travers d'une échelle de couleur s'avère ainsi plus intéressant.

Une première observation des cartes de porosité montre des structures linéaires allant de la base des échantillons jusqu'au sommet (Figure III-17). Ce sont les effets de lignes déjà mis en évidence sur les profils de porosité (Figure III-16). La déviation des valeurs lors des mesures de conductivité thermiques est faible, de l'ordre de $\pm 5\%$, mais elle peut être différente pour une même ligne de mesure effectuée sur l'échantillon sec et saturé en eau. Ainsi, cet effet peut s'annuler ou s'additionner entre les deux mesures et donner un aspect stratifié à la carte de porosité. Cet effet de ligne est d'autant plus important pour les matériaux de notre étude qu'ils sont homogènes et que l'étendue des valeurs mesurées est faible : de 1 à 2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les échantillons secs et de 2 à 3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les échantillons saturés.

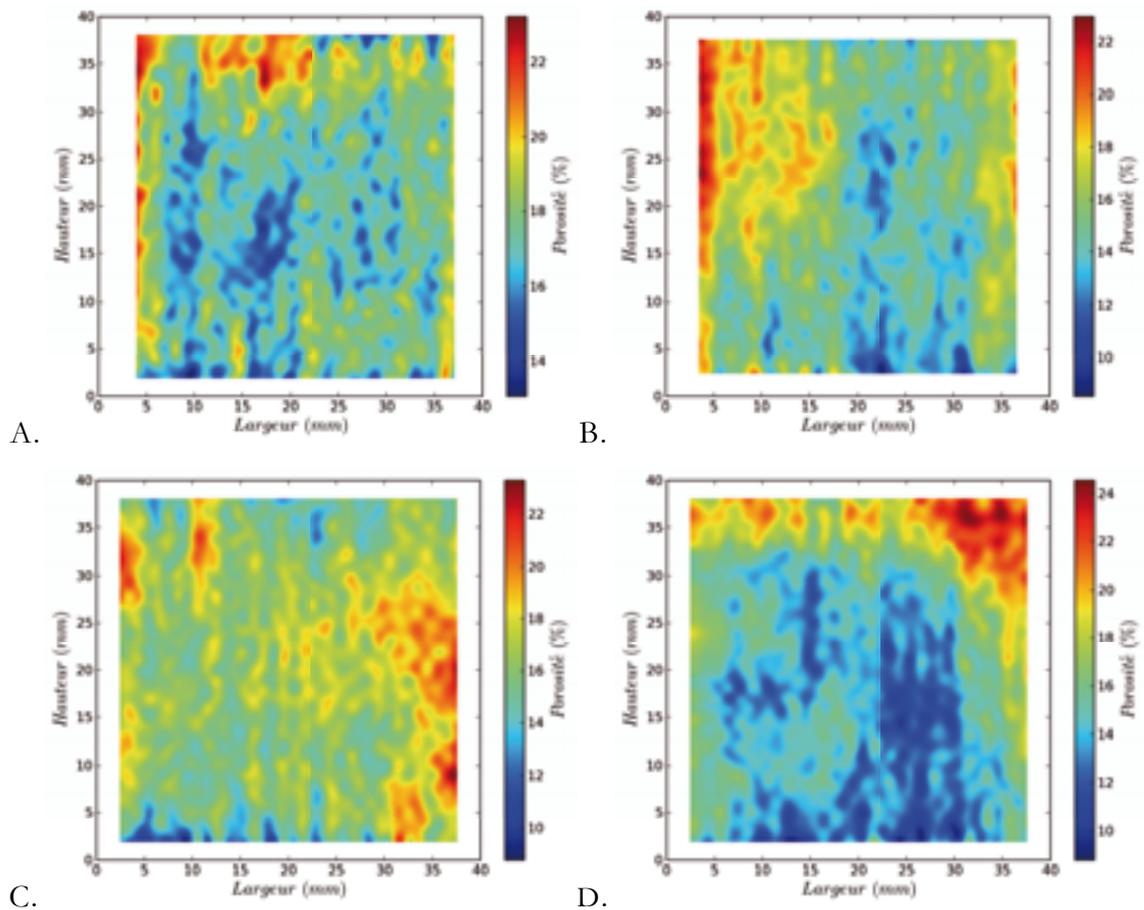


Figure III-17 : Carte de porosité d'échantillon de mortier.

A : IC-SC 0,8 /CS. **B** : IC-SF 0,45 /CS. **C** : IC-SF 0,6 /CS. **D** : IF-SF 0,8 /CS.

Une fois ce dernier artefact identifié, on peut observer l'inhomogénéité de la distribution de la porosité à travers l'échantillon (Figure III-18). Pour l'échantillon IC-SC 0,8 /CS, le cœur de l'échantillon a une porosité moyenne de

17 %, la base de l'échantillon 17,1 %, le sommet 19 % et les bords droit et gauche respectivement 18,2 % et 19,8 %. La zone centrale de l'échantillon allant de la base au sommet a une porosité moyenne de 17,6 % et correspond à la zone où la carotte pour les imbibitions capillaires a été prélevée. La porosité de cette carotte par saturation en eau sous vide partiel a été déterminée à 19,5 %. La porosité moyenne calculée pour toutes les données de la carte donne 17,7 % contre 20,8 % pour la détermination du même échantillon par saturation en eau. La porosité du cœur de ce même échantillon a été évaluée par porosimétrie mercure à 15,7 %. La différence dans les valeurs de porosité mesurées s'explique par les différentes mouillabilités des fluides utilisés pour saturer la porosité ainsi que par les volumes d'échantillons analysés : les échantillons préparés pour les mesures de conductivité thermique ont un volume de $28^{\pm 1}$ cm³, une carotte équivaut à $9,9^{\pm 0,3}$ cm³, les prélèvements pour la porosimétrie mercure ont un volume de l'ordre de $1,4^{\pm 0,3}$ cm³ et les porosités calculées correspondantes concernent un volume de matériau défini par les surfaces représentatives sur une profondeur maximale de 9 mm, soit respectivement 11 cm³, 6,3 cm³ et 1,1-1,6 cm³. Ceci nous amène, en considérant le matériau homogène, à estimer les résultats calculés à partir des données de conductivité thermique cohérents avec les autres méthodes de mesure utilisées dans ce travail.

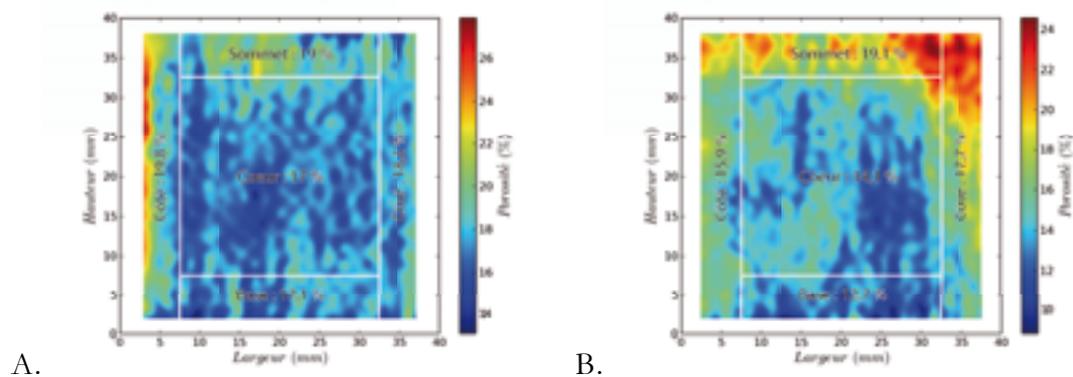


Figure III-18 : Détermination de la porosité moyenne des différentes zones que sont la base, le sommet, les bords latéraux et le cœur de l'échantillon.

A : IC-SC 0,8 / CS. B : IF-SF 0,6 / CS.

2.1.3. Paramètres d'influences

Les matériaux cimentaires doivent faire prise dans un premier temps pour former un solide cohérent, puis une phase de durcissement est nécessaire pour garantir leur résistance mécanique. Ces phénomènes de prises et de durcissement sont liés à des réactions chimiques qui ont lieu lorsque les grains de ciment anhydres sont mis en solution aqueuse comme expliqué au chapitre II. La cure définit la durée, la température et l'hygrométrie où la phase de durcissement a lieu

pour les échantillons de mortiers et ces conditions influencent la formation des hydrates des ciments. Les comportements dus aux différents ciments utilisés ont donc été comparés en fonction des cures.

La cure

Les observations des franges capillaires sur les échantillons issus d'une cure normalisée, Figure III-19, montrent une absorption homogène de l'eau par le cœur et une montée de la frange capillaire plus rapide le long de la surface coffrée, quelle que soit la nature du ciment. L'échantillon fabriqué à partir de laitier de haut-fourneau, Figure III-19 B, montre une face sciée plus sombre que les surfaces coffrées : ceci est dû aux sulfates non oxydés au cœur de ces échantillons responsables d'une couleur bleu-vert.

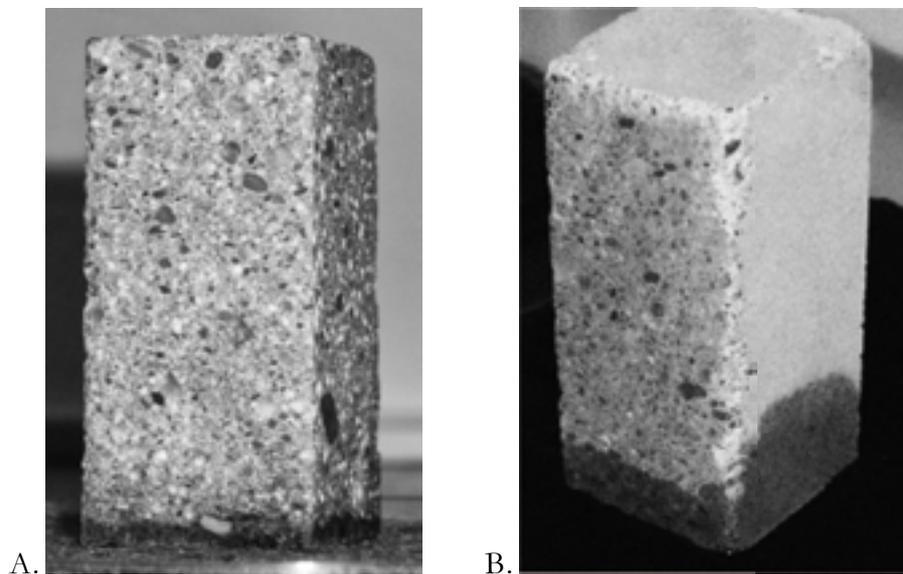


Figure III-19 : Mise en évidence des franges capillaires sur des quart de prisme de mortier (25x25x50 mm³) après une cure normalisée. A : mortier de CEM I. B : mortier de laitier de haut-fourneau (plus de 80 %).

La différence induite par une maturation des échantillons avec une température inférieure, en cure froide, est une cinétique d'absorption capillaire sur les surfaces coffrées égale voire inférieure à celle au cœur des échantillons comme le montre la Figure III-20, quelle que soit la nature du ciment.

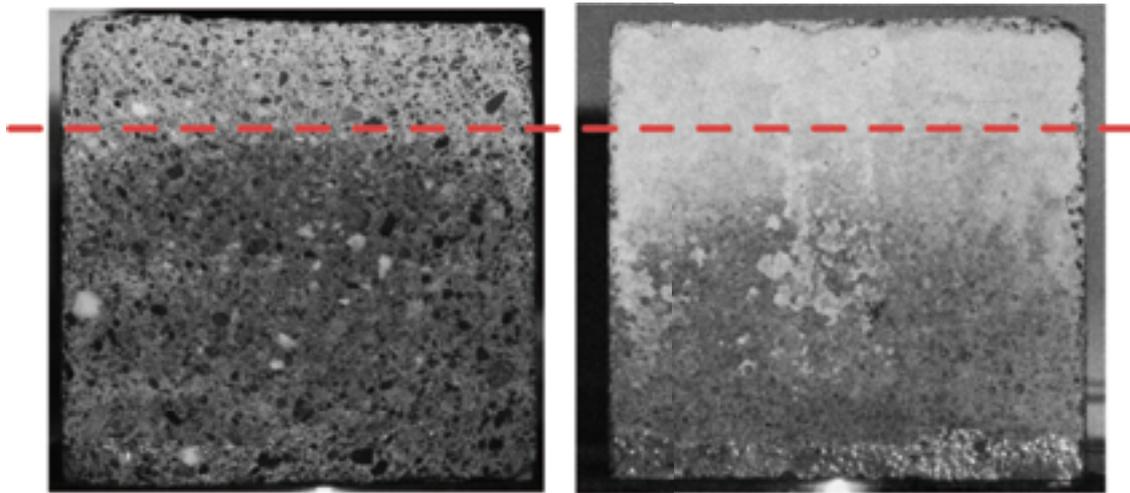


Figure III-20 : Mise en évidence de la frange capillaire sur un demi prisme ($50 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$) d'échantillon de mortier après une cure froide (45 % de laitier de haut-fourneau), vu de la face sciée à gauche (granulats visibles), vu de la face coffrée à droite.

Les observations des franges capillaires sur les échantillons de mortier issus d'une cure sèche montrent des cinétiques d'absorptions supérieures le long des faces coffrées sur une épaisseur allant de 5 à presque 10 mm selon la nature du ciment (Figure III-21).

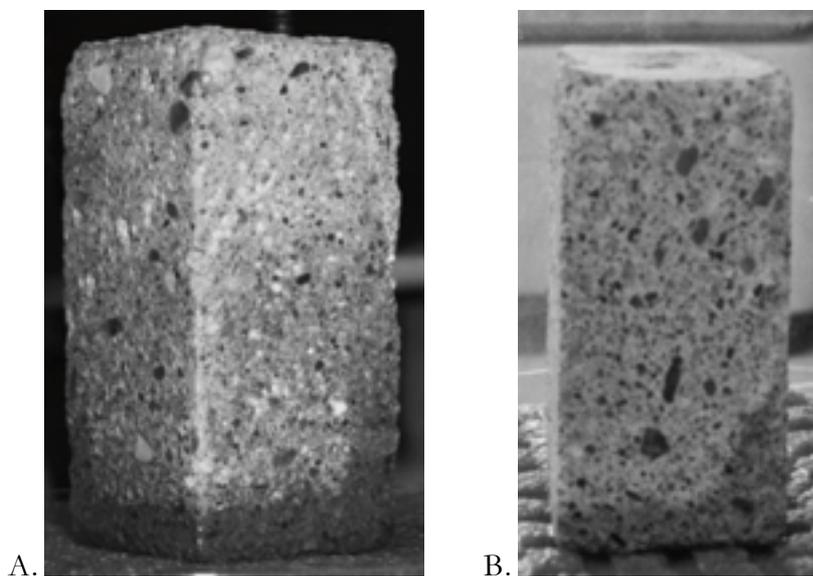


Figure III-21 : Mise en évidence des franges capillaires sur des quart de prisme de mortier ($25 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$) après une cure sèche. A : mortier de CEM I. B : mortier de laitier de haut-fourneau (plus de 80 %).

La définition de la peau par Kreijger et Perraton [Kreijger, 1984; Perraton and Aïtcin, 2001] est satisfaisante pour les échantillons issus des cures normalisée et froide, avec une humidité relative égale à 100 %. Pour les échantillons issus d'une

cure sèche, à la même température que pour la cure normalisée mais avec une hygrométrie de 40 ± 2 %, la peau mise en évidence par les franges capillaires s'étend bien au-delà de ce que prévoit le modèle de Perraton [Perraton and Aïtcin, 2001] : la peau n'a plus une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 mm, mais de 5 à presque 10 mm. La peau, définie par des vitesses de transferts de fluides supérieures à celles du cœur voit donc son épaisseur sensiblement affectée par une baisse de l'hygrométrie pendant la phase de durcissement.

La nature du ciment

Les franges capillaires observées lors des essais n'ont pas permis de différencier les peaux en fonction de la nature du ciment pour les échantillons issus des cures normalisées et froides. Pour les échantillons issus d'une cure sèche, toutes les nuances cimentaires utilisées ont une peau dont l'épaisseur augmente par rapport à la cure normalisée.

La substitution dans ces conditions de clinker par du laitier de haut-fourneau tend à encore augmenter l'épaisseur de cette peau de 1 à 3 mm. Nous avons regardé si l'augmentation de cette épaisseur de peau était la conséquence de la seule présence de laitier de haut-fourneau dans le ciment ou si cette épaisseur était fonction de la proportion de clinker substituée. Mais définir une épaisseur de peau à partir des franges capillaires est difficile, car il n'y a pas toujours de rupture nette comme en Figure III-21 A pour un échantillon fabriqué avec du CEM I : la hauteur de la frange capillaire varie progressivement du cœur vers la peau pour les échantillons fabriqués à partir de laitier comme illustré en Figure III-21 B. Ceci n'étant rien d'autre que la conséquence de la diminution des rapports de cinétique d'imbibition entre le cœur et la peau en présence de laitier.

2.1.4. Conclusion

Une nouvelle définition de la peau est avancée : partie superficielle où les transferts de fluide sont différents de ceux du cœur des échantillon. Cette nouvelle définition englobe celle proposée par Kreijger et Perraton [Kreijger, 1984; Perraton and Aïtcin, 2001] et l'étend pour les échantillons qui n'ont pas mûri dans un environnement saturé en eau.

La cartographie de la porosité à partir des données de conductivité thermique permet, à l'aide d'une visualisation directe de la variation de la porosité à travers l'échantillon, de confirmer une porosité supérieure pour une peau d'épaisseur 6 ± 1 mm pour des échantillons de mortiers après une cure sèche.

Cette cartographie permet de comparer la porosité de différents échantillons avec une importante quantité de données « échantillon-référencé » : ce qui a pour intérêt de minimiser les erreurs et les mauvaises interprétations dues aux artefacts des mesures. Nous allons maintenant analyser les conductivités thermiques de ces deux états pour essayer d'en extraire des informations sur les propriétés texturales des échantillons.

2.2. Analyse de la structure solide du matériau

Pour extraire des informations sur la structure solide des mortiers, une nouvelle analyse basée sur les deux conductivités thermique reliées dans la loi de mélange géométrique est proposée.

2.2.1. Modèle à deux phases : matrice solide – porosité

La représentation, pour les mêmes coordonnées sur l'échantillon, de la conductivité thermique à l'état saturé en fonction de la conductivité thermique à l'état sec montre une répartition des points formant un nuage. Les paramètres qui influencent la forme de ce nuage sont, d'une part la porosité dans sa largeur, et d'autre part la conductivité thermique de la matrice solide dans son épaisseur.

Les valeurs sont issues des mesures de conductivité thermiques sur les mortiers au laitier de haut-fourneau (80 %), toutes finesses de mouture confondues (paramètre non significatif).

Valeur des porosités des échantillons selon leur état de saturation

La porosité a été calculée à partir de deux mesures de conductivité thermique, avec l'échantillon à l'état sec et saturé en eau pour une densité de points de 1 mm^{-2} (Eq. III-26). On peut ainsi voir la porosité comme une fonction de ces deux conductivités thermiques à l'état sec et saturé, respectivement λ_{dry} et λ_{sat} (Eq. III-15 et Eq. III-27).

$$\Phi(\lambda_{dry}, \lambda_{sat}) = cste \times \ln\left(\frac{\lambda_{sat}}{\lambda_{dry}}\right) \quad \text{Eq. III-27}$$

Remarques sur l'Eq. III-27 :

- une porosité négative n'a pas de sens physique, la conductivité thermique à l'état saturé est donc supérieure ou égale à celle de l'échantillon à l'état sec ;
- la porosité est nulle lorsque ces conductivités thermiques sont égales.

La représentation graphique des points de mesures des échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau (cure sèche) montre un nuage de point dont les valeurs de conductivité thermiques à l'état sec vont de 0,9 à 2,1 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, de 1,6 à 3,6 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à l'état saturé et de 8,8 à 24,5 % pour la porosité (Figure III-22). La bissectrice sur le graphique correspond à une porosité nulle. Les histogrammes permettent de rendre compte de la densité de points à travers le nuage : la zone dense est dans la fourchette [1,5-1,7 ; 2,5-2,7], cette zone correspond aux points dont les valeurs de porosité s'étendent de 13 à 17 %. Les histogrammes sont asymétriques et montrent qu'il y a très peu de valeurs pour des conductivités supérieures à la fourchette précitée et que le nombre de point diminue progressivement dans les valeurs inférieures.

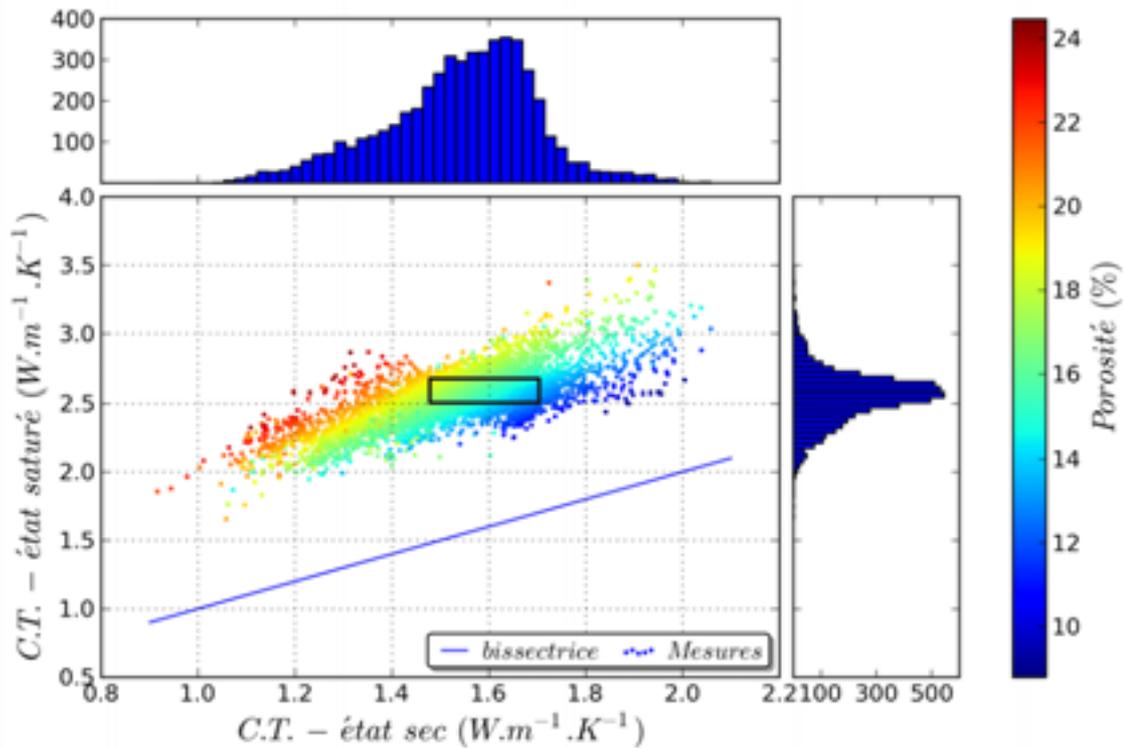


Figure III-22 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur leur porosité associée. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique.

La conductivité thermique effective λ_{eff} des échantillons est liée à la conductivité thermique du fluide saturant la porosité, celle de la matrice solide et de leur proportion volumique respective (Eq. III-9). La conductivité thermique du fluide peut être considérée constante, ainsi, la conductivité thermique effective peut donc s'exprimer comme une fonction de la porosité et de la conductivité thermique de la matrice solide (Eq. III-28).

$$\lambda_{eff}(\phi, \lambda_{mat}) = \lambda_{fluide}^{\phi} \times \lambda_{mat}^{1-\phi} \quad Eq. III-28$$

La conductivité thermique effective a été mesurée, la porosité a été calculée pour chaque couple de conductivité thermique mesuré et la conductivité thermique du fluide pouvant être considérée constante, seule la conductivité thermique de la matrice solide reste une variable inconnue, qui peut être exprimée pour chaque point de mesure comme suit :

$$\lambda_{mat} = \left(\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_{fluide}^{\phi}} \right)^{\frac{1}{1-\phi}} \quad Eq. III-29$$

De la même manière que pour la porosité, il est possible de représenter pour chaque point de mesure sa conductivité thermique de la matrice solide calculée (Figure III-23). Les valeurs vont de 2,3 à 5,3 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec une valeur de 3,6 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la zone du nuage la plus dense.

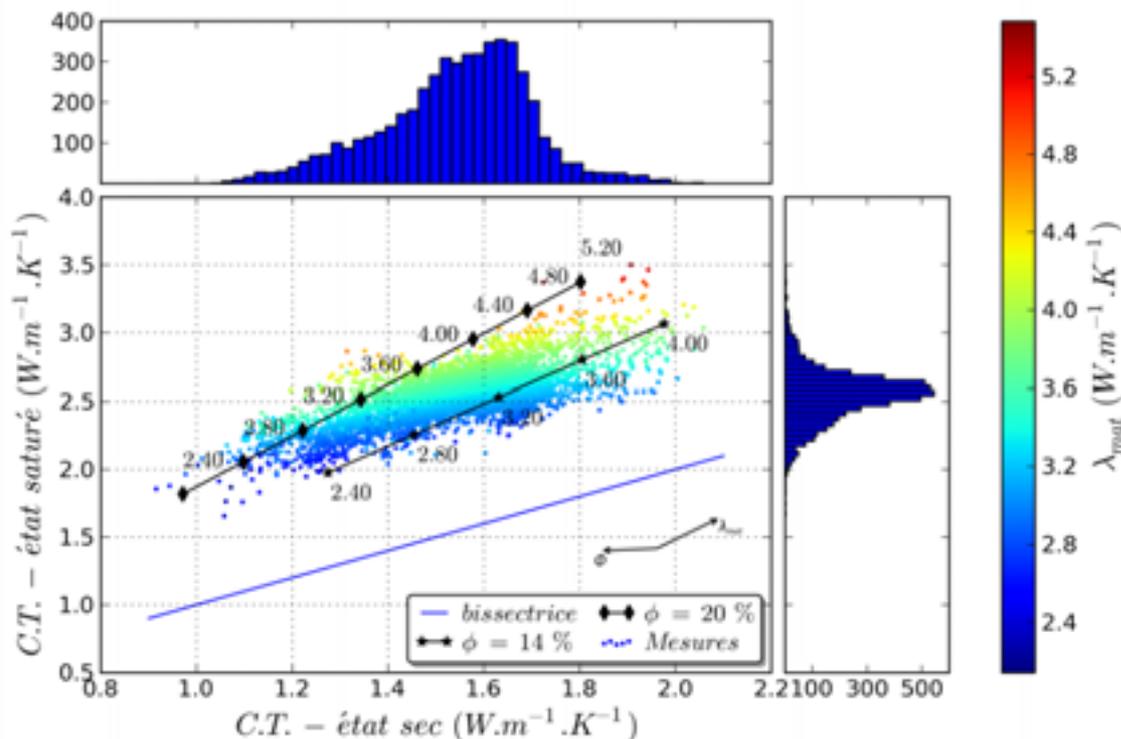


Figure III-23 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur la conductivité thermique de la matrice solide. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique. Les segments représentent la variation des valeurs de conductivité thermique de la matrice solide pour 14 et 20 % de porosité.

Pour identifier les paramètres qui peuvent faire varier la conductivité thermique de la matrice solide, il faut décomposer celle-ci : avec une phase pour la pâte de ciment et une phase pour les granulats, en l'occurrence le sable.

2.2.2. Modèle à trois phases : sable – pâte de ciment - porosité

Les paramètres qui influencent la forme du nuage sont donc la porosité dans sa largeur et la conductivité thermique de la matrice solide dans son épaisseur. Pour expliquer la variation de la conductivité thermique de la matrice solide, il faut commencer par déterminer les paramètres qui peuvent l'influencer dans les échantillons de mortier. La matrice solide des échantillons de mortier est

composée de sable siliceux et de pâte de ciment durci. On a donc comme paramètres :

- la conductivité thermique du sable λ_{sable} ;
- la conductivité thermique de la pâte de ciment λ_{pcd} ;
- la proportion volumique de sable V_s ;
- la proportion volumique de la pâte de ciment V_c .

On peut exprimer ainsi, toujours sur le modèle d'une loi de mélange, la conductivité thermique effective en fonction de tous ces paramètres :

$$\lambda_{eff} = \lambda_{fluide}^{\phi} \times \lambda_{sable}^{V_s} \times \lambda_{pcd}^{1-\phi-V_s} \quad Eq. III-30$$

Le sable est composé de quartz, minéral dont la conductivité thermique est fortement anisotrope (de 6 à 12 W.m⁻¹.K⁻¹) et dont la conductivité thermique moyenne est de 7,7 W.m⁻¹.K⁻¹. Cette valeur moyenne sera utilisée en première approximation, compte tenu de la taille des grains, principalement inférieure à 1,6 mm, au vu de la dimension de la zone de l'échantillon affectée par les transferts de chaleur, un hémisphère de 7 mm de diamètre.

Les proportions volumiques du sable et de la pâte de ciment peuvent être estimées grossièrement pour l'ensemble de l'échantillon à partir des constituants des gâchées :

	Masse [g]	Masse volumique [g.cm ⁻³]	Volume [cm ³]	Proportion volumique [%]
Sable	1350	2,650	509,4	58,76
Ciment (60 % de laitier)	450	2,910	154,6	17,83
Eau	202,5	0,998	202,9	23,41

Tableau III-2 : Proportion des différents phases constituant les échantillons de mortier.

Influence de la conductivité thermique de la pâte de ciment

Après une cure sèche, les échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau ont une porosité de l'ordre de 17-20 %, ce qui correspond grossièrement au volume occupé initialement par l'eau. D'après le Tableau III-2, la proportion de sable dans la phase solide, soit le rapport $V_s/(V_c+V_s)$ vaut 76,66 %. Si on considère dans un premier temps ce rapport constant, il ne reste qu'une variable dans l'Eq. III-30, la conductivité thermique de la pâte de ciment λ_{pcd} qui peut alors être exprimée comme suit :

$$\lambda_{pcd} = \left(\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_{fluide}^{\phi} \times \lambda_{sable}^{\frac{3}{4}(1-\phi)}} \right)^{\frac{4}{1-\phi}} \quad Eq. III-31$$

Les résultats obtenus sont représentés en Figure III-24. L'étendue des valeurs de conductivité thermique de la pâte de ciment est d'un ordre de grandeur : de 0,1 à 1 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La conductivité thermique de la pâte de ciment peut varier avec :

- la variation de sa composition minéralogique ;
- la présence en proportion variable d'une porosité résiduelle, inaccessible à l'eau lors de la saturation des échantillons et saturé par un fluide de conductivité thermique faible, soit inférieur à 0,08 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comme l'air ($\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

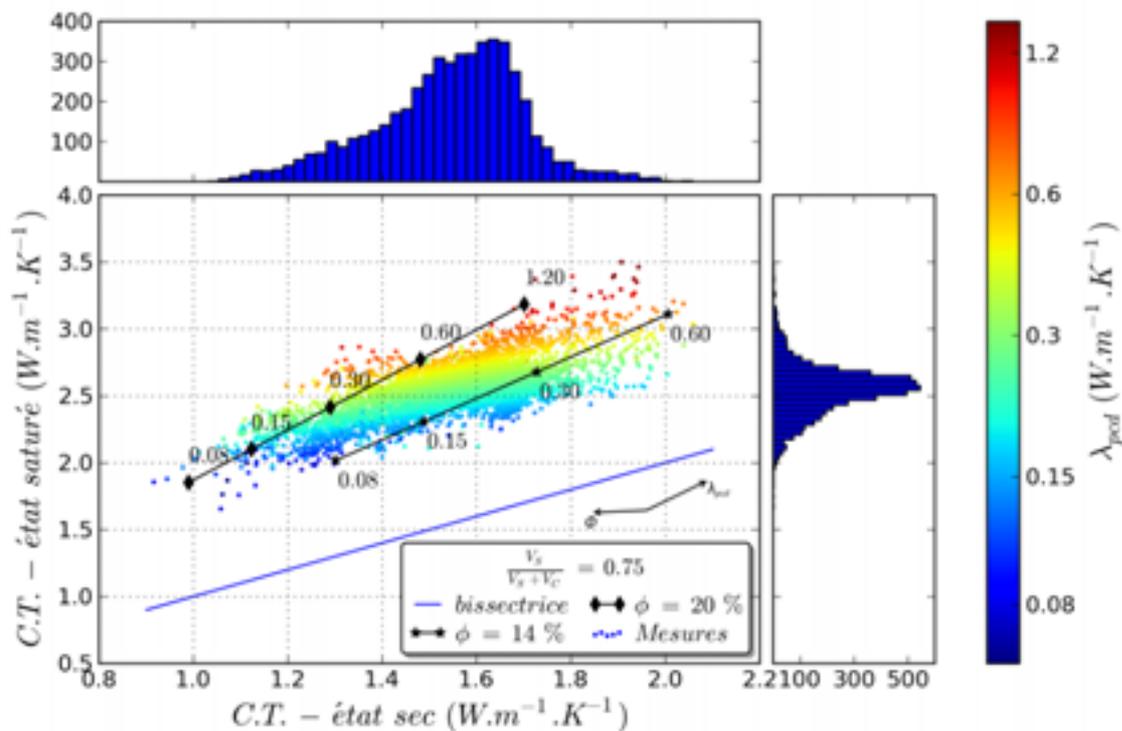


Figure III-24 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur la conductivité thermique de la pâte de ciment pour un rapport $V_s/(V_s+V_c) = 0,75$. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique. Les segments représentent la variation des valeurs de conductivité thermique de la pâte de ciment pour 14 et 20 % de porosité.

La composition minéralogique du ciment au laitier de haut fourneau peut varier très localement, à l'échelle du grain de ciment, mais est globalement constante comme expliqué au chapitre II. La porosité de la structure des C-S-H, qui peut représenter 28 % du volume de la pâte de ciment [Hassen, 2006], est accessible à l'eau, la porosité résiduelle peut donc toujours être considérée comme négligeable. Ces deux paramètres ne permettent pas d'expliquer la variation de conductivité thermique de la pâte de ciment calculée mais laissent supposer la

présence d'une porosité n'étant pas saturée par l'eau lors des mesures de conductivité thermique sur les échantillons saturés : les bulles d'air en surface. Cette hypothèse peut expliquer les quelques points en marge du nuage aux valeurs de conductivité thermique les plus faible (Figure III-5) mais ne permet pas d'expliquer l'étendue de l'épaisseur du nuage.

Influence du rapport sable – pâte de ciment

Si l'on fixe arbitrairement la conductivité thermique de la pâte de ciment à $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, on peut exprimer, toujours à partir de l'Eq. III-30, la proportion de sable de la phase solide $V_s/(V_s+V_c)$ comme suit :

$$\frac{V_s}{V_s + V_c} = \frac{\ln(\lambda_{eff} / \lambda_{fluide}^\phi / \lambda_{pcd}^{1-\phi})}{(1 - \phi) \times \ln\left(\frac{\lambda_{sable}}{\lambda_{pcd}}\right)} \quad \text{Eq. III-32}$$

Les résultats, en Figure III-25, montrent que la variation de la proportion de sable de 65 à 85 % dans la phase solide correspond à l'épaisseur du nuage (avec une conductivité thermique de la pâte de ciment fixée à $0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Cette hypothèse est plus cohérente avec la méthode de mesure : chaque point de mesure peut être effectué soit sur un grain de sable et son environnement, soit sur de la pâte de ciment et son environnement.

Les mortiers sont des matériaux homogènes à l'échelle des échantillons. A l'échelle des points de mesure, l'épaisseur du nuage montre que le mortier n'a pas une matrice solide homogène. La variation du rapport $V_s/(V_s+V_c)$ dans la demi sphère affectée par les transferts de chaleur est donc l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cette inhomogénéité.

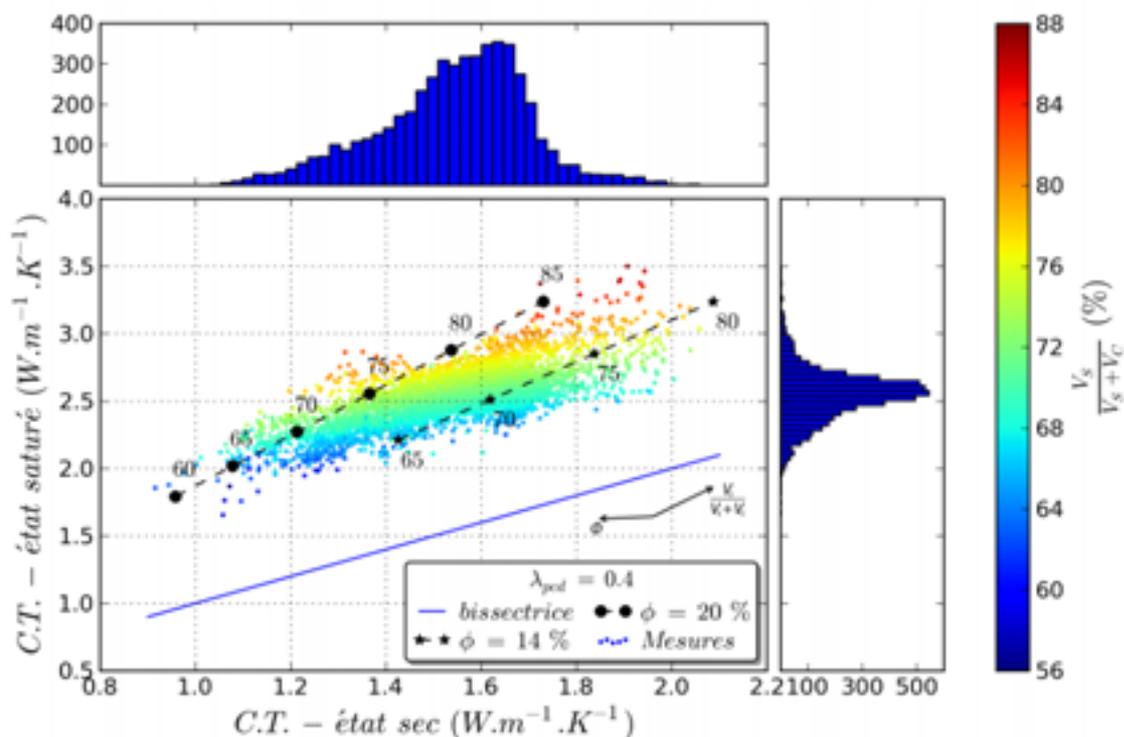


Figure III-25 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur le rapport $V_s/(V_s+V_c)$ pour une conductivité thermique de la pâte de ciment de $0,4 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique. Les segments représentent la variation des valeurs du rapport $V_s/(V_s+V_c)$ pour 14 et 20 % de porosité.

2.2.3. Cartographie de la proportion de sable dans la matrice solide

Nous avons déjà pu observer l'inhomogénéité de la distribution de la porosité à travers les échantillons de mortier. Il s'agit maintenant de vérifier si la valeur de la proportion de sable dans la matrice solide obtenue est uniquement influencée par le granulat présent à la surface de l'échantillon : ce qui permettrait alors de localiser les grains de sable à la surface de l'échantillon ; ou de savoir si cette valeur est influencée par la présence des granulats dans la zone affectée par les transferts de chaleur (hémisphère de 7 mm de diamètre) : la variation du rapport $V_s/(V_s+V_c)$ indiquerait alors une ségrégation. La synergie de ces deux hypothèses doit également être considérée.

Pour cela, des cartographies des échantillons représentant la proportion de sable dans la matrice solide ont été réalisées en considérant une conductivité thermique de la matrice cimentaire égale à $0,4 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ (Figure III-26). La proportion de granulats est pour les échantillons IC-SC 0,8/CS et IC-SF 0,6/CS

respectivement 72 % et 73 % de granulats en moyenne contre les ~75 % correspondant à la proportion de granulats introduits au gâchage.

La différence de +9 % et +6 % entre la quantité de granulats présents en bas et en haut de l'échantillon peut être expliquée comme une conséquence de la mise en œuvre : les moules pour les échantillons sont remplis de mortiers frais, donc fluides, par gravité et le serrage est assuré par des vibrations.

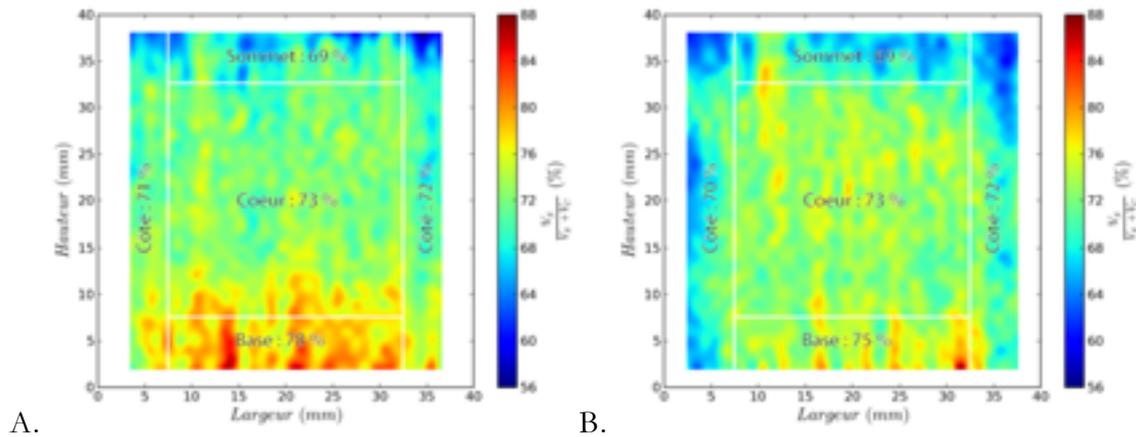


Figure III-26 : Cartographies du rapport $V_s/(V_s+V_c)$ estimé en chaque point de mesure.

A : échantillon IC-SC 0,8/CS. B : échantillon IC-SF 0,6/CS

La méthode de calcul de la proportion de sable dans la matrice solide des échantillons de mortier ne permet pas, comme dans le cas du calcul de la porosité, de corriger les effets de bords. Les bords droit et gauche, qui représentent la peau des échantillons, montrent des valeurs moyennes inférieures de 1 à 3 % de celle du cœur, mais il n'est pas possible pour le moment de différencier un éventuel effet de la structure du matériau des effets de bords liés à la méthode de mesure.

2.3. Conclusions

Les porosités et proportions de sable obtenues avec un modèle basé sur une loi de mélange géométrique, sans apporter de corrections empiriques, permettent d'évaluer de manière relative les évolutions de ces valeurs aux travers des échantillons et de donner un ordre de grandeur à ces valeurs. La validité des mesures par conductivité thermique de la porosité des mortiers étudiés a été confirmée par les résultats des porosimétries à l'eau et par injection de mercure. Il serait intéressant de valider également les mesures concernant les proportions de granulats.

Les cartes de porosité montrent une distribution de la porosité hétérogène à l'échelle de l'échantillon et à travers des zones remarquables : la peau le long des faces latérales coffrées et la peau dans la partie supérieure arasée ; ainsi que des

zones plus homogènes : la partie inférieure qui n'est pas affectée par un phénomène de peau et le cœur de l'échantillon.

Les cartes de porosité et de proportion de sable de la matrice solide permettent de formuler l'hypothèse suivante : une légère ségrégation et le tassement dus à la mise œuvre des échantillons diminuent la porosité à la base des échantillons et évite l'extension de la peau. L'épaisseur et la porosité de cette peau dépendent plus du type de cure que de la composition du ciment utilisé pour élaborer les échantillons.

IV. Etude de la porosité des mortiers en fonction des cures, composition et finesse de mouture des ciments

1. Résultats	IV-129
1.1. Porosimétrie	IV-129
1.1.1. Porosité totale accessible	IV-129
1.1.2. Masses volumiques apparente et spécifique	IV-133
1.2. Perméabilité	IV-137
1.3. Cinétique d'absorption capillaire	IV-139
1.4. Conclusion	IV-142
2. Influence de la cure	IV-143
<i>Porosité totale accessible</i>	<i>IV-143</i>
<i>Porosité libre</i>	<i>IV-144</i>
<i>Dimensions des pores et seuils d'accès</i>	<i>IV-144</i>
<i>Masses volumiques</i>	<i>IV-145</i>
<i>Relation masse volumique apparente – porosité</i>	<i>IV-147</i>
<i>Perméabilité</i>	<i>IV-147</i>
<i>Coefficient d'absorption capillaire</i>	<i>IV-148</i>
<i>Conclusion</i>	<i>IV-151</i>
3. Influence de la proportion laitier	IV-152
<i>Volumes poreux</i>	<i>IV-152</i>
<i>Masses volumiques</i>	<i>IV-154</i>
<i>Distribution des seuils d'accès et rayon caractéristique</i>	<i>IV-155</i>
<i>Perméabilité</i>	<i>IV-156</i>
<i>Coefficient de capillarité</i>	<i>IV-157</i>
<i>Conclusion</i>	<i>IV-158</i>
4. Influence de la finesse de mouture	IV-159
<i>Porosité totale à l'eau</i>	<i>IV-159</i>
<i>Coefficient de capillarité</i>	<i>IV-160</i>
<i>Conclusions</i>	<i>IV-161</i>
5. Relation entre porosité capillaire et hygrométrie	IV-163
6. Conclusion	IV-169

1. RESULTATS

Le but de la campagne expérimentale est d'étudier les effets de la composition et de la cure sur la microstructure des matériaux cimentaires ainsi que sur leur durabilité à travers des indicateurs tels que la porosité et les propriétés liées à sa géométrie : volumes poreux, distribution de la taille de pores, rayon caractéristique, cinétiques d'absorptions capillaires et perméabilité.

1.1. Porosimétrie

L'étude du réseau poreux des matériaux peut être menée en analysant les transferts de fluide en son sein. C'est pourquoi, deux types de fluides ont été utilisés pour mesurer les volumes poreux et caractériser la géométrie de la porosité de nos échantillons :

- l'eau pour la porosité, les masses volumiques et les cinétiques d'absorption ;
- le mercure pour les diamètres d'accès aux pores et les volumes poreux.

1.1.1. Porosité totale accessible

Les valeurs de porosité totale présentées ici sont obtenues par porosimétries à l'eau et par injection de mercure pour les échantillons de mortiers âgés de 28 jours.

Pour l'ensemble des échantillons, toutes cures et compositions confondues, les porosités mesurées à l'eau sont comprises entre 13 et 20 % (Figure IV-1) et sont inférieures à celles mesurées usuellement pour des mortiers normalisés (16 à 24 % [Meziani, 2006; Sasaki and Saeki, 2009; Zeng et al., 2012]). Cette différence s'explique par le rapport E/C utilisé pour nos échantillons (0,45), inférieur à celui des mortiers normalisés (0,5), et par l'utilisation d'un superplastifiant [Golaszewski, 2012; Golaszewski and Szwabowski, 2004; Hamami et al., 2012; Lazniowska-Piekarczyk, 2012; Wu et al., 2009].

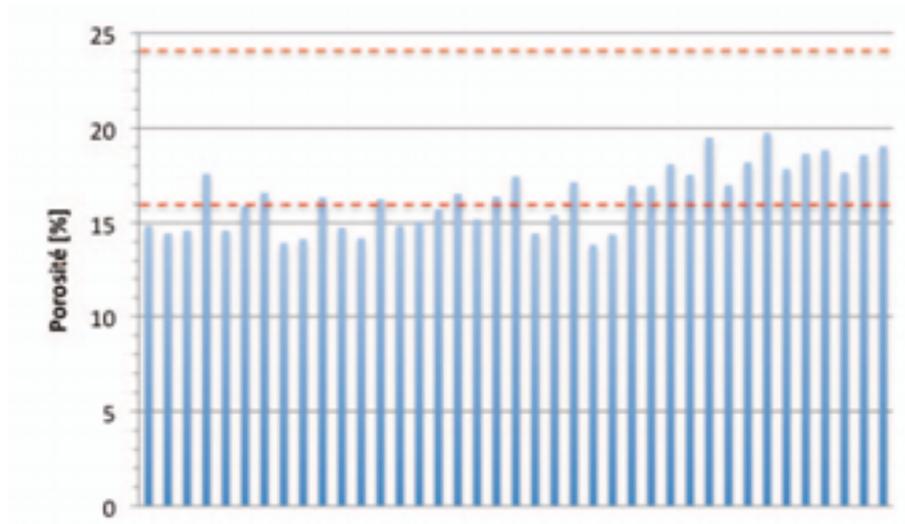


Figure IV-1 : Histogramme des porosités totales à l'eau des 39 échantillons de mortiers ($E/C = 0,45$) issues des 13 compositions et des 3 cures (moyenne des prélèvements vertical et horizontal). La zone délimitée par les lignes en pointillés rouges indique la plage de valeur courantes des porosités de mortiers normalisés ($E/C = 0,5$).

Ces mesures ont été effectuées sur des carottes prélevées horizontalement et verticalement dans les prismes de mortiers ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$). Les résultats montrent que l'orientation du prélèvement n'a pas d'influence sur la porosité mesurée, quelles que soient la cure ou la composition du ciment utilisé (Figure IV-2).

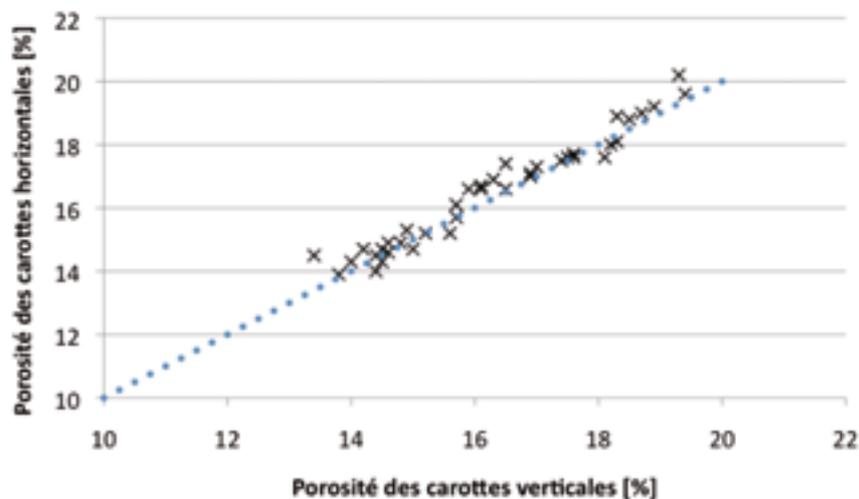


Figure IV-2 : Comparaison de la porosité à l'eau de tous les échantillons entre les prélèvements verticaux et horizontaux. La bissectrice bleue en pointillé équivaut une variation de porosité nulle entre les prélèvements horizontal et vertical.

Les porosités obtenues par porosimétrie à l'eau sont supérieures à celles obtenues par porosimétrie au mercure (Figure IV-3). La porosité totale accessible à l'eau des mortiers est comprise entre 13 et 20 %, avec une moyenne de 16 %, celle obtenue par porosimétrie mercure est comprise entre 9 et 15 %, avec une moyenne de 12 %.

Au regard de leur diamètre moléculaire respectif (300 pm pour l'eau et 343 pm pour le mercure), cette différence de porosité totale accessible ne peut pas être attribuée à la différence de taille des molécules.

Cependant, pour envahir des pores toujours plus petits, une pression croissante est exercée sur le mercure qui engendre également une compression de l'échantillon et de son réseau poreux. Bien que cette déformation soit prise en compte pour la mesure de la porosité totale, les risques de fissuration du matériau imposent alors une limite en pression de la méthode donc des tailles des seuils d'accès accessibles. Ainsi, la pression maximale utilisée de 220 MPa, correspondant à un diamètre d'accès de l'échantillon de 5,6 nm, ne permet pas d'envahir l'intégralité de la porosité accessible par l'eau.

Ce seuil d'accès correspondant à la porosité inter-hydrates et inter-lamellaire des gels de C-S-H, les pores associés sont ainsi inaccessibles au mercure. La porosimétrie au mercure ne permet donc d'explorer qu'une étendue de porosité restreinte comparée à la porosimétrie à l'eau.

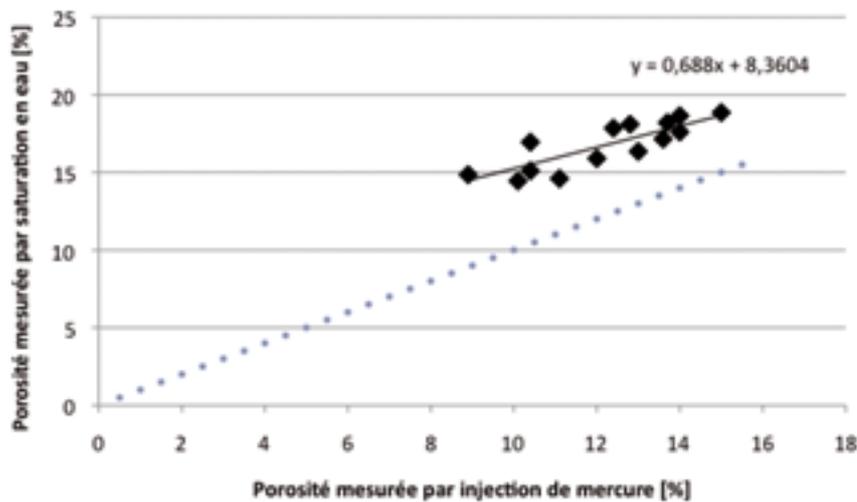


Figure IV-3 : Comparaison des porosités mesurées par injection de mercure et saturation en eau. La bissectrice bleue en pointillé équivaut à une variation de porosité nulle entre les deux méthodes.

La Figure IV-3 montre que la différence entre les résultats des deux méthodes tend à diminuer avec l'augmentation de la porosité de nos échantillons.

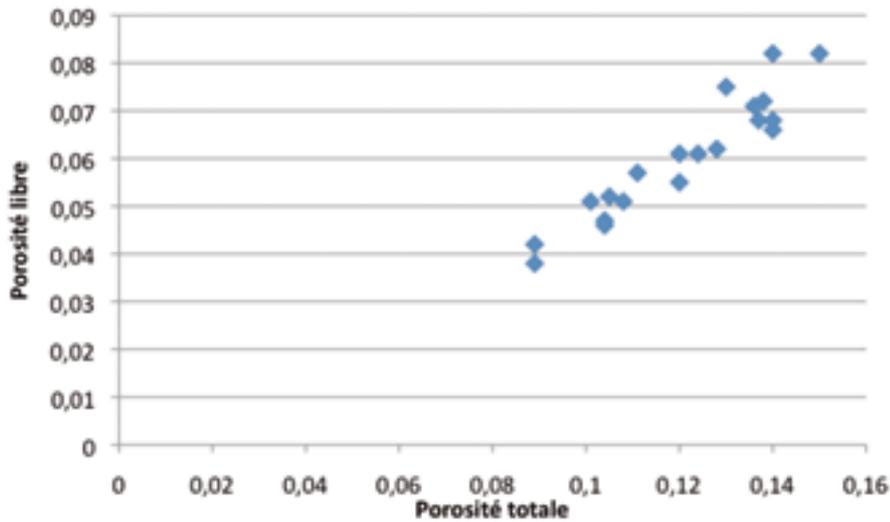


Figure IV-4 : Evolution de la porosité libre en fonction de la porosité totale des échantillons de mortiers.

L'évolution de la porosité libre en fonction de la porosité totale mesurée par injection de mercure (Figure IV-4) montre que la porosité libre augmente de manière linéaire avec la porosité totale. De plus, l'évolution de la proportion de la porosité libre dans la porosité totale en Figure IV-5, montre que cette proportion tend à augmenter avec la porosité totale : la porosité libre représente environ 45 % des 9 % de la porosité totale d'un échantillon de mortier et 55 % dans le cas d'un échantillon à 14 % de porosité.

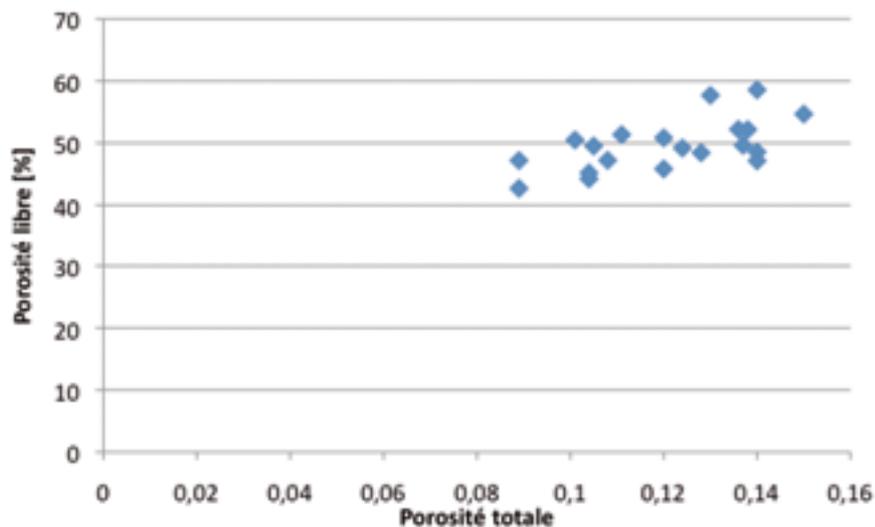


Figure IV-5 : Evolution de la proportion de porosité libre en fonction de la porosité totale des échantillons de mortiers.

Pour les échantillons de mortiers, la porosité accessible au mercure représentée en Figure IV-3 augmente de manière proportionnelle avec la porosité totale et la fraction libre de cette porosité (Figure IV-5). Ce phénomène a pour principale explication la taille du rayon caractéristique r_c qui augmente (de 0,06 à 0,21 μm) avec la porosité (de 9 à 15 %) comme illustré en Figure IV-6.

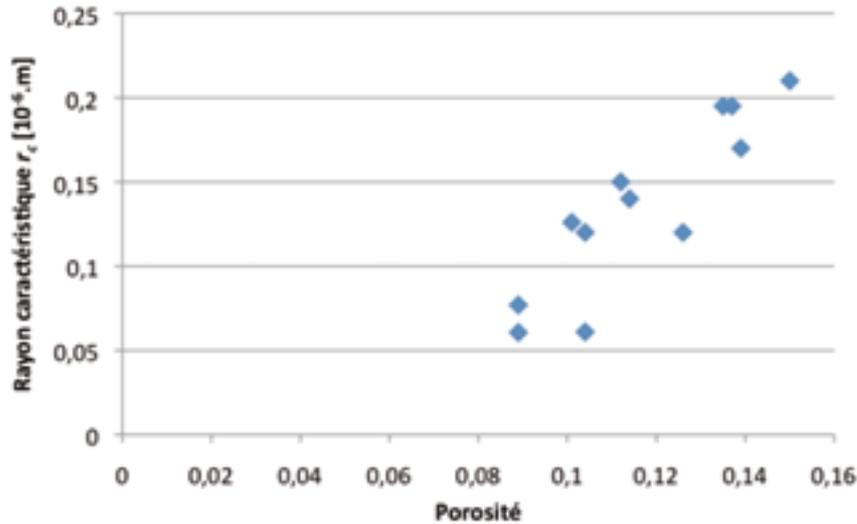


Figure IV-6 : Evolution du rayon caractéristique r_c en fonction de la porosité mesurée par injection de mercure.

1.1.2. Masses volumiques apparente et spécifique

La porosimétrie à l'eau permet également d'évaluer les masses volumiques et apparentes des échantillons (*c.f.* Chapitre II). Cette méthode de mesure est une méthode invasive. De ce fait, il existe une incertitude, commune à la masse volumique apparente et spécifique des échantillons, liée à la porosité résiduelle que forment les vides isolés du matériau. Ces vides sont par définition inaccessibles et leur volume est donc difficilement quantifiable. Au regard de la taille des échantillons et de la nature des vides isolés dans les matériaux cimentaires, ils peuvent raisonnablement être négligés pour ces essais [J.P. Ollivier and Vichot, 2008].

Les masses volumiques spécifiques de tous les échantillons (Figure IV-7), toutes compositions et cures confondues, sont comprises dans une fourchette allant de 2,48 à 2,62 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

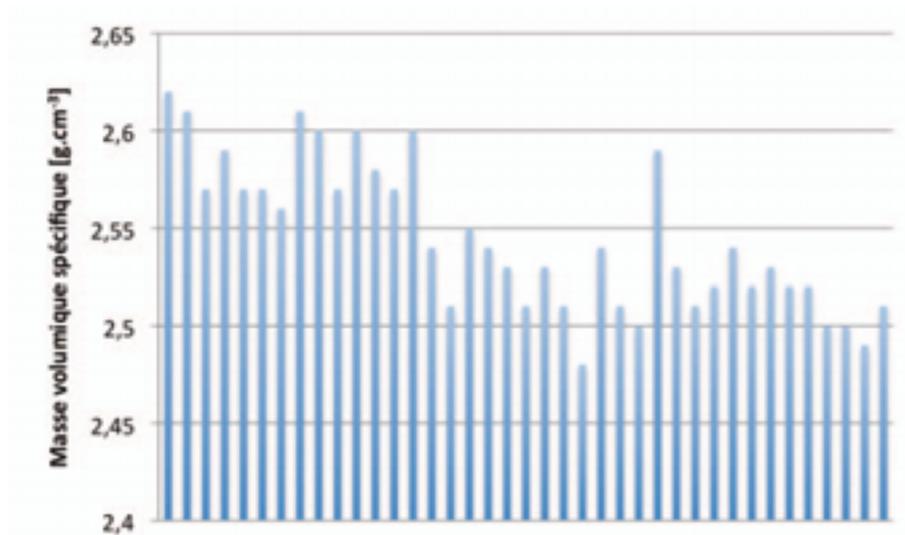


Figure IV-7 : Histogramme des masses volumiques spécifiques des 39 échantillons de mortiers issues des 13 compositions et des 3 cures (moyenne prélèvement vertical et horizontal).

L'analyse directe de la distribution de cette masse volumique en fonction de la porosité, Figure IV-8, ne permet pas d'établir de corrélation : l'influence des paramètres comme la composition du ciment ou la cure doit être définie.

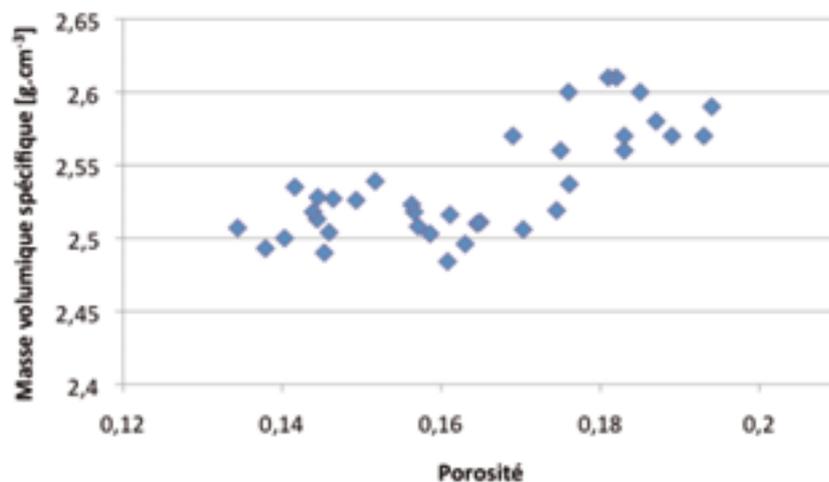


Figure IV-8 : Masse volumique spécifique des échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau en fonction de la porosité.

La masse volumique spécifique d'un matériau est liée à la masse volumique spécifique de ses constituants c'est à dire, pour les matériaux cimentaires, les granulats et la matrice cimentaire, soit le ciment et ses produits d'hydratation (Tableau IV-1). Les granulats, de nature siliceuse et identique pour tous les échantillons, sont considérés chimiquement inertes : leur masse volumique

spécifique est de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$. La masse volumique spécifique de la matrice cimentaire est dépendante des proportions relatives des différents hydrates du ciment et du taux d'hydratation. Ces deux paramètres sont liés à la nature et aux propriétés des grains de ciment. Le taux d'hydratation correspond à la proportion de ciment anhydre consommée pour former des gels de C-S-H et de la portlandite (modèle tobermorite-portlandite). A l'échelle du grain de ciment, la masse volumique spécifique sera donc fonction de la part anhydre et de celle des hydrates formés à sa surface.

Les masses volumiques spécifiques du sable, des deux CEM I et des deux laitiers ont été évaluées par pycnométrie à l'éthanol (Tableau IV-1). La proportion massique de sable étant constante, la masse volumique spécifique des mélanges anhydres, comprises entre $2,70$ et $2,76 \text{ g.cm}^{-3}$ est uniquement fonction de la proportion de laitier.

Composants des mortiers	Masse volumique [g.cm ⁻³]	Principales phases cristallines	Masse volumique [g.cm ⁻³]
sable (Silice)	2,650		
CEM I	3,068	portlandite	2,227 – 2,233
laitier	2,804	calcite	2,7102
REF (sable et ciment)	2,743	tobermorite	2,228 – 2,278
I-S 0,45 (sable et ciment)	2,718	jennite	2,325
I-S 0,6 (sable et ciment)	2,709	ettringite	1,760 – 1,770
I-S 0,8 (sable et ciment)	2,698		

Tableau IV-1 : Masses volumiques spécifiques des principaux constituants anhydres des échantillons de mortiers ainsi que des phases représentatives des ciments hydratés.

Après hydratation, les masses volumiques spécifiques diminuent jusqu'à être inférieures à celle du sable car une partie du ciment anhydre (masse volumique $\approx 3 \text{ g.cm}^{-3}$), a été remplacée par des phases hydratées de masses volumiques spécifiques inférieures ($\approx 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$) (Tableau IV-1). C'est donc en négligeant la porosité résiduelle, que la proportion relative des différents hydrates influence la masse volumique spécifique des échantillons et la faible amplitude de ces masses volumiques spécifiques s'explique par des compositions initiale et finale semblables, sa dispersion reflétant, dans une certaine mesure, les différents degrés d'hydratation des échantillons.

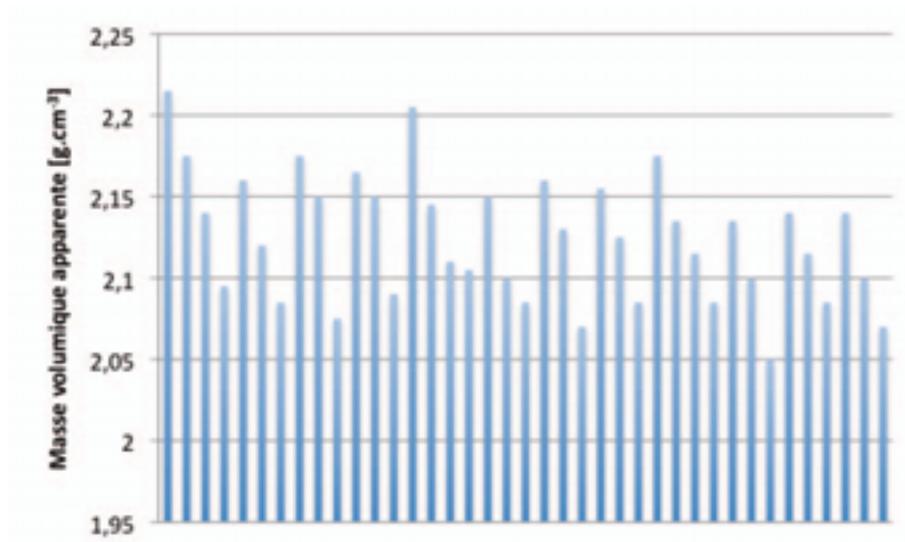


Figure IV-9 : Histogramme des masses volumiques apparentes des 39 échantillons de mortiers issues des 13 compositions et des 3 cures (moyenne prélèvement vertical et horizontal).

Les masses volumiques apparentes des échantillons s'étendent de 2,05 à 2,21 g.cm⁻³ (Figure IV-9).

La masse volumique apparente est par définition liée à la masse volumique spécifique et à la porosité par la fonction affine suivante, dont la masse volumique spécifique constitue à la fois l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur :

$$\rho_{app} = \rho_{spe} - \phi \times \rho_{spe} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Lorsque l'on considère tous les échantillons de mortiers, toutes cures et compositions confondues comme illustré en Figure IV-10, on constate que l'ordonnée à l'origine est bien équivalente à la masse volumique spécifique moyenne des échantillons (2,363 g.cm⁻³ pour la droite de tendance contre 2,536 g.cm⁻³ en moyenne), mais pas le coefficient directeur : cela signifie que la porosité « remplace » une fraction de la partie solide des échantillons ayant une plus faible masse volumique que la moyenne de cette partie solide.

La mauvaise corrélation des valeurs de masse volumique apparente avec celles de porosité de l'ensemble des échantillons (Figure IV-10), montre que l'influence des paramètres comme la composition du ciment ou la cure utilisées doit être définie.

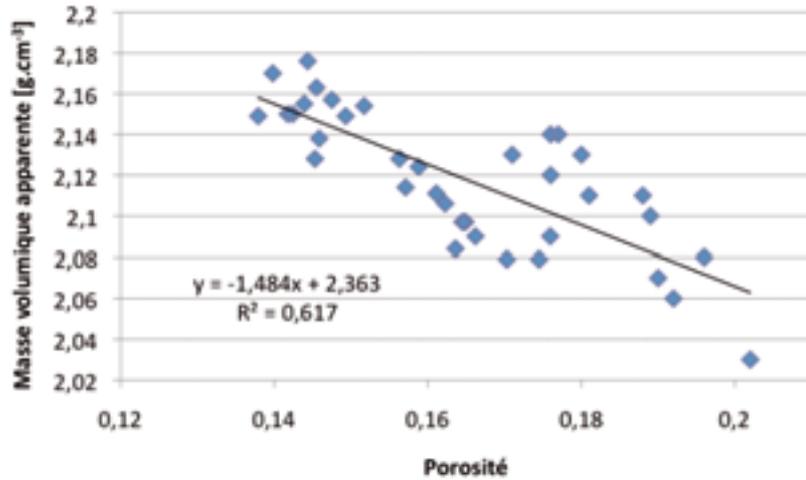


Figure IV-10 : Variation de la masse volumique apparente des échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau en fonction de la porosité.

1.2. Perméabilité

La perméabilité intrinsèque des différents mortiers a été déterminée à l'aide d'une régression linéaire sur un minimum de cinq perméabilités apparentes définies par Klinkenberg [Klinkenberg, 1941]. Compte tenu des petits rayons caractéristiques ($< 1 \mu\text{m}$) évalués par porosimétrie par injection de mercure, les pressions hautes définies pour les essais de perméabilité sont suffisamment grandes pour garantir un régime d'écoulement par glissement, soit un nombre de Knudsen Kn compris entre 0,01 et 0,1. Les perméabilités intrinsèques mesurées s'étendent sur trois ordres de grandeur, de 10^{-18} à 10^{-15} m^2 (Figure IV-11).

Comme le montre la Figure IV-11, il n'y a pas de corrélation entre le taux de porosité des échantillons et leur perméabilité intrinsèque. La porosité totale des mortiers est constituée par des capillaires et des pores de gel [J.P. Ollivier and Vichot, 2008]. Pour ce qui est de la perméabilité au gaz, Aïtcin avance que l'influence des pores de gel est inférieure à 3-4% [Aïtcin and Morin, 2006]. Ceci peut expliquer qu'aucune corrélation simple ne puisse être établie entre la porosité totale et la perméabilité de nos échantillons. Une autre étude [Hamami, 2009], suggère une corrélation entre la perméabilité d'une part et le produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité d'autre part.

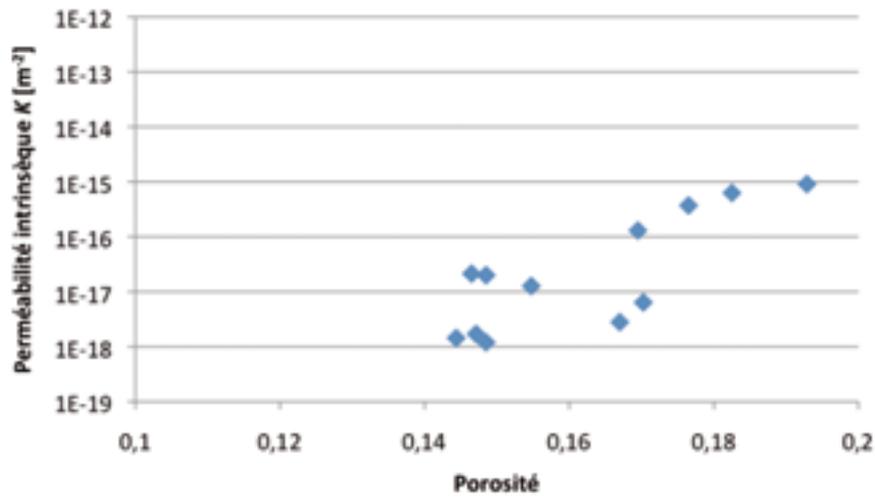


Figure IV-11 : Perméabilités intrinsèques moyennes des mortiers, issues des 4 compositions et des 3 cures, en fonction de la porosité.

Comme le montre la Figure IV-12, il n'est pas possible d'établir cette corrélation en considérant l'ensemble des échantillons sans tenir compte des influences respectives des paramètres comme la composition du ciment ou la cure.

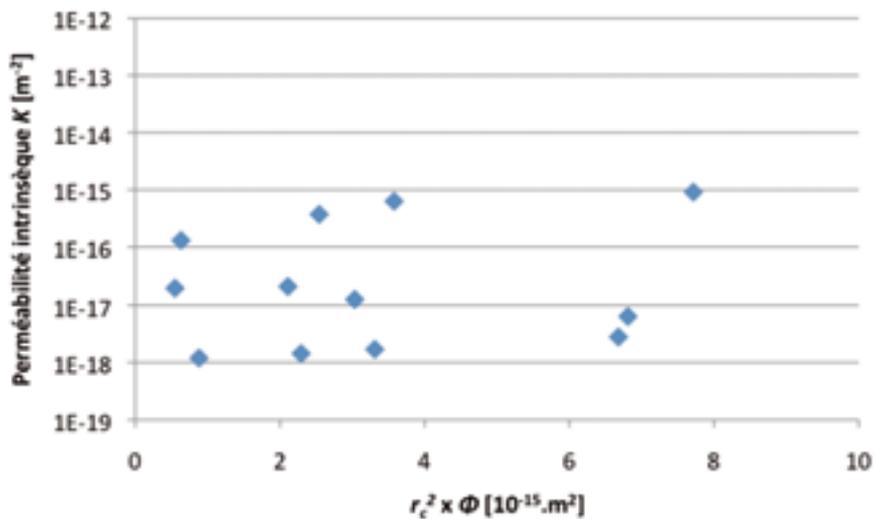


Figure IV-12 : Perméabilités intrinsèques moyennes des mortiers, issues des 4 compositions et des 3 cures, en fonction du produit du carré rayon caractéristique avec la porosité.

1.3. Cinétique d'absorption capillaire

Les essais d'absorption capillaire ont été effectués sur des carottes pour s'affranchir de la peau des faces latérales et ainsi pouvoir comparer l'influence des différents paramètres d'études.

Pour chacun des échantillons, deux prélèvements ont été effectués suivant les directions verticale et horizontale. Pour les carottes issues des prélèvements verticaux, les absorptions ont été menées sur les échantillons dans leur orientation initiale : de la base au sommet (surface arasée). Pour les carottes issues des prélèvements horizontaux, aucune attention particulière n'a été appliquée : aucun paramètre ne pouvant à priori différencier les deux faces latérales.

Dans le cas d'un échantillon parfaitement homogène, les phénomènes physiques liés à l'imbibition capillaire, dont les cinétiques sont proportionnelles à la racine carré du temps (Figure IV-13), sont [Rousset-Tournier, 2001] :

- la montée de la frange capillaire, X [mm] ;
- la prise de masse dW/S [g.cm^{-2}] qui se décompose en deux phases :
 - la saturation de la porosité libre (notée N_{48}) avec comme coefficient de capillarité A , correspondant au flux de la montée de l'eau dans l'échantillon ;
 - la résorption de la porosité piégée jusqu'à saturation totale, avec comme coefficient de capillarité A' , correspondant au phénomène diffusif de la dissolution dans l'eau de l'air piégée.

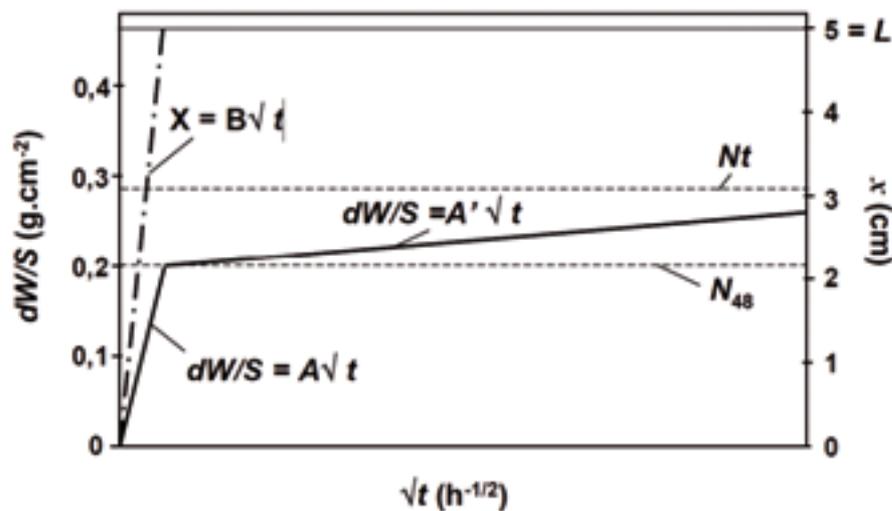


Figure IV-13 : Exemple type des cinétiques d'imbibition capillaires d'un échantillon homogène [Rousset-Tournier, 2001].

L'évaporation à la surface des carottes de mortiers empêche d'avoir une précision satisfaisante et représentative de la mesure de la hauteur des franges

capillaires, elles ne sont donc pas présentées ici. Pour les échantillons de mortier de notre étude, trois comportements ont été observés pour les prises de masse. Ils peuvent être décomposés en 5 modes (Figure IV-14) :

- ascension capillaire supérieure dans la peau, de l'instant initial au point a ;
- saturation de la porosité libre (N_{48}) :
 - ascension capillaire dépendant des propriétés de la porosité du matériau à l'état sec, du point a au point b ;
 - diminution progressive du coefficient d'absorption capillaire, du point b au point b' ;
 - ascension capillaire du matériau dépendant des propriétés de la porosité déjà « humide », du point b' au point b'' ;
- résorption de la porosité piégée en c , à partir du point b'' .

La première phase, de l'instant initial au point a , est présente pour tous les échantillons. Les quatre phases suivantes permettent de différencier trois familles d'échantillons :

- pour le type 1, les points b , b' et b'' sont confondus ;
- pour le type 2, les points b' et b'' sont confondus ;
- pour le type 3, toutes les phases sont représentées.

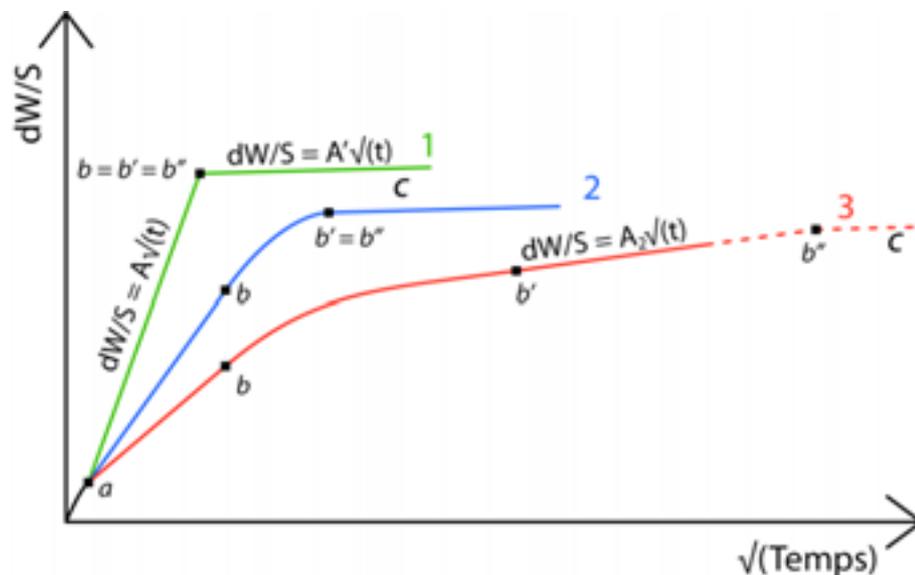


Figure IV-14 : Les trois types de courbes d'imbibition capillaire observés.

Nous nous intéresserons dans un premier temps uniquement au coefficient de capillarité moyen au cours des trois premières heures (de 40 min à 3 h), soit la phase d'absorption capillaire entre les points a et b . L'analyse comparative de ces coefficients montre un comportement isotrope qui est mis en évidence par des

valeurs de coefficient d'absorption équivalentes pour les carottes prélevées dans les directions verticale et horizontale (Figure IV-15).

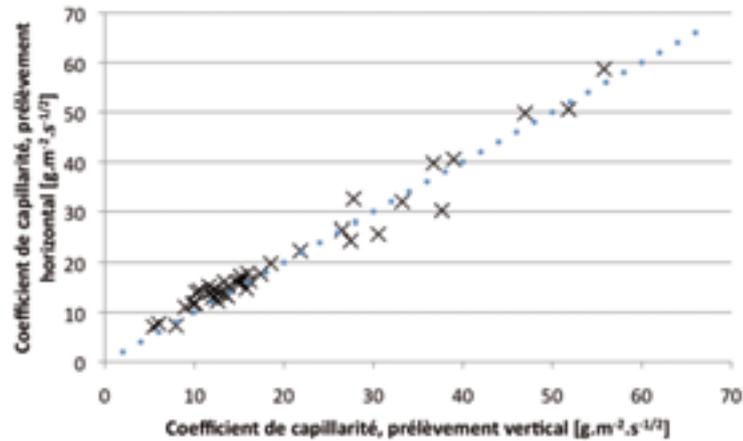


Figure IV-15 : Comparaison des coefficients de capillarité de tous les échantillons entre les prélèvements verticaux et horizontaux. La bissectrice bleue en pointillé équivaut une variation nulle entre les prélèvements horizontal et vertical.

Le coefficient d'absorption capillaire, variant de 6 à 57 $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$, est représenté en Figure IV-16 en fonction de la porosité mesurée à l'eau. Il apparaît que ce coefficient d'absorption augmente de manière non linéaire avec la porosité.

Le remplacement d'une plus grande quantité d'air par l'eau génère en toute logique une prise de masse plus importante. On remarque que cette tendance est d'autant plus importante que la porosité est importante. Pour affiner l'analyse, il est nécessaire de faire intervenir le paramètre cure.

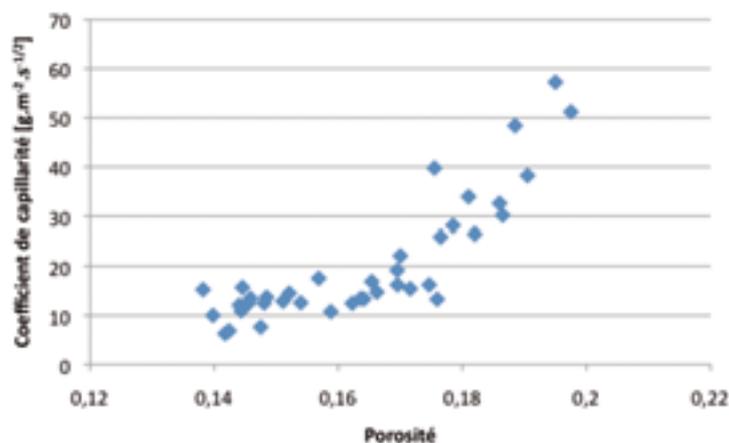


Figure IV-16 : Evolution du coefficient de capillarité en fonction de la porosité à l'eau des mortiers.

Le coefficient de capillarité et la perméabilité intrinsèque n'apparaissent pas uniquement fonction de la porosité des échantillons (Figure IV-11 et Figure

IV-16). Les coefficients d'absorption capillaire sont dépendants de la conductivité hydraulique [Barogbel-Bouny, 1994], donc de la perméabilité intrinsèque. Ainsi, une excellente corrélation linéaire entre ces deux propriétés sont représentées en Figure IV-17, où l'allure de cette droite est modifiée par l'échelle logarithmique indispensable à l'étendue des valeurs de perméabilité et a l'apparence de celle d'une fonction exponentielle.

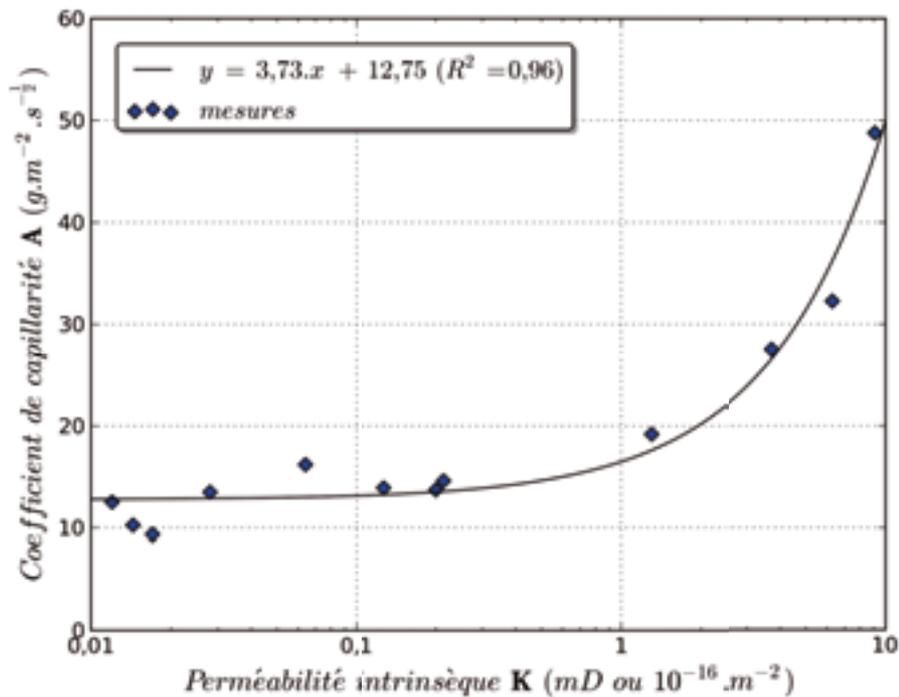


Figure IV-17 : Relation entre le coefficient de capillarité et la perméabilité intrinsèque. L'échelle logarithmique nécessaire étant donné l'étendue des valeurs de perméabilité donne à la droite de tendance une allure exponentielle.

1.4. Conclusion

Les porosimétries à l'eau et au mercure ne donnent pas les mêmes valeurs de porosité accessible : la technique de porosimétrie par intrusion de mercure ne permet d'envahir, pour nos échantillons, que les trois quarts des vides accessibles à l'eau environ. La fraction de cette porosité inaccessible au mercure tend à diminuer lorsque la porosité totale augmente. La fraction libre de la porosité et le rayon caractéristique augmentent avec la porosité totale. Les valeurs de perméabilité obtenues vont de 10^{-18} à $10^{-15} m^2$ et les coefficients d'absorption capillaire de 6 à $57 g.m^{-2}.s^{-1/2}$. Ces deux propriétés ne sont pas directement corrélées aux différents taux de porosité. Du fait de l'étendue des valeurs obtenues et l'absence de corrélation entre elles, il s'avère nécessaire d'approfondir l'étude de l'influence spécifique des paramètres tels que la cure, la proportion de laitier de haut-fourneau et de la finesse de mouture.

2. INFLUENCE DE LA CURE

Le processus d'hydratation des ciments est un phénomène complexe pour lequel les conditions environnementales constituent des paramètres importants. L'ensemble des réactions de précipitation – cristallisation mises en jeu lors du durcissement de ces matériaux engendre la formation de leur porosité. C'est pourquoi ces facteurs environnementaux, c'est-à-dire les conditions de cure (température et degré d'hygrométrie) des matériaux cimentaires, sont nécessairement à prendre en compte lors de l'étude de leur porosité et des propriétés qui y sont liées. L'influence de la température sur la texturation des gels de C-S-H lors de l'hydratation de ciment portland traditionnel (CEM I) a été étudiée [Zajac, 2007]. Il ne s'agit donc pas ici de définir l'influence de la cure sur la texturation des hydrates produits par la prise d'un ciment au laitier de haut-fourneau activée par du clinker, mais de mettre en évidence l'influence de la cure sur la porosité et ses propriétés.

Porosité totale accessible

Le tracé du taux de porosité des échantillons selon la cure subie (Figure IV-18) permet tout d'abord de constater que la cure froide n'a induit aucune modification significative de cette porosité totale accessible à l'eau quelle que soit la composition en ciment : les différences sont de +0,3% de porosité totale à l'eau en moyenne par rapport à la cure normalisée, cette valeur est cohérente avec la précision de mesure de cette méthode. Enfin, la cure sèche induit, par rapport à la cure normalisée, une variation moyenne de la porosité de +3 % pour les échantillons de mortiers (Figure IV-18)

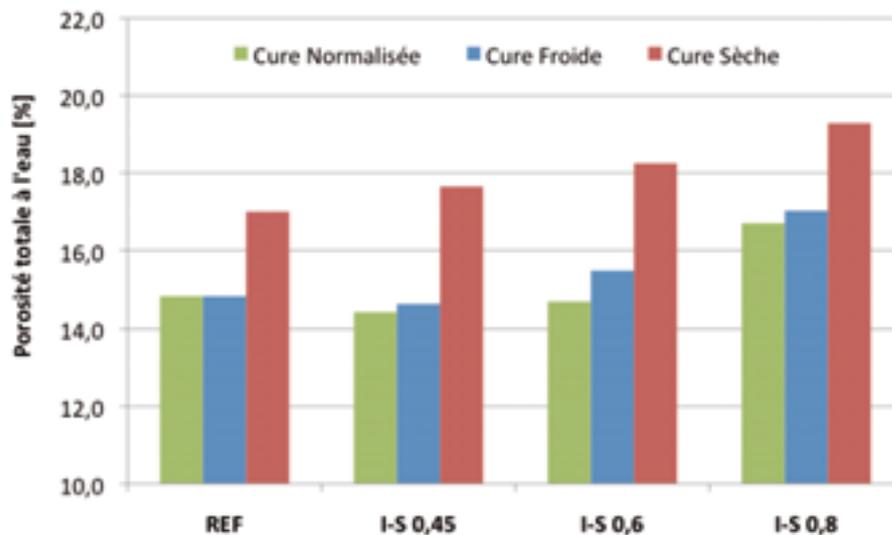


Figure IV-18 : Porosité à l'eau des échantillons selon de la cure pour toutes les proportions de laitier.

Porosité libre

La part de la porosité libre mesurée par injection de mercure est représentée en fonction de la porosité totale en Figure IV-19. Cette porosité libre diminue après une cure froide : elle passe de 52 % en moyenne après la cure normalisée à 47 % après la cure froide alors que la porosité totale moyenne de 11,4 % est constante. Après une cure sèche, la porosité totale moyenne augmente à 13,2% et la porosité libre moyenne est de 49 %. La diminution de la température ou de l'hygrométrie lors de la cure a donc pour conséquence de diminuer légèrement la part de la porosité libre au profit d'une porosité piégée.

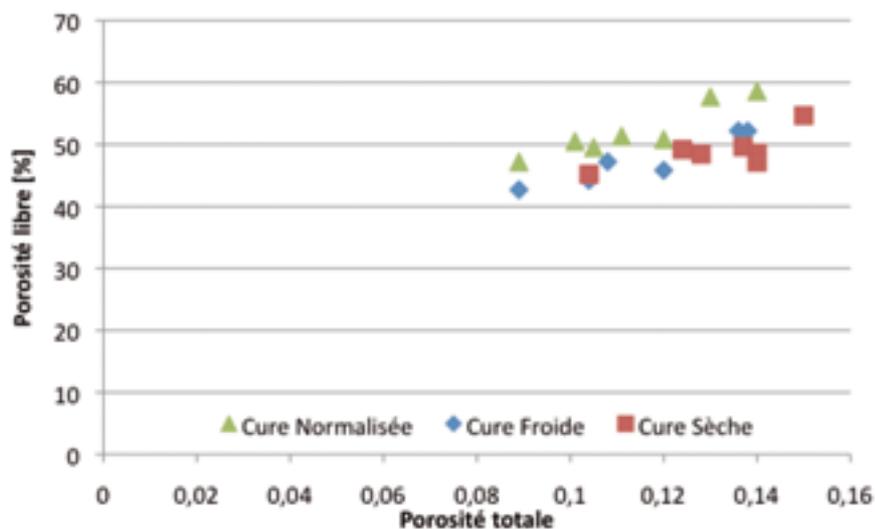


Figure IV-19 : Influence de la cure sur la proportion de porosité libre en fonction de la porosité totale (porosimétrie par injection de mercure).

Dimensions des pores et seuils d'accès

Le rayon caractéristique n'est pas influencé de manière significative par une faible température (10 °C, cure sèche) et augmente seulement pour les échantillons dont la porosité est la plus importante (Figure IV-20). La cure n'apparaît pas être le principal facteur qui influence le rayon caractéristique. Par contre, la cure sèche a une grande influence sur la quantité, c'est à dire le volume, des pores de plus grand diamètre : supérieur à 1 μm (Figure IV-21). L'ensemble des pores, d'un diamètre compris entre 0,2 et 1 μm et d'un diamètre inférieur à 0,03 μm ont le même volume quelle que soit la cure.

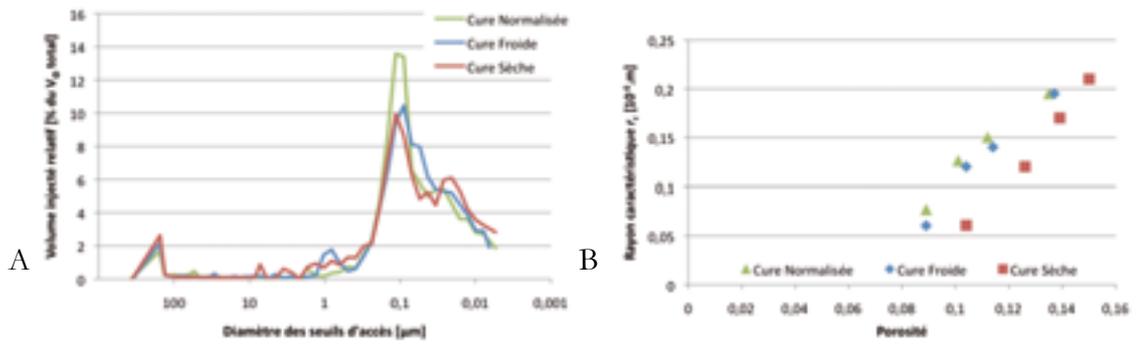


Figure IV-20 : Influence de la cure sur le rayon caractéristique r_c . A : volume injecté en fonction des seuils d'accès (échantillon IF-SC 0,45) ; B : rayon caractéristique r_c en fonction de la porosité.

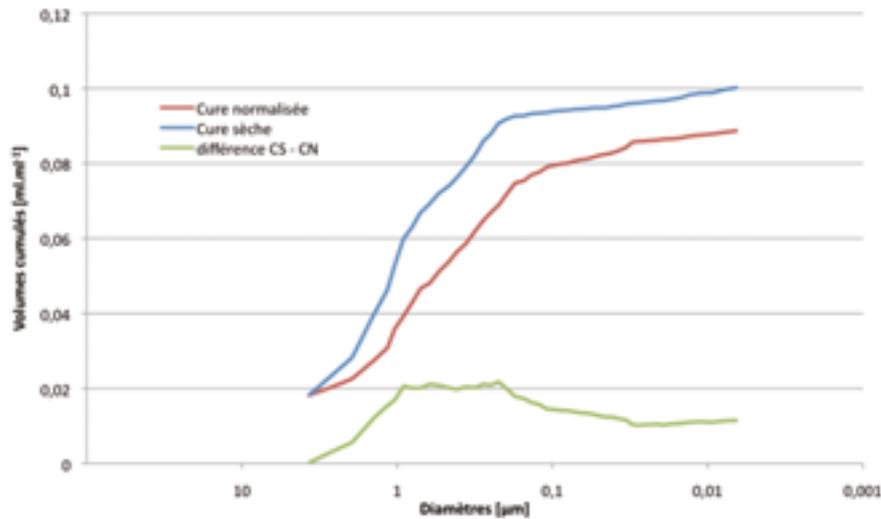


Figure IV-21 : Volumes cumulés des pores en fonction de leur taille, évalués par les cycles d'injection/désorption de mercure. Comparaison entre la cure normalisée et la cure sèche, pour l'échantillon de référence.

Masses volumiques

La Figure IV-22 permet de constater que la masse volumique spécifique des échantillons n'est influencée uniquement que par la cure sèche : après la cure normalisée et la cure froide, la masse volumique spécifique moyenne est de $2,52 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$, alors qu'elle est de $2,58 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ après la cure sèche.

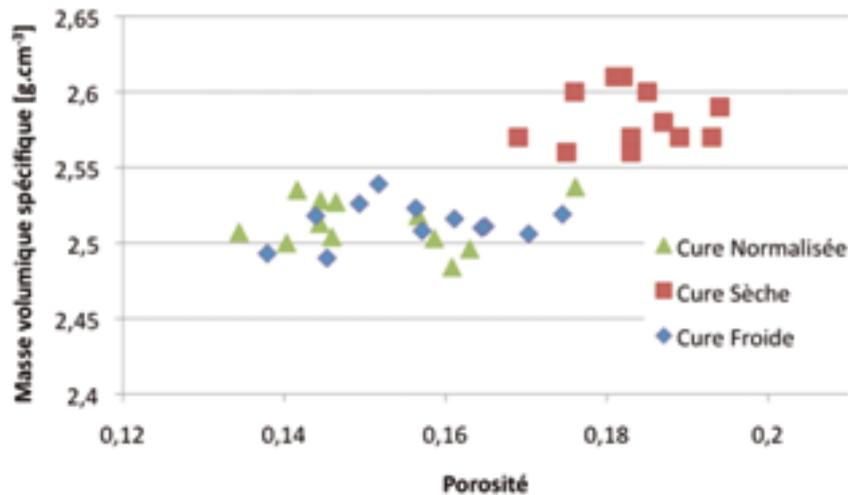


Figure IV-22 : Influence de la cure sur la masse volumique spécifique des échantillons de mortier au laitier de haut-fourneau en fonction de la porosité.

Les mesures effectuées montrent que la masse volumique apparente exprimée en fonction de la porosité peut être approchée par une fonction affine dont l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur sont la masse volumique spécifique (Eq. IV-1, Figure IV-23). Les écarts entre les points de mesure et la courbe de tendance s'expliquent à la fois par la nature et la proportion des hydrates formés (toutes compositions cimentaires confondues) et les incertitudes de mesures.

Pour les cures normalisée et froide, le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine sont proches à la fois entre eux et avec la masse volumique spécifique moyenne. Pour la cure sèche, l'ordonnée à l'origine est un peu supérieure à la masse volumique spécifique moyenne (2,72 contre 2,58), alors que le coefficient directeur est supérieur à n'importe laquelle des masses volumiques spécifiques des constituants. Pour ce groupe d'échantillon, il apparaît que la cure à elle seule n'explique pas les valeurs obtenues.

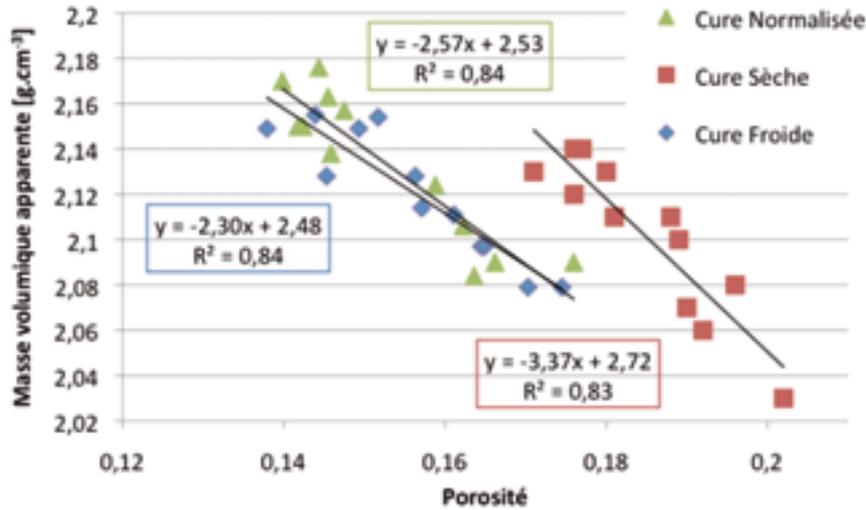


Figure IV-23 : Influence de la cure sur la masse volumique apparente en fonction de la porosité. L'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de chaque droite de tendance est censé représenter la masse volumique spécifique moyenne des échantillons de mortier pour chaque cure.

Relation masse volumique apparente – porosité

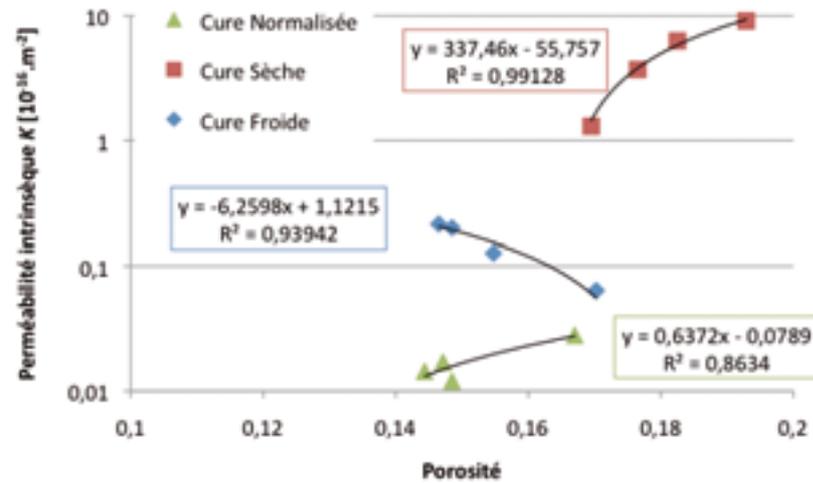
Des précédentes conclusions peut être déduite une loi permettant de prévoir la porosité de nos échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau après une cure à 100 % d'humidité relative (normalisée et froide), quel que soit le taux de substitution du clinker :

$$\phi = 100 - \frac{\rho_{app}}{2,52} \times 100 \pm 0,6 [\%] \quad \text{Eq. IV-2}$$

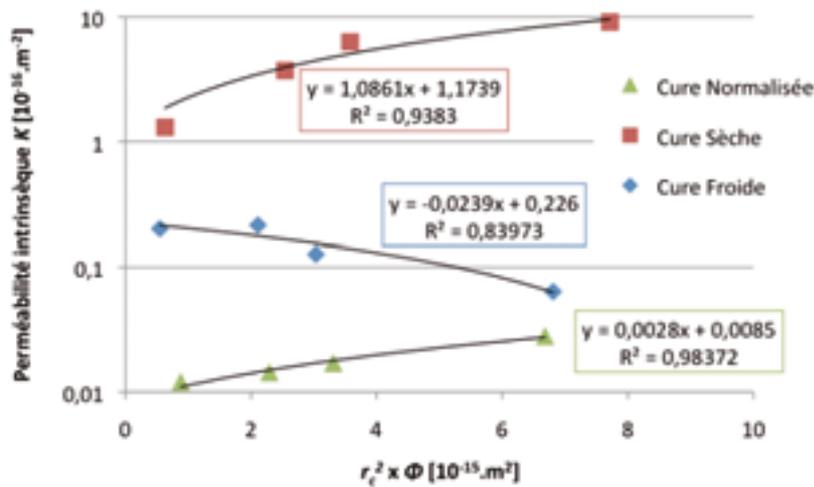
Perméabilité

La Figure IV-24 nous permet de remarquer d'une part que la perméabilité se corrèle aussi bien avec la porosité déterminée par porosimétrie à l'eau qu'avec le produit du carré du rayon caractéristique déterminé par injection de mercure et cette porosité. D'autre part, que ces corrélations sont propres à chaque groupe d'échantillons issus d'une même cure.

Après la cure normalisée et la cure sèche, la perméabilité augmente avec la porosité, alors qu'après la cure froide, la perméabilité des échantillons de mortier tend à diminuer lorsque la porosité augmente. L'influence du taux de substitution du clinker par le laitier doit d'abord être définie pour comprendre ces comportements.



A.



B.

ha

Figure IV-24 : Influence de la cure sur la relation perméabilité intrinsèque K. A : en fonction de la porosité ; B : en fonction du produit du carré du rayon caractéristique avec la porosité. L'échelle logarithmique nécessaire étant donné l'étendue des valeurs de porosité donne aux droites de tendance l'allure d'une fonction logarithme.

Coefficient d'absorption capillaire

Lors des 180 premières minutes (14 min^{1/2}), c'est-à-dire, lors de la phase d'absorption de l'eau par l'échantillon à l'état sec, on observe pour toute les nuances de ciment une augmentation des cinétiques d'imbibition capillaire après une cure froide et une cure sèche (Figure IV-25).

Le coefficient d'absorption capillaire double après une cure froide : par exemple, pour l'échantillon IF-SC 0,45 composé de 45 % de laitier de haut-fourneau d'une finesse de mouture de 4700 cm².g⁻¹ et de 55 % de clinker d'une finesse de mouture de 5700 cm².g⁻¹ (CEM I 52,5 R), le coefficient d'absorption

capillaire augmente de $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$ après la cure normalisée à $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$ après la cure froide.

Toujours pour l'échantillon donné en exemple ci-dessus, ce même coefficient d'absorption capillaire triple après une cure sèche : il augmente de $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$ après la cure normalisée à $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$ après la cure normalisée.

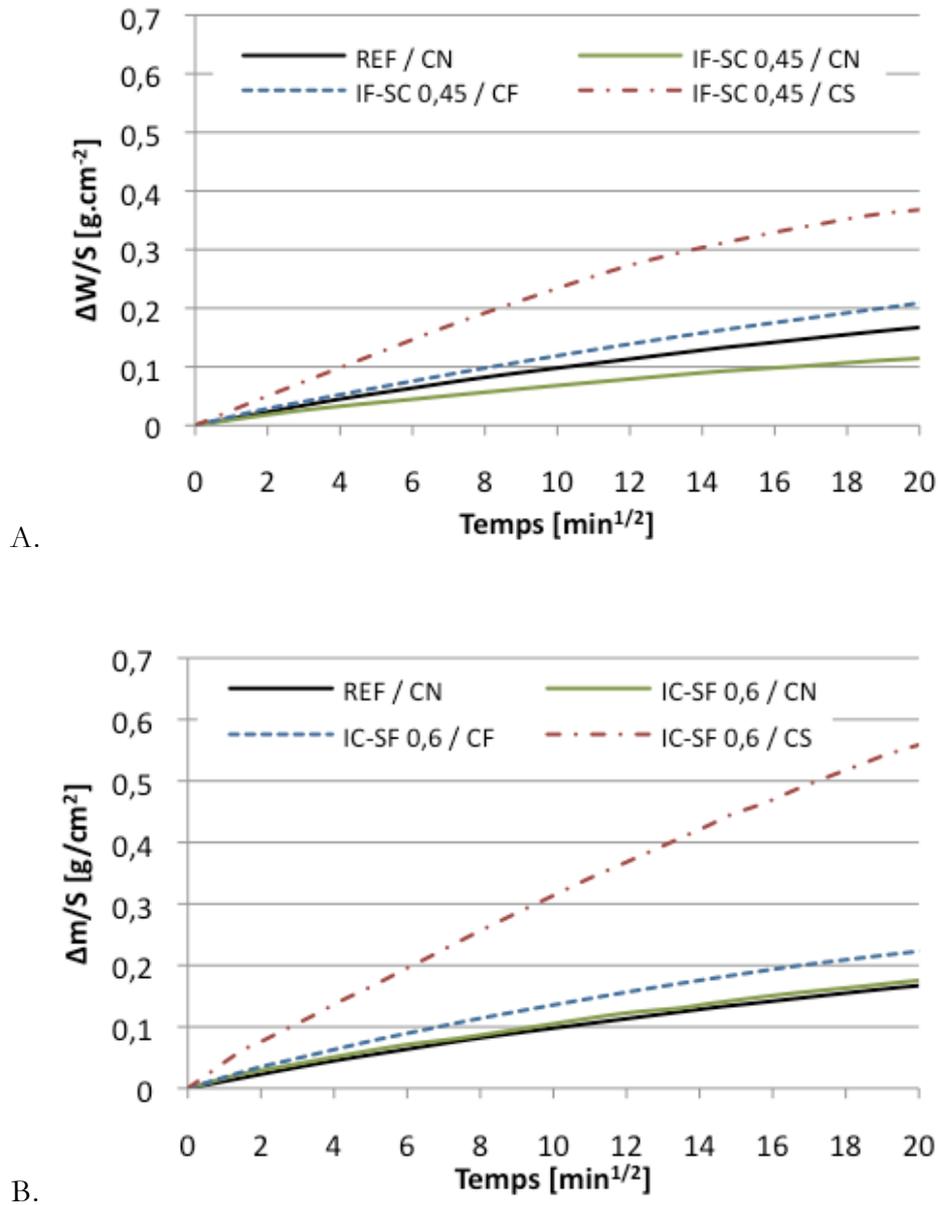


Figure IV-25 : Influence de la cure sur les absorptions capillaires des échantillons de mortiers (échantillon de référence cure normalisée, CEM I – 4700). A : IF-SC 0,45 mélange de CEM I et 45 % de laitier de haut-fourneau (finesses de mouture respectives 5100 et $4100 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ; B : IC-SF 0,6 mélange de CEM I et 60 % de laitier de haut-fourneau (finesses de mouture respectives 4700 et $4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

L'augmentation des cinétiques d'absorption capillaire après une cure sèche est cohérente avec l'augmentation de la porosité comme le montre la Figure IV-26 et l'augmentation des diamètres d'accès aux pores, précédemment mis en évidence [Bur et al., 2010b]. Après une cure froide, les coefficients d'absorption capillaire sont indépendants de la porosité (Figure IV-26).

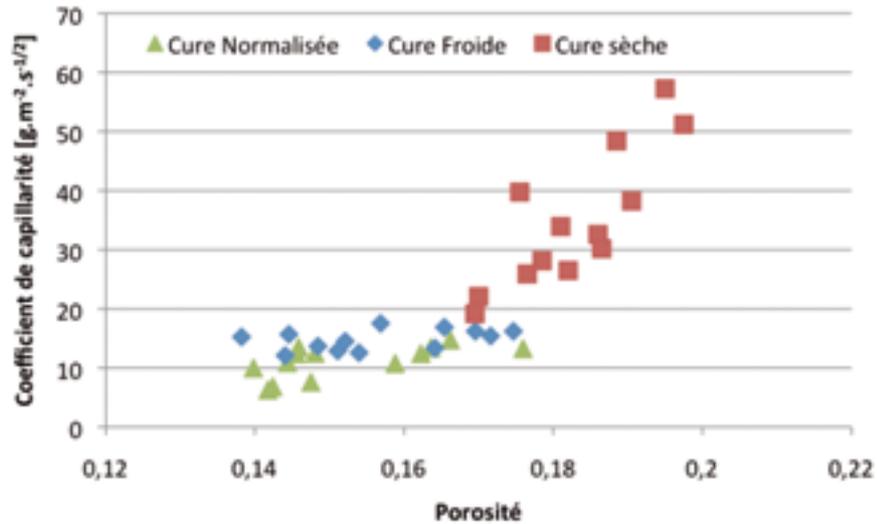


Figure IV-26 : Influence de la cure sur le coefficient d'absorption capillaire en fonction de la porosité.

Conclusion

Les influences des cures froide et sèche sur la porosité et les propriétés liées à sa géométrie sont résumées en Tableau IV-2.

La cure froide induit des perméabilités ainsi que des coefficients de capillarité supérieurs, ces résultats ne s'expliquent pas avec les paramètres que sont la porosité, totale ou libre et le diamètre du rayon caractéristique qui ne sont pas modifiés après cette cure. Seule une moindre tortuosité, paramètre non évalué dans cette étude, pourrait expliquer cette augmentation des perméabilités.

Après une cure sèche, seule la porosité libre (en proportion de la porosité totale) diminue. La perméabilité et les cinétiques d'absorption augmentent de manière proportionnelle avec la porosité totale. Contrairement à ce qui est observé pour les échantillons issus de la cure normalisée, la porosité totale apparaît comme le facteur prédominant qui influence la perméabilité ainsi que le coefficient de capillarité. La présence plus importante des pores de grands diamètres après une cure sèche explique que la relation entre porosité et propriétés de transfert de fluides soit différente de celle induite par les autres cures, toutes nuances cimentaires confondues.

Certaines propriétés ne peuvent être expliquées par la seule influence de la cure, ce qui nous amène à caractériser l'influence de la proportion de laitier de haut-fourneau pour ces échantillons.

Paramètres	Cure froide	cure sèche
Porosité totale	→	↗↗
Porosité libre (en proportion de la porosité totale)	↘	↘
Rayon caractéristique	→	(↗)
Pores de grand diamètre	-	↗
Masse volumique spécifique	→	↗
Perméabilité	↗	↗↗
Coefficient d'absorption capillaire	↗	↗↗

Tableau IV-2 : Synthèse de l'influence de la cure sur la porosité et les propriétés liées à sa géométrie par rapport à la cure normalisée.

3. INFLUENCE DE LA PROPORTION LAITIER

La composition initiale des ciments conditionne la nature et la proportion des phases formées lors de l'hydratation. Ces phases apparaissent à la surface des grains de ciment anhydre et finissent par « s'entremêler » pour former un ensemble cohérent. Ainsi, la quantité de ces phases ainsi que leur structure et texture influencent la porosité dans son ensemble : distribution de la taille des pores, tortuosité des « chemins » continus qui connectent un ensemble de pores plus ou moins important.

Volumes poreux

La porosité des échantillons de mortiers soumis à la cure normalisée augmente en moyenne de 12 % (le taux de porosité passe de 14,9 à 16,7 %) quand ils sont composés de 80 % de laitier de haut-fourneau (Figure IV-27). Pour les échantillons de mortier composés de 45 ou 60 % de laitier de haut-fourneau, la porosité totale accessible à l'eau est comparable à celle de l'échantillon de référence : en effet, la variation est en moyenne de -0,3 % et ne peut pas être considérée comme significative.

Après la cure froide et en comparaison à l'échantillon de référence, la substitution du clinker par du laitier de haut-fourneau à hauteur de 45 % ne modifie pas la porosité totale accessible. Une substitution de 60 % implique une augmentation négligeable de 4 % (le taux de porosité passe de 14,9 à 15,5 %) et une substitution à hauteur de 80 % augmente la porosité de 15 % (le taux de porosité passe de 14,9 à 17 %). Comparativement à la cure normalisée, le taux de porosité augmente de :

- 0 % pour l'échantillon de référence (0 % de laitier),
- +0,3 % en moyenne pour les échantillons contenant 45 % de GGBS,
- +0,8 % en moyenne pour les échantillons contenant 60 % de GGBS,
- +0,3 % en moyenne pour les échantillons contenant 80 % de GGBS.

L'influence de la cure froide sur le taux de porosité est donc bien négligeable comme montré précédemment et ce pour toutes les compositions cimentaires.

Après une cure sèche, la porosité des échantillons de mortier augmente de façon linéaire avec la proportion de laitier [Bouikeni et al., 2009; Bur et al., 2010a] (Figure IV-27) de la manière suivante :

$$\phi(x) = 0,75x + \phi_0 \qquad \text{Eq. IV-3}$$

avec x le taux de substitution du clinker et Φ_0 la porosité de l'échantillon de référence (taux de substitution nul).

Comparativement à la cure normalisée, le taux de porosité après la cure sèche augmente de :

- $\approx 15\%$ en moyenne pour les échantillons de référence et ceux dont le taux de substitution est important, à hauteur de 80% .
- $\approx 23\%$ pour les taux de substitution intermédiaire, soit 45% et 60% .

La cure sèche induit une augmentation de la porosité totale à l'eau accessible pour toutes les nuances cimentaires. Il apparaît ici que cette influence est moindre lorsque le ciment est uniquement composé de clinker ou quasi-uniquement composé de laitier.

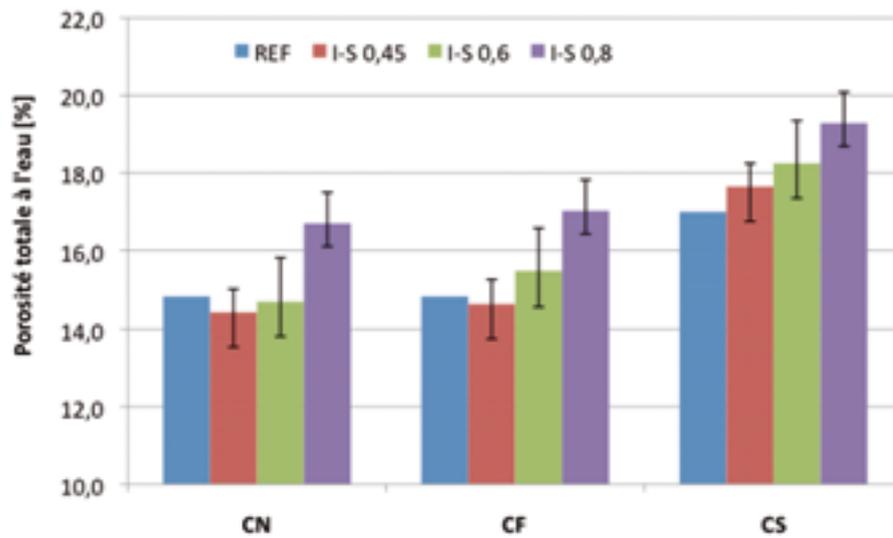


Figure IV-27 : Porosité à l'eau des échantillons en fonction de la cure et de la proportion de laitier. L'intervalle de variation représente la dispersion des valeurs due aux finesses de mouture.

La Figure IV-28 montre que la part de la porosité libre dans la porosité totale augmente avec la proportion de laitier. On remarque également que pour chaque composition, c'est à dire un même taux de substitution de laitier de haut-fourneau, cette porosité libre est comparable et n'augmente pas avec la porosité totale. En effet, nous venons de mettre en évidence que la porosité augmentait avec la proportion de laitier, essentiellement pour la cure sèche et en moindre mesure pour la cure froide. Ainsi, nous avons auparavant mis en évidence que la porosité libre augmentait avec la porosité totale, parce que la porosité totale augmente avec la proportion de laitier. On remarque toutefois en Figure IV-28.B, que pour les échantillons constitués de 60% de laitier, le volume que représente la porosité libre dans l'échantillon diminue alors que la part de cette porosité libre augmente au détriment de la porosité piégée.

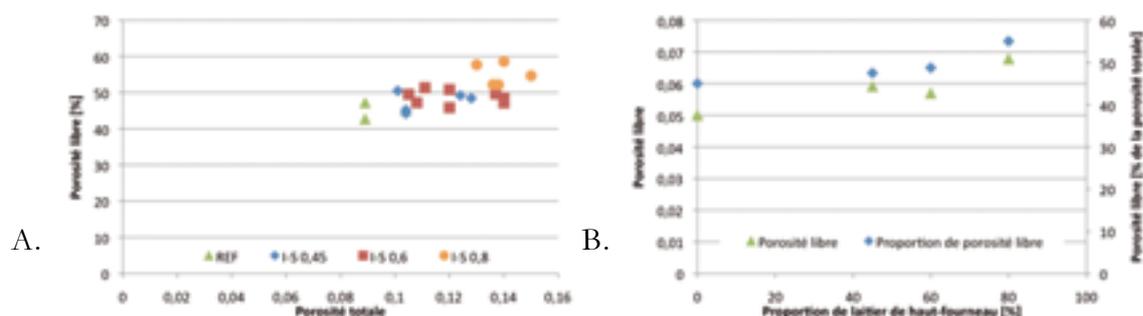


Figure IV-28 : Influence de la proportion de laitier sur la porosité libre mesurée par injection de mercure. A : en fonction de la porosité ; B : comparaison du volume poreux libre et de sa proportion par rapport à la porosité totale.

Masses volumiques

La masse volumique apparente est dépendante de la masse volumique spécifique et du taux de porosité. Cette relation n'est pas, comme montré précédemment, commune à tous les échantillons. En Figure IV-29, on voit que la masse spécifique des échantillons après une cure sèche décroît en fonction du taux de substitution du clinker par le laitier de haut-fourneau, contrairement à ce que l'on peut observer pour les cures normalisée et froide.

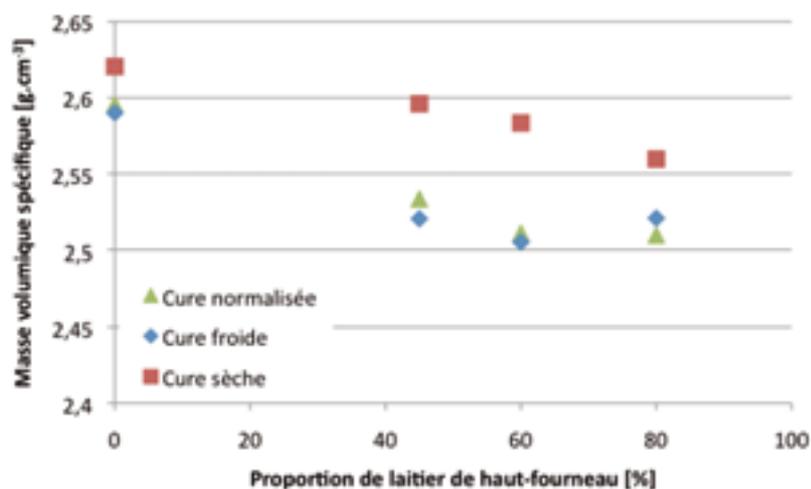


Figure IV-29 : Influence de la proportion de laitier de haut-fourneau sur la masse volumique spécifique, pour chaque cure.

Ainsi, lorsque la proportion de laitier augmente, la porosité augmente et la masse volumique spécifique diminue. Ceci implique que plus la porosité augmente, plus la masse volumique apparente diminue (Figure IV-30) et qu'il n'y ait pas de relation équivalente à celle qui lie la porosité à la masse volumique apparente.

pour les échantillons issus des cures normalisée et froide (Eq. IV-2) pour les échantillons issus de la cure sèche.

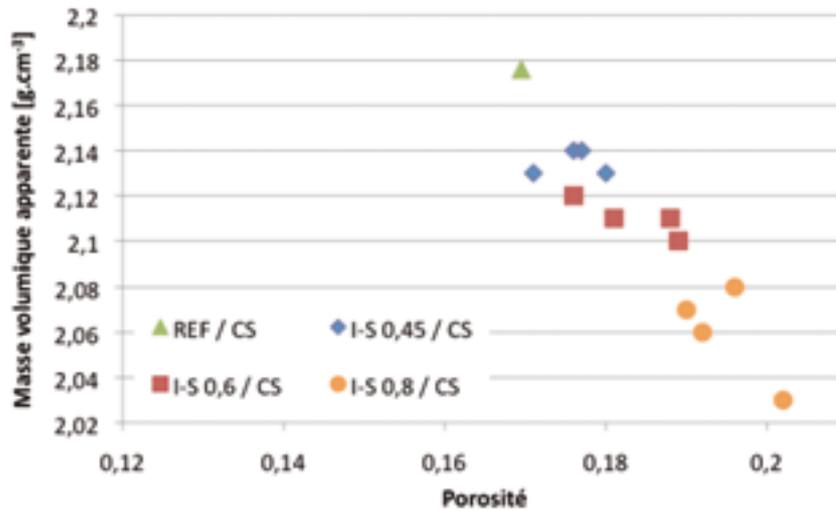


Figure IV-30 : Influence de la proportion de laitier sur la masse volumique spécifique en fonction de la porosité pour la cure sèche.

Distribution des seuils d'accès et rayon caractéristique

L'augmentation de la proportion de laitier dans le ciment augmente la porosité accessible et la taille du rayon caractéristique des mortiers (Figure IV-31). Cette augmentation de porosité se traduit principalement par une augmentation de la porosité capillaire accessible au travers des rayons caractéristiques.

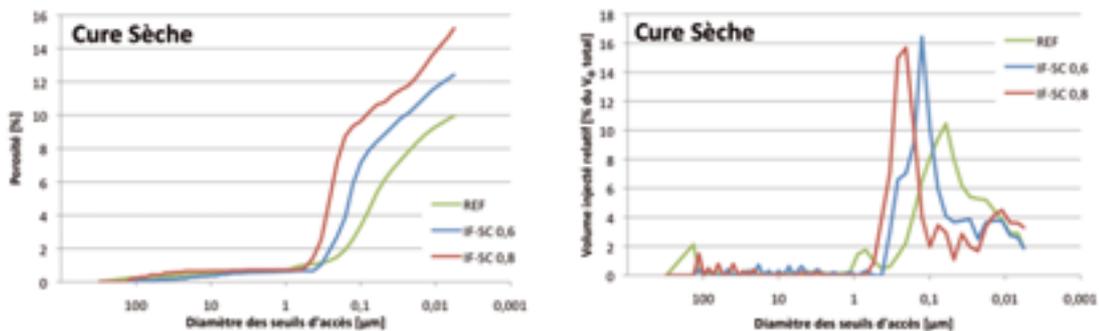


Figure IV-31 : Comparaison des porosimétries mercurées avec la proportion de laitier (échantillons de référence, 60 % et 80 % de laitier, cure sèche).

La Figure IV-32 montre ainsi la corrélation entre la taille du rayon caractéristique (ainsi que le produit de son carré) et les volumes poreux accessibles : la porosité est donc directement liée à la nature du ciment, quelle que

soit la cure. Ces relations s'expliquent par la nature et la proportion des phases formées lors de l'hydratation qui dépendent de la composition chimique et minéralogique du ciment anhydre [Kopycinski, 1984; Odler and Abdul-Maula, 1987; Trautmann and Knofel, 1994].

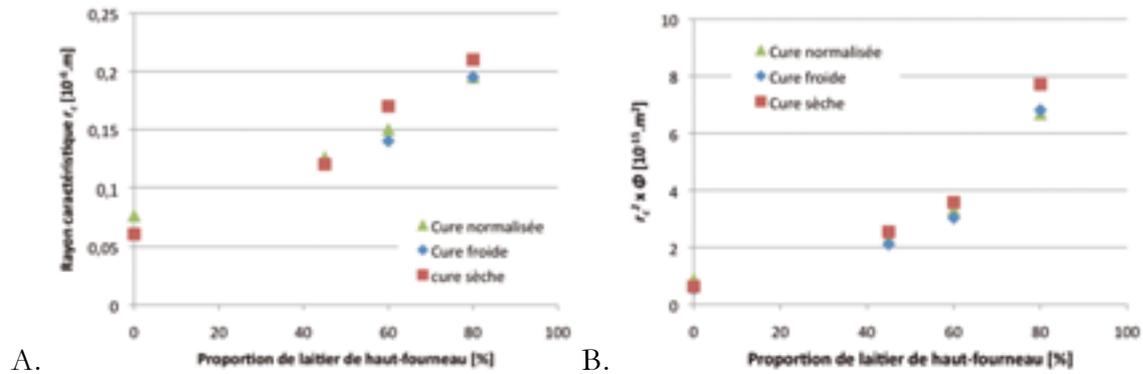


Figure IV-32 : Influence de la proportion de laitier de haut-fourneau sur le rayon caractéristique en A, sur le produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité en B. Moyennes pour les 3 cures, normalisée, froide et sèche.

Perméabilité

La Figure IV-33 montre que la perméabilité intrinsèque des échantillons de mortiers après une cure froide diminue lorsque le produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité augmente et lorsque la proportion de laitier de haut-fourneau augmente. La tortuosité est le seul paramètre qui peut expliquer cette tendance : après une cure froide, la tortuosité augmente avec la proportion de laitier.

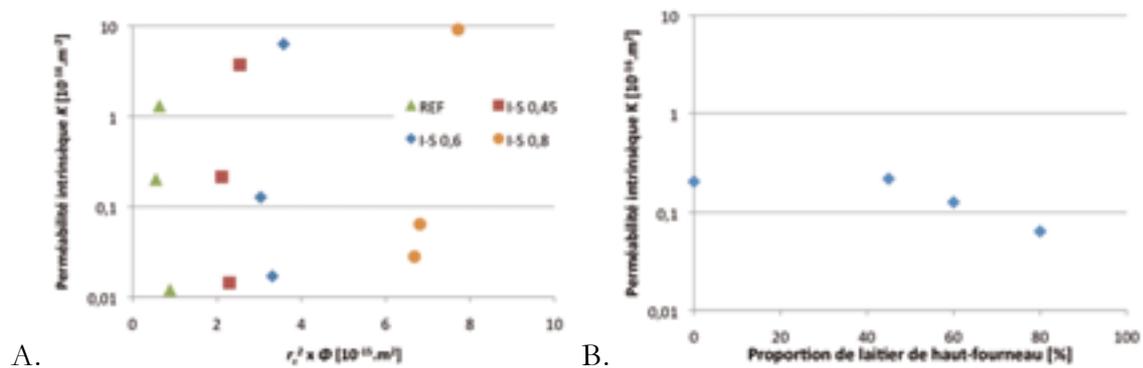


Figure IV-33 : Perméabilité intrinsèque des échantillons de mortiers. A : en fonction du produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité, toutes les cures ; B : en fonction de la proportion de laitier, cure froide.

Coefficient de capillarité

La proportion de laitier de haut-fourneau n'influence pas les cinétiques d'absorption capillaire selon que les échantillons sont issus de la cure normalisée, froide ou sèche (Figure IV-34) :

- après une cure normalisée, il y a très peu de différences et le coefficient d'absorption capillaire diminue en moyenne de 2 à 3 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$ pour respectivement 60 et 45 % de laitier ;
- Après une cure froide, il n'y a pas de différences significatives, quelle que soit la proportion de laitier de haut fourneau. Le coefficient de capillarité \mathcal{A} moyen pour tous les échantillons, y compris celui de référence sans laitier, est de $14,3 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1/2}\cdot\text{cm}^{-2}$;
- Après une cure sèche, le coefficient d'absorption capillaire augmente avec la porosité (Figure IV-26) qui augmente avec la proportion de laitier (Figure IV-27). On retrouve donc en Figure IV-34.C et D l'augmentation du coefficient de capillarité avec l'augmentation de la proportion de laitier.

Les résultats obtenus après une cure normalisée et une cure froide ne montrent pas de différences significatives selon la nature du ciment, comme cela a déjà pu être observé [Kreijger, 1984]. En revanche, les coefficients d'absorption capillaire des échantillons issus de la cure sèche augmentent avec la proportion de laitier de haut-fourneau.

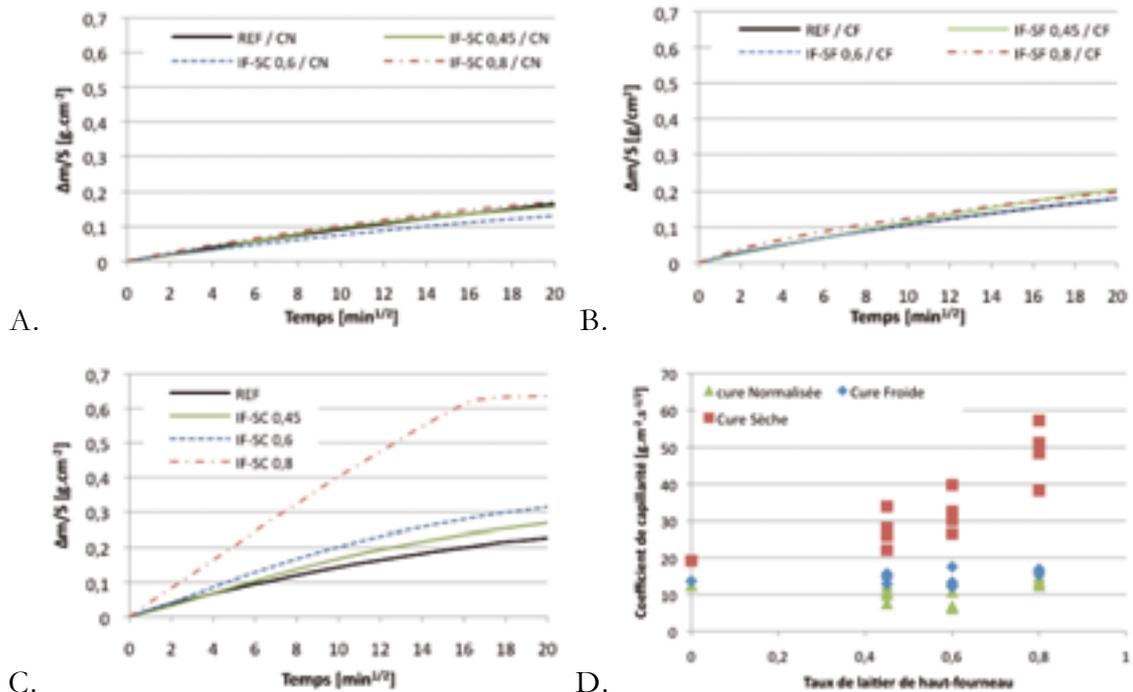


Figure IV-34 : Influence de la proportion de laitier sur les cinétiques d'imbibition capillaire des échantillons de mortiers. A : cure normalisée ; B : cure froide ; C : cure sèche ; D : Coefficients de capillarité des 39 échantillons issus des 13 compositions et des 3 cures.

Conclusion

Les influences de la proportion de laitier de haut-fourneau sur la porosité et ses propriétés sont résumées en Tableau IV-3. La masse volumique apparente diminue, après une cure sèche, en premier ordre avec la porosité et en second ordre avec la masse volumique spécifique qui diminue également lorsque la proportion de laitier augmente. C'est pourquoi la masse volumique apparente n'est pas un bon indicateur global de la porosité des échantillons après une cure sèche. En revanche, la porosité augmente de manière proportionnelle avec le taux de laitier de haut-fourneau après une cure sèche.

Le rayon caractéristique est proportionnel au taux de laitier de haut-fourneau, quelle que soit la cure. Si la porosité et le rayon caractéristique ne sont pas liés de manière comparable à la proportion de laitier, le produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité, un indicateur représentatif dans les propriétés de transferts de fluides des matériaux cimentaires, est en revanche directement corrélé avec cette proportion de laitier.

Ainsi, la perméabilité des échantillons issus des cures normalisé et sèche augmente avec la proportion de laitier puisque le produit $r_c^2 \cdot \phi$ augmente avec cette même proportion. C'est également le cas pour le coefficient de capillarité après la cure sèche.

Concernant les échantillons issus de la cure froide, les tendances observées sont opposées : lorsque la proportion de laitier augmente, la perméabilité tend à diminuer et le coefficient de capillarité tend à augmenter. D'une part l'eau n'est pas neutre, contrairement au diazote, par rapport au matériau cimentaire et d'autre part les variations sont très faibles voir non significatives. Néanmoins, la constance des valeurs obtenues pour ces deux propriétés par rapport au taux de laitier s'oppose à la relation entre ce taux et le produit $r_c^2 \cdot \phi$, ce qui nécessite de faire intervenir un autre paramètre, la tortuosité. La tortuosité augmente donc avec la proportion de laitier de haut-fourneau après la cure froide.

Paramètres	Type de cure	% laitier ↗
Porosité totale	cure sèche	↗
Porosité libre	-	↗
Rayon caractéristique	-	↗
Masse volumique spécifique	cure sèche	↗
Perméabilité	cure froide	↘
Coefficient d'absorption capillaire	cure froide	→

Tableau IV-3 : Synthèse de l'influence de la proportion de laitier de haut-fourneau sur la porosité et ses propriétés.

4. INFLUENCE DE LA FINESSE DE MOUTURE

La finesse de mouture est une des principales caractéristiques des ciments qui conditionne notamment les surfaces de réactions mises en jeu lors de l'hydratation. L'influence des finesses de mouture du clinker et du laitier de haut-fourneau sur les résistances mécaniques est déjà connue : la finesse du broyage du clinker influence la résistance mécanique lors du durcissement au jeune âge tandis que la finesse de broyage du laitier influence le durcissement à long terme [Rompaey, 2006].

Porosité totale à l'eau

Sur l'ensemble des échantillons testés, la porosité varie selon la finesse de mouture utilisée pour l'un ou l'autre des constituants. Ces variations sont comprises de -2 à +1,5 % de porosité et dépendent à la fois de la cure et de la proportion de laitier de haut-fourneau (Figure IV-27 et Figure IV-35).

Après une cure normalisée, c'est principalement lorsque la finesse de mouture du clinker augmente avec le laitier le plus grossier que la porosité tend à diminuer et c'est pour une proportion de laitier maximale, ici 80 % en masse du liant, que cette tendance est la plus marquée.

Après une cure froide, c'est principalement lorsque la finesse de mouture des deux constituants du liant (clinker et laitier) diminue que la porosité tend à diminuer et pour les proportions de laitier de 45 et 60 %.

Après une cure sèche, aucune tendance ne peut être dégagée car pour chaque proportion de laitier on observe un comportement différent.

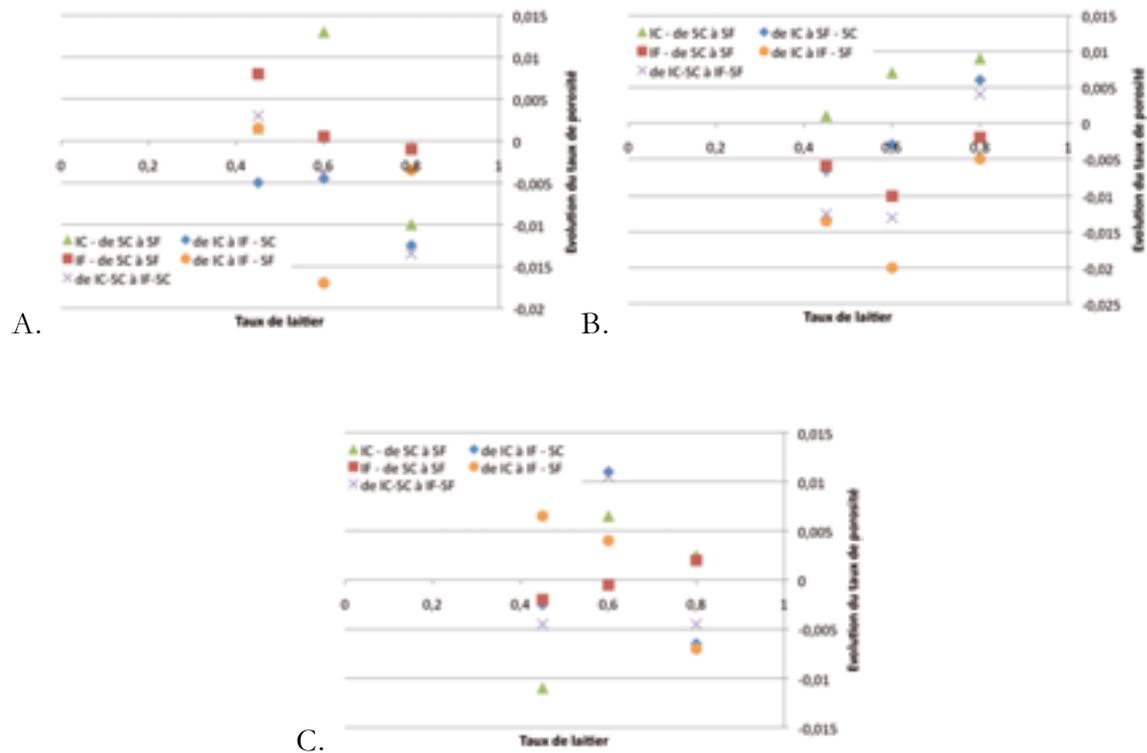


Figure IV-35 : Influence de l'augmentation de la finesse de mouture du laitier de haut-fourneau (de SC à SF) et du clinker (de IC à IF) et des deux (de IC-SC à IF-SF) sur la porosité à l'eau. A : cure normalisée ; B : cure froide ; C : cure sèche.

Coefficient de capillarité

Après avoir caractérisé l'influence de la cure et de la proportion de laitier de haut-fourneau sur les coefficients d'absorptions capillaires lors du second mode, c'est à dire celui qui retranscrit les propriétés de transferts hydriques par capillarité des échantillons à l'état sec, nous allons maintenant détailler l'influence de la finesse de la mouture.

Après une cure normalisée, la proportion de laitier n'a qu'une faible influence, mais pour chaque proportion, la finesse de mouture influence également les coefficients de capillarité comme illustré en Figure IV-36.A. Ainsi, chaque fois que l'on augmente la finesse de mouture d'un des deux constituants du liant, le coefficient d'absorption capillaire tend à diminuer et cette tendance est plus importante lorsque c'est la finesse de mouture du clinker qui est augmentée.

Après une cure froide, nous avons déjà observé que la proportion de laitier de haut-fourneau n'a pas d'incidence sur les coefficients d'absorptions capillaires, il en est de même pour les finesesses de mouture (Figure IV-36.B).

Après une cure sèche (Figure IV-36.C), l'influence de la finesse de mouture de l'un des deux constituants est importante : il y a presque un rapport de 2 entre les coefficients de capillarité lorsque la finesse de mouture du laitier augmente

pour les mélanges constitués de 45 et 60 % de laitier. Pour le mélange contenant 80 % de laitier, l'influence est plus importante lorsque la finesse de mouture des deux constituants augmente : le coefficient d'absorption capillaire diminue de 30 % environ contre 10 % lorsque la finesse de mouture est augmentée pour un seul des deux constituants. Ainsi, on peut observer en Figure IV-36.D qu'augmenter la finesse de mouture permet, au minimum, de compenser l'augmentation du coefficient de capillarité liée à l'augmentation de la proportion de laitier.

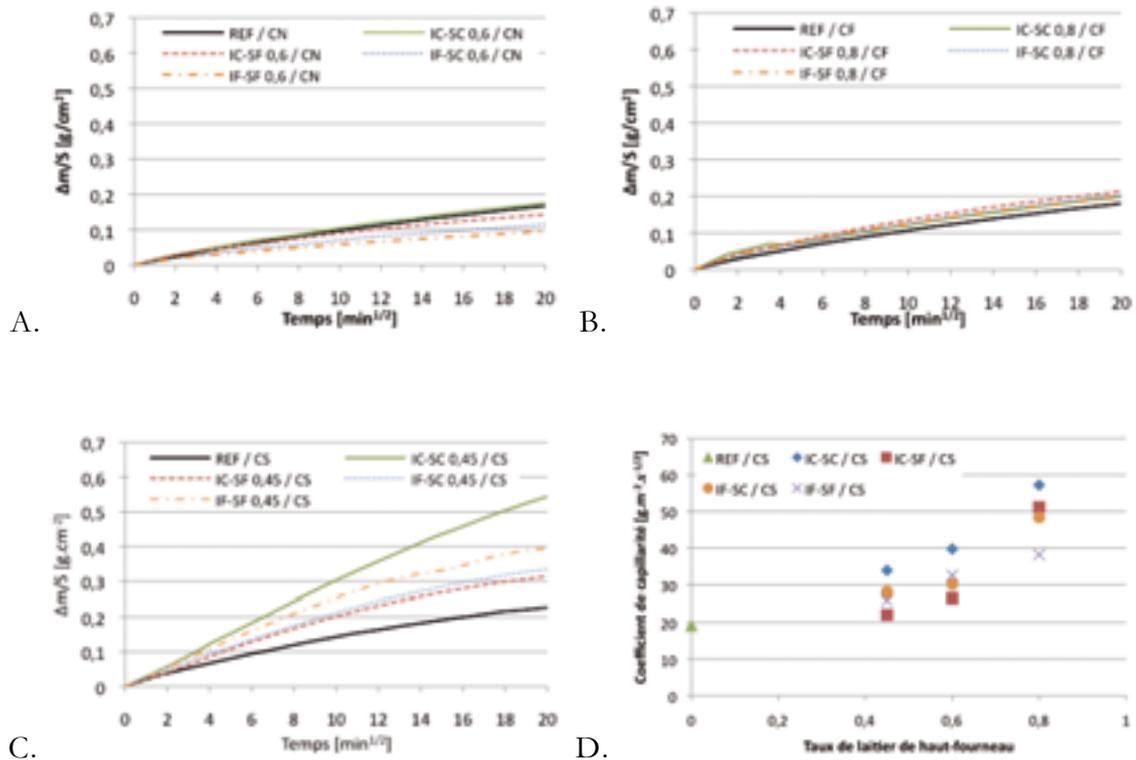


Figure IV-36 : Influence de la finesse de mouture du liant sur les cinétiques d'imbibition capillaire des échantillons de mortiers. A : cure normalisée, 60 % de laitier de haut-fourneau ; B : cure froide, 80 % de laitier ; C : cure sèche, 45 % de laitier ; D : Coefficients de capillarité des 13 échantillons issus des 13 compositions et de la cure sèche.

Conclusions

Les influences de la finesse de mouture des constituants du ciment sur la porosité et les coefficients d'absorption capillaire sont résumées en Tableau IV-4.

De manière générale, l'influence de la finesse de mouture de l'un ou l'autre ou des deux constituants du liant sur la porosité est faible et peu significative. Les variations observées sont de manière générale « noyées » dans l'influence de la cure et de la proportion de laitier qui influencent le taux de porosité respectivement en premier et second ordre.

Les résultats pour les coefficients d'absorption capillaire et les finesesses de mouture sont :

- après une cure froide, aucune influence ;
- après une cure normalisée, légère influence préférentielle de la finesse de mouture du clinker ;
- après une cure sèche, l'influence est plus importante et dominée par la finesse de mouture du laitier de haut-fourneau seul ou par celles combinées du laitier et du clinker.

Ainsi, l'influence de la finesse de mouture est peu voire non significative après une cure normalisée ou froide, alors qu'après une cure sèche cette influence est aussi importante que la proportion de laitier : augmenter la finesse de mouture permet de compenser l'augmentation du coefficient liée à l'augmentation de la proportion de laitier.

Les finesses de moutures entraînent des modifications sur la porosité différentes de celles observées pour les coefficients d'absorptions capillaires.

Il est logique de constater une diminution des coefficients d'absorption capillaire avec celle de la porosité. Pourtant, les rapports de ces diminutions ne nous permettent pas de mettre en évidence une corrélation entre ces paramètres. Lorsque la diminution de porosité n'entraîne pas de diminution de coefficient d'absorption capillaire, on peut supposer que c'est la géométrie de la porosité, c'est à dire la tortuosité, qui est modifiée de manière à permettre un meilleur transfert hydrique à travers l'échantillon (cure froide).

Paramètres	Type de cure	↗ de la finesse de mouture	
		du clinker	du laitier
Porosité totale	normalisée	↘	-
	froide	↘	↘
	sèche	-	-
Coefficient d'absorption capillaire	normalisée	↘↘	↘
	froide	→	→
	sèche	↘	↘

Tableau IV-4 : Synthèse de l'influence de la finesse de mouture des constituants du ciment sur la porosité et le coefficient d'absorption capillaire.

5. RELATION ENTRE POROSITE CAPILLAIRE ET HYGROMETRIE

Les essais d'imbibition capillaire des échantillons de mortiers étudiés diffèrent pour la grande majorité d'entre eux du modèle théorique qui définit un premier mode pour lequel la cinétique d'absorption de l'eau est constante jusqu'à ce que la frange capillaire atteigne le sommet de l'échantillon, puis un second mode correspondant à la résorption de la porosité piégée s'établit jusqu'à la saturation du matériau (Figure IV-37, courbe 1).

En effet, la quantité d'eau absorbée par l'échantillon au cours du temps commence par un mode linéaire puis une phase de transition, un second mode linéaire suivi du mode correspondant à la résorption de la porosité piégée conduisant à la saturation du matériau (Figure IV-37, courbe 3).

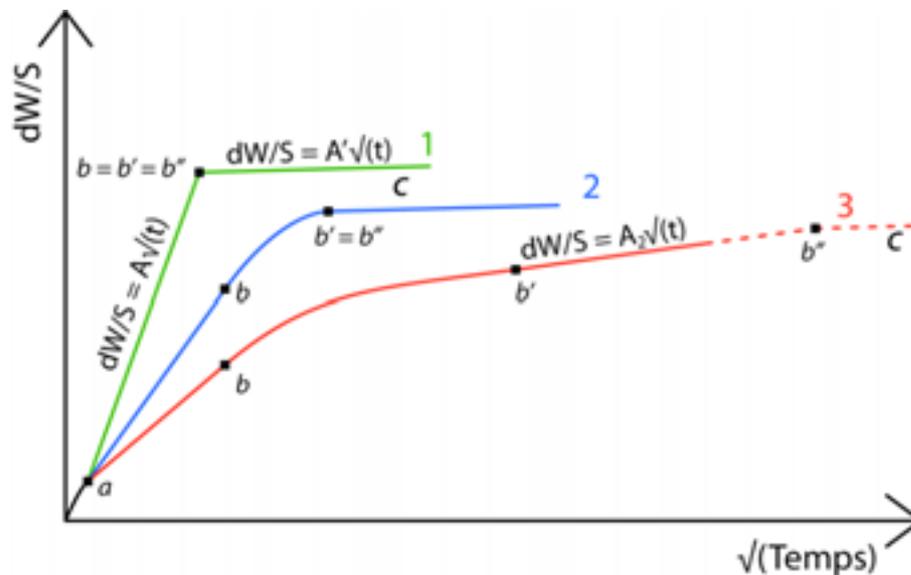


Figure IV-37 : Les trois types de courbes d'imbibition capillaire observés.

Nous allons donc nous intéresser ici au phénomène qui donne lieu aux types d'imbibition 2 et 3 (Figure IV-37). Pour le type 3, lors du troisième mode entre le point b et b' , le coefficient d'absorption capillaire diminue jusqu'à ce stabiliser (il passe alors de A à A_2) et donner lieu à un quatrième mode, entre les points b' et b'' . Le troisième mode n'a pas le temps de commencer ni de s'achever pour respectivement les types 1 et 2, avant que la frange capillaire atteigne le sommet de l'échantillon, contrairement au type 1 (Figure IV-38).

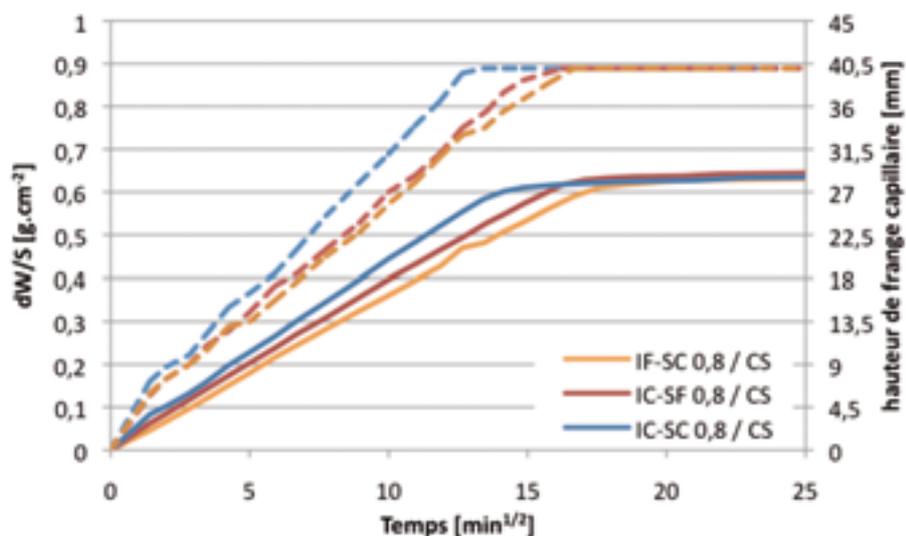


Figure IV-38 : Comparaison de la montée de la frange capillaire et de la prise de masse pour les échantillons représentant le type 1.

Les valeurs obtenues pour le coefficient d'absorption capillaire lors du quatrième mode, noté A_2 en Figure IV-37, sont représentées en Figure IV-39 en fonction de la proportion de laitier et de la cure. La difficulté de préciser la valeur de ce coefficient A_2 se reflète dans la dispersion importante des points en Figure IV-39.A. Les valeurs obtenues, toutes cures et proportions de laitier confondues, sont équivalentes (Figure IV-39.B) et contrairement aux valeurs du coefficient A elles ne se corrént ni avec la porosité, ni avec la proportion de laitier.

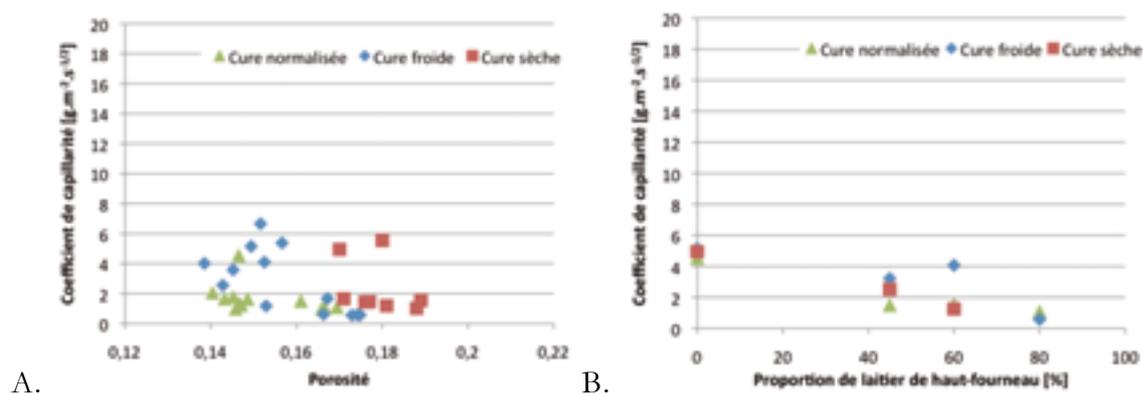


Figure IV-39 : Coefficient d'absorption capillaire A_2 en fonction de la cure et : A, de la porosité ; B, moyenne en fonction de la proportion de de laitier.

Lorsque cette phase de ralentissement, c'est à dire le troisième mode, a le temps d'avoir lieu, sa durée et son intensité sont dépendantes de la présence de laitier et de la cure (Figure IV-40) :

- la proportion de laitier ne change ni son intensité, ni sa durée. Seule la présence du laitier dans le liant induit une durée et une intensité supérieure à celle observée pour l'échantillon de référence.
- La cure normalisée induit une phase de ralentissement quatre fois plus longue environ que celle que soit la nuance cimentaire.

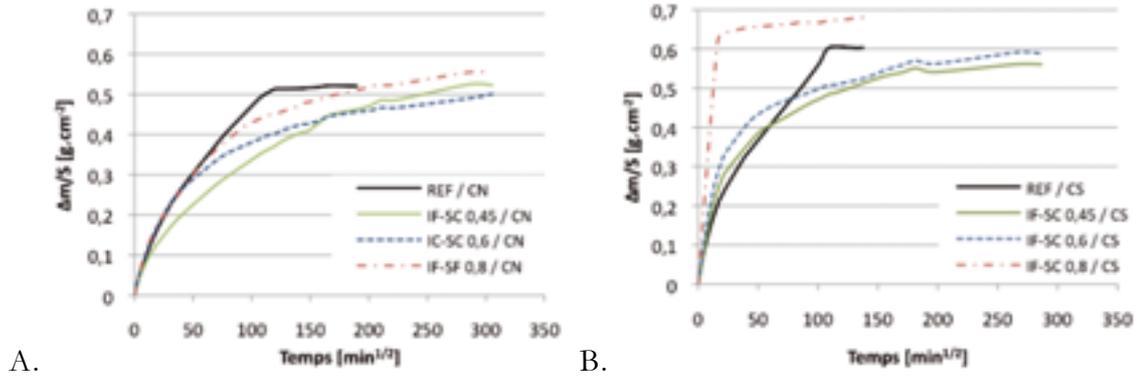


Figure IV-40 : Prise de masse d'échantillons de mortiers en fonction de la proportion de laitier illustrant la phase de ralentissement. A : après une cure normalisée ; B : après une cure sèche.

Ce ralentissement progressif de la prise de masse a déjà été observé et a été appelé « self-sealing effect ». Il a ainsi déjà été montré que ce phénomène est observé lorsque de l'eau est utilisée comme fluide mouillant et n'est pas observé lorsqu'un fluide que l'on peut considérer inerte vis-à-vis des matériaux cimentaire est utilisé, comme un hexane par exemple [Jennings and Tennis, 1994]. Il a aussi été montré pour des échantillons constitués de ciment Portland (CEM I) que ce phénomène est initié lors de la redistribution de l'eau des capillaires dans les pores des hydrates du ciment : l'eau redistribuée ne prenant plus part au flux dans les capillaires [Hall et al., 1995; Hearn and Morley, 1997; Krus et al., 1997].

Nos résultats montrent que ce phénomène n'a pas été observé pour les échantillons contenant 80 % (voir 60 %) de laitier après une cure sèche (Figure IV-39.B), ce sont les seuls échantillons à représenter le type d'imbibition numéro 1 (Figure IV-37 et Figure IV-38).

Le mode de séchage utilisé, sous vide, permet de considérer comme évaporable l'eau des capillaires et l'eau adsorbée la moins liée, et comme non-évaporable, l'eau adsorbée la plus liée, l'eau inter-feuillet ainsi que l'eau chimiquement liée dans la structure des hydrates [Baroghel-Bouny, 1994]. Les molécules d'eau présentes dans l'espace inter-feuillet peuvent uniquement être délogées par un puissant séchage, comme l'étuvage à 105 °C [Baroghel-Bouny, 1994]. Toujours d'après le même auteur [Baroghel-Bouny, 1994], l'eau capillaire est si bien liée au solide par les forces de tension superficielle, que ses mouvements entraîneraient des déformations de la matrice cimentaire, provoquant ainsi retrait ou gonflement de cette matrice, respectivement lors de l'évaporation et de la

condensation capillaire. Si cette théorie respecte le fait que les structures cristallines les plus proches de celles qui composent les gels de C-S-H ne sont pas gonflantes [Rompaey, 2006], comme certaines argiles du type smectite par exemple, elle n'explique pas comment la cure ou la présence de laitier peuvent influencer le ralentissement progressif observé.

En effet, la différence de la durée de la phase de ralentissement de l'imbibition capillaire en fonction de la cure, normalisée ou sèche, imposerait de caractériser la texture des hydrates du ciment en fonction de l'hygrométrie, tout en sachant que les hydrates formés à partir d'un CEM I voient déjà la teneur en eau liée dans les C-S-H formés varier avec l'hygrométrie de cette cure (quatre molécules d'eau contre une) [Baroghel-Bouny, 1994] :

- pour des pâtes de ciment à saturation, la composition moyenne des C-S-H est de l'ordre de $(CaO)_{1,7}(SiO_2)(H_2O)_4$;
- pour des pâtes de ciment à une hygrométrie de 12 %, la composition moyenne des C-S-H est de l'ordre de $(CaO)_{1,7}(SiO_2)(H_2O)$.

Le faible degré de cristallinité des gels de C-S-H rend leur caractérisation difficile, mais le type de liaison chimique de l'eau remontant un échantillon par capillarité a déjà été mis en évidence par résonance magnétique : l'eau se lie aux hydrates lors de son absorption par l'échantillon sec de manière chimique et pas seulement par adsorption [Rucker-Gramm and Beddoe, 2010].

Il s'agit maintenant de pouvoir mettre en évidence un éventuel gonflement du gel de C-S-H en fonction de l'hygrométrie. Pour cela, le microscope électronique à balayage à pression de vapeur d'eau contrôlée nous a permis d'observer une fissure d'une ouverture de 3 μm environ en fonction de l'humidité relative. Pour permettre des clichés d'une qualité suffisante, il a fallu jouer à la fois sur la pression de vapeur d'eau dans la chambre du microscope et sur la température de l'échantillon. La variation de la température de l'échantillon entre le début de l'expérience (R.H. = 10 %) et la fin (R.H. = 90 %) a été de 11 °C, soit insuffisant pour expliquer une variation volumique observable d'un solide. L'hygrométrie a été augmentée par palier de 5 % toutes les 10 min environ, après la prise d'un cliché (Figure IV-41).

Tous les clichés obtenus ont ensuite été traités pour obtenir une séquence où la partie gauche de la fissure a été décidée fixe (son mouvement relatif n'est donc pas visible) et on peut ainsi observer les variations induites par cette augmentation progressive de l'hygrométrie dans la Vidéo IV-1. Cette vidéo montre une séquence répétée cinq fois, la première dure quatre secondes, les cinq suivantes durent deux secondes. La séquence se termine par le dernier cliché pris à 90 % d'humidité relative, où l'on peut observer les premières gouttes de condensation. On y distingue la fermeture progressive de la fissure, non pas perpendiculairement au plan de la fissure mais par un mouvement dextre, au fur et à mesure que l'hygrométrie augmente.

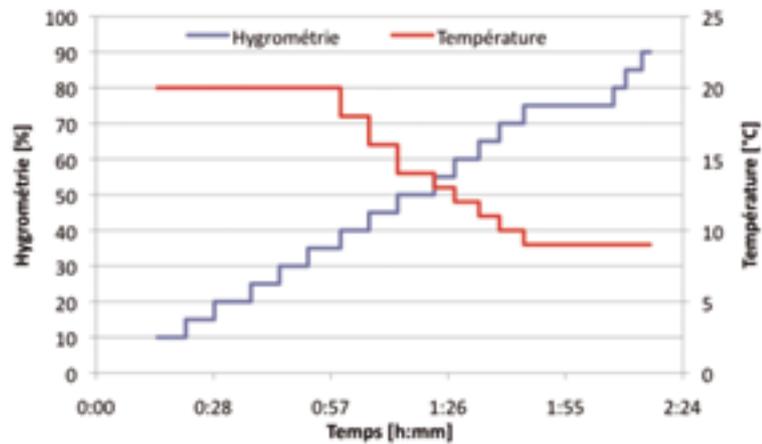
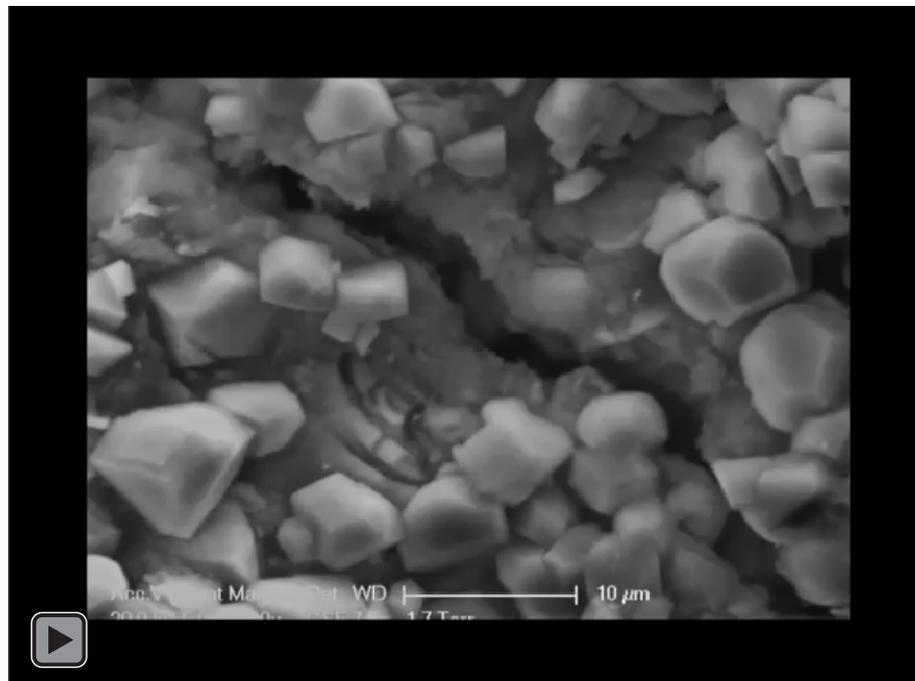


Figure IV-41 : Evolution de l'hygrométrie au niveau de l'échantillon et de sa température au cours du temps lors de l'observation de l'ouverture d'une fissure.

La déformation visible des parties droite et gauche peut être expliquée par une variation de volume des hydrates du ciment, car ce sont les seules phases présentes susceptibles de réagir et restreignant ainsi la connectivité du réseau poreux capillaire [Rucker-Gramm and Beddoe, 2010]. La réversibilité de ce phénomène a été mise en évidence par des cycles d'augmentation / diminution de l'hygrométrie.



Vidéo IV-1 : Fermeture d'une fissure avec l'augmentation de l'hygrométrie. Observation de l'échantillon IF-SF 0,8 / CS au MEBE.

L'évolution de l'ouverture des fissures modifie le flux qu'elles peuvent accepter et par conséquent diminue le coefficient d'absorption capillaire [Hall, 2007]. La fermeture de fissures est également représentée par les flèches sur la Figure IV-42 et correspond à une diminution de leur ouverture inférieure au micromètre.

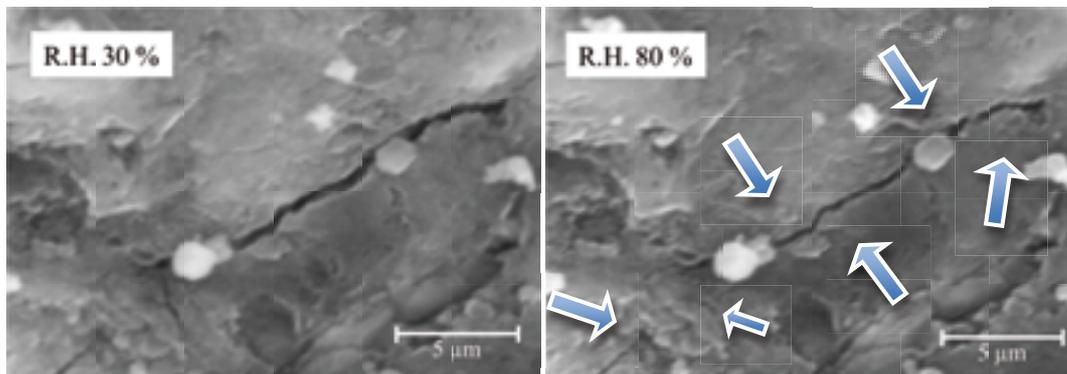


Figure IV-42 : Mortier IF-SF 0,80 : fissure observée au MEBE à R.H. = 30 % puis à 80 % 30 minutes après.

Pour expliquer le ralentissement des cinétiques d'absorption plus important observé sur les mortiers contenant du laitier, on peut donc formuler l'hypothèse suivante : la diminution plus importante du flux dans les capillaires est due à une variation de l'ouverture des fissures avec l'humidité plus importante induite par une variation du volume des C-S-H. Cette variation de volume qui a lieu sans la présence d'eau à l'état liquide soit uniquement avec la pression partielle de vapeur d'eau, peut être expliquée avec la pression de disjonction. La pression de disjonction est la pression interne exercée par l'empilement des molécules d'un fluide adsorbés sur ses interfaces et tendant à les écarter dans le cas d'un mouillage total [Derjaguin and Churalev, 1974]. Selon les auteurs et les systèmes considérés pour représenter les matériaux cimentaires, cette pression a un ordre de grandeur allant de 1 Mpa à 15 Mpa et serait le principal mécanisme induisant l'expansion observée jusqu'à la formation de ménisques à partir de la solution interstitielle [Beltzung and Wittmann, 2005; Derjaguin and Churalev, 1974].

La porosité capillaire dont les propriétés ont été précédemment établies sur les mortiers à l'état sec évolue avec l'humidité relative et cette évolution est influencée par la proportion de laitier. Cette relation avec la proportion de laitier pourrait s'expliquer d'une part avec la proportion relative de C-S-H formés plus importantes et d'autre part avec la modification de la composition de la solution interstitielle dont les interactions complexes avec les C-S-H et la pression de disjonction reste à approfondir [Beltzung and Wittmann, 2005].

6. CONCLUSION

L'analyse croisée des résultats des différentes méthodes de porosimétrie montre que :

- l'utilisation d'eau pour la caractérisation des matériaux cimentaires engendre un effet de « self-sealing » modifiant son comportement par rapport aux transferts hydriques ;
- la présence de laitier dans les mortiers augmente :
 - la dimension des seuils d'accès à leur réseau poreux,
 - leur sensibilité aux conditions de cure,
- la cure froide accroît les taux de porosités libre et piégés des échantillons quelle que soit leur composition,
- les finesses de mouture des constituants du ciment :
 - n'ont pas d'influence significative sur le taux de porosité totale des mortiers,
 - ont une influence sur les cinétiques d'absorption d'eau qui n'est pas corrélée avec les autres paramètres d'étude.

La substitution du CEM I par le laitier a été réalisé à masse constante, ce qui a pour effet d'augmenter le volume de pâte de ciment de respectivement 5,5 ; 6,7 et 8,9 % pour les mélanges contenant 45, 60 et 85 % de laitier et conduit donc à une sur-estimation de la porosité et de ses propriétés.

L'ensemble des essais menés confirme l'augmentation de la porosité totale et des cinétiques d'imbibition capillaire des échantillons de mortiers après une cure sèche et avec l'augmentation de la proportion de laitier. L'influence de la finesse de mouture du CEM I et de celle du laitier sur les échantillons de mortiers a également été observée. Nonobstant les porosités totales à l'eau équivalente, les cinétiques d'imbibition capillaire diminuent avec l'augmentation de la finesse de mouture d'un des deux composants (CEM I ou laitier).

L'étude approfondie des cinétiques d'absorptions capillaire a permis de montrer que l'ouverture des fissures évolue avec l'humidité relative et que cette relation évolue avec la proportion de laitier : diminution moyenne d'un facteur 50 des cinétiques d'imbibition capillaire contre un facteur 3 avec du CEM I seul. Pour expliquer cette différence, l'hypothèse avancée se base sur la pression de disjonction et les différences de compositions chimiques, minéralogiques et microtexturales induites par l'ajout de laitier dans le ciment.

Conclusions et perspectives

Cette étude avait pour but de caractériser la porosité de mortier induite par la substitution du clinker par du laitier de haut-fourneau en vue de permettre une meilleure approche de leur durabilité.

Elle a été motivé par les considérations environnementales et les problématiques de développement durable, de la consommation d'énergie et du dégagement de gaz à effet de serre liés à la production des ciments. La complexité de la porosité des matériaux cimentaires est liée à la multitude des facteurs à l'origine de sa formation. De ce fait, une réflexion sur les principaux paramètres qui influencent les caractéristiques majeures de cette porosité est nécessaire.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres : les ciments de haut-fourneau et la porosité des matériaux cimentaires, les matériaux utilisés pour l'étude et les outils de caractérisation usuels de la porosité, la mise au point d'une technique originale d'analyse de la texture des mortiers et la définition de la peau et enfin l'exploitation des résultats expérimentaux pour définir l'influences des différents paramètres de l'étude.

Dans le premier chapitre nous avons mis en lumière l'impact environnemental de la production des différents ciments justifiant notre choix du laitier de haut-fourneau comme matériau de substitution, puis nous avons succinctement défini les modifications de composition minéralogique et microstructurale attendues ainsi que les propriétés influencées par ces modifications.

Le ciment traditionnel, le CEM I, a pour principal constituant le clinker. Sa production, en plus de la consommation d'énergie qu'elle engendre, dégage 900 kg de dioxyde de carbone pour 1 t de clinker produite uniquement pour la réaction chimique de la transformation de la calcite en chaux. La substitution du clinker dans le ciment par un autre matériau apparaît donc intéressante pour réduire ces émissions. Le laitier de haut-fourneau utilisé comme ajout au ciment bénéficie d'un recul sur plus d'un siècle. Sa production est inérente à la production sidérurgique, ainsi, tant que des métaux y seront produit, l'utilisation du laitier dans les ciments s'inscrira dans une démarche de développement durable.

L'introduction du laitier de haut-fourneau dans le ciment induit une modification de leurs compositions chimique et minéralogique ainsi qu'une modification des mécanismes d'hydratation permettant la transformation d'une pâte en un solide cohérent. Les produits formés lors des réactions d'hydratation évoluent ainsi avec la proportion de laitier introduite : diminution importante de la proportion de portlandite, augmentation de la proportion des C-S-H, notamment du type hydrotalcite et du type tobermorite pour les fortes teneur en laitier et apparition de la strätlingite pour les fortes teneur en laitier.

La porosité des matériaux cimentaires est complexe et dont les dimensions s'étendent sur une échelle importante : de quelques nanomètres à plusieurs millimètre. Les pores les plus petits, inférieurs à 2 nm, constituent la

microporosité des gels de C-S-H. La mésoporosité, de 2 nm à 50 nm, constitue la porosité inter-granulaire. Enfin, la macroporosité, supérieur à 50 nm, constitue l'essentiel de la porosité capillaire qui est le principal espace d'échange avec le milieu extérieur. Le rayon caractéristique de cette mésoporosité est la dimension qui conditionne, avec le volume total accessible, l'intensité de ces échanges. La microporosité et la mésoporosité, ainsi que le rayon caractéristique, dépendent directement de la minéralogie des produits d'hydratation formés, de leur microstructure et de leur organisation.

Ces évolutions du matériau induites par le laitier peuvent modifier la géométrie des pores et par conséquent modifier leurs accès et donc leur connectivité au sein du matériau. Ainsi, elles peuvent influencer les rapports entre les volumes libres et piégés, ainsi que la tortuosité des chemins continus qui permettent de traverser le matériau. Pour caractériser ces évolutions, des méthodes usuelles de porosimétrie ont été utilisées.

Dans le second chapitre, nous avons tenu compte des connaissances présentées dans le premier chapitre pour définir le protocole de fabrication des échantillons ainsi que les choix des matériaux et de leur proportion. Ensuite, nous avons détaillé les techniques de mesures utilisées.

Pour étudier la porosité des matériaux cimentaires, ces recherches se sont focalisées sur des mortiers afin d'obtenir d'une part un matériau composé de pâte de ciment et de granulats dont l'influence est significative sur la formation de la porosité capillaire ; d'autre part pour permettre une taille d'échantillons supérieure au volume élémentaire représentatif. Nous avons également choisi de modifier le protocole de fabrication des mortiers normalisés : réduction du rapport E/C à 0,45 pour s'adapter au laitier et ajout d'un superplastifiant pour obtenir une plasticité constante quelle que soit la composition du ciment. Les proportions de laitier introduites, 45, 60 et 80 %, ont été choisies pour représenter l'ensemble des ciments de haut-fourneau et deux finesses de mouture différentes ont été utilisées. Après la prise, les échantillons ont été soumis à l'une des trois cures suivantes : normalisée (référence), froide et sèche. Les cures froides et sèches ont été utilisées pour définir l'influence de la température et de l'hygrométrie sur la porosité.

L'objectif des techniques de mesures complémentaires que sont l'injection de mercure, la saturation en eau, l'absorption capillaire et la perméabilité, est de permettre à travers l'interprétation croisée des résultats de caractériser la porosité des mortiers ainsi que sa géométrie.

Dans le troisième chapitre, nous avons défini la peau des mortiers. Pour cela, une méthode de cartographie de la porosité et de la proportion relative des granulats a été établie pour compléter les analyses d'absorption capillaire et ainsi définir la peau.

Dans un premier temps, nous avons donc commencé par définir la conductivité thermique dans les solides et la loi de mélange géométrique qui relie la conductivité thermique effective à la porosité. Le calcul de la porosité a été

effectué à partir de données de conductivité thermique des échantillons de mortier à l'état sec et saturé en eau.

Nous avons ensuite défini le protocole de mesure de la conductivité thermique à partir d'une méthode originale sans contact que nous avons adapté aux échantillons de mortier. Nous avons ainsi pu établir et valider des cartes de porosité avec un point de mesure par millimètre carré.

Dans un second temps, nous avons mis en évidence la peau des mortiers qui ont évolués en cure sèche. Les franges d'absorption capillaire ont montré une zone d'épaisseur plurimillimétrique sous la surface des échantillons où les cinétiques d'absorption sont supérieures à celles observées au cœur de l'échantillon. Ces cinétiques peuvent être expliquées par un taux de porosité et des rayons caractéristiques supérieurs mis en évidence par la porosimétrie mercure. Pour délimiter cette zone où la porosité et ses propriétés de transferts hydriques sont supérieurs à ceux au cœur de l'échantillon, nous avons réalisé des cartographies de la porosité qui ont confirmé les observations des franges capillaires. Ces cartes de porosité ont montré une distribution de la porosité hétérogène à l'échelle de l'échantillon et à travers des zones remarquables : la peau le long des faces latérales coffrées et la peau dans la partie supérieure arasée ; ainsi que des zones plus homogènes : la partie inférieure qui n'est pas affectée par un phénomène de peau et le cœur de l'échantillon.

Enfin, nous avons approfondi l'analyse des conductivités thermiques mesurées sur le matériau sec et saturé en eau. Cette nouvelle approche a permis, à partir de la loi de mélange géométrique, d'établir un ordre de grandeur de la conductivité thermique de la pâte de ciment et de définir l'étendue de la proportion relative des granulats pour l'ensemble des points de mesure. Une cartographie de la proportion relative des granulats a ainsi pu être établie et montre une légère ségrégation, un tassement et les effets de parois liés à la mise en œuvre qui diminuent la porosité à la base des échantillons et réduisent la peau. L'épaisseur et la porosité de cette peau dépendent plus du type de cure que de la composition du ciment utilisé pour élaborer les échantillons.

Dans le quatrième chapitre nous avons mis en évidence les influences respectives des différents paramètres d'études à travers l'analyse croisée des résultats expérimentaux.

Les résultats ont d'abord été analysés de manière globale. La relation entre la porosité totale accessible et la porosité libre montre que la connectivité du réseau poreux augmente avec la porosité. Du fait de l'étendue des valeurs obtenues et de l'absence de corrélation entre elles, il s'avère nécessaire de détailler les influences respectives des paramètres telles que la cure, la proportion de laitier de haut-fourneau et de la finesse de mouture.

L'influence de la cure a ensuite été mise en avant, car elle domine les autres paramètres. La cure froide augmente la perméabilité ainsi que les cinétiques d'absorption capillaire. Aucune des autres caractéristiques mesurées ne se

corrèlent avec ces résultats. La tortuosité, qui n'a pas été évaluée dans cette étude, est un paramètre à étudier pour expliquer cette augmentation des perméabilités. La cure sèche augmente les volumes poreux accessibles, les rayons caractéristiques et la porosité totale se corrèle directement à la perméabilité ainsi qu'au coefficient de capillarité.

L'influence de la proportion de laitier de haut-fourneau a ensuite été analysée. Les modifications dans la proportion relative et la composition des hydrates induites par l'introduction du laitier de haut-fourneau dans le ciment, ont pour conséquence de diminuer la masse volumique spécifique après une cure sèche. C'est pourquoi la masse volumique apparente n'est pas un bon indicateur global de la porosité des échantillons au laitier de haut fourneau après une cure sèche. En revanche, la porosité augmente de manière proportionnelle avec le taux de laitier de haut-fourneau après cette cure. Le rayon caractéristique est également proportionnel au taux de laitier de haut-fourneau. La perméabilité des échantillons issus des cures normalisée et sèche augmente avec la proportion de laitier. C'est également le cas pour le coefficient de capillarité après la cure sèche.

Les analyses de l'influence de la finesse de mouture des constituants du ciment sur la porosité et les coefficients d'absorption capillaire ont montré que, de manière générale, la finesse de mouture de l'un ou l'autre des deux constituants du liant n'influence pas significativement la porosité. Les variations observées sont de manière générale « noyées » dans l'influence de la cure et de la proportion de laitier qui influencent le taux de porosité respectivement en premier et second ordre.

Enfin, l'analyse approfondie des cinétiques d'absorption capillaire a montré un ralentissement progressif dont l'intensité dépend de la proportion de laitier. Pour expliquer ce phénomène nous avons observé une fissure au microscope électronique à balayage à pression de vapeur d'eau contrôlée sous différentes conditions hygrométriques. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que l'ouverture de la fissure est liée au taux d'humidité environnant. Les seules phases minérales susceptibles de « gonfler » sont les C-S-H, de part leur microporosité et leur structure en feuillet. Le mécanisme avancé pour expliquer leur variation de volume est la pression de disjonction. En effet, cette propriété déjà mise en évidence sur les matériaux cimentaires peut expliquer les variations volumique la présence de l'eau à l'état liquide dont l'intensité est liée à la proportion de laitier.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives concernant aussi bien l'optimisation de procédures expérimentales et analytiques que l'approche de la durabilité des matériaux cimentaires au laitier de haut-fourneau.

Concernant la méthode établie pour construire des cartes de porosité et des proportions relatives des granulats, elle a donné des résultats satisfaisant mais devra être confirmée par d'autres analyses.

Concernant le lien entre l'ouverture des fissures et l'hygrométrie dans les pores du matériau, l'évolution des dimensions de la macroporosité avec

l'hygrométrie montre que les propriétés de transferts de fluides des matériaux cimentaires sont liées à l'humidité relative notamment lorsque la teneur en laitier dans le matériau est importante. Comprendre le lien entre la pression de disjonction et la composition des hydrates pourrait être un bon moyen de mieux maîtriser les échanges entre le cœur du matériau et son environnement.

Références bibliographiques

-
- 197-1 (2012), NF EN 197-1, in *Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, edited, AFNOR.
- 206-1 (2005), NF EN 206-1, in *Béton - Partie 1 : spécification, performances, production et conformité*, edited, AFNOR.
- 480-11 (2006), NF EN 480-11, in *Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Méthodes d'essai - Partie 11 : détermination des caractéristiques des vides d'air dans le béton durci*, edited, AFNOR.
- ACI (2003), *Slag Cement in Concrete and Mortar* Rep. 233R-03, ACI Committee 233.
- Aït-Mokhtar, A., O. Amiri, P. Dumargue, and A. Bouguerra (2004), On the applicability of Washburn law: Study of mercury and water flow properties in cement-based materials, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 37(266), 107-113.
- Aïtcin, P. C., and R. Morin (2006), Designing and controlling concrete quality in the field for a 100-year life cycle.
- Alarcon-Ruiz, L., G. Platret, E. Massieu, and A. Ehlacher (2005), The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste, *Cement and Concrete Research*, 35(3), 609-613.
- Baroghel-Bouny, V. (1994), *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons: Méthodes, analyse, interprétations*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- Beck, A. E. (1957), A steady-state method for the rapid measurements of the thermal conductivity of Rocks, *Journal of Scientific Instruments*, 34, 186-189.
- Beck, A. E. (1988), A methods for determining thermal conductivity and thermal diffusivity, in *Handbook of Terrestrial Heat-flow Density Determination: With Guidelines and Recommendations of the International Heat Flow Commission*, edited, Kluwer Academic Publishers.
- Behim, M., and P. Clastres (2009), Influence of slag content and curing conditions on the kinetics of carbonation, paper presented at *Concrete in aggressive aqueous environments - Performance, Testing and Modelling*, RILEM Publications SARL, Toulouse.
- Beltzung, F., and F. H. Wittmann (2005), Role of disjoining pressure in cement based materials, *Cement and concrete research*, 35, 2364-2370.
- Bensted, J. (2002), *Structure and performance of cements*, Second ed., 565 pp., Taylor & Francis.
- Bird, G. A. (1983), Definition of mean free path for real gases, *Physics of Fluids*, 26(11), 3222-3223.
- Blackwell, D. D., and R. E. Spafford (1987), Experimental methods in continental heat flow, in *Geophysics: Field measurements*, edited, Academic Press.
- Bonnetto, A., A. Rakotondramarina, C. Wagenheim, and A. Wurry (2008), *Détermination de la peau des portiers*, INSA, Strasbourg.
-

-
- Bouikni, A., R. N. Swamy, and A. Bali (2009), Durability of concrete containing 50 % and 65 % slag, *Construction and Building Materials*, 23, 2836-2845.
- Bur, N., S. Roux, Y. Géraud, and F. Feugeas (2010a), Pore structure of mortar: Influence of cement base and curing, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 15(5), 699-714.
- Bur, N., S. Roux, L. Delmas, Y. Géraud, and F. Feugeas (2010b), Porosité des mortiers et bioréceptivité, *Matériaux & Techniques*, 98(1), 31-40.
- Carrio-Schaffauser, E. (1987), Evolution des propriétés pétrophysiques d'un calcaire : le rôle de la dissolution cristallisation dans une déformation cassante, Université Aix-Marseille I.
- Carslaw, H. S., and J. C. Jaeger (1986), *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press.
- Chatterji, S. (1994), Transportation of ions through cement based materials. Part 1 fundamental equations and basic measurement techniques, *Cement and Concrete Research*, 24(5), 907-912.
- Chatterji, S. (2001), A discussion of the paper "Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond [2] (multiple letters), *Cement and Concrete Research*, 31(11), 1657-1659.
- Clark, B. A., and P. W. Brown (1999), The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds : Part I, *Cement and Concrete Research*, 29(12), 1943-1948.
- Coirier, J., and C. Nadot-Martin (2007), *Mécanique des milieux continus*, Dunod.
- Damidot, D., and F. P. Glasser (1995), Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 25 °C by thermodynamic calculations, *Cement and Concrete Research*, 25(1), 22-28.
- Das, Singh, and Pandey (2010), A comparative study for determining pore volume of concrete, *Indian Concrete Journal*, 84(12), 7-12.
- De Schutter, G., and L. Taerwe (1995), General hydration model for portland cement and blast furnace slag cement, *Cement and Concrete Research*, 25(3), 593-604.
- Delmas, L. (2006), La porosité des bétons, Influence de la formulation et de la cure sur la porosité de peau des bétons, in *Projet de fin d'études*, edited, p. 78, INSA, Strasbourg.
- Derjaguin, B. V., and N. V. Churalev (1974), Structural component of disjoining pressure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(2), 249-255.
- Diamond, S. (1999), Aspects of concrete porosity revisited, *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1181-1188.
- Diamond, S. (2000), Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 30(10), 1517-1525.
- Diamond, S. (2001), Considerations in image analysis as applied to investigations of the ITZ in concrete, *Cement and Concrete Composites*, 23(2-3), 171-178.
-

-
- Diamond, S., and J. Huang (2001), The ITZ in concrete - A different view based on image analysis and SEM observations, *Cement and Concrete Composites*, 23(2-3), 179-188.
- Dictionnaire (-), Le grand dictionnaire terminologique, in <http://www.granddictionnaire.com/>, edited by O. q. d. l. l. française.
- Dubovoy, V. S., S. H. Gebler, P. Klieger, and D. A. Whiting (1986), Effects of ground granulated blast-furnace slags on some properties of pastes, mortars and concrete.
- Dumez, B. (2003), La porosité, facteur de durabilité des bétons, Projet de fin d'études thesis, INSA, Strasbourg.
- Dupré, A. (1869), Elimination of alcohol, *Nature*, 1(3), 85-86.
- Gabrisova, A., J. Havlica, and S. Sahu (1991), Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values, *Cement and Concrete Research*, 21(6), 1023-1027.
- Gao, J. M., C. X. Qian, H. F. Liu, B. Wang, and L. Li (2005), ITZ microstructure of concrete containing GGBS, *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1299-1304.
- Golaszewski, J. (2012), Influence of cement properties on new generation superplasticizers performance, *Construction and Building Materials*, 35, 586-596.
- Golaszewski, J., and J. Szwabowski (2004), Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 34(2), 235-248.
- Goto, S., T. Yoshii, and M. Daimon (1985), Effects of the thermal history on the hydraulic properties of slags, *Cement and Concrete Research*, 15(6), 964-968.
- Gourdin, M. (1980), Composition minéralogique potentielle des laitiers vitrifiés de haut-fourneau, *Ciments, Bétons, Plâtres et chaux*, 727(6).
- Greenberg, S. A., T. N. Chang, and E. Anderson (1960), Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I. Solubility products, *Journal of Physical Chemistry*, 64(9), 1151-1157.
- Guéguen, Y. (1992), Introduction à la physique des roches, Hermann.
- Hall, C. (2007), Anomalous diffusion in unsaturated flow: Fact or fiction?, *Cement and Concrete Research*, 37(3), 378-385.
- Hall, C., W. D. Hoff, S. C. Taylor, M. A. Wilson, B.-G. Yoon, H. W. Reinhardt, M. Sosoro, P. Meredith, and A. M. Donald (1995), Water anomaly in capillary liquid absorption by cement-based materials, *Journal of Materials Science Letters*, 14(17), 1178-1181.
- Hamami (2009), Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires, 190 pp, Université de La Rochelle, La Rochelle.
- Hamami, Turcry, and Aït-Mokhtar (2012), Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 42(2), 490-498.
-

-
- Hartmann, A., V. Rath, and C. Clauser (2005), Thermal conductivity from core and well log data, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42(7-8 SPEC. ISS.), 1042-1055.
- Hassen, S. (2006), Etude du comportement du béton à hautes températures. Une nouvelle approche thermo-hygro-mécanique couplée pour la modélisation du fluage thermique transitoire., Marne La Vallée.
- Hearn, N., and C. Morley (1997), Self-sealing property of concrete—Experimental evidence, *Materials and structures*, 30(7), 404-411.
- Hewlett, P. C. (2004), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Butterworth-Heinemann.
- Huenges, E., H. Burkhardt, and K. Erbas (1990), Thermal conductivity profile of the KTB pilot corehole, *Scientific Drilling*, 1, 224-230.
- Infelta, P., and M. Graetzel (2006), *Thermodynamique: Principes Et Applications*, BrownWalker Press.
- Jennings (2000), Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30(1), 101-116.
- Jennings, and P. D. Tennis (1994), Model for the developing microstructure in Portland cement pastes, *Journal of the American Ceramic Society*, 77(12), 3161-3172.
- Jennings, H. M., J. J. Thomas, J. S. Gevrenov, G. Constantinides, and F. J. Ulm (2007), Reply to discussion of the paper "A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste", *Cement and Concrete Research*, 37(9), 1374-1375.
- Jiang, Z. W., Z. P. Sun, and P. M. Wang (2005), Effects of some factors on properties of porous pervious concrete, *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*, 8(5), 513-519.
- Jones, S. C. (1972), Rapid accurate unsteady-state klinkenberg permeameter, *Soc Pet Eng J*, 12(5), 383-397.
- Jorand, R. (2006), Etude expérimentale de la conductivité thermique : application au forage EST 205 du site de Meuse / Haute Marne (ANDRA). Institut de Physique du Globe, Paris.
- Klinkenberg, L. J. (1941), The permeability of porous media to liquid and gases, in *Drilling and Production Practice*, 1941, edited by S. D. Co, p. 4, American Petroleum Institute.
- Kloubek, J. (1994), Investigation of porous structures using mercury reintrusion and retention, *Journal of Colloid and Interface Science*, 163(1), 10-18.
- Kopycinski, B. (1984), Determination of Concrete Composition Based on the Cement Paste Demand Factor of the Aggregate, *Obliczanie Składu Betonu Na Podstawie Zaczynozadnosci Kruszywa*, 30(2-3), 407-416.
- Koster, M., J. Hannawald, and W. Brameshuber (2006), Simulation of water permeability and water vapor diffusion through hardened cement paste, *Computational Mechanics*, 37(2), 163-172.
- Kreijger, P. C. (1984), The skin of concrete - Composition and Properties, *Materials and Structures*, 17(100), 275-283.
-

-
- Krus, M., K. Hansen, and H. Künzel (1997), Porosity and liquid absorption of cement paste, *Materials and structures*, 30(7), 394-398.
- Lazniewska-Piekarczyk, B. (2012), The influence of selected new generation admixtures on the workability, air-voids parameters and frost-resistance of self compacting concrete, *Construction and Building Materials*, 31, 310-319.
- Lesko, S., E. Lesniewska, A. Nonat, J. C. Mutin, and J. P. Goudonnet (2001), Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion, *Ultramicroscopy*, 86(1-2), 11-21.
- Lothenbach, B., K. Scrivener, and R. D. Hooton (2011), Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1244-1256.
- Malier, Y. (2007), De marcus Vitrius aux nanomatériaux ou l'apport de la singulière histoire du béton à une réflexion prospective sur la recherche universitaire en Génie Civil, in *Journées AUGC du 23-25 mai 2007*, edited, Bordeaux.
- Martin, M. (2008), Etude de la texture de la surface des parements verticaux en béton, in *XXVI Rencontres Universitaires de Génie Civil*, edited by AUGC, Nancy.
- Meziani, H. (2006), Gas permeability measurements of cement-based materials under hydrostatic test conditions using a low-transient method, *Magazine of Concrete Research*, 58(8), 489-503.
- Monicart, R. (1975), *Caractéristiques des roches réservoirs: analyse des carottes*, cours de production de l'IFP, Deuxième ed., 94 pp., Ed. Technip.
- Montens, S. (2009), Etude comparative sommaire des ponts en béton et des ponts mixtes en termes d'énergie consommée et d'émission de gaz à effet de serre, in *GC'2009*, edited by AFGC, Cachan, Session 2.
- Moro, F., and H. Böhni (2002a), Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(1), 135-149.
- Moro, F., and H. Böhni (2002b), Erratum: Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials (*Journal of Colloid and Interface Science* (2001) 246:1 (135-149)), *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(1), 262.
- Neville, A. M. (1996), *Properties of concrete*, John Wiley & Sons.
- Nurse, R. W., and H. G. Midgley (1981), The mineralogy of blastfurnace slag, *Silicates Industriels*, 3, 211-217.
- Odler, I., and S. Abdul-Maula (1987), Investigations on the relationship between porosity structure and strength of hydrated portland cement pastes III. Effect of clinker composition and gypsum addition, *Cement and Concrete Research*, 17(1), 22-30.
- Ollivier, J. P., and A. Vichot (2008), *La durabilité des bétons: Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
-

-
- Ollivier, J. P., J. C. Maso, and B. Bourdette (1995), Interfacial transition zone in concrete, *Advanced Cement Based Materials*, 2(1), 30-38.
- Otis, N. (2000), Influence de divers superplastifiants sur le ressuage et l'interface pâte/granulat dans les matériaux cimentaires, Université de Sherbrooke, Sherbrooke.
- Pavan, V., and L. Oxarango (2007), A new momentum equation for gas flow in porous media: The Klinkenberg effect seen through the kinetic theory, *Journal of Statistical Physics*, 126(2), 355-389.
- Pazos, F. A., A. Bhaya, and A. L. M. Compan (2009), Calculation of Klinkenberg permeability, slip factor and turbulence factor of core plugs via nonlinear regression, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 67(3-4), 159-167.
- Pellerin, F. M. (1980), La porosité mercure appliqué à l'étude géotechnique des sols et des roches, *Bulletin de liaison du Laboratoire des Ponts et Chaussées*, 106, 106-116.
- Perraton, D., and P. Aïtcin (2001), Perméabilité du béton de peau. Le choix du granulat peut-il s'avérer un élément plus déterminant que le rapport E/C ?, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*(232), 59-72.
- Perraton, D., A. Carter, M. Vaillancourt, and B. Lavoie (2002), In situ permeability of skin concrete, established from gas percolation in a permanent flow system 1 [Perméabilité in situ du béton de peau, établie à partir de la percolation d'un gaz en régime d'écoulement permanent], *Canadian Journal of Civil Engineering*, 29(3), 360-368.
- Pont, S. D. (2004), Lien entre la perméabilité et l'endommagement dans les bétons à haute température, 222 pp, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Popov (1984), Peculiarities of the method of detailed investigations of rock thermal properties, *Geologiya i Razvedka (Geology and prospecting)*, 4, 76-84.
- Popov (1997), Optical technology for non-destructive contactless measurements of thermal conductivity and diffusivity of solid matters, paper presented at Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and thermodynamics, Brussels, Belgium.
- Popov, V. G. Semionov, V. M. Korosteliov, and V. V. Berezin (1983), Non-contact evaluation of thermal conductivity of rocks with the aid of a mobile heat source, *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 19, 563-567.
- Popov, V. V. Bezerin, V. G. Semionov, and V. M. Korosteliov (1985), Complex detailed investigations of the thermal properties of rocks on the basis of a moving point source, *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 21(64-70).
- Popov, D. Pribnow, J. H. Sass, C. F. Williams, and H. Burkhart (1999), Characterization of rock thermal conductivity by high resolution optical scanning, *Geothermics*, 28, 253-276.
- Popov, J. Pohl, R. Romushkevich, V. Tertychnyi, and H. Soffel (2003), Geothermal characteristics of the Ries impact structure, *Geophysical Journal International*, 154(2), 355-378.
-

-
- Pribnow, and J. H. Sass (1995), Determination of thermal conductivity for deep boreholes, *Journal of Geophysical Research*, 100(B6), 9981-9994.
- Pribnow, C. F. Williams, J. H. Sass, and R. Keating (1996), thermal conductivity of water-saturated rocks from the KTB pilot hole at temperatures of 25 to 300°C, *Geophysical Research Letters*, 23(4), 391-394.
- Rahhal, V., and R. Talero (2005), Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions, *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1285-1291.
- Richardson, I. G. (2008), The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137-158.
- Roches, C. F. d. M. d., and P. Duffaut (2000), *Manuel de mécanique des roches*, Les Presses de l'école des Mines.
- Rompaey, G. V. (2006), *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloré.*, 372 pp, ULB, Bruxelles.
- Rosener, M. (2007), *Etude pétrophysique et modélisation des effets des transferts thermiques entre roche et fluide dans le contexte géothermique de Soultz-sous-Forêts*, 207 pp, EOST - Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Rougelot, T., N. Burlion, D. Bernard, and F. Skoczylas (2010), About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach, *Cement and Concrete Research*, 40(2), 271-283.
- Rouquerol, J., D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger (1994), Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- Rousset-Tournier, B. (2001), *Transferts par capillarité et évaporation dans les roches - rôle des structures de porosité*, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Roux, S. (2008), *Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle*, 223 pp, INSA - Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Roux, S., N. Bur, G. Ferrari, B. Tribollet, and F. Feugeas (2010), Influence of a biopolymer admixture on corrosion behaviour of steel rebars in concrete, *Materials and Corrosion*, 61(12), 1026-1033.
- Rucker-Gramm, P., and R. E. Beddoe (2010), Effect of moisture content of concrete on water uptake, *Cement and Concrete Research*, 40, 102-108.
- Sasaki, K., and T. Saeki (2009), Effect of mineral admixtures and carbonation on microstructure and chloride diffusion of cementitious materials.
- Scwartzentruber, A., and C. Catherine (2000), Method of the concrete equivalent mortar (CEM) - A new tool to design concrete containing admixture, *Materials and structures*, 33, 475-482.
- Shikhmurzaev, Y. D. (2008), On Young's (1805) equation and Finn's (2006) counterexample, *Physics Letters A*, 372(5), 704-707.
-

-
- Somerton, W. H. (1992), *Thermal Properties and Temperature-Related Behavior of Rock/Fluid Systems*, Elsevier.
- Stevula, L., J. Madej, J. Kozankova, and J. Madejova (1994), Hydration products at the blastfurnace slag aggregate - cement paste interface, *Cement and Concrete Research*, 24(3), 413-423.
- Tanikawa, W., and T. Shimamoto (2009a), Erratum: Frictional and transport properties of the Chelungpu fault from shallow borehole data and their correlation with seismic behavior during the 1999 Chi-Chi earthquake (*Journal of Geophysical Research* (2009) 114 (B01402)), *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, 114(5).
- Tanikawa, W., and T. Shimamoto (2009b), Comparison of Klinkenberg-corrected gas permeability and water permeability in sedimentary rocks, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 46(2), 229-238.
- Taylor (1997), *Cement Chemistry*, T. Telford.
- Taylor, and Aldrige (1993), Full-profile Rietveld quantitative XRD analysis of Portland cement: standard XRD profiles for the major phase tricalcium silicate, *Powder Diffraction*, 8(3), 138-144.
- Tennis, P. D., and H. M. Jennings (2000), Model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 30(6), 855-863.
- Terrisse, V. (2000), *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H), principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*, 256 pp, Université de Bourgogne.
- Thierry, M. (2005), *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons - Prise en compte des effets cinétiques et de l'évolution de la microstructure et de l'état hydrique*, 347 pp, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Trautmann, V. I., and D. Knofel (1994), Development of a mortar consisting of slag, gypsum and Portland cement mortar for injection into multiple-leaf masonry, *ZKG International*, Edition B, 47(4), 219-224.
- van Breugel, K., E. A. B. Koenders, Y. Guang, and P. Lura (2004), Modelling of Transport Phenomena at Cement Matrix—Aggregate Interfaces, *Interface Science*, 12(4), 423-431.
- Wan, H., Z. Shui, and Z. Lin (2004), Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties, *Cement and Concrete Research*, 34, 133-137.
- Wardlaw, N. C., and R. P. Taylor (1976), Mercury capillary pressure curves and the interpretation of pore structure and capillary behaviour in reservoir rocks, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 24(2), 225-262.
- Wardlaw, N. C., and M. McKellar (1981), Mercury porosimetry and interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models, *Powder Technology*, 29(1), 127-143.
- Washburn (1921a), The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review*, 17(3), 273-283.
-

- Washburn (1921b), Note on a method of determining the distribution of pores sizes in a porous material, Proceedings of the national Academy of Science, 7, 115-116.
- White, F. M. (1988), Heat and Mass Transfer, Addison-Wesley.
- Wild, S. (2001), A discussion of the paper "mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond [1] (multiple letters), Cement and Concrete Research, 31(11), 1653-1656.
- Wu, Roy, and Langton (1983), Early stage hydration of slag-cement, Cement and Concrete Research, 13(2), 277-286.
- Wu, Y. M. Fan, and W. Y. Guo (2009), Influence of particle size distribution of cement on compatibility of cement and superplasticizer, Huanan Ligong Daxue Xuebao/Journal of South China University of Technology (Natural Science), 37(8), 127-131.
- Wu, Y.-S., K. Pruess, and p. Persoff (1998), Gas Flow in Porous Media With Klinkenberg Effects, Transport in Porous Media, 32(1), 117-137.
- Xiang'an, Y., W. Haoguang, Z. Lijuan, Z. Renbao, and Z. Yongpan (2010), Low Pressure Gas Percolation Characteristic in Ultra-low Permeability Porous Media, Transport in Porous Media, 85(1), 333-345.
- Zeng, Q., K. Li, T. Fen-Chong, and P. Dangla (2012), Effect of porosity on thermal expansion coefficient of cement pastes and mortars, Construction and Building Materials, 28(1), 468-475.
- Zhou, G. Ye, and K. van Breugel (2010), Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization-depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP), Cement and Concrete Research, 40(7), 1120-1128.

Publications et communications liées aux travaux de thèse

- ACL **N. Bur**, S. Roux, Y. Géraud, F. Feugeas ; *Porous structure of mortar: influence of cement and curing* ; European Journal of Environmental and civil engineering, 15 (5), p.699-714, **2011**.
- ACLN **N. Bur**, S. Roux, L. Delmas, Y. Géraud, F. Feugeas ; *Porosité des mortiers et bioréceptivité* ; Matériaux et Techniques 98 (1), p. 31-40, **2010**.
- ACT **N. Bur**, S. Roux, Y. Géraud, F. Feugeas, *Influences de la proportion de laitier de haut-fourneau dans différents ciments ainsi que de leur finesse de mouture sur la porosité de mortiers*, MATERIAUX 2010, Nantes, France, 18-22 octobre **2010**.
- N. Bur**, S. Roux, Y. Géraud, F. Feugeas, *Study of physico-chemical characteristics of mortars composed of eco-friendly cements* ; 8th FIB PhD Symposium in Kgs. Lyngby, Denmark, 20-23 juin **2010**.
- N. Bur**, S. Roux, Y. Géraud, F. Feugeas, *Influence des finesses de mouture sur la porosité de mortiers au clinker et au laitier de haut-fourneau*, 28^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil Ouvrages en Service et Développement Durable, La Bourboule du 2 au 4 juin **2010**.
- N. Bur**, S. Roux, Y. Géraud, F. Feugeas, *Structure poreuse des mortiers : influence de la composition des ciments et de la cure*, actes disponible sur www.augc.asso.fr, XXVII^{ième} rencontres universitaires du génie civil – Génie Civil et Développement Durable, Association Universitaire de Génie Civil – AUGC, actes sur www.augc.asso.fr, Saint Malo, 3-5 juin **2009**.
- N. Bur**, S. Roux, F. Feugeas, A. Cornet, *Porosité des mortiers et bioréceptivité* ; IX^{ième} forum biodétérioration des matériaux, CEFRAFOR, actes sur CD, Landeda, France 2-3 octobre **2008**.
- COM **N. Bur**, S. Roux, Y. Géraud, F. Feugeas, *Caractérisation de la porosité des matériaux cimentaires par cartographie de conductivité thermique*, 9^{ième} Journée d'étude sur les milieux poreux, campus universitaire d'Orsay, 21 et 22 octobre **2009**.
- AP Présentation des sujets de recherches concernant les thèses de Sébastien Roux et Nicolas Bur avec Monsieur Jacques ROBIN de la région Alsace dans le réseau des éco-entreprises au FORUM du réseau REALISE, CCI de Colmar, France, le 23 septembre **2008**.

Publications et communications connexes

-
- ACL S. Roux, **N. Bur**, G. Ferrari, B. Tribollet, F. Feugeas ; *Influence of a biopolymer admixture on corrosion behaviour of steel rebars in concrete* ; Materials and corrosion, 61 (12), p. 1026-1033, **2010**.
- ACLN S. Roux, **N. Bur**, B. Tribollet, F. Feugeas ; *Comment améliorer la durabilité de bétons plus éco-respectueux grâce à des polymères bactériens* ; Matériaux et Techniques, DOI 10.1051/mattech/2011111, **2011**.
- ACT **N. Bur**, S. Roux, B. Tribollet, F. Feugeas, *Comment améliorer la durabilité de bétons plus éco-respectueux grâce à des polymères bactériens* ; Xième forum de la commission « Biodétérioration des Matériaux » du CEFRACOR, Douai, France, 8 et 9 novembre **2010**.
- S. Roux, **N. Bur**, B. Tribollet, F. Feugeas, *Actions de polymères biologiques comme inhibiteurs de corrosion écorespectueux pour les matériaux de construction armés*, MATERIAUX 2010, Nantes, France, 18-22 octobre **2010**.
- S. Roux, **N. Bur**, B. Tribollet, G. Ferrari, F. Feugeas, *Influence of EPS 180 on cement based material properties*, International Conference on Material Science and 64th RILEM week, Aachen, Allemagne, 6-10 septembre **2010**.
- S. Roux, **N. Bur**, B. Tribollet, F. Feugeas, *Utilisation de substances extracellulaires polymériques comme inhibiteurs de corrosion des armatures du béton*, 28^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil Ouvrages en Service et Développement Durable, La Bourboule du 2 au 4 juin **2010**.
- S. Roux, **N. Bur**, B. Tribollet, F. Feugeas, *EPS 180 for concrete reinforcement's inhibition of corrosion*, 2nd international conference corrosion and material protection, Prague, République Tchèque, 19-22 avril **2010**.
- S. Roux, **N. Bur**, Y. Géraud, F. Feugeas, *Impact of biofilm on concrete: degradation or protection?*, Eurocorr 2009 – The European Corrosion Congress, actes sur CD, Nice, France, 6-10 septembre **2009**.
- S. Roux, **N. Bur**, Y. Géraud, F. Feugeas, *Porosité et biodétérioration des matériaux cimentaires* ; *Journée technique de l'Association Française de Génie Civil (AFGC) – Cycle de vie des ouvrages : une approche globale*, Cachan, France, 18-19 mars **2009**.
- AFF S. Roux, **N. Bur**, F. Feugeas, *Les Substances Extracellulaires Polymériques (SEP) pour l'amélioration de la résistance à l'environnement des bétons*, Journée Scientifique NanoSMS, Faculté des Sciences et Techniques, Nancy, France, 5 juin **2009**.
- S. Roux, **N. Bur**, F. Feugeas, *Bacterial colonisation on cement based material*, Journée NanoSMS, Institut Charles Sadron, Strasbourg, France, 13 novembre **2008**.
- AP « Impact sanitaire des ponts thermiques : Améliorer la qualité de l'air intérieur grâce aux rupteurs de ponts thermiques » paru dans France Matin le 19 juin **2009**, liens : www.francematin.info et www.universalpressagency.com
-

Liste des figures

Figure I-1: Schéma du développement durable : à la confluence de trois préoccupations, les « trois piliers du développement durable ».....	I-20
Figure I-2 : Emission directe de CO ₂ par tonne de ciment [kg.t ⁻¹] [Rompaey, 2006].....	I-23
Figure I-3 : Evolution des résistances à la compression des ciments CEM III et des CEM I au cours de l'hydratation [Rompaey, 2006].....	I-28
Figure I-4 : Volumes des différents hydrates formés après hydratation complète du ciment Portland dans un mélange de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau, selon le modèle proposé par B. Lothenbach [Lothenbach et al., 2011].	I-33
Figure I-5 : Représentation schématique des différentes couches d'hydratation à la surface d'un grain de laitier [Stevula et al., 1994]. Unhydrated slag : grain de laitier anhydre ; Skeleton hydrated layer : liaison entre les hydrates et le grain anhydre ; Inner hydrated layer : couche d'hydrates liée au grain ; Outer hydrate : hydrates se développant dans les espaces occupés par l'eau.....	I-34
Figure I-6 : Schéma simplifié de la structure d'un C-S-H avec les trois types de tétraèdres d'après [Terrisse, 2000].	I-38
Figure I-7 : Organisation dans le matériau des différents types de porosité (d'après [J.P. Ollivier and Vichot, 2008])	I-40
Figure I-8 : Echelle des différentes gammes de pores dans un mortier [D'après [Delmas, 2006] et [Baroghel-Bouny, 1994]].	I-41
Figure I-9 : Représentation schématique de la Zone de Transition Interfaciale [d'après [van Breugel et al., 2004]].	I-42
Figure I-10 : Schémas de microstructure d'après Jennings [Jennings, 2000]. L'aggrégation des particules de C-S-H de quelques nanomètres et de surface spécifique élevée s'effectue de deux façons et forme a) un LD C-S-H et b) un HD C-S-H.....	I-44
Figure I-11 : Représentation schématique des forces de tension interfaciale s'exerçant sur la périphérie d'une goutte de liquide déposée sur un solide plan.	I-45
Figure I-12 : Représentation schématique des forces appliquées de part et d'autre d'un ménisque dans un capillaire.	I-47
Figure I-13 : Illustration des seuils d'accès et de « l'effet bouteille d'encre » avec un fluide non-mouillant d'après [Moro and Böhni, 2002a; b; Wardlaw and McKellar, 1981].	I-49
Figure I-14 : illustration de la tortuosité. Pour traverser cet échantillon, un fluide doit passer de vide en vide par les chemins préexistants (fissures, capillaires, etc.) et tous les cheminements possibles (exemple en pointillé) oblige le fluide à parcourir une longueur supérieure à celle de l'échantillon.....	I-50
Figure II-1 : Distribution granulométrique des CEM I.....	II-59
Figure II-2 : Distribution granulométrique des laitiers.	II-60
Figure II-3 : Distribution granulométrique des 12 mélanges réalisés.	II-61
Figure II-4 : Distribution de Rosin-Rammler-Benett des CEM I et des laitiers.	II-62
Figure II-5 : Observations à l'ESEM illustrant la taille et la forme des grains des laitiers.	II-63
Figure II-6 : A. Etalement au mini-cône d'Abrams en fonction de la proportion de Dynamon SR3® ajoutée(annexe VI). B. Valeurs retenues pour un étalement de 20 cm.	II-64
Figure II-7 : Air occlus des différentes formulations de mortiers frais en fonction de la proportion de Dynamon SR3® ajoutée.	II-65
Figure II-8 : Schéma de prélèvement des carottes de mortier.....	II-66
Figure II-9 : Diagramme de phase de l'eau, condensation – vaporisation. D'après la formule de Clapeyron et la relation de Clausius – Clapeyron [Infelta and Graetzl, 2006].	II-68
Figure II-10 : Schéma du dispositif expérimental de saturation à l'eau en régime monophasé d'après [Rousset-Tournier, 2001]	II-69
Figure II-11 : Schéma de la cellule utilisée pour la porosimétrie par injection de mercure [Rosener, 2007].....	II-71

Figure II-12 : Courbe résultat type d'une porosimétrie par injection de mercure montrant l'injection (a), la désorption (b), la ré-injection (c) ainsi que les porosités totales (T), libre (L) et piégées (P) envahies par le mercure. D'après [Sébastien Roux, 2008]	II-72
Figure II-13 : Exemple de courbes de porosimétrie par injection de mercure, volumes cumulés en fonction du diamètre accessible. Comparaison d'une mesure standard et d'une mesure par cycles d'injection/désorption.	II-73
Figure II-14 : Exemple des volumes cumulés liés à la porosité piégée (ink-bottle pores) et aux pores d'accès à cette porosité (throat pores), évalués d'après la mesure par cycles d'injection/désorption.	II-74
Figure II-15 : Exemple comparant les volumes cumulés en fonction des seuils d'accès aux pores (porosimétrie par injection de mercure standard) et les volumes cumulés des pores évalués par les cycles d'injection/désorption de mercure en fonction de leur diamètre.	II-75
Figure II-16 : Dispositif montrant une absorption capillaire par un échantillon de mortier reposant sur un géotextile drainant.	II-76
Figure II-17 : Schéma illustrant le flux massique à travers un milieu poreux sous gradient de pression. P_1 est appelée la pression de tête et P_2 la pression de pied avec $P_1 > P_2$	II-77
Figure II-18 : Représentation de la partie de l'écoulement de type visqueux et par glissement ainsi que de la perméabilité intrinsèque sur un graphique obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité apparente selon l'approche de Klinkenberg.....	II-82
Figure II-19 : Schéma du dispositif de mesure de la perméabilité.....	II-83
Figure III-1 : Schéma illustrant le transfert thermique. La chaleur conduite par l'échantillon est imposée par une source et évacuée par un bain thermique.....	III-90
Figure III-2 : Configuration type de la méthode de mesure des barres divisées, d'après [Popov et al., 1999].....	III-92
Figure III-3 : Représentation schématique du dispositif de mesure de la conductivité thermique par TCS. 1 : étalons de conductivité thermique connue. 2 : échantillons. 3 : ligne de mesure. 4 : moteur permettant le déplacement de la source de chaleur et des capteurs. 5 : capteur de température avant exposition à la source de chaleur. 5' : capteur de température après exposition à la source de chaleur. 6 : source de chaleur dont l'intensité est connue. 7 : acquisition des données. D'après [Popov et al., 1999].....	III-94
Figure III-4 : Nomogramme de la dépendance entre l'erreur systématique des mesures et l'épaisseur / largeur des échantillons et leur conductivité thermique des échantillons, d'après [Popov, 1997].....	III-95
Figure III-5 : Topographie de l'échantillon IF-SF 0,45 / CS avant les mesures de conductivité thermique par TCS.....	III-100
Figure III-6 : Cartes de l'augmentation de la température des points de mesure,	III-102
Figure III-7 : Carte des températures mesurées par le capteur froid,.....	III-103
Figure III-8 : Carte de toutes les valeurs de conductivité thermique mesurées sur l'échantillon IC-SC 0,6 / CS, à l'état sec. A : tous les points de mesures représentés. B : seules les valeurs valides sont représentées.	III-104
Figure III-9 : Cartes des valeurs de conductivité thermique (échelle de couleur normalisée) de l'échantillon IC-SC 0,6 / CS à l'état sec. A : mesures verticales. B : mesures horizontales.	III-105
Figure III-10 : Cartes des valeurs de conductivité thermique de l'échantillon IC-SC 0,6 / CS à l'état sec en A et à l'état saturé en B	III-105
Figure III-11 : Confrontation entre la cartographie des valeurs de conductivité thermique (A) et la température moyenne (B) de l'échantillon IF-SC 0,8 / CS lors des mesures.	III-106
Figure III-12 : Cartes des valeurs de conductivité thermique de l'échantillon IF-SF 0,6 / CS à l'état sec. A : carte des points de mesures. B : carte interpolée.	III-108

Figure III-13 : Cartographie de la conductivité thermique à l'état sec, de la porosité et de la conductivité thermique à l'état saturé d'un échantillon de mortier, CEM I /CS.	III-108
Figure III-14 : Photographies montrant la géométrie particulière des franges capillaires sur des échantillons, prismes de 50x50x50 mm ³ sciés, contenant 60% de laitier de haut fourneau. A : pâte de ciment durci après une cure normalisée (CEM I) [Sébastien Roux, 2008]. B : mortier normalisé après une cure sèche (CEM I). La vue de la face sciée montre une épaisseur de peau quasi nulle dans le cas de la pâte de ciment et une épaisseur de 7 mm pour le mortier, essais réalisés avec [Bonnetto et al., 2008].	III-110
Figure III-15 : Comparaison des porosimétries mercure du cœur, de la peau et de la peau avec l'injection de mercure orientée uniquement par la surface coffrée (IF-SF 0,6 / cure sèche).	III-111
Figure III-16 : Profils de porosité de bords en bords à trois hauteurs différentes, 5 mm, 20 mm et 35 mm de l'échantillon IF-SF 0,8 /CS.	III-112
Figure III-17 : Carte de porosité d'échantillon de mortier.....	III-113
Figure III-18 : Détermination de la porosité moyenne des différentes zones que sont la base, le sommet, les bords latéraux et le cœur de l'échantillon.	III-114
Figure III-19 : Mise en évidence des franges capillaires sur des quart de prisme de mortier (25x25x50 mm ³) après une cure normalisée. A : mortier de CEM I. B : mortier de laitier de haut-fourneau (plus de 80 %).	III-115
Figure III-20 : Mise en évidence de la frange capillaire sur un demi prisme (50x25x50 mm ³) d'échantillon de mortier après une cure froide (45 % de laitier de haut-fourneau), vu de la face sciée à gauche (granulats visibles), vu de la face coffrée à droite.	III-116
Figure III-21 : Mise en évidence des franges capillaires sur des quart de prisme de mortier (25x25x50 mm ³) après une cure sèche. A : mortier de CEM I. B : mortier de laitier de haut-fourneau (plus de 80 %).	III-116
Figure III-22 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur leur porosité associée. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique.	III-119
Figure III-23 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur la conductivité thermique de la matrice solide. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique. Les segments représentent la variation des valeurs de conductivité thermique de la matrice solide pour 14 et 20 % de porosité.	III-120
Figure III-24 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur la conductivité thermique de la pâte de ciment pour un rapport $V_s/(V_s+V_c) = 0,75$. L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique. Les segments représentent la variation des valeurs de conductivité thermique de la pâte de ciment pour 14 et 20 % de porosité.....	III-122
Figure III-25 : Répartition des points de mesures en fonction de leurs conductivités thermiques à l'état sec et saturé avec comme échelle de couleur le rapport $V_s/(V_s+V_c)$ pour une conductivité thermique de la pâte de ciment de 0,4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ . L'histogramme du haut représente le nombre de points en fonction la conductivité thermique à l'état sec et l'histogramme de droite représente le nombre de points en fonction de la conductivité thermique. Les segments représentent la variation des valeurs du rapport $V_s/(V_s+V_c)$ pour 14 et 20 % de porosité.....	III-124
Figure III-26 : Cartographies du rapport $V_s/(V_s+V_c)$ estimé en chaque point de mesure... ..	III-125

Figure IV-1 : Histogramme des porosités totales à l'eau des 39 échantillons de mortiers (E/C = 0,45) issues des 13 compositions et des 3 cures (moyenne des prélèvements vertical et horizontal). La zone délimitée par les lignes en pointillés rouges indique la plage de valeur courantes des porosités de mortiers normalisés (E/C = 0,5).....	IV-130
Figure IV-2 : Comparaison de la porosité à l'eau de tous les échantillons entre les prélèvements verticaux et horizontaux. La bissectrice bleue en pointillé équivaut une variation de porosité nulle entre les prélèvements horizontal et vertical.....	IV-130
Figure IV-3 : Comparaison des porosités mesurées par injection de mercure et saturation en eau. La bissectrice bleue en pointillé équivaut à une variation de porosité nulle entre les deux méthodes.	IV-131
Figure IV-4 : Evolution de la porosité libre en fonction de la porosité totale des échantillons de mortiers.	IV-132
Figure IV-5 : Evolution de la proportion de porosité libre en fonction de la porosité totale des échantillons de mortiers.....	IV-132
Figure IV-6 : Evolution du rayon caractéristique r_c en fonction de la porosité mesurée par injection de mercure.....	IV-133
Figure IV-7 : Histogramme des masses volumiques spécifiques des 39 échantillons de mortiers issues des 13 compositions et des 3 cures (moyenne prélèvement vertical et horizontal).....	IV-134
Figure IV-8 : Masse volumique spécifique des échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau en fonction de la porosité.	IV-134
Figure IV-9 : Histogramme des masses volumiques apparentes des 39 échantillons de mortiers issues des 13 compositions et des 3 cures (moyenne prélèvement vertical et horizontal).....	IV-136
Figure IV-10 : Variation de la masse volumique apparente des échantillons de mortiers au laitier de haut-fourneau en fonction de la porosité.	IV-137
Figure IV-11 : Perméabilités intrinsèques moyennes des mortiers, issues des 4 compositions et des 3 cures, en fonction de la porosité.....	IV-138
Figure IV-12 : Perméabilités intrinsèques moyennes des mortiers, issues des 4 compositions et des 3 cures, en fonction du produit du carré rayon caractéristique avec la porosité.....	IV-138
Figure IV-13 : Exemple type des cinétiques d'imbibition capillaires d'un échantillon homogène [Rousset-Tournier, 2001].	IV-139
Figure IV-14 : Les trois types de courbes d'imbibition capillaire observés.	IV-140
Figure IV-15 : Comparaison des coefficients de capillarité de tous les échantillons entre les prélèvements verticaux et horizontaux. La bissectrice bleue en pointillé équivaut une variation nulle entre les prélèvements horizontal et vertical.	IV-141
Figure IV-16 : Evolution du coefficient de capillarité en fonction de la porosité à l'eau des mortiers.	IV-141
Figure IV-17 : Relation entre le coefficient de capillarité et la perméabilité intrinsèque. L'échelle logarithmique nécessaire étant donné l'étendue des valeurs de perméabilité donne à la droite de tendance une allure exponentielle.....	IV-142
Figure IV-18 : Porosité à l'eau des échantillons selon de la cure pour toutes les proportions de laitier.	IV-143
Figure IV-19 : Influence de la cure sur la proportion de porosité libre en fonction de la porosité totale (porosimétrie par injection de mercure).	IV-144
Figure IV-20 : Influence de la cure sur le rayon caractéristique r_c . A : volume injecté en fonction des seuils d'accès (échantillon IF-SC 0,45) ; B : rayon caractéristique r_c en fonction de la porosité.....	IV-145
Figure IV-21 : Volumes cumulés des pores en fonction de leur taille, évalués par les cycles d'injection/désorption de mercure. Comparaison entre la cure normalisée et la cure sèche, pour l'échantillon de référence.	IV-145
Figure IV-22 : Influence de la cure sur la masse volumique spécifique des échantillons de mortier au laitier de haut-fourneau en fonction de la porosité.	IV-146

Figure IV-23 : Influence de la cure sur la masse volumique apparente en fonction de la porosité. L'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de chaque droite de tendance est censé représenter la masse volumique spécifique moyenne des échantillons de mortier pour chaque cure.	IV-147
Figure IV-24 : Influence de la cure sur la relation perméabilité intrinsèque K. A : en fonction de la porosité ; B : en fonction du produit du carré du rayon caractéristique avec la porosité. L'échelle logarithmique nécessaire étant donné l'étendue des valeurs de porosité donne aux droites de tendance l'allure d'une fonction logarithme.	IV-148
Figure IV-25 : Influence de la cure sur les absorptions capillaires des échantillons de mortiers (échantillon de référence cure normalisée, CEM I – 4700). A : IF-SC 0,45 mélange de CEM I et 45 % de laitier de haut-fourneau (finesses de mouture respectives 5100 et 4100 cm ² .g ⁻¹) ; B : IC-SF 0,6 mélange de CEM I et 60 % de laitier de haut-fourneau (finesses de mouture respectives 4700 et 4500 cm ² .g ⁻¹).	IV-149
Figure IV-26 : Influence de la cure sur le coefficient d'absorption capillaire en fonction de la porosité.	IV-150
Figure IV-27 : Porosité à l'eau des échantillons en fonction de la cure et de la proportion de laitier. L'intervalle de variation représente la dispersion des valeurs due aux finesses de mouture.	IV-153
Figure IV-28 : Influence de la proportion de laitier sur la porosité libre mesurée par injection de mercure. A : en fonction de la porosité ; B : comparaison du volume poreux libre et de sa proportion par rapport à la porosité totale.	IV-154
Figure IV-29 : Influence de la proportion de laitier de haut-fourneau sur la masse volumique spécifique, pour chaque cure.	IV-154
Figure IV-30 : Influence de la proportion de laitier sur la masse volumique spécifique en fonction de la porosité pour la cure sèche.	IV-155
Figure IV-31 : Comparaison des porosimétries mercures avec la proportion de laitier (échantillons de référence, 60 % et 80 % de laitier, cure sèche).	IV-155
Figure IV-32 : Influence de la proportion de laitier de haut-fourneau sur le rayon caractéristique en A, sur le produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité en B. Moyennes pour les 3 cures, normalisée, froide et sèche.	IV-156
Figure IV-33 : Perméabilité intrinsèque des échantillons de mortiers. A : en fonction du produit du carré du rayon caractéristique et de la porosité, toutes les cures ; B : en fonction de la proportion de laitier, cure froide.	IV-156
Figure IV-34 : Influence de la proportion de laitier sur les cinétiques d'imbibition capillaire des échantillons de mortiers. A : cure normalisée ; B : cure froide ; C : cure sèche ; D : Coefficients de capillarité des 39 échantillons issus des 13 compositions et des 3 cures.	IV-157
Figure IV-35 : Influence de l'augmentation de la finesse de mouture du laitier de haut-fourneau (de SC à SF) et du clinker (de IC à IF) et des deux (de IC-SC à IF-SF) sur la porosité à l'eau. A : cure normalisée ; B : cure froide ; C : cure sèche.	IV-160
Figure IV-36 : Influence de la finesse de mouture du liant sur les cinétiques d'imbibition capillaire des échantillons de mortiers. A : cure normalisée, 60 % de laitier de haut-fourneau ; B : cure froide, 80 % de laitier ; C : cure sèche, 45 % de laitier ; D : Coefficients de capillarité des 13 échantillons issus des 13 compositions et de la cure sèche.	IV-161
Figure IV-37 : Les trois types de courbes d'imbibition capillaire observés.	IV-163
Figure IV-38 : Comparaison de la montée de la frange capillaire et de la prise de masse pour les échantillons représentant le type 1.	IV-164
Figure IV-39 : Coefficient d'absorption capillaire A ₂ en fonction de la cure et : A, de la porosité ; B, moyenne en fonction de la proportion de laitier.	IV-164
Figure IV-40 : Prise de masse d'échantillons de mortiers en fonction de la proportion de laitier illustrant la phase de ralentissement. A : après une cure normalisée ; B : après une cure sèche.	IV-165

Figure IV-41 : Evolution de l'hygrométrie au niveau de l'échantillon et de sa température
au cours du temps lors de l'observation de l'ouverture d'une fissure. IV-167

Figure IV-42 : Mortier IF-SF 0,80 : fissure observée au MEBE à R.H. = 30 % puis à 80
% 30 minutes après. IV-168

Vidéo IV-1 : Fermeture d'une fissure avec l'augmentation de l'hygrométrie. Observation
de l'échantillon IF-SF 0,8 / CS au MEBE. IV-167

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Définition des différents types de porosité d'un matériau.....	I-40
Tableau II-1 : Proportions des constituants d'une gâchée	II-56
Tableau II-2 : Finesse de mouture des ciments	II-57
Tableau II-3 Composition en oxyde des ciments (pourcentage massique, $\pm 0,1$).....	II-58
Tableau II-4 : Dimension moyennes des grains pour les différentes familles de taille de grains, $\pm 0,25 \mu\text{m}$	II-59
Tableau II-5 : Volume de ciment introduit dans la gâchée en fonction de la proportion de laitier de haut-fourneau.....	II-64
Tableau II-6 : Paramètres des cures de vieillissement.....	II-65
Tableau II-7 : Propriétés physique du diazote.....	II-84
Tableau III-1 : Composition granulométrique par tamisage conforme aux exigences de la norme EN 196-1 du sable normalisé.	III-111
Tableau III-2 : Proportion des différents phases constituant les échantillons de mortier. .	III-121
Tableau IV-1 : Masses volumiques spécifiques des principaux constituants anhydres des échantillons de mortiers ainsi que des phases représentatives des ciments hydratés.	IV-135
Tableau IV-2 : Synthèse de l'influence de la cure sur la porosité et les propriétés liées à sa géométrie par rapport à la cure normalisée.	IV-151
Tableau IV-3 : Synthèse de l'influence de la proportion de laitier de haut-fourneau sur la porosité et ses propriétés.	IV-158
Tableau IV-4 : Synthèse de l'influence de la finesse de mouture des constituants du ciment sur la porosité et le coefficient d'absorption capillaire.	IV-162

Annexes

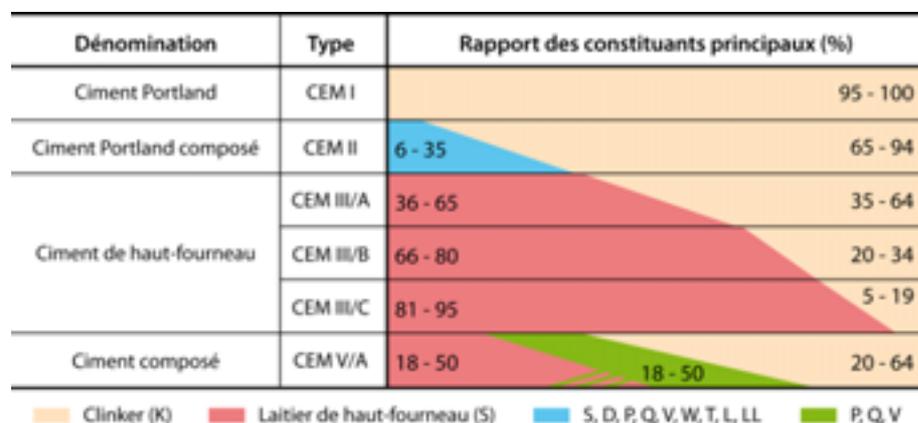
A. Classification des ciments courants	213
B. Mesures d'étalement	215
C. Code de calcul	217

A. CLASSIFICATION DES CIMENTS COURANTS

Ci-dessous, la classification des 27 produits selon leur composition (d'après la norme NF EN 197-1).

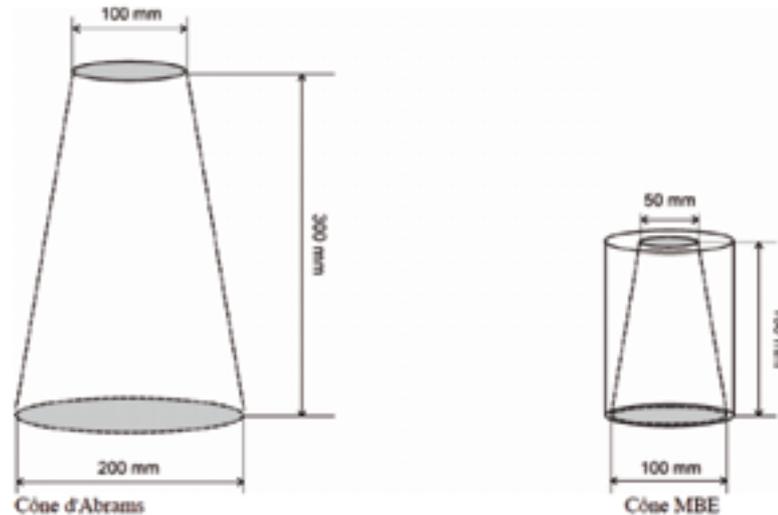
Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse)										Constituants secondaires			
			Constituants principaux													
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire					
K	S	D	Naturelle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

Ci-dessous, la même classification mettant en évidence les taux de substitution du clinker.



B. MESURES D'ETALEMENT

Les mesures d'étalement ont été effectués à l'aide du mini-cône d'Abrams (ci-dessous). La fluidité a été ajustée pour obtenir un étalement formant un disque de 20 cm de diamètre.



Comparaison entre les cônes d'étalement, cône d'Abrams et le « mini-cône ».

Composition des 13 nuances utilisées :

1 gâchée :	Ciment [g] 450	Sable [g] 1350	Eau (E/C = 0,45) [g] 202,5	Superplastifiant Etalement visé : 20 cm
------------	-------------------	-------------------	-------------------------------	--

Numéro de formule	Taux de laitier [%]	Ciment [g]				Fluidifiant [% - g]
		CEM I 4700	Laitier 4100	Laitier 4500	CEM I 5100	
1	0	450	-	-	-	1,3 – 5,85
2	45	247,5	202,5	-	-	0,49 – 2,21
3	60	180	270	-	-	0,35 – 1,58
4	80	90	360	-	-	0,28 – 1,26
5	45	247,5	-	202,5	-	0,49 – 2,21
6	60	180	-	270	-	0,35 – 1,58
7	80	90	-	360	-	0,28 – 1,26
8	45	-	202,5	-	247,5	0,49 – 2,21
9	60	-	270	-	180	0,35 – 1,58
10	80	-	360	-	90	0,28 – 1,26
11	45	-	-	202,5	247,5	0,5 – 2,25
12	60	-	-	270	180	0,35 – 1,58
13	80	-	-	360	90	0,28 – 1,26

C. CODE DE CALCUL

Le protocole appliqué est basé sur celui établi par Michel ROSENER dans sa thèse, mais tous les calculs et toutes les manipulations des données ainsi que les graphiques ont été réalisés à l'aide du langage objet libre « Python » et les modules « Numpy », « Scipy » et « Matplotlib », eux aussi libres.

Pour obtenir les données nécessaires à la réalisation de cartes de CT et de porosité, il faut effectuer des profils de mesures de CT tous les mm, à la surface de l'échantillon sec ; puis les mêmes profils de mesure de CT tous les mm à la surface de l'échantillon saturé ; une ligne de mesure donne un fichier TCS (*.tx0). Il est possible d'effectuer une ligne de mesure sur plusieurs échantillons en même temps.

Format des fichiers tx0 :

```
"Sensor calibration values (C)
" Sensor HOT temp. = 26.012821
" Sensor HOT offset = 0.647497
" Sensor HOT slope = 0.012249
" Sensor COLD temp. = 26.012821
" Sensor COLD offset = -0.647497
" Sensor COLD slope = -0.012249
"Measurement parameters
" Heat source power (%) = 28
" Delay time (heat -> measure,s) = 10
" Measurement velocity (step) = 1
" (mm/s) = 4.99
" Sampling interval (0.1 mm) = 10
" DAQ input signal range: Hi (mV) = 5000
" Lo (mV) = 0
" Measurement start position (mm) = -50.00
" Measurement end position (mm) = 340.00
"Data format
" . Platform: Position (mm)
" . Source: Position (mm)
" . U (V) . I (A) . P (W)
" . SensorCold: Position (mm)
" . Voltage (mV)
" . Temperature (C)
" . Sensor Hot: Position (mm)
" . Voltage (mV)
" . Temperature (C)
" . Velocity
(mm/s)
"
NumPerInterval
"
. Num
"
. Time (s)
"Standard properties
" Number of used standards = 2
"Standard 1
" num = 5
" TC (W/m/K) = 1.35
" Start position (mm) = 50.710
" End position (mm) = 92.600
"Standard 2
" num = 5
" TC (W/m/K) = 1.35
" Start position (mm) = 220.050
" End position (mm) = 263.720
"Sample properties
```

C. Code de calcul

```
" Number of samples = 1
"Sample 1
" Name           = 1s
" Surface        = f
" Direction      = -
" Condition      = dry
" Start position (mm) = 102.00
" End Position   (mm) = 141.00
" Comment        = -
"Sample 2
" Name           = 4s
" Surface        = f
" Direction      = -
" Condition      = dry
" Start position (mm) = 173.00
" End Position   (mm) = 211.00
" Comment        = -"Data file properties
" File name      = D:\Nico\cube5\cureseche\cartesec2\lign004.tx0
" Sample collection = cartesec2
" Scan name      = ligne004
" Date and time  = 27/01/2010 16:54:01
" Operator       =
" Comments       =

d -49.37 -49.37  2.411  4.566 11.006  0.63 2505.844  24.633 -99.37 2424.385  24.660 4.99  7  1  0.0
d -48.26 -48.26  2.411  4.567 11.012  1.74 2507.021  24.644 -98.26 2423.993  24.656 4.99  4  2  0.3
d -47.36 -47.36  2.412  4.558 10.993  2.64 2506.716  24.641 -97.36 2426.618  24.682 4.99  5  3  0.4
.
.
.
d 558.71 558.71  2.420  4.487 10.857 608.71 2640.782  25.965 508.71 2649.817  26.942 4.99  5 609 121.7
d 559.71 559.71  2.421  4.485 10.860 609.71 2641.758  25.975 509.71 2637.363  26.816 4.99  5 610 121.9
d 560.71 560.71  2.420  4.486 10.854 610.71 2642.002  25.977 510.71 2631.258  26.754 4.99  5 611 122.1

#  Absc  T1    T2    CT    N° Mesure
p0  0.74 24.633 24.628 -999.900  1
p0  1.72 24.644 24.635 -999.900  2
p0  2.72 24.641 24.648 -999.900  3
.
.
.
p0 508.71 23.891 26.942 -999.900 509
p0 509.71 23.884 26.816 -999.900 510
p0 510.71 23.908 26.754 -999.900 511
p4 "Sample 1 = 1s
p4 102.78 24.311 26.257  2.110  1  abscisse du premier point de mesure sur l'échantillon 1s
p4 103.77 24.272 26.559  1.792  2
p4 104.76 24.246 26.657  1.699  3
.
.
.
p4 138.79 24.214 26.855  1.562  37
p4 139.78 24.241 26.855  1.578  38
p4 140.77 24.296 26.647  1.755  39  nombre de points de mesure sur l'échantillon 1s
p4 "Sample 2 = 4s
p4 173.66 24.221 26.474  1.843  1  abscisse du premier point de mesure sur l'échantillon 4s
p4 174.66 24.166 26.788  1.583  2
p4 175.64 24.149 26.984  1.465  3
.
.
.
p4 208.76 24.045 27.960  0.992  36
p4 209.75 24.077 27.980  0.996  37
p4 210.74 24.173 27.659  1.154  38  nombre de points de mesure sur l'échantillon 1s

p5 " k(Ref1)= 1.350, dT(Ref1)= 3.000
p5 " k(Ref2)= 1.350, dT(Ref2)= 3.251, F= 1.084
p5 "  TCmean  min  max  G (%)  InhomFac
p5 "Sample 1 = 1s
p5  1.660  1.562  2.110  5.313  0.330
p5 "Sample 2 = 4s
p5  1.219  0.992  1.843  14.619  0.698
p5 "Sample 3 = 7s
p5  1.291  1.134  1.772  9.795  0.495
p5 "Sample 4 = 10s
p5  1.431  1.257  1.932  10.120  0.472
```

```
p5 "Sample 5 = 13s
p5 1.372 1.160 1.963 9.594 0.585
```

Pour extraire les données de ces fichiers « .tx0 », il faut qu'ils soient tous dans le même répertoire, i.e. tous les fichiers "ligneXXX.tx0" d'un même échantillon. Pour augmenter la lisibilité du code, un fichier a été utilisé pour commander les fonctions, un autre pour écrire les fonctions.

Exemple du code pour chercher les données dans les fichiers .tx0

```
#!/sw/bin/python
# -*- coding: UTF-8 -*-

"""
1 - lecture lit les fichiers nommés ligneXXX.TX0 du TCS
2 - extrait les valeurs pour former 3 matrices abscisse ordonnée valeur CT
3 - affiche une figure = carte du résultat
4 - Créer un fichier / échantillon pour y mettre les données d'ajustement
"""

import os
from os import chdir          # pour naviguer dans les répertoires
from numpy import *          # pour les fonctions utiles au calcul et à la manipulation de 'matrices'
from TCS_data_calc import *  # fichier '.py' où sont écrites toutes les fonctions nécessaires

# prévoir en entrée le nom du répertoire et de l'échantillon
rep = '4s_sec'
samp = '4s'

# état échantillon
etat = 'sec'

# sample N° ? car il peut y avoir plusieurs échantillons dans un même fichier
ns = '2'

# répertoire des données, contenant répertoire sec et sat (=state)
path_TCS_DATA = '/Users/Nico/py/data/TCS/'
path = path_TCS_DATA + etat + '/' + rep

# nom des fichiers enregistrés par le TCS
# ici "ligne*.tx0" avec en * l'abscisse de la ligne
prefixe = 'ligne'
suffixe = '.tx0'

# récupération des données dans la liste data
data = recup_data(path, prefixe, suffixe, ns)  # fonction écrite dans TCS_data_calc
print 'data extract'

"""
... on peut ensuite programmer toutes les manipulations au besoin comme l'écrasement des valeurs aberrantes, la
correction de l'orientation de l'échantillon, l'interpolation des données pour diminuer les effets de seuils sur les
cartes et bien sûr le dessin des graphiques.
"""

# Sauvegarde les données
path_data = XXXXX          # définit le chemin pour sauvegarder les données
chdir(path_data)
name = 'data' + '_' + samp + '_' + etat
np.savez(name, x = x, y = y, ct = ct, dt = dt, Tm = Tm)
print 'data saved'

print 'DONE'
```

Extrait du fichier contenant les fonctions pour extraire les données des fichiers '.tx0'

```
#!/sw/bin/python
# -*- coding: UTF-8 -*-

"""
toutes les fonctions nécessaires à l'extraction des données brut et à leur représentation graphique
"""
```

```
import os
from os import chdir
import numpy as np
from numpy import *
import matplotlib
from matplotlib import cm, ticker
from matplotlib.patches import Patch
from pylab import *
from mpl_toolkits.axes_grid1 import ImageGrid, make_axes_locatable
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import cm
from matplotlib.font_manager import FontProperties as FP
from matplotlib.transforms import offset_copy as Os_C
from matplotlib.colors import LogNorm
from scipy.interpolate import Rbf

# fonction qui liste les fichiers, i.e. le nombre de ligne de mesure
def listing(path, prefixe, suffixe):
    # Définit la liste des fichiers à ouvrir
    chdir(path)
    rep = os.listdir(path)

    # enlever élément(s) de rep inutile
    i = 0
    while i < len(rep) :
        if prefixe in rep[i]:
            if suffixe in rep[i]:
                i = i + 1
            else:
                del(rep[i])

    print 'listing done'
    return rep

# fonction qui recherche l'abscisse où commence l'échantillon
def absc_start(f, sample):
    pos = 'Start'

    # recherche de l'abscisse désignant le début de l'échantillon
    # et le colle dans data_ligne
    for ligne in f:
        if sample in ligne:
            for ligne in f:
                if pos in ligne:
                    # récupère les caractères de la ligne cible
                    ligne = ligne.rstrip('\n\r').split(' ')
                    # C'est le dernier terme de la liste qui nous intéresse
                    return ligne[len(ligne)-1]

# fonctions qui récupère les données brut au format text
def recup_datatxt(path, prefixe, suffixe, ns):

    # définir le nombre et les paths des fichiers
    rep = listing(path, prefixe, suffixe)

    # définit la structure pour y ranger toutes les données
    DATATXT = []

    # parcour les fichiers
    for fichier in rep:
        # quelle est la ligne de mesure ?
        data_ligne = [fichier.replace(prefixe, "").replace(suffixe, "")]

        ## ouvrir le fichier et définition des marqueurs
        f = open (fichier, 'r')
        sample = 'Sample ' + ns
        next_sample = 'Sample ' + str(int(ns)+1)
        marqueur = 'p4'

        data_ligne[0] = data_ligne[0] + ' ' + absc_start(f, sample)

        # parcourir le fichier pour chercher les valeurs de la ligne de mesure
        for ligne in f:
```

```

# recherche la ligne où commencent les valeurs
if marqueur in ligne:
    # à partir de la marque sample = 'Sample ' + ns ...
    if sample in ligne:
        # parcourir les lignes pour récupérer les valeurs
        for ligne in f:
            # sortir si on passe à l'échantillon suivant
            if next_sample in ligne:
                break
            # sortir s'il n'y a plus de lignes de valeurs
            elif 'p5' in ligne:
                break
            # sauvegarder les valeurs
            elif marqueur in ligne:
                ligne = ligne.replace(' ', ',').replace(';', ',')
                ligne = ligne.rstrip('\n\r').lstrip('p4').lstrip()
                data_ligne.append(ligne)

# fermer le fichier
f.close()
# incrémenter la structure de la ligne de données
DATATXT.append(data_ligne)

print 'recup_data_text done'
return DATATXT

# fonction qui définit le nombre maximum de mesure par fichier/ligne
def nbr_max_mesure(DATA):
    val_max = 0
    for i in range(len(DATA)):
        # récupère données txt dernier pt de mesure
        tmp = DATA[i][len(DATA[i])-1].split(' ')
        # récupère valeur num (= dernière val) de ce dernier pt de mesure
        # et la compare pour la sauvegarder si besoin
        if int(tmp[len(tmp)-1]) > val_max:
            val_max = int(tmp[len(tmp)-1])

    print 'nbr_max_mesure done'
    return val_max

# fonction appelée par le premier fichier et qui construit une liste de matrice contenant les valeurs numériques de
# manière ordonnée pour leur manipulation et un affichage correcte sur les graphiques
def recup_data(path, prefixe, suffixe, ns):

    # récupérer les data en format text
    txt = recup_datatxt(path, prefixe, suffixe, ns)

    # définir le nbre max de mesure sur une ligne
    max = nbr_max_mesure(txt)

    # récupérer dans les lignes les différentes valeurs -> dans les matrices
    # dimensionnement des matrices
    # déclaration du type de valeur
    dtype = float
    # len(txt) = nbre de ligne = nombre de fichier
    # max = nbre de point de mesure MAX / ligne
    shape = [max, len(txt)]
    # déclaration de matrices
    # x pour les lignes de mesures
    # y pour les abscisses des points de mesures
    # ct pour les valeurs de CT calculées
    # dt pour la variation de T° en chaque point de mesure
    # Tm pour la température moyenne de l'échantillon au point de mesure
    x = y = ct = dt = Tm = 0
    # regroupement des matrices
    data = [x, y, ct, dt, Tm]
    # -> NaN
    for mat in range(len(data)):
        data[mat] = np.empty(shape, dtype)
        data[mat].fill(np.nan)
    x, y, ct, dt, Tm = data

    ## Parcourir txt
    # commencer par les lignes de mesures

```

```

for i in range(len(txt)):
    # puis les points de mesure
    for j in range(len(txt[i])):
        # la première valeur contient numéro ligne et abscisse start
        if j == 0:
            # la ligne -> x et start pour l'ordonnée du pt de mesure
            # ATTENTION, la ligne 1 est réalisée au mm 0,5, L2 -> mm 1,5...
            abs_li, start = map(float, txt[i][j].split(' '))
        # puis les points de mesure
        else:
            x[j-1,i] = abs_li
            # récupérer les valeurs en format float, tjrs ds l'ordre...
            # ligne [ 0, 1, 2, 3, 4]
            # | | | | |
            # donnees [absc, Tf, Tch, CT, mesure]
            ab, Tfr, Tch, ct[j-1,i], temp = map(float, txt[i][j].split(' '))
            y[j-1,i] = ab - start
            dt[j-1,i] = round(Tch - Tfr, 2)
            Tm[j-1,i] = round((Tch + Tfr) / 2, 2)

print 'recup_data_num done'
return data

```

```

# exemple pour l'utilisation de la fonction d'interpolation
def i_s_b(data, fact, index, icol):
    # construction du maillage en fonction des abscisses et du nombre de points désirés
    ti_li = np.linspace(nanmin(data[0]), nanmax(data[0]),
                       (nanmax(data[0])-nanmin(data[0])+1)*fact)
    ti_col = np.linspace(nanmin(data[1]), nanmax(data[1]),
                        (nanmax(data[1])-nanmin(data[1])+1)*fact)
    data[0], data[1] = np.meshgrid(ti_li, ti_col)

    #use RBF
    rbf = Rbf(xi, yi, data[i], epsilon=2) # ajuster epsilon en fonction du type d'interpolation voulu
    data[i] = rbf(data[0], data[1])

print 'i_s_b done'
return data

```

Le morceau de code fourni ci-dessous permet de récupérer aisément les données brut et ensuite de les manipuler au besoin, ainsi que de les sauvegarder.

Certaines corrections doivent être effectuées, car il peut y avoir de léger décalage entre les différentes lignes de mesure. L'interpolation a également comme avantage de redéfinir les valeurs sur une grille superposable entre la mesure sec et la mesure saturée, ce qui n'est pas le cas avec les mesures brut.

Il faut également prêter attention à toutes les subtilités des fonctions disponibles via « Numpy, Scipy et Matplotlib ». Ceci est chose aisé car ces bibliothèques sont en licence libre et leur code est visible dans les fichiers du même nom installés par ces bibliothèques, e.g. :

- le scalaire upsilon pour la fonction « rbf », tout ce qu'il faut savoir est expliqué dans le fichier où est écrit la fonction ;
- la fonction pcolor pour créer un graphique, ne pas oublier d'adapter les données, car chaque polygone est définit entre deux coordonnées, pas sur la coordonnée ;
- etc.

Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable

Résumé

La compréhension des mécanismes à l'origine de la formation de la porosité et de ses propriétés dans les matériaux cimentaires est un enjeu majeur pour l'évaluation de leur durabilité. L'utilisation des laitiers de haut-fourneau comme liant hydraulique modifie les phases formées, leur proportion et la microstructure des mortiers et bétons. Il reste un grand nombre de verrous scientifiques à lever concernant les paramètres modifiant les valeurs de porosité, le rayon des capillaires et, par conséquent, la perméabilité. Des échantillons de mortiers ont été réalisés avec différents mélanges de CEM I et de laitiers de haut-fourneau puis différentes cures ont été utilisées afin d'évaluer l'influence de la baisse de la température ou de l'hygrométrie sur la géométrie de leur porosité. Différentes techniques d'analyses de porosité et de perméabilité ont permis de mettre en évidence principalement une augmentation de la porosité totale et libre, des rayons des capillaires et de la perméabilité avec l'augmentation de la proportion de laitier et la diminution de l'hygrométrie. Des observations au microscope électronique à balayage à pression de vapeur d'eau contrôlée ont permis de montrer le lien entre l'ouverture des capillaires et l'hygrométrie. Ainsi les forces exercées par les pressions de disjonction et les pressions capillaires déforment les hydrates de manière à fermer les capillaires avec l'augmentation de l'hygrométrie. La mise au point d'une méthode originale de cartographie de la porosité à partir de données de conductivité thermique a permis de confirmer la présence d'une peau et de déterminer son étendue. Grâce à cette technique, il est possible d'évaluer la distribution des taux de porosité au travers des échantillons. De plus, une nouvelle approche d'analyse a permis de cartographier à partir du même modèle la distribution des proportions relatives de granulats.

Mots-clefs : matériaux cimentaires, mortiers, laitier de haut-fourneau, porosimétrie, conductivité thermique, cartographie de la porosité, self-sealing effect

Abstract

In order to evaluate the sustainability of cementitious materials, it is significant to understand the mechanisms linked to the formation of the porosity and to its properties. The use of ground granulated blast-furnace slag as an eco-friendly hydraulic binder influences the hydration processes therefore the phases formed, their proportion and their microstructure of mortar and concrete. Mortar samples were made to evaluate the influences of the blast-furnace slag, its grinding fineness and the influence of temperature or relative humidity of curing on the porosity. The analysis of the mortar samples with complementary measures of porosity allowed us to highlight the increase of the total and free porosity, of the threshold diameter and the absolute permeability with the increase of slag proportion used and the decrease of relative humidity. We also showed a gradual slowing down of capillary absorption kinetics called self-sealing effect and observed the relation between the relative humidity and the capillary aperture with a low vacuum scanning electron microscopy. Thus, the strength of disjunction and capillary pressures applied on the hydrates clog the capillaries with increasing humidity. The development of a novel method for mortar porosity mapping from thermal conductivity data allowed us to confirm the skin presence and its area. This method allows the evaluation of the porosity distribution and the relative proportion of aggregates through the sample.

Keywords : cement, mortar, ground granulated blast-furnace slag, curing, porosimetry, thermal conductivity, porosity mapping, self-sealing effect