UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE 269,
Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur
ICUBE,
Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie - UMR 7357

THÈSE

présentée par :

Calypso CHADFEAU

Soutenue le : **15 juin 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteure de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Sciences de l'Ingénieur / Génie Civil - Matériaux**

CARACTERISATIONS MULTIECHELLES DE SURFACES CIMENTAIRES DE PAREMENT EN FONCTION DE DIFFERENTES SURFACES COFFRANTES

THÈSE dirigée par :

Mme Françoise FEUGEAS	Professeure, INSA de Strasbourg (directrice)
M. Christophe FOND	Professeur, Université de Strasbourg (co-directeur)

RAPPORTEURS :

Mme Laurence CURTIL	Professeure, Université de Lyon
M. Boumediene NEDJAR	Chargé de recherches HDR, Université Gustave Eiffel

---

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme Elhem GHORBEL	Professeure, Université de Cergy-Pontoise
M. Frédéric ANTONI	Professeur, Université de Strasbourg
M. Mickaël FEBVRE	Ingénieur d'application, Bruker France

A mes parents,
A ma sœur,
A mon neveu

« J'accepte la grande aventure d'être moi »

Simone de Beauvoir, Cahiers de jeunesse (1926 – 1930)

Remerciements

Car une thèse ne se vit jamais seule… Ces remerciements s'adressent aux personnes qui m'ont accompagnée.

Je remercie vivement, et en premier lieu, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à mon jury de thèse de doctorat, manisfestant ainsi l'intérêt qu'ils portent à mes recherches, Monsieur Frédéric Antoni, président du jury, Madame Laurence Curtil, rapporteure, Monsieur Boumediene Nedjar, rapporteur, Madame Elhem Ghorbel et Monsieur Mickael Febvre, membres du jury. J'exprime ma gratitude envers tous les membres du jury, qui ont consacré une partie de leur temps en cette période exceptionnelle du printemps 2020, pour étudier en détails mon travail de recherche et de m'avoir fait ainsi bénéficier de leurs compétences. Je les remercie enfin d'avoir accepté la tenue de la soutenance dans des conditions particulières et pour les discussions enrichissantes qui ont été partagées à cette occasion.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Madame Françoise Feugeas, qui a dirigé cette thèse, et à Monsieur Christophe Fond, qui en a été le co-directeur. Je vous remercie de m'avoir fait confiance durant ces années de thèse, de m'avoir initiée à la recherche avec bienveillance et rigueur. La complémentarité de vos compétences, vos conseils et votre aide précieuse ont permis de développer un programme de recherche parcouru par la curiosité et l'expérimentation. Merci à Françoise auprès de qui j'ai appris bien au-delà de la Science, merci pour ton soutien sans faille à chacune des étapes de cette thèse. Ton humanité et ton exigence m'ont accompagnée dans ma formation scientifique et mon épanouissement personnel.

Cette thèse a pu être réalisée dans le cadre du projet ERGOFORM grâce à la collaboration entre industriels et laboratoires de recherche académiques, dont je remercie particulièrement les directeurs et représentants, Monsieur Pierre Weinling, Monsieur Fabrice Pertoldi, Monsieur Yves Couillard, Monsieur Pascal Romano, Monsieur Xavier Allonas et Madame Céline Croutxé-Barghorn. Je remercie Monsieur Michel de Mathelin, directeur du laboratoire ICube de m'avoir accueillie au sein de l'équipe Génie Civil et Energétique. Ce travail a été mené avec le soutien financier de la Région Grand Est, l'EuroMétropole de Strasbourg, la Banque Publique d'Investissement France et le support des pôles de compétitivité Fibres Energivie et Matéralia. Je remercie l'ensemble des partenaires impliqués dans ce projet pour les moyens mis à disposition qui ont permis de bénéficier de conditions de travail privilégiées.

Je remercie également Messieurs Marc Renner et Romuald Boné, directeurs de l'INSA de Strasbourg qui m'ont reçue au sein du Département Génie Civil et Topographie, lors des premières et dernières années de thèse respectivement. Durant celles-ci, j'ai pu découvrir l'enseignement par des missions de monitorat et de demi-ATER. Je remercie l'équipe enseignante et particulièrement Monsieur Mathieu Koehl, de m'avoir fait confiance pour ces missions. Merci également à Monsieur Jean-Michel Hottier, Monsieur Bertrand Guyvarc'h, Monsieur Claude Schaeffer et Monsieur Yassine El Assami pour leur disponibilité et leurs conseils relatifs à la pédagogie.

Je remercie Madame Essia Belhaj pour son encadrement. Merci de son accueil amical et son aide dans la réalisation des essais d'angle de contact ainsi que pour les activités « extra-thèse ». Je remercie également Monsieur Safiullah Omary pour les nombreux échanges, les observations MEB et

pour l'ambiance apaisée qu'il sait créer. J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Vincent Magnenet pour son aide précieuse dans le traitement des données AFM et son enthousiasme scientifique se manifestant dès l'aube ! J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Vincent Steiner pour sa disponibilité, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que pour les discussions passionnantes que nous avons partagées.

Merci à tous les membres de l'axe Matériaux d'ICube pour les riches conversations et moments conviviaux qui nous ont réunis. Je remercie vivement Monsieur Damien Kaelbel de son aide lors des missions d'enseignement et des essais expérimentaux. Merci également à Karine Metzinger et Claude Geist de leur aide et leur bonne humeur. Je remercie l'équipe de la logistique, de l'accueil et de la bibliothèque de l'INSA de leur sympathie au quotidien. Merci aux étudiants de la spécialité Génie Civil de l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard du projet ERGOFORM auquel ils ont pu participer.

Je remercie l'ensemble des doctorants, puis docteurs pour certains, de l'équipe, spécialement Léon, Laura, Anicet, Léo et Sifatullah. Un grand merci à mes compagnons de laboratoire : Hashim et Paola, qui ont partagé mes humeurs… Merci infiniment Paola.

Mes amies et amis connus à l'INSA…. Je vous remercie. Thomas et Raphaël, de l'Alsace à la Suisse ! Evidemment, merci à Clairane, Emilie, Aude, Caroline, Marie, Sophie, Louise et Margaux, pour nos périples à travers la France !

Merci à mes « plus anciennes » amies, Marion et Margaux...Dalton !

Enfin, j'adresse mes remerciements aux membres de ma famille, particulièrement aux « expatriées » en Alsace : Anouk et Elodie.

Mon dernier merci revient à mes parents, à ma sœur et à mon neveu : ma Famille.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

.....15

Chapitre 1 COFFRAGES ET PAREMENTS

1 Le procédé de coffrage 19
1.1 Les types de coffrage 19
1.2 Caractéristiques des coffrages 21
1.2.1 Fonctions du coffrage 21
1.2.2 Temps de coffrage et poussée du béton 22
1.3 La surface de coffrage 22
1.3.1 Morphologie – Rugosité 23
1.3.2 Etat de surface thermodynamique 23
1.4 Agents démoulants 24
1.4.1 Classification des agents démoulants 24
1.4.2 Action des huiles de décoffrage 25
2 Qualité de parement 26
2.1 La peau du béton 26
2.1.1 Constitution de surface 26
2.1.2 Formation de la peau de béton 27
2.2 Caractéristiques de la peau de l'ouvrage 27
2.2.1 Evaluation de la qualité de parement 27
2.2.2 Variation de la teinte de surface 28
2.2.3 Variation de la texture : du bullage 29
2.2.4 Variation de la morphologie de surface 29
2.2.5 Constitution de la microstructure et développement des hydrates 30
3 Ciment 32
3.1 Constituants principaux des ciments courants 32
3.1.1 Les phases solides du clinker 33
3.2 Mécanisme d'hydratation 34
3.2.1 Hydratation du clinker 34
3.2.2 Hydratation du laitier de haut fourneau 38
3.3 Principaux hydrates des ciments courants : CSH et CH 39
3.3.1 Structure des CSH à différentes échelles 40
3.3.2 Structure de la portlandite 44
3.4 Etat d'hydratation à 24 heures 47
3.4.1 Evolution de l'état de surfaces des anhydres et degré d'hydratation du matériau 47
3.4.2 Arrêt de l'hydratation 50
4 Mécanismes d'adhésion 51
4.1 Deux termes : adhésion et adhérence 52
4.1.1 Adhésion spécifique et Adhésion mécanique 52
4.1.2 Adhérence 53
4.2 Forces d'interaction entre atomes et molécules 53
4.2.1 Liaisons chimiques et physiques 54
4.2.2 Forces de Van der Waals 54
4.2.3 Forces répulsives : Principe d'exclusion de Pauli et potentiel de Lennard-Jones 54
4.2.4 Forces de capillarité 54
4.2.5 Forces électrostatiques 55

4.3 Forces entre surfaces : énergie de surface et mouillabilité 55
4.3.1 Energie de surface 55
4.3.2 Mouillabilité 56
4.4 Essais d'adhérence 57
4.4.1 Rupture d'un assemblage 58
4.4.2 Evaluation de l'adhérence : différentes configurations 58
4.4.3 Procédé de décoffrage et essais d'adhérence 59

Chapitre 2 CARACTERISATION DES SURFACES A DIFFERENTES ECHELLES

1 Caractérisation morphologique, chimique et thermodynamique des surfaces 62
1.1 Surface et interface 62
1.1.1 Surface 62
1.1.2 Interface 62
1.2 Caractéristiques de surface 63
1.2.1 Caractéristiques morphologiques 63
1.2.2 Caractéristiques chimiques 65
1.2.3 Caractéristiques thermodynamiques 65
1.3 Techniques de caractérisation 66
1.3.1 Techniques de caractérisation morphologique 66
1.3.2 Techniques de caractérisation chimique 67
1.3.3 Techniques de caractérisation des propriétés thermodynamiques 68
2 Caractérisation mécanique de l'état de surface des matériaux cimentaires 68
2.1 Modèles de contact classiques 68
2.1.1 Modèle de Boussinesq : contact poinçon plat et demi espace élastique 69
2.1.2 Modèle de Hertz : contact sphère et demi espace élastique 70
2.1.3 Modèle de Sneddon : contact cône et demi-espace élastique 71
2.1.4 Modèle de Johnson, Kendall et Roberts : Action des forces d'interaction au niveau du contact ... 72
2.1.5 Modèle de Derjaguin, Muller et Toporov : Action des forces d'interaction hors zone de contact . 73
2.2 Choix des modèles de contact 73
2.3 Contact et Morphologie de surface 74
2.3.1 Rugosité et adhésion : modèles de contact 74
2.3.2 Etat de surface cimentaire : traitements préalables à la caractérisation 75
2.4 Indentation, micro indentation, nano indentation 77
2.4.1 Nanoindentation 77
2.4.2 Evaluation des propriétés mécaniques par nanoindentation 83
3 Applications de l'AFM pour la caractérisation des surfaces cimentaires 87
3.1 Caractérisation morphologique par AFM 87
3.2 Caractérisation mécanique par AFM 89
3.2.1 Nanoindentation AFM 89
3.2.2 Evaluation des propriétés mécaniques par nanoindentation AFM 92
3.2.3 AFM Peak Force 94
3.2.4 Evaluation des propriétés mécaniques par AFM Peak Force 96
4 Conclusion 99

Chapitre 3 MATERIELS ET METHODES

1 Matériaux 103
1.1 Echantillons de pâte cimentaire 103
1.1.1 Ciment 103
1.1.2 Formulation et mise en œuvre 104

1.1.3 Arrêt de l'hydratation des échantillons de pâte cimentaire 105
1.2 Eléments de coffrage 106
1.2.1 Acier de coffrage et huile de décoffrage 106
1.2.2 Procédures de polissage 106
1.3 Revêtement de coffrage 108
2 Procédure d'analyse multiéchelle de l'influence du coffrage sur les surfaces cimentaires 109
2.1 Objectifs de la procédure 109
2.2 Paramètres de surface évalués aux différentes échelles 110
2.3 Post-traitement des images pour la caractérisation morphologique des surfaces 110
3 Procédure d'analyse multiéchelle des surfaces cimentaires à 24 heures 111
3.1 Détermination du temps maximal pour les analyses des surfaces cimentaires 112
3.2 Etapes de mesures et d'analyses des paramètres 113
4 Essai de décoffrage avec préfissuration 116
5 Interféromètrie 117
5.1 Interféromètre Contour GT-K Bruker® 117
5.2 Procédure de détermination des échelles de référence 119
5.3 Procédures d'automatisation des relevés de topographie de surface 121
6 Microscopie à force atomique 121
6.1 AFM Dimension ICON Bruker® 122
6.1.1 Conditions de mesure des analyses AFM sur les surfaces cimentaires à 24 heures 123
6.1.2 Résolution 123
6.1.3 Calibration 124
6.2 Mode Peak Force Tapping Quantitative Nanomechanical Mapping™ 125
6.3 Courbes de force : cycles approche-retrait 126
6.3.1 Description d'une courbe de force et des forces agissantes 126
6.3.2 Etapes d'un cycle approche-retrait - Mode Peak Force QNM 128
7 Microscopie Electronique à Balayage 130
7.1 MEB Environnemental Philips XL30® 130
7.2 MEB mode Low Vacuum pour l'analyse des surfaces cimentaires 131
8 Spectroscopie Raman 131
8.1 Spectromètre confocal Horiba LabRAM Aramis® 131
8.2 Caractérisation sur les surfaces cimentaires hydratées à 24 h 132
9 Analyse de l'angle de contact 132
9.1 Analyseur de profil de goutte DSA30 Kruss® 132
9.2 Energie de surface - Modèle de Owens-Wendt 132
9.3 Procédure de mesure de l'angle de contact des surfaces coffrantes 133
9.3.1 Matériaux d'étude 133
9.3.2 Principe de mesure 134

Chapitre 4 CARACTERISATION DE LA SURFACE DE COFFRAGE ET INFLUENCE SUR LES EFFORTS DE DECOFFRAGE

1 Caractérisation morphologique à l'échelle micrométrique par interférométrie 137
1.1 Echelle de référence 137
1.2 Morphologie après polissage 139
1.3 Morphologie d'un coffrage revêtu C20C27 141
1.4 Réduction des paramètres d'état de surface 143
2 Influence de l'état morphologique des surfaces sur les efforts au décoffrage 145
2.1 Influence du polissage sur les efforts au décoffrage 145
2.2 Influence d'un revêtement de coffrage sur les efforts au décoffrage 147
2.2.1 Pérennité du revêtement de coffrage C20C27 147

2.2.2 Influence d'un revêtement sur les efforts au décoffrage 149
3 Caractérisation thermodynamique des surfaces de coffrage 150
3.1 Angle de contact 150
3.1.1 Angle de contact : effet du polissage 150
3.1.2 Angle de contact : effet du revêtement 151
3.2 Energie de surface 152
4 Influence de l'état thermodynamique des surfaces sur les efforts au décoffrage 153
4.1 Cas des surfaces polies 154
4.2 Cas des surfaces revêtues 154
5 Synthèse des efforts de décoffrage pour les différentes solutions 155
5.1 Intervalles de valeurs de force : dispersion et asymétrie 156
5.1.1 Caractéristiques des distributions de forces selon les solutions coffrantes 156
5.1.2 Impact de la modification de la surface coffrante 157
5.2 Force de décoffrage et paramètres d'état de surface 159
6 Conclusion 161

Chapitre 5 ANALYSE MULTIECHELLE DES SURFACES CIMENTAIRES A 24 HEURES

1 Caractérisation morphologique des surfaces à l'échelle micrométrique par interférométrie 163
1.1 Echelle de référence 163
1.2 Caractérisation des surfaces cimentaires 164
1.3 Impact de l'état de surface morphologique des coffrages 168
1.4 Impact de l'état thermodynamique des coffrages 169
1.5 Conclusion 169
2 Repérage de la zone d'intérêt et de l'élément remarquable 170
2.1 Etapes de la procédure d'analyse multiéchelle 170
2.2 Cas particulier des ZAC des surfaces cimentaires en contact avec le coffrage C20C27 172
3 Analyse morphologique par AFM 173
3.1 Etat de surface F17 R/réf. (0) 174
3.1.1 Cartographies de l'état de surface 174
3.1.2 Paramètres d'état de surface 175
3.2 Etat de surface C20C27 /réf. (0) 176
3.2.1 Cartographies de l'état de surface 176
3.2.2 Paramètres d'état de surface 177
3.3 Influence de la surface de coffrage à l'échelle submicrométrique 177
3.3.1 Paramètres d'état de surface 177
3.3.2 Etat de surface morphologique et phase cimentaire 180
4 Analyse morphologique et chimique par microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman 187
4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage 187
4.1.1 Analyse morphologique 187
4.1.2 Analyses MEB et EDS 189
4.2 Analyse par spectroscopie Raman 193
5 Conclusion 198

Chapitre 6 CARACTERISATION PAR AFM DES PROPRIETES MECANIQUES DE SURFACES CIMENTAIRES A 24 HEURES

1 Méthodologie pour obtenir des courbes de force sur pâte cimentaire âgée de 24 h 200
2 Analyse des données de l'AFM 201
2.1 Fonctionnalités de l'appareil et modèles de contact 201
2.2 Histogrammes et cartographies du « module d'Young » 202

2.2.1 Différentes valeurs de modules pour une même zone 202
2.2.2 Modèles non adhésifs ou modèles adhésifs 207
2.3 Etude de la forme du contact pointe/surface 209
2.3.1 Allures des courbes de force 209
2.3.2 Etude des courbes de charge en log-log 213
2.4 Conclusion 224
3 Etude de la raideur de contact 225
3.1 Raideur de contact : Exploitation des données brutes AFM 225
3.1.1 Construction des courbes de force 225
3.1.2 Manifestation d'un phénomène d'hystérésis : critère d'exclusion des courbes de force 226
3.1.3 Impact des paramètres du critère d'exclusion 228
3.2 Evaluation de la raideur de contact 229
3.2.1 Nombre de points pour le calcul de la raideur 229
3.2.2 Définition des intervalles de fréquences de raideur 230
3.3 Influence du type de coffrage sur les raideurs de la surface cimentaire 231
3.3.1 Etude comparative des fréquences de raideurs 231
3.3.2 Influence de la surface de coffrage sur les fréquences des raideurs de la surface cimentaire 245
3.3.3 Etude comparative des moyennes des raideurs de la surface cimentaire 246
3.3.4 Influence de la surface de coffrage sur les moyennes des raideurs de la surface cimentaire 250
3.4 Conclusion : Etude comparative des raideurs de la surface cimentaire 251
4 Etude des « modules d'Young » de la surface cimentaire 251
4.1 Evaluation des « modules d'Young » de la surface cimentaire 251
4.1.1 Choix du modèle de contact 251
4.1.2 Définition des intervalles de fréquence des « modules d'Young » 253
4.2 Influence du type de coffrage sur les « modules d'Young » de la surface cimentaire 254
4.2.1 Etude comparative des fréquences des « modules d'Young » de la surface cimentaire 254
4.2.2 Influence de la surface de coffrage sur les fréquences de « modules d'Young » de la surface cimentaire 258
4.2.3 Etude comparative des moyennes des « modules d'Young » de la surface cimentaire 260
4.2.4 Influence de la surface de coffrage sur les moyennes des « modules d'Young » de la surface cimentaire 264
4.3 Conclusion : Etude comparative des « modules d'Young » de la surface cimentaire 266
5 Conclusion 266

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

..... 266

BIBLIOGRAPHIE

..... 271

PUBLICATION ET COMMUNICATIONS

..... 287

ANNEXES

..... 289

INTRODUCTION

Le coffrage est un élément essentiel dans l'art de construire. Les techniques de coffrage les plus anciennes étaient déjà mises en œuvre par les Romains et les Egyptiens[1]. Les innovations industrielles ont notamment permis l'expansion du coffrage métallique et l'emploi du béton. Depuis, leur utilisation s'est largement répandue qu'ils soient employés pour des ouvrages complexes ou courants. Le coffrage est un dispositif destiné à maintenir le béton frais en attendant sa prise et son durcissement pour lui conférer sa forme définitive. Les dispositions prises lors du coffrage, le choix du système de coffrage et les traitements appliqués conditionnent la qualité de parement finale. En effet, le parement qui constitue la peau de l'ouvrage visible après décoffrage, est principalement composé de ciment[2,3] et doit répondre à la fois aux exigences techniques : résister aux diverses agressions extérieures, conserver son état le temps de la vie de l'ouvrage, tout en assurant le respect des exigences esthétiques prédéfinies. Deux facteurs sont primordiaux dans l'obtention d'un parement de qualité : la formulation du béton et sa mise œuvre.

Outre le coffrage, l'utilisation et le choix d'un agent de démoulage va influencer l'aspect final du parement. Sur chantier et dans différentes études[4–6], les agents à base minérale et végétale sont d'usage courant. Ces agents ont pour objectif de faciliter le décoffrage en limitant le phénomène d'adhésion du béton sur le coffrage. L'adhésion regroupe les phénomènes physico-chimiques qui se manifestent entre deux surfaces en contact et l'adhérence représente la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune[7,8] . L'environnement physico-chimique à l'interface coffrage/ciment crée des conditions particulières où peuvent se manifester des forces intra et interparticulaires entre les deux surfaces participant à leur adhésion, dite spécifique[9]. De plus, la compatibilité des morphologies de surface peut favoriser l'ancrage mécanique, l'adhésion mécanique[9]. L'adhésion entre le coffrage et le béton se manifeste ainsi à différentes échelles : macro, micro et submicrométrique.

Déterminant dans la construction et toujours optimisé, le procédé de coffrage conserve des faiblesses : la pénibilité de sa mise en œuvre et l'impact environnemental associé à l'utilisation d'agents de démoulage. Effectivement, malgré leur efficacité et leur amélioration concernant la sécurité sanitaire et environnementale, l'application de ces produits reste la source de situations à risque pour le personnel de chantier (chute par glissement, contact chimique par exemple) et l'environnement (déversement au sol, infiltration des nappes phréatiques par exemple)[10]. La solution développée dans le projet ERGOFORM consiste ainsi en un revêtement à base de polymères photopolymérisables appliqué sur les coffrages et devant conserver ses propriétés d'aide au décoffrage sur 50 cycles de coffrage/décoffrage. Afin de mettre au point une solution de décoffrage pertinente, il est indispensable d'analyser les paramètres influençant l'adhésion entre les surfaces après 24h de contact ainsi que leurs influences respectives l'une sur l'autre à différentes échelles.

L'objectif de la thèse est donc d'étudier l'interaction entre les matériaux cimentaires et différents types de surfaces coffrantes en analysant l'état de surface de la pâte cimentaire brute de décoffrage âgée de 24 heures et celui des surfaces coffrantes à différentes échelles ainsi que leur performance au décoffrage. Ces caractérisations multiéchelles permettent d'étudier l'influence des paramètres de

surface des coffrages sur les propriétés morphologiques, chimiques et mécaniques des surfaces cimentaires. Les caractéristiques mécaniques, à l'échelle micrométrique et submicrométrique sont étudiées par Microscopie à Force Atomique (AFM) avec une technique particulière : l'AFM Peak Force. L'intérêt de cette technique est étudié dans le cas des surfaces cimentaires brutes de décoffrage à 24 heures et comparé avec les techniques de nanoindentation.

Ce manuscrit comprend six chapitres.

Le chapitre 1 traite des coffrages et parements. Il présente brièvement les procédés de coffrage et leurs conséquences sur les parements ainsi que les exigences règlementaires sur leur qualité. Une synthèse concernant les constituants du ciment et leur mécanisme d'hydratation est suivie de celle sur les travaux ayant été effectués sur l'adhésion entre coffrage et béton. Quelques notions théoriques concernant les mécanismes d'adhésion sont abordées.

Le chapitre 2 traite de la caractérisation des surfaces à différentes échelles. Il aborde les techniques et paramètres considérés pour l'analyse de l'état de surface du macroscopique au nanoscopique. Ces techniques concernent les caractérisations morphologiques, chimiques et thermodynamiques des surfaces. Puis l'accent est mis sur les caractérisations mécaniques de l'état de surface des matériaux cimentaires. Enfin, une partie est dédiée à une technologie relativement récente et encore peu employée dans le domaine des matériaux cimentaires, la microscopie à force atomique (AFM).

En conclusion, la procédure d'analyse pour mettre en évidence les modifications des surfaces cimentaires liées aux modifications des surfaces coffrantes est résumée en une figure.

Le chapitre 3 décrit les matériaux étudiés et les procédures mises au point. Elles combinent différentes techniques de microscopie : interférométrie, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique. Les analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et spectroscopie Raman sont proposées pour les caractérisations chimiques. De plus, un dispositif original expérimental d'évaluation des efforts de décoffrage est décrit.

Le chapitre 4 est consacré aux différents types de coffrage et à l'analyse de leur état de surface à l'échelle micrométrique. Puis l'influence de ces états de surface sur les efforts au décoffrage, à l'échelle macrométrique, est analysée et discutée.

Les chapitres 5 et 6 concernent la caractérisation des surfaces cimentaires brutes de décoffrage et âgées de 24 heures aux échelles macrométrique, micrométrique et submicrométrique. Le chapitre 5 regroupe les caractérisations morphologiques et chimiques des surfaces cimentaires et le chapitre 6 détaille la caractérisation mécanique de ces mêmes surfaces dans le cadre de l'application de l'AFM, plus particulièrement de la technique AFM Peak Force dont les résultats sont comparés avec les autres techniques de nanoindentation

La conclusion met en avant les principaux résultats obtenus permettant ainsi de proposer des pistes de modifications des surfaces coffrantes pour améliorer le décoffrage des bétons et la qualité des parements. Un des enjeux scientifiques de ce travail consiste en l'application de la technique AFM Peak Force pour caractériser mécaniquement les surfaces cimentaires et contribuer à l'identification des phases plus ou moins hydratées présentes sur des surfaces brutes de décoffrage à 24h. Les perspectives du travail sont présentées et les résultats resitués dans le contexte du projet ERGOFORM.

Chapitre 1

COFFRAGES ET PAREMENTS

1 Le procédé de coffrage

Le coffrage est un dispositif destiné à maintenir le béton frais durant le début de sa prise et de son durcissement en lui conférant sa forme et son aspect définitifs. Le coffrage métallique dit à la Française a été inventé en 1955. Depuis, son utilisation s'est largement répandue. Qu'il soit appliqué à des ouvrages complexes ou courants, le coffrage est un élément essentiel dans l'art de construire. Bien souvent indispensable et en amélioration constante, le procédé de coffrage conserve des faiblesses : la pénibilité de sa mise en œuvre et l'impact environnemental associé à l'utilisation d'agents de démoulage. Le type de coffrage, son état de surface jouent sur les qualités esthétiques et techniques de l'ouvrage en béton. En effet, il est déterminant pour atteindre les exigences de parement requises. La qualité du coffrage va intervenir à différentes périodes de la vie du béton : lors de sa mise en œuvre, lors de sa maturation et lors du décoffrage. Outre le coffrage, l'utilisation et le choix d'un agent de démoulage va influencer l'aspect final du parement. Les huiles de décoffrage ont pour objectif de faciliter le décoffrage en limitant le phénomène d'adhésion du béton sur le coffrage et participent ainsi à l'obtention d'un parement de qualité.

1.1 Les types de coffrage

Les techniques de coffrage sont nombreuses : anciennes ou récentes, basiques ou sophistiquées. Elles accompagnent depuis toujours les constructeurs. Les Romains et les Egyptiens connaissaient les propriétés hydrauliques de certains matériaux et s'en sont servis pour édifier certains monuments visibles aujourd'hui encore[1].

Le coffrage est un moule qui contient le béton frais et lui donne sa forme finale. Les coffrages antiques étaient faits de panneaux plats en matériaux rigides donnant principalement une forme simple prismatique[1,11]. Les innovations industrielles ont permis l'expansion des coffrages métalliques et de bois. Outre le métal et le bois, les matériaux souples comme par exemple les textiles peuvent également être employés en tant que parois coffrantes. Les premières traces de l'utilisation de parois coffrantes souples sont retrouvées dans les écrits de Vitruve et d'anciennes constructions romaines ou algériennes. Ces constructions utilisaient par exemple une structure souple de maintien en roseaux qui retient une matrice de mortier[11] (Figure 1).

Figure 1 : Coffrage d'une voûte à l'aide d'une structure en roseaux sous la Villa Medicis à Rome. Veenendaal *et al.*, 2011[11]

Les parois coffrantes souples sont appréciées pour donner des formes organiques aux ouvrages, en particulier en employant des textiles (Figure 2). Cette technique utilisant les textiles s'est réellement développée lors de la Révolution Industrielle, Gustav Lilianthal peut être considéré comme le premier à avoir mis au point le coffrage textile[11]. De nos jours, ce type de coffrage est utilisé dans le cadre de projets architecturaux pour lesquels la fabrication de coffrage métallique aux formes spécifiques et variées serait onéreuse. Différents travaux s'intéressent à la mise au point de techniques de coffrage à partir de fibres textiles tissées et de béton coulé en place[12].

Figure 2 : FattyShell, © Kyle Sturgeon, University of Michigan

L'expansion de l'emploi des coffrages va de pair avec celui du béton comme matériau de construction. Le bois et le métal restent les matériaux les plus couramment utilisés pour constituer les parois coffrantes. Les coffrages sont principalement fabriqués en bois pour les ouvrages ou éléments de formes complexes et non répétitifs. La souplesse du matériau pour l'assemblage et le façonnage aisé des pièces coffrantes font du bois le matériau privilégié pour de telles réalisations. L'inconvénient des coffrages en bois réside dans leur réemploi limité. Effectivement, ces coffrages sont plus fragiles et se détériorent plus rapidement que les coffrages métalliques. Cette dégradation des parois de coffrage peut être dommageable pour la forme et l'aspect des éléments coulés[13,14]. Pour les constructions d'ampleur, les coffrages métalliques sont incontournables.

Suivant leurs formes et les ouvrages qu'ils permettent d'élever, différentes dénominations sont utilisées[14,15] :

- les coffrages plans traditionnels : utilisés dans la construction d'éléments verticaux ou horizontaux. Ces coffrages sont constitués de deux parois qui se font face, appelées banches. L'emploi de ce type de coffrage pour les modules de grandes dimensions et répétitifs est courant sur les chantiers de bâtiments ainsi que d'ouvrages d'art ordinaires.
- les coffrages grimpants ou glissants : employés pour la construction d'ouvrages de grande hauteur tels que les piles de pont, les tours. Ces coffrages avancent en continu et prennent appui sur les éléments déjà coulés pour avancer.
- les coffrages cintrables verticaux : ceux-ci permettent de réaliser des éléments courbes. Ils sont également composés de deux parois l'une ayant un diamètre supérieur pour contenir l'autre. Ces faces sont ensuite cintrées pour former la courbure.

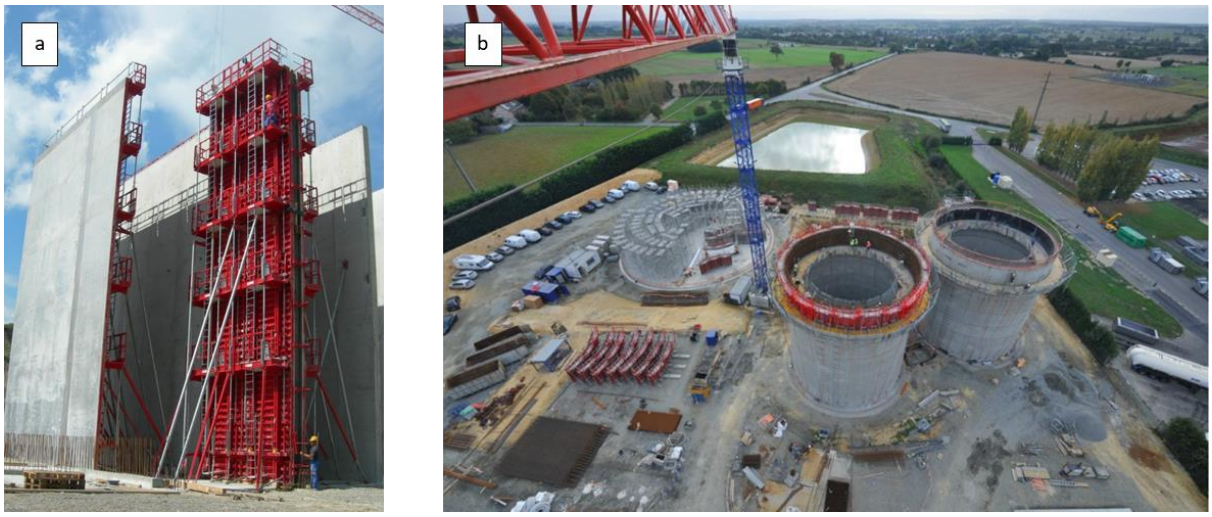


Figure 3 : a) Coffrages plans traditionnels : Coffrages H12, FRUTIGER (CH), Bern, 2012, ©MCA, © Hussor.com, b) coffrages cintrables : Coffrages C12-10, GTM Ouest, Valdis, 2011, © Willy Berre, © Hussor.com

1.2 Caractéristiques des coffrages

1.2.1 Fonctions du coffrage

Quel que soit le type de coffrage, ce dernier constitue un moule contenant le béton frais et lui conférant sa forme et son aspect définitifs. Un des principaux rôles du coffrage est en effet de de maintenir le béton jusqu'à ce que celui-ci acquiert une résistance mécanique suffisante pour être autostable. Effectivement, sous certaines conditions, l'élément en béton devra juste après décoffrage pouvoir supporter des charges supplémentaires à son poids propre: levées suivantes, poutre par exemple.

Le coffrage peut être employé autant dans le cadre d'un béton coulé en place que d'un béton préfabriqué. Qu'il soit coulé en place ou préfabriqué, les procédures de mise en œuvre du béton doivent satisfaire aux exigences normatives relatives à la formulation, aux performances mécaniques du béton, aux temps de transport entre sa confection et son coulage. Une définition normative du coffrage existe[16] : « structure, permanente ou provisoire, dans laquelle est coulé le béton frais en vue de le mouler aux dimensions requises et capable de supporter les efforts apportés par le béton frais jusqu'à son durcissement ».

Coulé en place ou préfabriqué, le béton au jeune âge est fluide. Le coffrage doit être étanche pour éviter la perte d'eau et conserver les proportions de la formulation. La mise en place des différents éléments constitutifs du coffrage est une étape primordiale pour obtenir un élément en béton respectant les exigences d'étanchéité, d'alignement, de raccordement et de dimensions. Outre l'étanchéité du coffrage, l'installation du coffrage doit assurer sa stabilité sous différentes conditions de charges extérieures, comme le vent ou les chocs mais aussi et surtout résister à la poussée du béton sans se déformer. La stabilité du coffrage vertical est garantie par un ancrage au sol. Pour les coffrages horizontaux, le système d'étaiement doit permettre de supporter les charges. Le dimensionnement du coffrage doit ainsi prendre en compte les différentes actions qui vont s'appliquer sur le coffrage sans les surestimer, au risque d'augmenter le coût, ni les sous-estimer sous peine de dommages majeurs: destruction du coffrage, perte de béton, ralentissement du chantier, augmentation imprévue du budget.

Les études scientifiques sur le coffrage s'intéressent largement aux phénomènes de poussée du béton, aux frottements coffrage/béton et à la notion de qualité de parement[2,3,6,17–26].

1.2.2 Temps de coffrage et poussée du béton

Sur le chantier, les phases de coffrage-décoffrage sont cadencées sur des périodes allant de 12 heures à 48 heures. Le temps minimal étant celui pour lequel l'élément en béton peut supporter, au moins, son poids propre. D'après la NF DTU 21 P1-1[27], les opérations de décoffrage et de désétaiement doivent être conformes à la NF EN 13670/CN[16].

Lorsque les températures chutent, si aucune précaution n'est indiquée concernant la maturation du béton, les délais avant décoffrage doivent tenir compte de l'augmentation du temps de prise et du ralentissement du durcissement du béton. Ainsi, le temps de coffrage est variable et les constructeurs, selon les besoins du chantier, utilisent les connaissances sur l'acquisition de résistance du béton pour décoffrer. La réglementation[16] précise cependant que « si rien n'est suggéré dans les documents techniques, une résistance du béton égale à 5 MPa doit être atteinte pour décoffrer, et ce, afin de résister aux arrachements dus au décoffrage ».

Le temps pour lequel le décoffrage est possible peut se déterminer par le suivi des pressions du béton. L'évaluation de la poussée du béton tient compte de la rhéologie du béton, de la hauteur du coffrage, de la vitesse de remplissage et de la vibration[20,28]. Les textes normatifs de dimensionnement des coffrages[29] précisent que les banches doivent résister dans le domaine élastique aux pressions dues à la mise en place d'un béton courant. Pour le calcul de la pression, celle-ci est considérée comme hydrostatique. D'autres techniques de calcul de pression de béton existent[18,28].

Optimiser le temps de coffrage est recherché par les constructeurs. L'instant où le coffrage peut être retiré sans préjudice pour l'élément bétonné peut être défini par le suivi de la pression. Lorsque les pressions latérales s'annulent, le béton est autostable[30]. D'après leurs travaux, Andriamanantsilavo *et al.*[30] indiquent que le temps de décoffrage est influencé par la formulation et la hauteur de bétonnage.

Une fois les éléments constitutifs du coffrage mis en place, les faces coffrantes font l'objet d'une préparation soignée avant le coulage du béton. La préparation de leur surface conditionne la qualité finale de parement en béton.

1.3 La surface de coffrage

Pendant les premières phases de son hydratation, le béton est en contact avec les faces coffrantes. Les propriétés chimiques et physiques des matériaux coffrants ainsi que leurs caractéristiques morphologiques vont avoir un impact sur le parement en béton. Le choix d'un type de coffrage plus qu'un autre se fait en partie sur la nature morphologique des faces coffrantes. Les détails du relief des faces coffrantes vont se retrouver sur le parement en béton, négatif de la peau de coffrage. Déterminer les dimensions de ces reliefs pour étudier leur niveau impact est essentiel pour évaluer la qualité du parement et donc les performances du système de coffrage.

Pour garantir leur durabilité et leur propreté, les faces coffrantes sont enduites d'un produit de protection durant la durée de stockage. Dans le cas particulier des coffrages métalliques, les agents démoulants protègent les parois coffrantes de l'oxydation. Leur application sur les coffrages bois permet d'imperméabiliser les surfaces coffrantes. Avant le coulage du béton, elles sont nettoyées, séchées puis un agent de démoulage est appliqué pour faciliter le décoffrage[13,14].

L'état de surface du coffrage laisse son empreinte sur l'ouvrage en béton. L'aspect des parements est en partie conditionné par les qualités d'absorption, de rugosité mais également thermodynamique du coffrage[2,23–25,31–33].

1.3.1 Morphologie – Rugosité

La morphologie et la rugosité des coffrages ne sont pas toujours évaluées par des paramètres quantitatifs. Les surfaces peuvent ainsi être qualifiées de lisses et étanches, absorbantes et rugueuses[23]. D'autres auteurs évaluent la morphologie de la surface de coffrage par des paramètres d'état de surface définis dans les normes tel que le Ra[2,33,34].

Dans le cas de surfaces rugueuses, l'emploi d'agent de décoffrage permettrait de réduire les rugosités de la surface en béton[23]. L'agent de décoffrage aurait un effet contraire dans le cas de coffrage lisse (type verre)[23]. En effet, pour ces surfaces à faible relief, l'application d'agent démoulant générerait de plus grandes variations de hauteur que celles existantes à la surface du coffrage sans agent démoulant. Le négatif de la surface de coffrage sur la surface décoffrée se retrouve également dans le cas de coffrages acier et polymères[2,34]. Cette relation entre état morphologique de la surface coffrante et état morphologique de la surface décoffrée est en partie expliquée par l'ancrage mécanique entre ces deux surfaces[34,35]. Différents travaux[9,23,32–35] précisent le phénomène d'ancrage mécanique : il y a une possibilité des grains de venir se loger dans les formes de la surface coffrante suivant le rapport relatif des dimensions respectives du grain et des formes.

Le coulage du béton frais dans le coffrage génère en effet une circulation de la pâte fraîche à l'interface avec le coffrage. Cette pâte est constituée par un fluide (eau) et des particules de béton, ciment, de dimensions variables. Le mouvement généré à l'interface est dépendant de la morphologie de la surface de coffrage[24,35]. Les conditions de frottement sont fonction de cette morphologie de coffrage. En particulier, l'augmentation de la contrainte de frottement à l'interface avec le coffrage, est due à l'augmentation de la rugosité de la surface de coffrage[24,32,36,37]. Ces conditions de frottement induisent un réarrangement des particules de béton et participent à l'organisation des premières couches de parement.

1.3.2 Etat de surface thermodynamique

L'état de surface thermodynamique influence également les conditions physico-chimiques à l'interface avec la pâte fraîche et l'état de surface de l'élément coffré[2,34,35,38]. Suivant que l'acier est poli ou non, usé ou non, son énergie de surface est modifiée[6]. De même, selon le type de polymère composant le coffrage, l'hydrophilie du coffrage est variable[38]. L'état thermodynamique à l'interface béton/coffrage peut aussi être modifié par la présence d'un agent démoulant. Par exemple, Gueit[2] montre que certains agents démoulants (eau déminéralisée, huile végétale et tensioactifs non-ioniques) sont plus hydrophiles sur des plaques PVC que sur de l'acier calaminé.

Actuellement, les coffrages sont systématiquement enduits d'une couche d'agent de démoulage. L'objectif de cet agent est double. Il va réduire l'adhérence entre le coffrage et le béton au décoffrage et protéger les faces coffrantes vis à vis de l'usure, tant au niveau du réemploi que du stockage.

1.4 Agents démoulants

D'après le Syndicat National des Adjuvantiers, SYNAD, les agents de démoulage sont « des produits destinés à être appliqués sur les surfaces des moules et coffrages pour faciliter la séparation des éléments en béton en réduisant l'adhérence entre eux ». Les agents démoulants sont indifféremment appelés agents décoffrants ou encore huile de décoffrage ou huile de démoulage. Pour cette dernière dénomination, il faut préciser qu'elle n'inclut pas les émulsions, de nature différentes des huiles. L'influence de leur nature sur leur performance au décoffrage a été étudiée dans différents travaux[3,4,39,40].

1.4.1 Classification des agents démoulants

En France, il existe une classification des agents de démoulage établie par le SYNAD en concertation avec le Centre d'études et de recherches de l'industrie du béton (CERIB), révisée suite à l'entrée en vigueur de la réglementation européenne Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH (CE) n°1907/2006). Elle intègre les exigences d'un nouveau règlement européen de relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des produits chimiques (CLP : Classification Labelling and Packaging (CE) n° 1272/2008), une politique Hygiène, Sécurité et Environnement (HQE) renforcée dans l'industrie ainsi que la volonté d'appliquer une gestion durable de la production et de l'utilisation des substances chimiques.

La classification du SYNAD limite la classification aux agents démoulants et exclut les produits non pulvérisables comme les cires et les agents de protection. Dans cet objectif de distinguer les agents de démoulage selon leur influence sur la santé et l'environnement, cinq appellations sont définies : végétal, base végétale, synthèse, minéral neuf, recyclé et émulsion recyclée. Les agents démoulants sont affectés à une de ces appellations selon :

- leur composition
    - leur concentration en composés végétaux
    - leur concentration en composés organiques volatils
- leur niveau d'inflammabilité, définie par le point éclair (sécurité feu)
- leur impact sur l'utilisateur suite à une utilisation répétée (hygiène)
- leur biodégradabilité

Ce classement ne constitue pas une réglementation des agents démoulants. Les recommandations des producteurs sur l'utilisation des produits, les règlements en vigueur pour le stockage, l'utilisation de ces produits restent incontournables.

Le développement des produits intégrant dans leur composition un certain pourcentage de composés végétaux s'inscrit dans la démarche de Développement Durable à la fois des industriels et des utilisateurs. Allier respect de la santé et de l'environnement à la performance au décoffrage est primordial et demandé par la démarche de Développement durable amorcée il y a plus de trente ans.

1.4.2 Action des huiles de décoffrage

Les agents de démoulage sont choisis selon le type de coffrage, les conditions de mise en oeuvre et les exigences de fabrication attendues. Dans la littérature[3,33,40], les différences de performances au décoffrage sont souvent analysées entre les huiles minérales et les huiles végétale/à base végétale. Les agents démoulants à base végétale présenteraient un caractère mouillant moins élevé que les agents démoulants à base minérale pour les compositions commerciales[3,33]. L'introduction d'un solvant dans les compositions à base minérale et à base végétale augmente le caractère mouillant des agents avec une action plus prononcée sur les compositions à base végétale. Cela entraine un étalement amélioré sur le coffrage. Les compositions à base végétale auraient tendance à offrir une énergie interfaciale au support plus élevée que les formulations à base minérale[40].

Les actions des agents de démoulage dans le processus de coffrage ne se limitent pas aux effets avec les faces coffrantes. De nombreuses recherches ont été menées ces dix dernières années sur l'action des agents décoffrants sur l'organisation du béton coffré[3,25,33,41]. Ces études montrent que les mécanismes de formation des couches de béton en contact avec une paroi coffrante sont différents selon la nature des agents démoulants. Une segmentation du matériau sous l'effet combiné de l'agent de décoffrage (nature) et des conditions de mise en œuvre du béton (pression contre le coffrage, vitesse de coulage, formulation) est mise évidence. Cinq interfaces différentes sont ainsi constituées (Figure 4):

- paroi-film d'huile,
- film d'huile-savon,
- savon-émulsion,
- émulsion-couche limite composée de ciment, eau, fillers, adjuvant éventuellement,
- couche limite - squelette granulaire

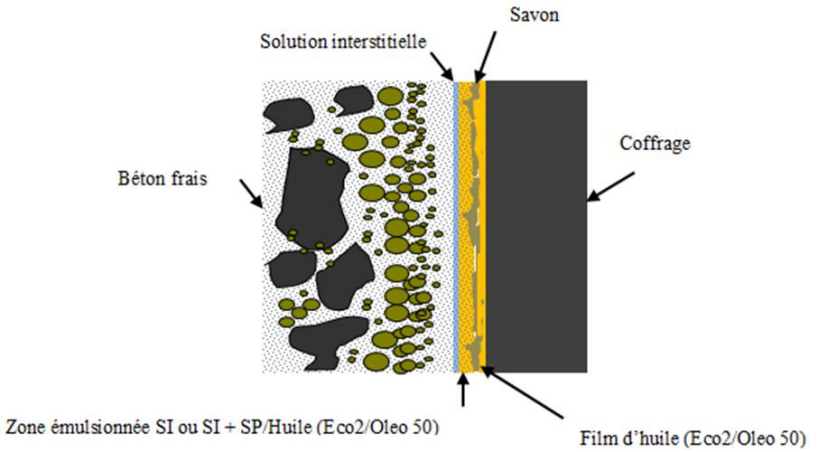


Figure 4 : Représentation schématique des interfaces béton/huile/coffrage. Bouharoun, 2011[3]

La formation des couches de savon et d'émulsion est conditionnée par la nature de l'agent démoulant employé et la présence d'adjuvant tel qu'un superplastifiant[3,25,41].

La formulation du béton, et la présence de superplastifiant en particulier, jouent un rôle non négligeable en influençant la production de savon permettant la lubrification de la paroi. Ceci permet d'améliorer la circulation des grains le long de la paroi et de réduire le frottement. Celui-ci est davantage réduit avec les huiles végétales qu'avec les huiles minérales. Cette circulation des grains organise alors les différentes couches de béton.

2 Qualité de parement

Les possibilités esthétiques et techniques offertes par l'emploi du béton apportent une totale liberté de création de formes, de textures et de couleurs aux ouvrages. Outre les formulations de béton, les dispositions prises lors du coffrage, le choix du système de coffrage et les traitements appliqués conditionnent la qualité de parement finale. La teinte, la planéité et le bullage sont les critères retenus par la majorité des acteurs de la construction. En effet, la peau de l'ouvrage qui se découvre au décoffrage doit répondre à la fois aux exigences techniques : résister aux diverses agressions extérieures, conserver son état dans le temps de la vie de l'ouvrage, tout en assurant le respect des exigences esthétiques prédéfinies. Deux facteurs sont primordiaux dans l'obtention d'un parement de qualité : la formulation du béton et sa mise en œuvre.

2.1 La peau du béton

Une fois le béton décoffré, sa partie visible, traitée ou non après décoffrage, est appelée parement[28]. Cette surface doit répondre à des exigences esthétiques et techniques rappelées dans les documents techniques ainsi que les réglementations.

2.1.1 Constitution de surface

La peau du béton représente la couche superficielle du parement en béton. Elle nait de la mise en œuvre du béton dans le coffrage et pourra présenter des propriétés différentes selon la formulation. La surface apparente du béton décoffré est divisée en plusieurs couches successives du fait du contact avec le coffrage huilé ou non, son remplissage, la vibration et la formulation du béton.

Les premiers millimètres de la surface en béton sont divisés en différentes couches, dont l'appellation et l'épaisseur varient. Kreijger[42] divise les premiers millimètres de la surface en trois couches : la peau de ciment sur une épaisseur de 0.1 mm, suivie de la peau de mortier, sur une épaisseur de 5 mm et enfin plus au cœur du matériau la peau de béton, d'une épaisseur de 30 mm. La formation de ces couches est le résultat pour l'auteur de l'effet de paroi, de la ségrégation des matériaux, de la vibration et de l'évaporation de l'eau. D'après Gueit[2], la peau de ciment est constituée par des hydrates, sur une épaisseur de l'ordre du micromètre, la peau de mortier contient les grains de sables et son épaisseur se situe aux alentours de la centaine de micromètres, enfin, la peau de béton est égale à 2/3 du diamètre maximal de granulat. La peau du béton peut aussi être définie sur une épaisseur comprise entre 0.1 et 0.5 mm[43]. Elle est suivie en profondeur par le mortier de couverture d'épaisseur 0.5 et 1 cm. La peau du béton contient les éléments les plus fins emportés par la circulation de l'eau et le mortier de profondeur comporte les éléments fins du squelette granulaire. Pour Perraton et Aïtcin[44], la taille des granulats du béton participe à la définition de l'épaisseur de la couche de la peau de béton. La peau de béton est également définie comme étant la partie superficielle où les transferts de fluide sont différents de ceux du cœur des échantillons[45]. Pour Bur[45], l'épaisseur et la porosité de la peau sont davantage gouvernées par les conditions de cure que par la formulation. Enfin, l'épaisseur de la peau de béton peut être également définie comme étant égale à la moitié du diamètre maximum des granulats[46].

L'extrême surface de l'ouvrage béton varie également selon le traitement appliqué et peut être altérée. Le polissage, le sablage retirent par exemple la peau de ciment et la peau de mortier[47]. L'épaisseur des peaux de ciment et de mortier sont différentes selon une cure contre un coffrage métallique ou une cure à l'air libre[47]. Dans le premier cas, elles sont respectivement égales à 0.05 mm et 0.60 mm. Elles sont égales 0.10 mm et 0.30 mm dans le second cas.

2.1.2 Formation de la peau de béton

La morphologie de la surface de coffrage, le mode de remplissage (la vitesse et la hauteur) et la vibration influencent le réarrangement granulaire du béton à l'interface avec le coffrage[17,24,32,48,49]. Selon la méthode d'introduction du béton dans le coffrage, les frottements ne seront pas de même nature. Dans le cas, du pompage par le bas, un glissement continu du béton contre la paroi est présent, les frottements sont dynamiques. Dans le cas d'un remplissage par le haut, les couches se succèdent et une fois coulées, elles présentent un comportement quasi-statique, le frottement est alors considéré comme étant statique. Les frottements vont ordonner les composants du béton par migration de certains constituants du béton qui est cisaillé contre le coffrage. L'intensité des frottements n'est pas seulement soumise au mode de remplissage du béton, les caractéristiques de la paroi impactent ces frottements. C'est à ce niveau que la qualité de surface de la paroi coffrante est déterminante. De même, la formulation des bétons, la température et la présence d'huile ou non impactent l'organisation des différentes couches de béton de la surface vers le cœur[3,6,25]. En effet, la nature des agents démoulants, leur épaisseur, leur capacité d'étalement et leur viscosité génèrent des phénomènes physico-chimiques avec les premières couches du béton frais qui affectent leur organisation et donc l'aspect final du parement.

2.2 Caractéristiques de la peau de l'ouvrage

2.2.1 Evaluation de la qualité de parement

Cadre normatif

Après décoffrage, la surface du parement peut présenter différentes caractéristiques physiques et chimiques qui participent à sa classification. Pour évaluer ces caractéristiques, il est nécessaire de disposer de critères objectifs. Le texte normatif NF EN 13670[16], de Février 2013 rapporte les définitions de types de parement. Les surfaces coffrées et non coffrées peuvent être classées suivant quatre types : parement de base, parement ordinaire, parement uni et parement spécial. Le classement suivant un des types de parement se fait en fonction des exigences attendues. Dans le cas de surfaces coffrées, « aucune exigence particulière n'est nécessaire » pour les parements de base et des « exigences particulières sont imposées » dans le cas d'un parement spécial. Ces exigences portent alors sur la peau de coffrage, la couleur, le bullage, les défauts localisés et le ragréage. En France, afin d'avoir des références qualitatives et quantitatives, il est possible de se référer aux documents P 18-503[50] et DTU 21[27], qui retient quatre qualités de parement en béton : parement élémentaire, parement ordinaire, parement courant et parement soigné. Le DTU 21[27] donne certains éléments d'évaluation quantitatifs relatifs à la planéité des parements et à la texture.

Critères d'évaluation

Trois notions sont ainsi retenues pour l'évaluation de l'aspect du parement en béton d'après le document P 18-503[50] :

- Planéité, indicée P : d'ensemble ou locale
- Texture, indicée E : bullage moyen ou localisé ou défauts localisés
- Teinte, indicée T : échelle de gris à sept niveaux

Une méthode d'évaluation de la teinte des parements et du bullage est proposée par Lemaire *et al.*[22]. Ce travail a également fait l'objet d'un dépôt de brevet. L'outil permet l'évaluation d'une surface de parement de plusieurs m² suivant des paramètres objectifs comme la luminosité et la surface de bullage mesurés par traitement d'image.

La qualité de parement est affectée par la formulation et la mise en œuvre du béton. Une fois décoffré, le parement pourra voir son aspect modifié par les conditions d'environnement : développement de biofilm[45,51–53], dépôts d'agents tachants[2] par exemple.

2.2.2 Variation de la teinte de surface

La teinte des parements se doit d'être homogène, sans variation de tons sur un même élément. La perception de la teinte peut varier d'un percepteur à un autre et les intervalles de nuances de gris apportés par la norme guident les constructeurs et architectes dans l'obtention de la teinte désirée.

La teinte est notamment fonction de la composition du béton. Les propriétés chimiques et géométriques des éléments composants la surface du béton participent à la définition de la teinte. Par leurs propriétés optiques, les particules de petites dimensions font apparaître la surface plus claire que les grandes. La nature chimique des composants du béton influence leur teinte : les ciments dont la composition est pauvre en fer affichent une teinte plus claire par exemple[43]. La teinte des composants et en particulier celle des éléments les plus fins comme le ciment, les fillers, les éléments fins du sable et les pigments définissent la teinte finale du parement. La couleur des éléments les plus fins du sable est d'autant plus importante que le ciment est clair[2,23,46]. De plus, l'uniformité de la teinte peut être favorisée par ajout de fillers calcaires dans la formulation[24]. L'ajout de pigments dans la masse du béton, avant gâchage, permet d'obtenir des bétons colorés. Il est impératif que ces pigments soient inertes chimiquement pour ne pas perturber les propriétés mécaniques et physico-chimiques, autres que la teinte, du béton[2]. D'autres méthodes existent comme la peinture ou l'application de durcisseurs colorés. Les adjuvants peuvent également modifier la teinte d'un parement en influençant la rhéologie, le comportement du béton frais lors du coulage et la cinétique d'hydratation. L'âge du béton et le temps de coffrage vont également impacter la teinte du parement en modifiant les conditions de cure du béton : hygrométrie, température, aération. Pour assurer une teinte homogène sur un élément, il faut garantir des conditions de coffrage identiques d'une coulée à une autre, et également pour une même coulée. La teinte du parement peut aussi être impactée par le nombre de réutilisation du coffrage[54]. Outre la propreté de la surface coffrante, qui pourrait engendrer des transferts de couleurs ou des arrachements de matière, la nature et le mode d'application des agents de décoffrage ont une action sur la teinte. Des essais conduits sur quatre types d'agents décoffrants montrent que les huiles végétales synthétiques suivies des huiles végétales ont un impact plus faible sur la teinte du parement que les huiles synthétiques et minérales[40].

2.2.3 Variation de la texture : du bullage

D'après les documents normatifs, la texture du parement est évaluée suivant le niveau de bullage, c'est-à-dire la répartition et les dimensions des bulles sur la surface du parement et leur nombre. Les dimensions, considérées par le document, des bulles varient entre 0.3 cm² et 3 cm². Il en est de même pour l'évaluation des défauts localisés qui sont définis selon leurs dimensions, allant de 3 fois à 5 fois la distance d'observation. Ces défauts localisés peuvent être des arrachements de matière ou encore des nids de sable et de de cailloux.

Les conditions de mise en œuvre du béton dans le coffrage affectent le bullage. La vibration, en lien avec la nature du coffrage, modifie la circulation des bulles d'air le long du coffrage. La vibration peut ainsi participer à la diminution du nombre de défauts visibles à l'échelle macroscopique[23,49]. Par exemple, pour des surfaces lisses et étanches en verre, la vibration aide à abaisser le bullage[23] comme dans le cas d'un coffrage acier[49]. Dans le cas de surfaces rugueuses et absorbantes, la vibration entraine une augmentation du bullage, qui sans vibration en présentent moins[23]. L'application d'agent démoulant sur le coffrage contribue aussi à la modification du bullage[23,40]. Il est, par exemple, réduit par l'application d'huile végétale comparativement à l'huile minérale[40]. L'huile minérale induit également un bullage plus important dans les travaux de Martin[23]. De plus, le nombre de bulles et leur diamètre seraient plus influencés par la nature de l'agent de démoulage que par la nature du coffrage. Le bullage peut être également réduit grâce à une nouvelle méthode de coffrage par polarisation des bétons[26]. Avec cette technique, l'application d'un potentiel électrique entre le ferraillage et le coffrage modifie la circulation de l'eau. Elle a pour but de créer un film d'eau à l'interface béton/coffrage. La qualité de parement obtenue par polarisation du béton serait d'un niveau plus exigeant (critère P 18-503[50]) que celle obtenue avec application d'une huile.

2.2.4 Variation de la morphologie de surface

Les caractéristiques de la paroi coffrante et la mise en œuvre du béton impactent l'aspect du parement. L'empreinte laissée par la surface de coffrage sur la surface de l'ouvrage a été abordé en partie 1.3. Les surfaces de coffrage rugueuses et absorbantes (bois) aboutissent à des surfaces coffrées plus rugueuses et foncées[23]. Une correspondance entre la rugosité des coffrages et de la surface décoffrée est également relevée dans le cas de coffrages polymères (Figure 5) voire même avec des coffrages en acier calaminé[2,38].

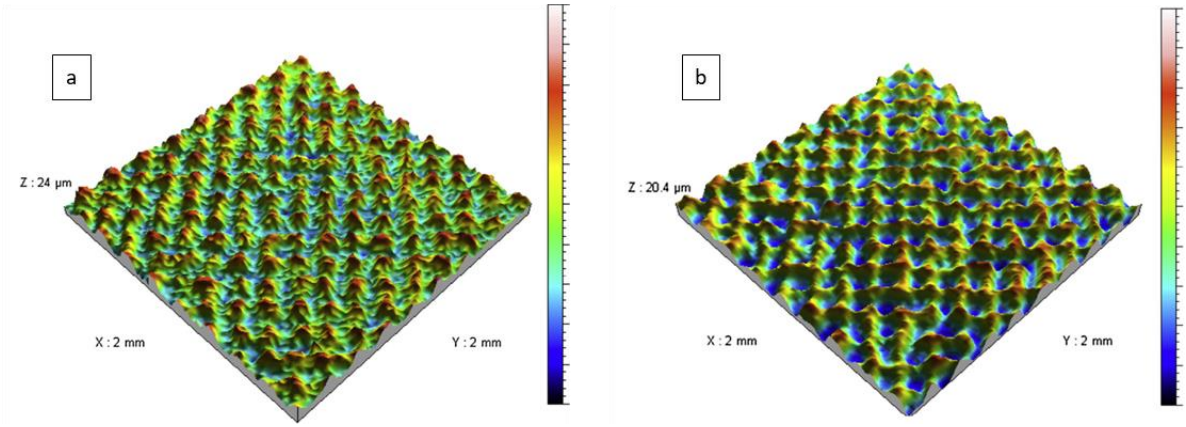


Figure 5 : Cartographies par profilométrie : a) surface d'un coffrage microtexturé en PDMS, b) surface de béton ultra haute performance après contact avec le coffrage microtexturé en PDMS. Horgnies et Chen, 2014[38]

2.2.5 Constitution de la microstructure et développement des hydrates

Le procédé de coffrage influence la microstructure de la peau des bétons. La combinaison du mode de mise œuvre du béton, sa formulation et l'action des agents de décoffrage induisent une répartition des composants du béton différente à la surface du béton et au cœur du matériau.

L'effet de paroi explique notamment l'entrainement des éléments les plus grossiers vers le cœur du matériau et les éléments les plus fins avec l'eau à la surface. Une modification du rapport E/C est alors observée. Il existe un gradient du rapport E/C : ce rapport est plus élevé à proximité du coffrage[23,55]. La quantité d'eau présente à la surface du coffrage dépend également de la formulation du béton, du dosage en superplastifiant en particulier, et de la nature des huiles de décoffrage appliquées[3]. Plus le matériau contient de fines, plus l'épaisseur de la couche limite (en contact avec le coffrage) sera importante. L'action du superplastifiant se révèle sur la quantité d'eau à l'interface mais également sur l'intensité des contraintes de frottement à l'interface. Il permet d'améliorer la circulation des éléments fins le long de la paroi coffrante.

La modification de l'environnement physico-chimique à la surface du coffrage crée des conditions de croissance des hydrates particulières[2,23,56]. La croissance de la portlandite est notamment favorisée par certaines conditions à l'interface avec le coffrage, en particulier la formation d'un film d'eau. Sans agent de démoulage, la présence de portlandite sous forme de plaques est ainsi repérée dans diverses études et au contact de coffrage de nature variées. La portlandite se développe ainsi parallèlement à la surface après contact avec un coffrage en verre[23], ou après contact avec un coffrage PVC[38].

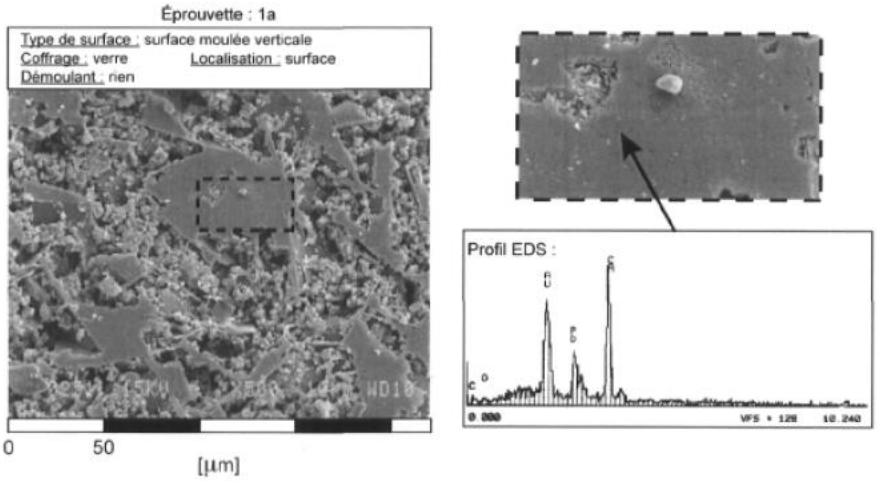


Figure 6 : Observations MEB : présence de portlandite en surface de béton après contact avec un coffrage verre non enduit d'huile de démoulage[23]

Dans ces études, la création d'un film d'eau à l'interface avec ces coffrages est avancée comme explication de la précipitation de la portlandite. Elle peut être mise en parallèle du développement de la portlandite à proximité des granulats dans la matrice de béton[55]. A proximité du granulat, cette présence de portlandite est expliquée notamment par le caractère rugueux de la surface du granulat et un rapport E/C local élevé. Ces conditions induisent une migration d'ions, vers la surface du granulat, où leur concentration facilite la précipitation de la portlandite. Le rapport E/C est élevé en raison de l'effet de paroi (réarrangement des grains de ciment) et de l'effet d'un micro-ressuage (accumulation d'eau sous le granulat).

Dans ses travaux, Gueit[2,39] observe également une croissance particulière de la portlandite en surface dépendant de la nature d'un film (eau+tensioactif) appliqué à la surface du coffrage. Les propriétés hydrophobes-hydrophiles des tensioactifs influencent l'orientation des cristaux de portlandite. Pour les tensioactifs les plus hydrophiles, les cristaux semblent croître perpendiculairement à la surface. Dans le cas de tensioactifs moins hydrophiles, les cristaux de Portlandite se développent parallèlement à la surface. Pour Gueit[2,39], la création d'un film d'eau à l'interface ainsi qu'une modification de la solubilité de la portlandite dans le mélange eau/tensioactifs et le possible manque d'espace au niveau de l'interface coffrage/béton peuvent expliquer la précipitation particulière observée de la portlandite.

La qualité de surface de coffrage, sa dimension ainsi que la composition du béton influencent la qualité de parement de celui. Celle-ci est évaluée sur différents critères esthétiques et physiques à différentes échelles : du mètre au millimètre pour les exigences normatives. De nombreuses recherches ont mis en évidence les phénomènes intervenant aux interfaces coffrage-agent de démoulage-béton à des échelles plus fines (micrométriques) correspondant aux tailles des hydrates du ciment formés sur la peau du béton. Celle-ci, dont la couche superficielle en contact avec l'agent de démoulage et le coffrage, est constituée majoritairement de ciment et constitue le parement.

La Figure 7 est une représentation schématique et synthétique de l'influence de différents paramètres qui participent aux phénomènes d'adhésion lors d'un contact coffrage/ciment, de la préparation de la pâte cimentaire, à l'obtention du parement final en passant par les étapes de mise en œuvre dans le coffrage et de décoffrage.

Les paramètres en gras sont des paramètres fixés de l'étude, ceux en orange seront étudiés suivant les différentes combinaisons coffrage/ciment considérées dans le cadre de cette thèse.

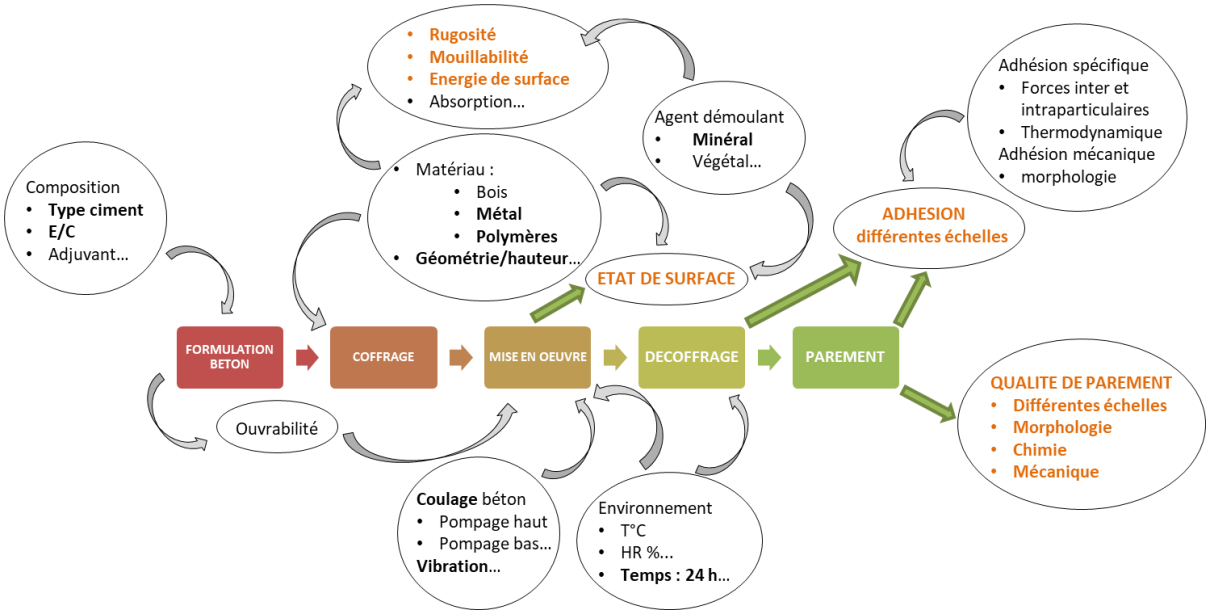


Figure 7 : Schéma de synthèse des paramètres participant aux phénomènes d'adhésion entre coffrage et ciment

3 Ciment

Dans sa composition la plus simple, le béton est constitué de ciment, d'eau, de sable et de granulats. La référence normative en France pour la composition des bétons est la norme NF EN 206[57]. La norme NF EN 197-1[58] définit, quant à elle, la composition et les exigences à respecter pour les ciments courants. La définition du ciment donnée par la norme NF EN 197-1[58] est la suivante : « liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau minéral finement moulu qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau ».

3.1 Constituants principaux des ciments courants

Les constituants principaux des ciments courants, sélectionnés puis traités pour produire le ciment sont décrits dans la norme NF EN 197-1[58]. Suivant le pourcentage de chacun des constituants, cinq types de ciments courants sont recensés par la norme, avec un total de 27 produits suivant la composition. Chacun porte une notation relative à cette composition :

- CEM I : ciment Portland
- CEM II : Ciment Portland composé
- CEM III : Ciment de haut fourneau
- CEM IV : Ciment pouzzolanique
- CEM V : Ciment composé

Suivant leur type, les ciments courants sont constitués de :

- ***Clinker Portland (K)*** : le clinker Portland résulte de la calcination de matières premières, issues de roches calcaires et argileuses sélectionnées et associées suivant des proportions définies. Leurs pourcentages respectifs entrant dans la composition du clinker peuvent varier : 70% et 30 %[28] ou 80 % et 20 %[59] par exemple. Ce mélange de calcaire et d'argile est appelé le « cru », « farine crue ou pâte » avant cuisson. Il contient les éléments CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et d'autres éléments en faible pourcentage. Tout ciment contient du clinker, la différence entre les ciments se fait sur la proportion de celui-ci dans le mélange et la présence d'autres composants.
- ***Laitier granulé de haut fourneau (S)*** : le laitier est un produit obtenu par refroidissement rapide de laitier fondu de composition adaptée provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Ce constituant se retrouve dans trois types de ciment : CEM II, CEM III et CEM V.
- ***Pouzzolane naturelle (P) et Pouzzolane naturelle calcinée (Q)***
- ***Cendres volantes siliceuse (V) ou calcique (W)***
- ***Schiste calciné (T)***
- ***Calcaire (L, LL)***
- ***Fumée de silice (D)***

A ces constituants principaux, s'ajoutent des constituants secondaires. Ils sont incorporés à hauteur de 0 à 5 % de la masse de tous les constituants principaux et secondaires. Du sulfate de calcium, le gypse par exemple, vient compléter la formulation du ciment afin de réguler la prise.

L'addition de gypse après cuisson du cru permet de former des cristaux (ettringite) fortement réactifs autour de certains composants du clinker (C_3S) eux-mêmes très réactifs. Cet enrobage de la matière réactive ralentie la prise du ciment. Enfin, des additifs peuvent être additionnés au mélange en vue d'améliorer la fabrication ou les propriétés du ciment. Leur masse n'excède pas 1 % de la masse de ciment (des exceptions existent pour certains additifs comme les pigments et les additifs organiques).

3.1.1 Les phases solides du clinker

Le clinker présente une structure polyphasique. Il se compose d'une phase solide, les cristaux de silicate (phases principales) entourés par une phase interstitielle formée par les aluminates. Les phases mineures du clinker sont constituées majoritairement par la chaux libre, la magnésie libre et les sulfates alcalins. Ces phases anhydres du clinker sont présentées ci-après[28,60,61] :

- **silicate tricalcique**: de formule chimique, **Ca_3SiO_5** (phase pure), ou l'**alite**, **C_3S** en notation cimentière. Composé principal du clinker, il représente 40 à 70 % de la masse du clinker. Cette présence majoritaire en fait un composé largement étudié dans l'industrie chimique, notamment pour les travaux sur l'hydration[62]. Il joue un rôle majeur dans la prise et l'acquisition de la résistance initiale et à long terme du ciment. L'alite est un composé polymorphique : sept formes cristallines de C_3S sont recensées[63]. Le C_3S est le composé le plus réactif, chacune des sept formes cristallines présentant un degré de réactivité à l'hydratation différent.
- **silicate bicalcique**, la bélite, de formule chimique **Ca_2SiO_4**, **C_2S** en notation cimentière. Deuxième composé le plus important après l'alite, il représente 10 à 25 % en masse du clinker. Il est déterminant dans la résistance mécanique à long terme. Tout comme l'alite, la bélite est polymorphique avec cinq variétés. Le **C_2S** est moins réactif que le **C_3S**.
- **aluminate tricalcique**, partie de la célite, de formule chimique, **$Ca_3Al_2O_6$** (phase pure), **C_3A** en notation cimentière. C'est un composant de la phase interstitielle du clinker qui représente moins de 11 % en masse du clinker. Il prend une part active dans le comportement rhéologique de la pâte fraîche, dans le temps de prise et la résistance à court terme.
- **ferro-aluminate tétracalcique**, partie de la **célite**, de formule chimique **$Ca_4 (Fe_{1-x}, Al_x)_2O_{10}$** ou **$Ca_4 (Fe_{1-x}, Al_x)_2O_5$, C_4AF** en notation cimentière. Ce composé participe peu à la résistance mécanique. Il représente entre 5 et 15 % en masse du clinker.

La chaux libre, l'oxyde de calcium CaO, est parfois nommée cinquième phase du clinker et est dite libre car non combinée à un autre élément que l'oxygène[28]. Sa présence provient soit des proportions en matières premières du cru qui ne sont pas idéales, soit d'un broyage insuffisamment fin, soit d'une cuisson trop faible. La quantité de chaux libre est un indicateur de bonne qualité de cuisson du cru : une quantité acceptable est autour de 1 à 2-3 % en masse de clinker.

La magnésie libre, l'oxyde de magnésium ou périclase MgO, peut tirer son origine aussi bien du calcaire que de l'argile. Les sulfates alcalins sont formés par la présence de soufre dans l'argile, le charbon ou le coke de pétrole utilisés pour la cuisson du mélange de calcaire et d'argile.

3.2 Mécanisme d'hydratation

3.2.1 Hydratation du clinker

Le ciment est un matériau qui s'hydrate lorsqu'il est mis en présence d'eau. C'est-à-dire que ses composés anhydres vont réagir avec les composés de l'eau pour former d'autres composés chimiques appelés hydrates. Les silicates et les aluminates sont les composés à l'activité hydraulique la plus forte[64]. Les mécanismes d'hydratation sont complexes. La cinétique des réactions de production des hydrates, la dissolution des ions des anhydres et la précipitation de nouveaux composés sont interdépendantes. Cette partie se concentre sur l'hydratation des phases principales du clinker Portland. L'hydratation des laitiers est également abordée.

Cinétique de l'hydratation

La chronologie globale du processus d'hydratation dans les premières 24 heures est connue. Celle-ci peut être suivie à l'aide de techniques variées de microscopie électronique ou le suivi du dégagement de chaleur par calorimétrie isotherme[65]. Les mécanismes d'hydratation peuvent être différents selon la formulation de ciment avec la présence de divers constituants secondaires et le développement de nouveaux matériaux d'ajout comme les nano-particules qui impactent les caractéristiques et propriétés des ciments[65–68].

L'hydratation reste aujourd'hui majoritairement étudiée sur la base des réactions se manisfestant pour certaines phases du clinker et du ciment Portland en particulier[69]. Pour le ciment Portland, cinq étapes peuvent être distinguées[60,69–72] comme illustré en Figure 8 :

1. Période 1 : dès que le ciment et l'eau sont associés, la première période est repérée par l'apparition d'un premier pic correspondant à un fort dégagement de chaleur. Une première dissolution apparaît avec la formation d'hydrates : des CSH et de l'ettringite issus des aluminates et des ions sulfates. Cette période correspond à la période d'ouvrabilité, avec des résistances mécaniques faibles.
2. Période 2 : couramment appelée phase dormante ou phase d'induction, cette période dure, généralement, de 2 à 3 heures durant lesquelles le dégagement de chaleur est faible et le pH augmente. La dissolution des ions se poursuit pour atteindre la sursaturation dans la solution interstitielle. Les réactions de cette période font l'objet de diverses hypothèses en particulier sur la formation des CSH[62,73–78].
3. Période 3 : phase d'accélération, la sursaturation de la solution interstitielle accélère la consommation des C_3S. Durant cette période, les CSH se développent et la portlandite, CH, précipite. La prise apparait avec la formation de la portlandite. Le début de prise signe la perte de maniabilité. Le décoffrage peut avoir lieu durant cette période lorsque les résistances mécaniques seuil sont atteintes. Le deuxième pic de chaleur se manifeste sur la courbe calorimétrique isotherme (Figure 8). Comme pour la phase précédente, différentes théories sur les paramètres de contrôle de la réactivité de cette phase existent[73–76].
4. Période 4 : période de décélération à partir du deuxième pic de chaleur. Une nouvelle dissolution de l'ettringite se produit pour former des composés mono-sulfo aluminates. Cette précipitation peut se manifester par un léger pic sur la courbe de suivi de chaleur.

Néanmoins, c'est une période d'évolution lente de l'hydratation. Ce ralentissement serait la traduction de l'hydratation par diffusion au travers d'une couche d'hydrates initialement développée en surface des grains anhydres[66]. Lors de cette période, le durcissement de la pâte apparait.

5. Les réactions d'hydratation sont ralenties mais ne cessent pas pour autant. La microstructure évolue plus lentement sans que les anhydres ne soient entièrement hydratés. Cette phase est parfois englobée dans la période 4[77].

La Figure 8 illustre les étapes de la cinétique d'hydratation par le suivi de l'évolution du flux de chaleur.

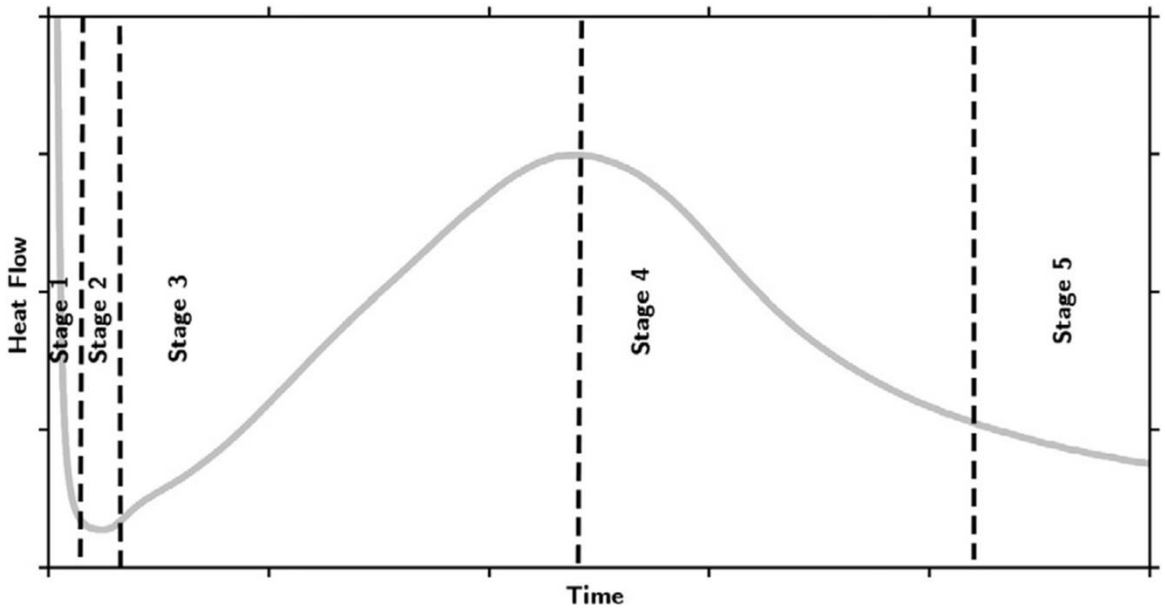


Figure 8 : Evolution du flux de chaleur durant l'hydratation de l'alite (E/C= 0.4), Scrivener et Nonat, 2011[73]. Etapes 1 et 2 : fort dégagement de chaleur puis ralentissement durant la dissolution, et période d'induction, étape 3 : période d'accélération, étape 4 : période de décélération, étape 5 : ralentissement des réactions et poursuite de l'hydratation.. Echelle du temps en minutes et heures pour les périodes 1 et 2, en heures pour la période 3, puis en jours pour la période 4 et 5, l'hydratation se poursuivant sur des années[72].

Les réactions chimiques qui ont lieu lors de la phase d'induction et de la phase d'accélération de l'hydratation du ciment Portland, et en particulier des phases du clinker, ont fait l'objet de synthèses qui recensent des modèles de formation des hydrates et des paramètres contrôlant cette formation lors des phases d'induction et d'accélération[62,69,77,78].

Les discussions concernant la phase d'induction sont décrites dans plusieurs travaux[73–76]. Deux théories semblent se dégager. L'une d'elle soutient l'hypothèse de la création, lors de la période d'induction, d'une couche protectrice d'hydrates sur toute la surface des grains de ciment. Cette couche est composée d'une forme de CSH aux propriétés protectrices limitant l'hydratation du grain. Cette première forme de CSH se transforme et donne naissance à une deuxième structure de CSH formant une couche plus perméable autour du grain : l'hydratation serait relancée. La croissance des CSH et leur site de développement déterminent le taux d'hydratation[75,76]. L'autre théorie[69,73] se base sur le concept de la dissolution géochimique[74] (un minéral A se transforme en minéral B grâce au fluide environnant), la concentration des ions de la solution contrôle le degré de réactivité. Le développement des CSH dépend de l'état de surface du grain : énergie de surface élevée ou faible,

présence de défauts existants ou naissants. Cet état de surface varie avec le degré de saturation. Le principe est détaillé dans les travaux de Juilland *et al.*[77]. Concernant la phase d'accélération, la question se pose quant à savoir pourquoi et comment les réactions, en particulier la croissance des CSH et l'apparition de la portlandite, sont activées et accélérées. Pour Nicoleau et Nonat[74], ce serait la réaction de dissolution de la phase anhydre qui contrôlerait son hydratation, même après les premières heures, et le rôle de la croissance des CSH ne serait pas déterminant. Scrivener *et al.*[69] rapportent des études montrant que la période d'accélération est liée au développement des CSH et à leur forme de croissance en surface. La phase d'accélération prendrait fin lorsque les surfaces possibles de développement diminueraient. Les CSH émergeraient de sites particuliers à la surface des grains, se développeraient sous forme d'aiguilles jusqu'à recouvrir la surface des grains. Lorsque l'espace viendrait à manquer, le développement des aiguilles diminuerait et une forme plus dense de CSH se formerait à la surface (Figure 9). Le mécanisme d'amorce de la phase d'accélération, qui suit la phase d'induction, semble être toujours débattu : le déclencheur est-il la précipitation de Portlandite ou le développement des CSH ?[78]

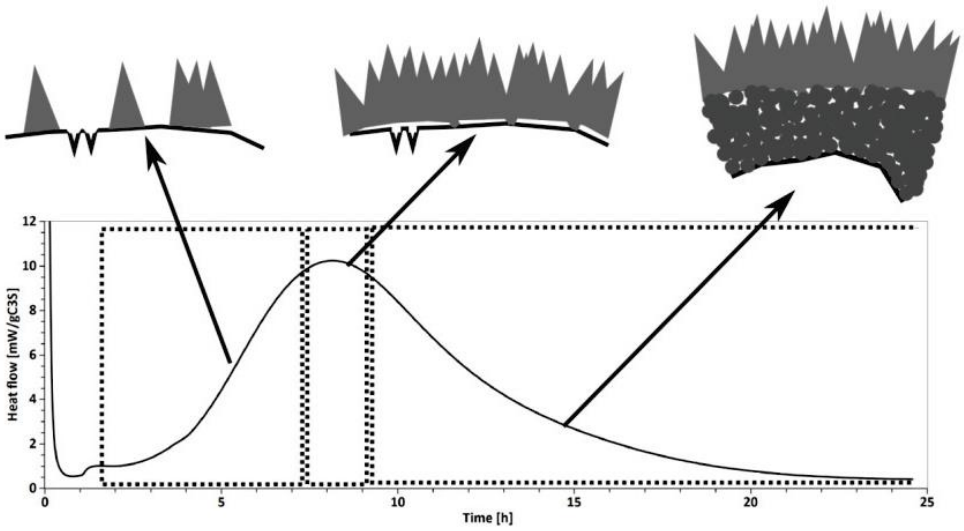


Figure 9 : Schéma du développement des CSH en fonction de la période d'hydratation. Bazzoni, 2014[78]

Les travaux sur la formation des hydrates principaux, la cinétique de cette formation, et les agents catalyseurs ou inhibiteurs de celle-ci se poursuivent mais certains points semblent être convenus par l'ensemble de la communauté. En particulier, l'hydratation résulterait d'un processus de dissolution-précipitation. De plus, l'existence d'une surface hydratée des anhydres avant même contact avec l'eau serait convenue, du fait de l'humidité du milieu de conservation des grains de ciment. Cette couche tend plus à être une couche d'anhydres altérés qu'une couche de CSH formés. Il est possible qu'elle consiste en une phase distincte. Elle serait présente durant la phase d'accélération[69,74,76,79].

Produits majoritaires de l'hydratation du clinker

Les réactions principales d'hydratation

Deux produits d'hydratation représentent la majorité des composants de la pâte cimentaire[67] : les silicates de calcium hydratés, notés C-S-H et la portlandite ($Ca(OH)_2$) notée CH. A partir des aluminates de calcium et des ferro-aluminates de calcium vont principalement se former de l'ettringite.

La dissolution des phases anhydres principales conduit à la mise en solution des ions calcium, hydroxyle, silicates, aluminates et sulfates. Les phases silicates sont plus solubles que leurs produits, les CSH[73]. La précipitation de la portlandite est une réaction endothermique, contrairement à celle des CSH[69]. L'alite va réagir rapidement, relativement à la bélite selon les réactions suivantes[67] :

$$yC_3S + H \longrightarrow (3y - x)CH + C_x - S_y - H$$
$$yC_2S + H \longrightarrow (2y - x)CH + C_x - S_y - H$$

Les phases aluminates sont très réactives, du sulfate de calcium comme le gypse, le plâtre ou l'anhydrite permet de ralentir le phénomène de prise[80,81]. Les réactions chimiques des phases aluminates en présence d'eau, et avec du sulfate de calcium (gypse par exemple) sont respectivement[60]:

Hydratation

$$C_3A + H \longrightarrow C_2AH_8 + C_4AH_{13} + C_3AH_6$$

Hydratation en présence de sulfate de calcium

$$C_3A + H + C\bar{S}H_2(gypse) \longrightarrow \begin{matrix} C_3A.3C\bar{S}.H_{32}\ (ettringite\ primaire) \\ C_3A.C\bar{S}.H_{12} \\ C_4AH_{13} \end{matrix}$$

La présence de gypse entraine la précipitation d'une première forme d'ettringite, le trisulfo-aluminate de calcium hydraté, nommée également AFt ($C_3A.3C\bar{S}.H_{32}$ ou encore $C_6A\bar{S}_3H_{32}$). Lorsque le gypse, le plâtre ou l'anhydrite n'est plus disponible, l'apport en sulfates provient de la dissolution de l'ettringite formée. Celle-ci va réagir avec leC_3A pour produire une deuxième forme d'ettringite : le monosulfo-aluminate de calcium hydraté, appelé AFm, ($C_3A.C\bar{S}.H_{12}$). Lorsque l'ettringite est stable, les aluminates toujours en solution réagissent avec l'eau pour former les hydrates de la réaction avec l'eau[28] : C_2AH_8, C_4AH_{13}, et C_3AH_6.

Les phases aluminates et ferro-aluminates réagissent avec l'eau pour former des produits similaires[60] :

Hydratation

$$C_4AF + H \longrightarrow C_2(AF)H_8 + C_4(AF)H_{13} + C_3(AF)H_6$$

Hydratation en présence de sulfate de calcium

$$C_3AF + H + C\bar{S}H_2(gypse) \longrightarrow \begin{matrix} C_3(AF).3C\bar{S}.H_{32}\ (ettringite\ primaire) \\ C_3(AF).C\bar{S}.H_{12} \\ C_4(AF)H_{13} \end{matrix}$$

De même que pour les aluminates, il se forme également $C_3(AF).C\bar{S}H_{12}$ et les produits de réactions dans l'eau jusqu'à épuisement.

3.2.2 Hydratation du laitier de haut fourneau

Afin de répondre aux enjeux de développement durable pour la fabrication du ciment, d'autres produits tels que les laitiers de haut de fourneau, peuvent se substituer à une partie du clinker. La composition chimique des laitiers est proche de celle du clinker[51,82] (Tableau 1). Elle permet ainsi de produire des ciments plus éco-respectueux en diminuant leur empreinte environnementale.

Tableau 1 : Comparaison de la composition chimique du clinker et du laitier. He, 2015[51]

	Clinker (%)	Laitier (%)
CaO	60 – 69	40 – 50
SiO_2	18 – 24	25 – 35
Al_2O_3	4 – 8	12 – 30
Fe_2O_3	1 – 8	–
MgO	0 – 5	–
SO_3	0 – 3	–
Autres oxydes (FeO, MnO, TiO_2, BaO…)	–	Négligeable

L'impact de l'introduction de laitier dans les ciments est notamment détaillé dans les travaux de Stephant[82]. Les produits d'hydratation principaux du laitier sont les mêmes que ceux du clinker en raison de la proximité de composition chimique. Ainsi, sont retrouvés des CSH, de la portlandite et les phases AFt et AFm[67,82]. Toutefois, les proportions et la nature de ces hydrates sont modifiées en raison des quantités différentes d'aluminium, silicium, magnésium et calcium entre le clinker et le laitier (Figure 10). D'après la Figure 10, dans le cas d'un ciment CEM II/B contenant entre 21 et 35 % de laitier et 65 % -79% de clinker, les produits d'hydratation sont les mêmes. Il peut être noté que la teneur en portlandite diminue avec la quantité de laitier.

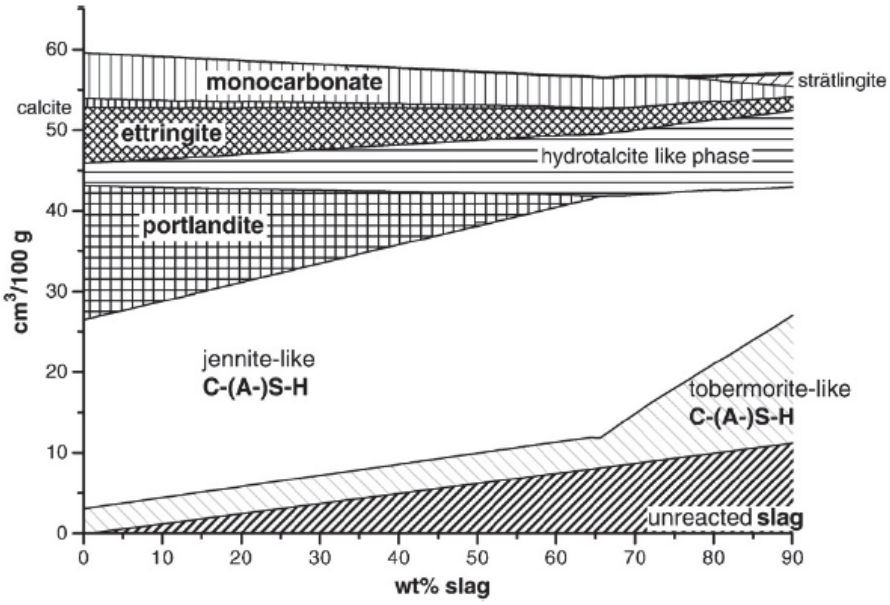


Figure 10 : Prédiction de la composition d'une pâte de ciment Portland en fonction de la teneur en laitier. Berodier, 2015[67]

De plus, une différence de vitesse d'hydratation entre le clinker et le laitier est rapportée[67,82]. Le degré d'hydratation global des ciments au laitier tend à être plus faible avec l'augmentation de la teneur en laitier relativement à un ciment Portland classique[82]. D'après Berodier[67], la réaction des laitiers débuterait à deux jours à 20 °C.

Si les degrés d'hydratation des ciments à base de laitier sont observés, une différence de vitesse d'hydratation est en effet constatée (Figure 11). Par exemple, pour un ciment CEM II/A, le degré d'hydratation à 24h est plus faible que celui d'un CEM I[82].

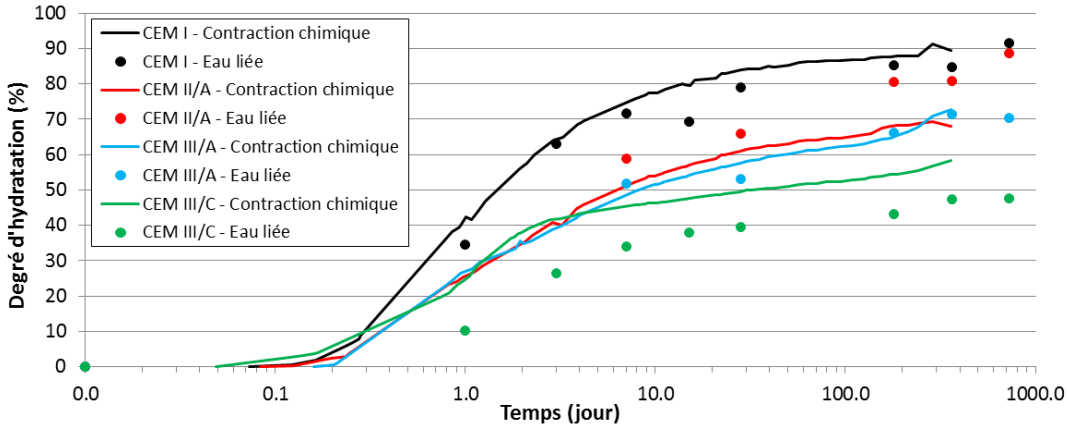


Figure 11 : Evolution du degré d'hydratation pour différents types de ciment. Détermination du degré d'hydratation par mesure de la contraction chimique et de la quantité d'eau liée. Stephant, 2015[82]

La réaction d'hydratation des laitiers nécessite la présence d'un activateur permettant d'élever le pH de la solution[51]. Cet activateur peut être une base forte (chaux, soude), un sel d'alcalin d'acide faible (carbonate, aluminate ou métasilicate de sodium) ou un sulfate de calcium comme par exemple le gypse ou l'anhydrite voire la portlandite. Les sulfates de calcium et la portlandite seraient les activateurs les plus communs[45].

3.3 Principaux hydrates des ciments courants : CSH et CH

Les silicates de calcium hydratés, appelés couramment CSH, sont reconnus être la phase majoritaire composant la pâte de ciment durcie et participant largement à sa cohésion[83]. La structure de cette phase est étudiée depuis plus de cent ans[84] et reste un sujet de recherche actuel, notamment pour la mise au point de modèles de la cinétique d'hydratation[71,79]. Ces dix dernières années, les techniques non destructives d'observation à l'échelle moléculaire des matériaux (comme les techniques de la diffusion aux petits angles SANS (small angle neutron scattering) ou SAXS (small angle X ray scattering)) et les techniques de microscopie électronique ou à force atomique ont permis d'approfondir les connaissances sur les structures des produits d'hydratation.

Dans les paragraphes précédents, les discussions sur la cinétique de croissance des CSH ont été abordées. La difficulté de l'observation des CSH dans les premiers temps de leur formation laisse ces discussions ouvertes. Néanmoins, la structure des CSH présente un arrangement plus ou moins ordonné d'éléments calcium, silicium, oxygène et hydrogène. D'après Alkahteb *et al.*[85] plus de trente formes de CSH existent. Richardson[84] en recense plus de quarante. Il les classe en sept groupes dépendant de leur structure : groupe Wollastonite, Tobermorite, Jennite, Gyrolite, Υ-C_2S, « autres phases CSH » et phases « haute température ».

La structure des CSH est associée à une structure semblable à celle de la tobermorite, de la jennite ou à une association de ces deux minéraux[78,79,84,86,87]. La structure cristalline des CSH semblable à la tobermorite mais avec des imperfections et des irrégularités dessine une phase à la fois cristalline et amorphe. Le qualificatif de *gel CSH* est largement répandu et la phase de CSH présente une faible cristallinité. Les CSH sont caractérisés par leur rapport Cao/SiO_2 ou C/S, pouvant être compris dans un intervalle entre 1.2 et 2.1[84], entre 1 et 2[28], entre 0,6 et 2,3[85], ou encore entre 1.5 et 2.2[61]. Ce rapport peut varier en fonction du temps[78] et dépend de la concentration en chaux de la solution[87]. Il est d'autant plus élevé que la concentration en chaux est élevée.

3.3.1 Structure des CSH à différentes échelles

Structure atomique des CSH

Les CSH présentent une structure en feuillet, se basant sur la formation de la tobermorite. Cette structure en feuillet est formée d'une couche d'ions calcium encadrée par deux couches constituées de chaines de silicates (Figure 12). Les chaines de silicates sont composées de trois tétraèdres de silice. Cette structure répond au modèle « dreierketten » : répétition d'un motif identique toutes les trois unités[87]. Deux de ces tétraèdres sont liés par leurs atomes d'oxygène à la couche de calcium, le troisième tétraèdre est relié par les atomes de silice au tétraèdre du motif suivant. Ce tétraèdre est nommé tétraèdre pontant. Entre les feuillets, des molécules d'eau sont présentes et suivant le rapport C/S, des ions calcium peuvent être présents[45,67,78,86,88–90].

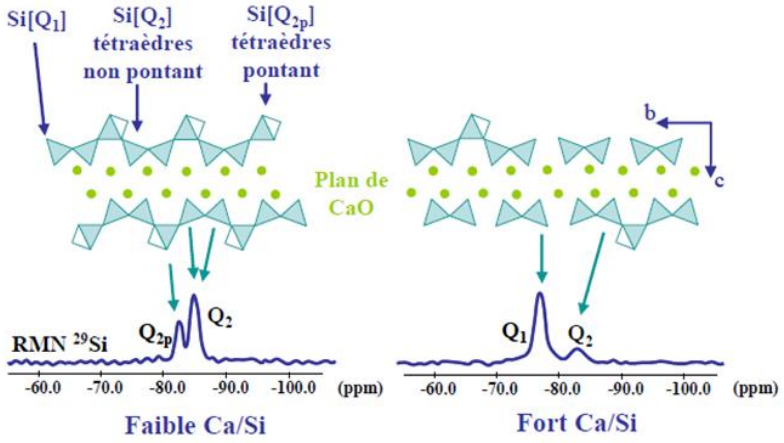


Figure 12 : Structure atomique de CSH à faible et fort rapport C/S, identifiés par des essais de résonance magnétique nucléaire du silicium 29 [RMN ^{29}Si]. Haas, 2012[87]

Structure des CSH à l'échelle micro-mésoscopique

L'agencement de plusieurs structures atomiques en feuillets des CSH forment des nanoparticules qui correspondent aux unités élémentaires du *gel CSH*. Leur structure est comparée à celle des argiles[87,91]. Elle s'organise en lamelles formées par les nanoparticules soumises à des forces de liaison. A la surface d'un grain anhydre, des nanoparticules d'épaisseur 5 nm et de dimensions 30 nm x 60 nm ont pu être observées par AFM[92]. En considérant la structure atomique en feuillets des CSH, ces nanoparticules sont formées de deux mailles cristallines correspondant à l'empilement de quatre feuillets et trois interfeuillets[87] (Figure 13). Plassais[93] note également que ces nanoparticules sont un empilement de deux ou trois feuillets d'épaisseur 5nm.

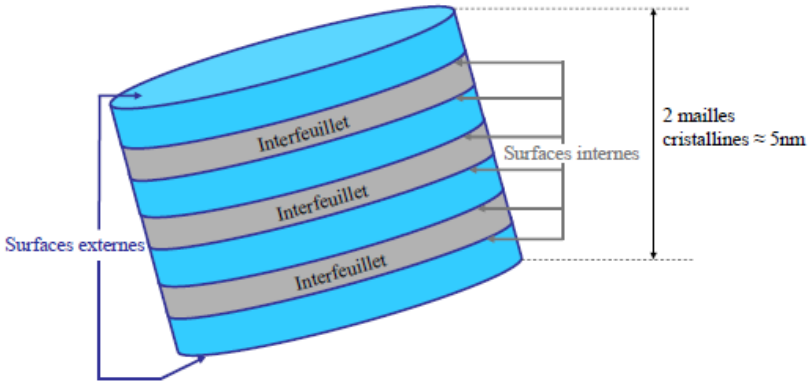


Figure 13 : Particule de CSH : empilement de feuillets séparés par des interfeuillets. Haas, 2012[87]

Constantinides et Ulm[94], rapportent différents travaux qui s'accordent sur une plus petite dimension (égale à 5 nm) observable des entités élémentaires des CSH. Les autres dimensions vont de l'unité à plusieurs dizaines de nm. Dans sa description du système structurel des CSH, Jennings[95] considère des entités élémentaires dont la section est de l'ordre de 5 nm. Ces entités s'amassent pour former des flocs de dimensions comprises entre 30 et 60 nm suivant les conditions de température et d'âge.

Cette organisation structurelle en plusieurs niveaux constitue un réseau poreux à différentes échelles. Deux types de pores sont suggérés par Powers[96] dès les années 50. Il nomme : pores du gel, les pores caractéristiques de la structure du gel CSH et pores capillaires, les espaces non remplis par le gel ou d'autres composants du système (Figure 14). Dans son modèle simplifié, les particules du gel CSH sont déjà assimilées à des aiguilles ou des plaquettes. Son modèle considère que l'eau localisée en interfeuillet est expulsable de manière irréversible après séchage. Le modèle proposé par Feldman et Sereda[97] dans les années 70 suggère une réversibilité partielle du mécanisme. Ce modèle reprend néanmoins le système lamellaire composé d'éléments unitaires qui en s'assemblant forment les porosités de tailles différentes. L'architecture lamellaire du modèle de Feldman et Sereda[97] n'est pas considérée comme ordonnée et suggère une organisation quasi-continue des lamelles (Figure 14).

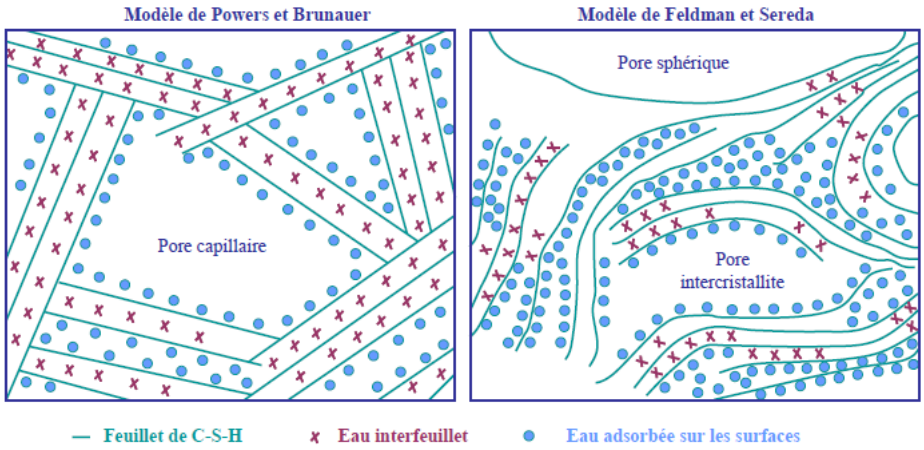


Figure 14 : Modèle de Powers et Brunauer et modèle de Feldman et Sereda. Haas, 2012[87]

Sur la base de ces modèles, Daimon *et al.*[98] dans les années 70, définissent des mésopores assimilables aux pores capillaires et des micropores dans le gel de CSH comportant des pores intercristallites et des pores intracristallites (Figure 15). Les pores intercristallites sont des pores de gel entre lamelles, les pores intracristallites correspondent à l'espace interfeuillet[87].

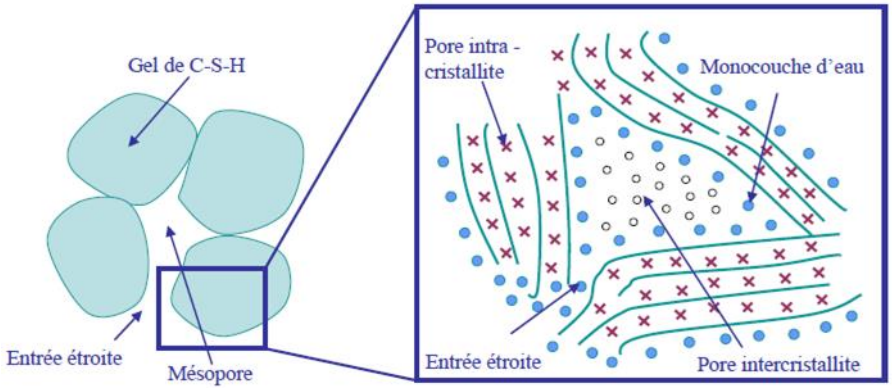


Figure 15 : Représentation du modèle de Daimon *et al*. Haas, 2012[87]

Un des modèles les plus récents est le modèle de Jennings[95,99,100]. Ce modèle structural des CSH repose sur la théorie des colloïdes, introduite par Michaëlis. Il propose une description de l'organisation des CSH pour répondre aux interrogations quant à la surface spécifique, à la densité, à la porosité et aux dimensions des particules de CSH. Les travaux d'Etzold *et al.*[101] développent un nouveau modèle de croissance basé sur le modèle de Feldman et Sereda qu'ils mettent en parallèle avec le modèle de Jennings. En 2017, Gartner *et al.*[79] reprennent également les propositions de Feldman et Sereda pour développer un nouveau modèle.

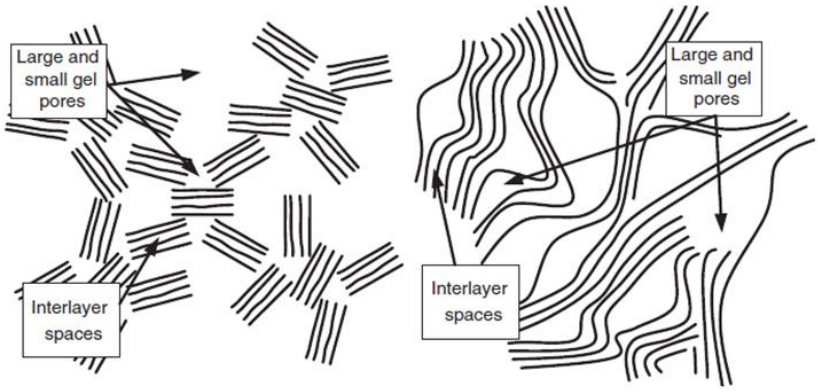


Figure 16 : Mise en parallèle de deux modèles principaux de la structure des CSH par Etzold *et al.*[101]: modèle de Jennings à gauche et de Feldman et Sereda à droite

D'après le modèle de Jennings, le gel de CSH est un agrégat de particules précipitées de deux densités distinctes: haute densité (high density - HD) et faible densité (low density - LD). Ces particules sont des entités élémentaires appelées à l'origine globules. Néanmoins une structure en feuillets est reconnue à ces globules et le terme de *nano-brique* peut être employé[95]. L'arrangement des briques élémentaires en structure de plus grandes dimensions suivant le modèle colloïdal induit des propriétés propres à ces briques élémentaires et des propriétés spécifiques à leur arrangement.

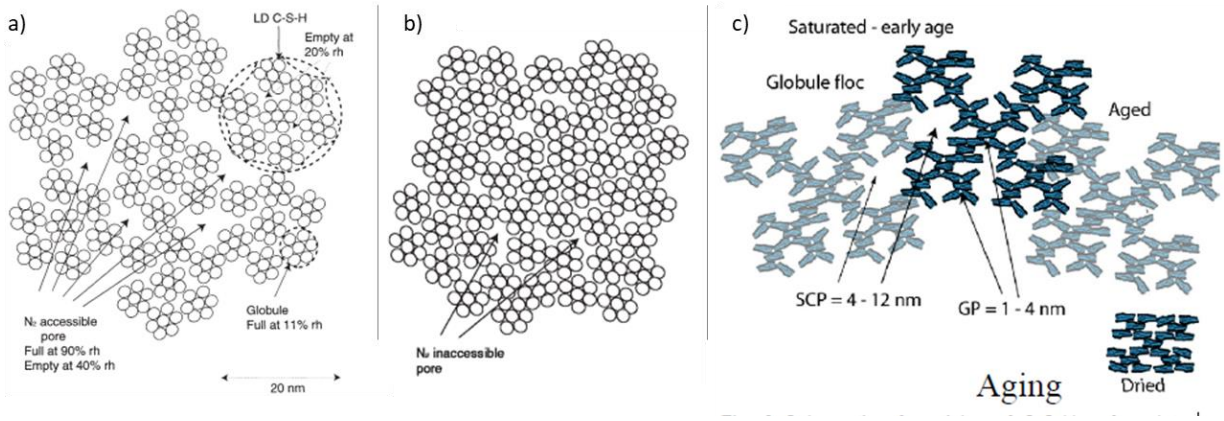


Figure 17 : Modèles de CSH de Jennings après plusieurs d'hydratation[95,99] : a) LD CSH, b) HD CSH, c) Particules de CSH assimilées à des globules ou des nano-briques (SCP : small capillary pores et GP : gel pores).

D'après le modèle de Jennings, dans les premières heures, les briques élémentaires de CSH s'agrègent et forment des flocs dispersés dans les pores capillaires : les LD CSH. Les HD CSH se forment un peu plus tard, dans un espace plus restreint et plus proche du grain anhydre. Cependant, la distinction des LD CSH et HD CSH suivant la cinétique d'hydratation et la proximité avec l'anhydre est nuancée[95]. La majorité des LD CSH, mais pas tous, se formerait entre 4 et 24h, mais pourraient apparaitre après le premier jour, lorsque les HD CSH sont les plus abondants. Surtout, les LD CSH semblent se développer dans les espaces moins restreints que les HD CSH. De plus, la quantité de chaque produit formé, LD / HD, dépend de plusieurs variables, tel que le rapport E/C. Dans le modèle de Jennings, l'eau peut être présente et circuler au niveau de l'interfeuillet, entre les lamelles et au niveau des pores capillaires. Le modèle est complété et affiné en considérant le vieillissement et les contraintes subies notamment par la circulation de l'eau. Un modèle très récent, proposé par Gartner *et al.*[79] concerne la structure mésoscopique des CSH. Il tend à se rapprocher du modèle de Feldman et Sereda plus que de celui de Jennings. Il envisage une architecture en couches quasi-continues et moins organisées. De plus, les travaux se concentrent sur l'origine de l'eau des plus petits pores qui n'est plus vue comme piégée lors de la formation des CSH.

Différentes propositions existent pour décrire la cinétique d'hydratation et les mécanismes de croissance des hydrates et en particulier des CSH. La littérature s'accorde sur l'existence de différents types de CSH dans la pâte de ciment. Leur dénomination varie :

- outer product (OP) - inner product (IP) : Taplin, 1959[102], Grooves, 1987[102], Richardson, 2008[84], Bazzoni, 2014[78] ;
- early product - late product : Jennings et al, 2008[103], Gunay, 2012[80]
- low density - high density : Jennings, 2000, 2008, 2009[91,95,99]

Richardson[84] distingue les « outer product » (OP CSH) des « inner product » (IP CSH) selon leur lieu de formation : les premiers se forment ainsi dans les espaces initialement occupés par l'eau tandis que les seconds apparaissent au niveau des grains anhydres. Les IP CSH présentent une morphologie particulaire très fine tandis que les OP CSH ont une morphologie dépendant de la composition chimique. Lorsque le rapport Ca/(Si+Al) est élevé, les OP CSH ont une morphologie fibrillaire, pour un rapport Ca/(Si+Al) faible, une morphologie en feuillets a été identifiée. D'après Richardson[84], les particules des IP CSH sont globuleuses avec un diamètre de 3 à 8 nm. Les OP CSH sont longues et fine de 3 nm à quelques dizaines de nm. Les fibrilles sont des agglomérats de ces

longues particules pour Richardson. Bazzoni[78] distingue deux types de CSH avec la même appellation que Richardson: « outer product » et « inner product ». Ses travaux suggèrent que les premiers à apparaitre sont les « outer product », en forme d'aiguille quel que soit le rapport C/S et dont la croissance est dépendante de la cinétique d'hydratation (Figure 9). Les aiguilles se forment par accumulation de feuillets. Les « inner product » sont plus denses. Ils apparaissent en période d'accélération de l'hydratation, lorsque les CSH en forme d'aiguille voient leur croissance ralentir. Piégés entre le grain anhydre et les « outer product », les « inner product » se développent dans un espace plus restreint ce qui induirait leur densité plus importante relativement aux « outer product ».

L'organisation aux échelles mésoscopique et microscopique des CSH tient de cette morphologie des CSH et participe à la définition de la porosité de la pâte cimentaire. Les diverses études démontrent la nature variable des CSH et semble en distinguer deux types principaux en fonction de leur densité et de l'âge auquel ils apparaîtraient. Les propriétés mécaniques des CSH sont liées à cet arrangement particulaire. Elles sont abordées au chapitre 2, partie 3.2.

3.3.2 Structure de la portlandite

Autre hydrate majeur des pâtes cimentaires, la portlandite, hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou CH en notation cimentière. Sa quantité dans la pâte va dépendre de la formulation du ciment et du degré d'hydratation, entre autres facteurs. Toutefois, elle peut représenter jusqu'à 26 % du volume total de la pâte [Marchand et al, 2000]. Elle joue un rôle déterminant dans la durabilité des matériaux cimentaires, notamment pour la résistance à la corrosion et dans le phénomène de carbonatation, par sa contribution à la basicité de la solution. De par sa solubilité importante (1.6 $g.L^{-1}$ à 25°C), le pH de la solution interstitielle est maintenu à une valeur élevée[60,104]: entre 12 et 13,5. Cette action participe à la passivation des aciers.

Structure atomique de la portlandite

La structure du cristal est constituée en feuillets, suivant les plans calcium. La structure cristalline de la portlandite est trigonale: les ions calcium sont associés à des groupes hydroxyles, ordonnés en octaèdres (Figure 18).

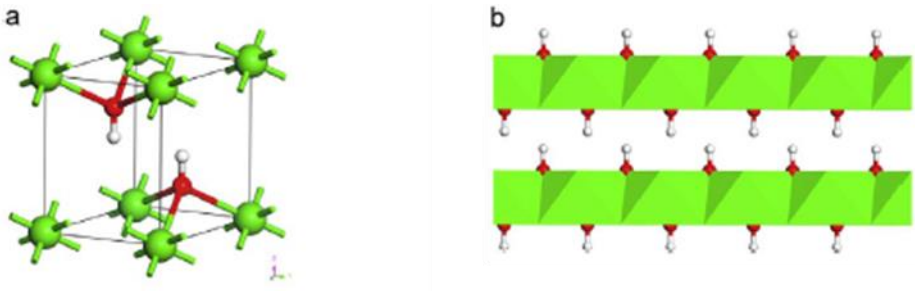


Figure 18 : Structure atomique de la portlandite : a) Unité trigonale, b) Structure en feuillets (vert : calcium, rouge : oxygène, blanc : hydrogène). Hajilar et Shafei, 2016[105]

Deux formes cristallines de la Portlandite existent dans la pâte de ciment Portland[106] : une forme cristalline et une forme qualifiée d'amorphe ou de microcristalline présente au niveau des CSH à rapport C/S élevé.

Structure de la portlandite à l'échelle micro-mésoscopique

Les paramètres influençant la croissance et la taille des cristaux de Portlandite sont la taille des nucleis, leur concentration, le degré de saturation de la solution, le degré d'hydratation, la température et les autres espèces en solution[78]. Selon ces conditions d'hydratation, la portlandite cristallise sous forme de plaquettes hexagonales ou sous forme d'amas de particules, avec des dimensions plus ou moins larges et une répartition uniforme ou dispersée.

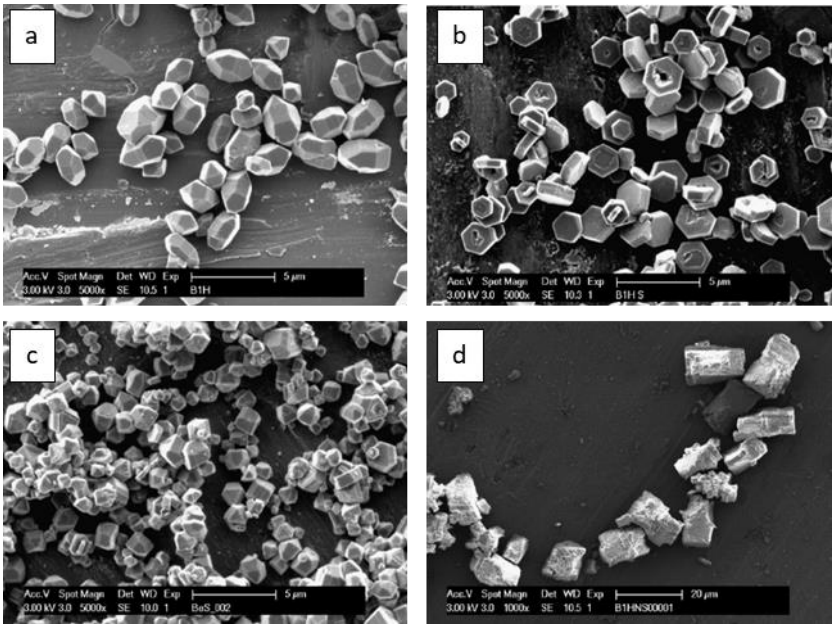


Figure 19 : Observations MEB de portlandite développée en solutions ioniques variables (ion [concentration mol/l]): a) Ca^{2+} (0,1) / OH^-(0,2) / Cl^-(0,2), b) Ca^{2+} (0,1) / OH^-(0,2) / Cl^-(0,2) / SO_4^{2-} (0.1), c) Ca^{2+} (0,1) / OH^-(0,2) / Cl^- (0,2) / SO_4^{2-} (0,02), d) Ca^{2+} (0,1) / OH^-(0,2) / Cl^-(0,2) / SiO_3^{2-} (0,001). Galmarini et al, 2011[107]

Dans un mélange de C_3S et d'eau, les cristaux de portlandite précipitent à proximité de la surface de l'anhydre[108]. Une différence de morphologie et de croissance est relevée entre la portlandite présente dans des phases particulières du clinker, telle que C_3S, et dans la pâte de ciment Portland. Dans une pâte de C_3S, les cristaux de portlandite sont peu nombreux, larges, plus irréguliers et aléatoirement répartis dans la matrice sous forme d'amas[106] (Figure 20). En présence de C_3S, C_3A et de gypse (de façon similaire à une pâte de ciment Portland), la portlandite se développe sous forme de petites particules nombreuses proches et uniformément réparties dans la matrice (Figure 20). De plus, dans ce dernier cas, deux morphologies apparaissent : des amas dans des espaces vides contraints et de fines plaquettes hexagonales. L'énergie de surface des cristaux de portlandite est notamment avancée comme explication de la perte de la forme hexagonale dans le cas de l'hydratation de C_3S avec un rapport Eau/Solide de C_3S élevé[108].

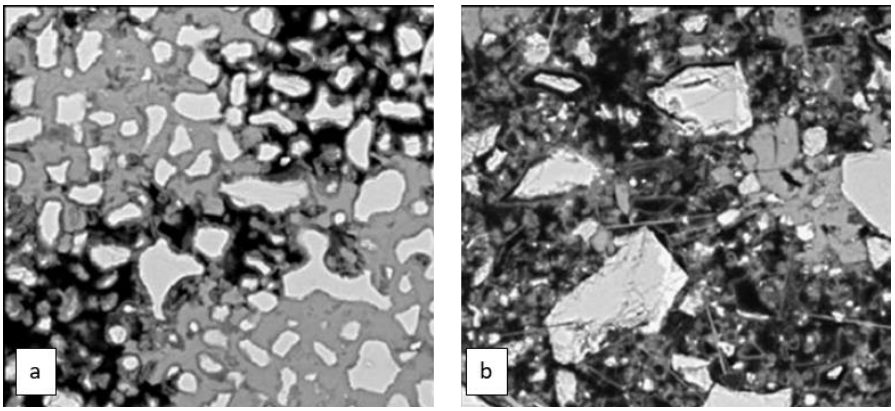


Figure 20 : Observation MEB à 1 jour d'hydratation (dimension zone : 80 µm) : a) pâte de C_3S et b) pâte de ciment Portland. Gallucci et Scrivener, 2007[106]

En présence de calcaire, l'hydratation de C_3S, après 24 h, formerait des cristaux de portlandite plus nombreux et plus petits[78] (Figure 21). La diminution de la température quant à elle induirait des cristaux plus allongés et moins nombreux[108].

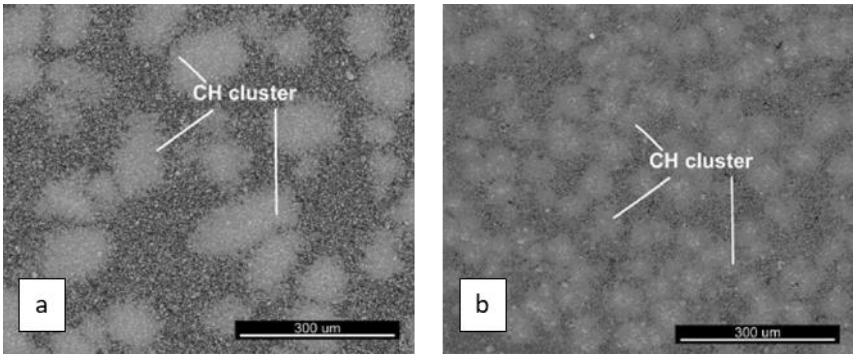


Figure 21 : Observations MEB de l'hydratation de C_3S après 24 h d'hydratation : a) en absence de calcaire, b) en présence de calcaire. Bazzoni, 2014[78]

L'âge et les conditions de cure (humide ou à l'air) semblent avoir une influence sur la dimension des cristaux de Portlandite[109].

Les modes de croissance de la portlandite et des CSH sont intimement liés. Les cristaux de portlandite peuvent accélérer la nucléation des CSH[108].

3.4 Etat d'hydratation à 24 heures

3.4.1 Evolution de l'état de surfaces des anhydres et degré d'hydratation du matériau

Le développement des hydrates se produit dans les premiers temps de l'hydratation. Les études sur les mécanismes de l'hydratation[67,78] réalisées en laboratoire (environnement connu et maîtrisé) montrent que des hydrates peuvent être observés à la surface d'alite ou d'un anhydre quelconque du clinker dans les premières minutes et la première heure d'hydratation (Figure 22).

Ces premières minutes et heures correspondent aux temps de malaxage et de coulage de la pâte fraîche dans le coffrage ainsi qu'aux premiers temps de cure. Des phases anhydres ou partiellement hydratées peuvent ainsi se retrouver en contact avec la surface de coffrage.

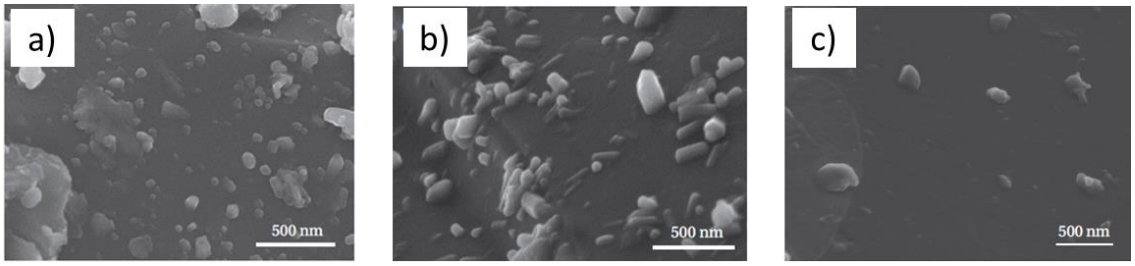


Figure 22 : Surface d'un anhydre hydraté à 5 min, b) surface d'un anhydre hydraté à 1 h et c) surface d'alite hydratée à 1h. Berodier, 2015[67]

De plus, selon la nature de la phase et les ions en solutions, le développement des hydrates à la surface des anhydres peut être modifié. Berodier[67] propose un schéma explicatif des mécanismes qui peuvent survenir (Figure 23).

La croissance des hydrates dépend ainsi de l'état de surface des anhydres, de la composition de la pâte – des espèces présentes en solution mais aussi de la quantité d'eau à disposition et de l'espace disponible[78,95,108].

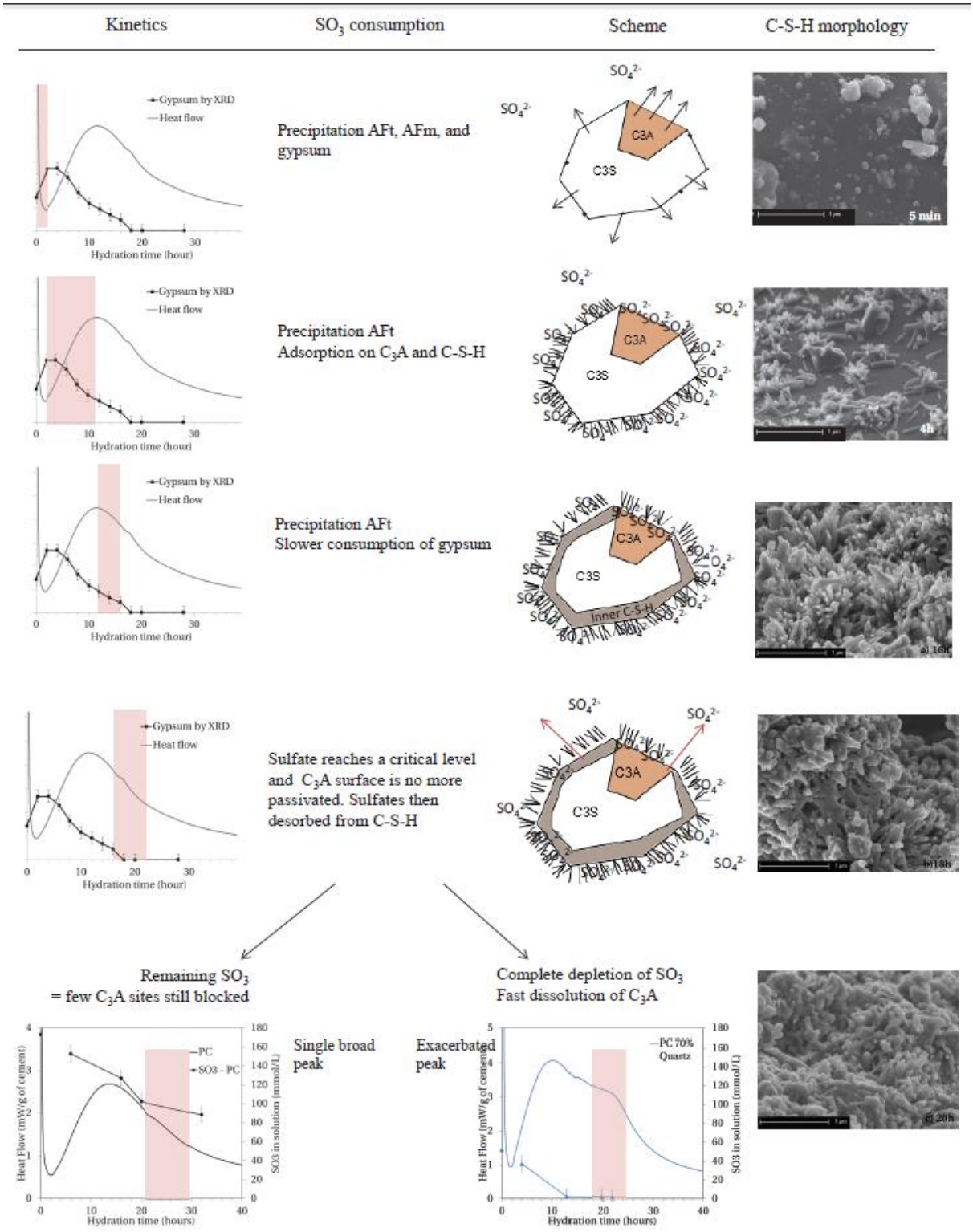


Figure 23 : Proposition d'un modèle pouvant expliquer l'effet des sulfates dans la réaction d'hydratation de deux phases anhydres. Berodier, 2015[67]

Les phases du clinker (C_3S, C_3A) sont les plus couramment étudiées. Dans le cas d'un ciment Portland au laitier CEM II, des grains de laitier sont également présents. Le processus de croissance et la morphologie des CSH au niveau des surfaces de laitier sont similaires à ceux d'une surface de quartz, eux-mêmes proches de ceux d'un anhydre de clinker[67] (Figure 24).

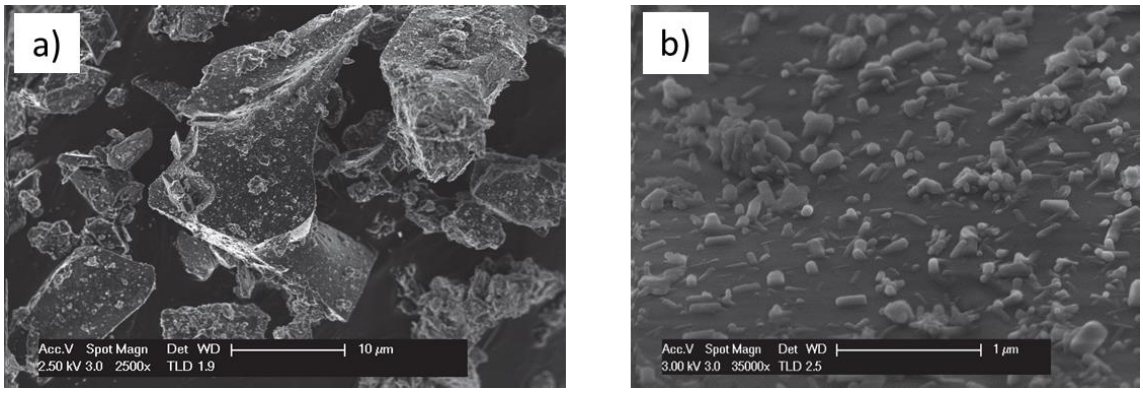


Figure 24 : Observations MEB : a) Grains de laitier et b) surface d'un grain de laitier au jeune âge (période d'accélération – premières heures d'hydratation). Berodier, 2015 [67]

De plus, pour un ciment Portland, le degré d'hydratation à 24 heures est inférieur à 50 %, pour différents auteurs (Tableau 2). Des phases anhydres sont observables au cœur du matériau à 24 h (Figure 25).

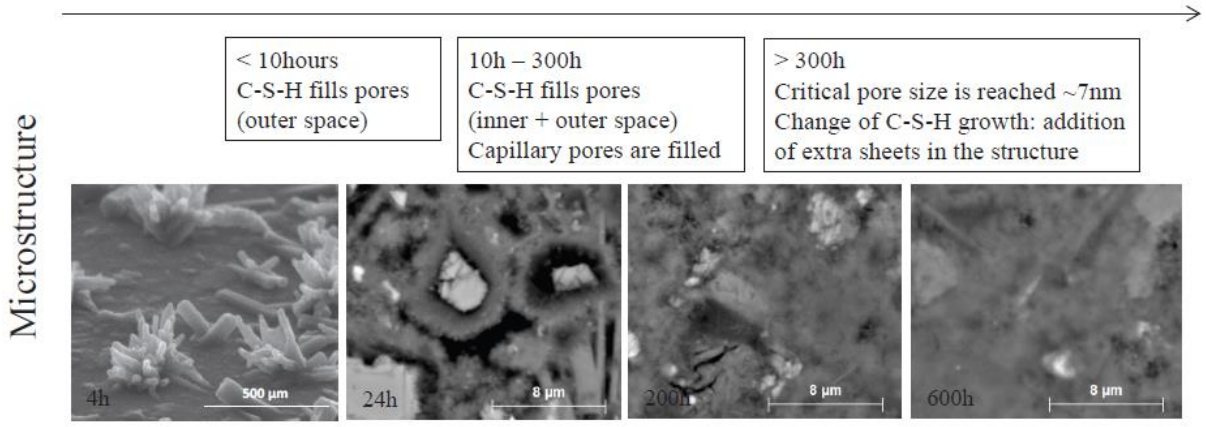


Figure 25 : Observations MEB de l'évolution de la microstructure cimentaire au cours de l'hydratation. Berodier, 2015 [67]

L'hydratation des laitiers tend à être plus lente que celle du clinker[67,82]. Le degré d'hydratation d'un ciment CEM II /A est par exemple de 22 % pour Bouasker *et al.*[110] (CEM II/A sans fines calcaires) et d'environ 25 % pour Stephant[82].

Tableau 2 : Degrés d'hydratation pour des pâtes cimentaires et des C3S à 24 heures

Référence	Type matériaux	âge	Degré hydratation (%)
Gallucci et Scrivener, 2007[106]	C3S E/C = 0.4	24h	45.86 ±3.58
Gallucci et Scrivener, 2007[106]	OPC (cem I) E/C = 0.4	24h	40.30±-3.47
Bouasker *et al.*, 2008[110]	CEM I 52.5 N CE CP2 NF	24 h	30 - 46 selon % fines calcaires
Bouasker *et al.*, 2008[110]	CEM II/A-LL 42.5 R CE PM-CP2 NF E/C° = 0.4	24 h	22-34 = augmente avec % fines calcaires
Bonavetti *et al.*, 2003[111]	Type I portland cement (C0) E/C = 0.4	24 h	40-50
Scrivener et Nonat, 2011[73]	normal Portland cement without admixture	24 h	Environ 50
Gunay, 2012[80]	C3S	24 h	35-42.5 selon % gypse (respectivement 0% et 9%)

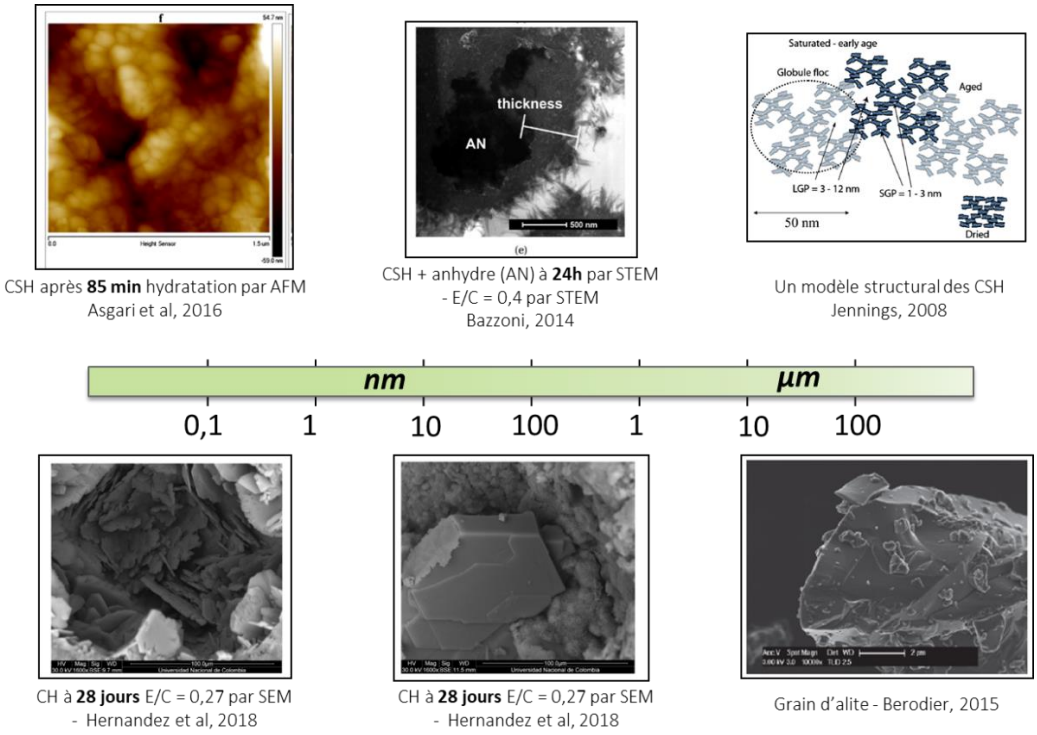
Ces valeurs correspondent à l'état d'hydratation des grains de ciment au cœur des matériaux cimentaires.

3.4.2 Arrêt de l'hydratation

A 24h, après décoffrage, les pâtes de ciment présentent un degré d'hydratation inférieur à 50 %. L'état d'hydratation de la surface de la pâte est moins connu, surtout après contact avec un coffrage. Afin d'étudier comment le contact avec le coffrage modifie la structure et les propriétés des phases cimentaires, il est indispensable de préserver l'état de surface brut de décoffrage des pâtes cimentaires. Pour répondre à cet objectif, l'état d'hydratation des pâtes cimentaires à 24 heures après décoffrage doit être stoppé.

Les méthodes d'arrêt de l'hydratation consistent à extraire l'eau de la pâte de ciment qui participe au processus d'hydratation. Différentes méthodes peuvent être mises en œuvre[61,112–115] : méthode de remplacement par solvant, méthode de séchage en étuve (température supérieure à 60 °C [113,116]), méthode de séchage par le froid : cryosublimation ou lyophilisation, méthode de séchage par le vide. L'impact de ces méthodes sur l'intégrité des structures fragiles constituant la pâte de ciment comme les CSH ou l'ettringite, est discutée. La méthode de remplacement par solvant est rapportée comme étant la méthode la moins préjudiciable pour la structure des hydrates (porosité)[113]. Employée dans plusieurs études[52,112,113,117–119], cette méthode repose sur l'échange des molécules d'eau (eau non liée)[118] présentes dans la pâte cimentaire au profit des molécules de solvant. La pâte de ciment comprend de l'eau sous différents états : eau chimiquement liée (constitutive des hydrates), eau adsorbée (au niveau des surfaces solides: eau interfeuillet CSH ou eau interlamellaire des CSH par exemple), eau capillaire (occupant le volume poreux, localisée au-delà de la couche adsorbée et distincte de la phase gazeuse par création d'un ménisque) et eau libre (cas particulier de l'eau capillaire)[60]. Selon son état, l'eau peut être considérée comme non évaporable ou évaporable, c'est cette dernière propriété qui est exploitée dans la méthode de remplacement par solvant. L'eau considérée comme évaporable comprend l'eau capillaire et l'eau adsorbée la moins liée[60]. Une possible réaction entre la portlandite et les solvants organiques est rapportée, le méthanol apparaissant être le solvant au plus fort impact[113].

Les surfaces cimentaires à 24 h sont hétérogènes de par leurs propriétés chimiques et physiques. Les dimensions des éléments présents en surface à 24 h, varient de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique (Figure 26). Pour comprendre le lien entre la formation de ces éléments de surface à 24h et l'état de surface du coffrage, il est nécessaire de caractériser les propriétés de ces deux surfaces.



CSH après **85 min** hydratation par AFM
Asgari et al, 2016

CSH + anhydre (AN) à **24h** par STEM
- E/C = 0,4 par STEM
Bazzoni, 2014

Un modèle structural des CSH
Jennings, 2008

CH à **28 jours** E/C = 0,27 par SEM
- Hernandez et al, 2018

CH à **28 jours** E/C = 0,27 par SEM
- Hernandez et al, 2018

Grain d'alite - Berodier, 2015

Figure 26 : Exemples des dimensions de phases anhydres et hydratées pouvant être présentes dans la pâte de ciment et en surface à 24 heures d'hydratation

4 Mécanismes d'adhésion

Lorsque la surface de coffrage est mise en contact avec le béton frais, deux matériaux aux propriétés de surface différentes sont mis en contact. Des interactions morphologiques et physico-chimiques se produisent. En effet, durant la phase de coffrage, le lieu de contact entre béton et coffrage est le siège de divers phénomènes conduisant à la création d'un système continu et parfois cohésif. L'état d'hydratation du béton évolue durant le contact avec le coffrage, il durcit et acquiert une résistance suffisante pour s'autoporter au décoffrage. Lors de cette étape, les traces de béton sur la paroi coffrante sont visibles et le négatif de certains défauts de la paroi de coffrage sur le béton témoigne des liaisons solidaires qui se sont créées entre les matériaux.

Le lien solidaire et durable qui se crée par contact de deux matériaux est connu et utilisé depuis la Préhistoire[8]. L'étude des notions d'adhésion et d'adhérence se sont développées avec l'émergence de nouveaux matériaux de synthèse. Le XIXème, avec le développement des colles synthétiques, voit arriver les premières théories sur le phénomène d'adhésion. Dans le domaine du Génie Civil, la notion d'adhésion intervient essentiellement dans l'étude des réparations des ouvrages, d'interface entre revêtements, de solutions de connexion (métal-béton par exemple) ou du développement biologique sur les matériaux[9,120–127].

4.1 Deux termes : adhésion et adhérence

Dans l'étude du contact, quel que soit le domaine d'application, deux termes[8] sont utilisés : adhésion et adhérence.

4.1.1 Adhésion spécifique et Adhésion mécanique

L'adhésion peut être définie comme l'ensemble des phénomènes physico-chimique, des interactions qui se produisent lorsque deux surfaces sont mises en contact[7]. Elle comprend les mécanismes qui sont à l'origine de la formation de l'interface[128]. Selon les phénomènes qui se manifestent, les termes adhésion spécifique et adhésion mécanique peuvent être employés[9] (Figure 27).

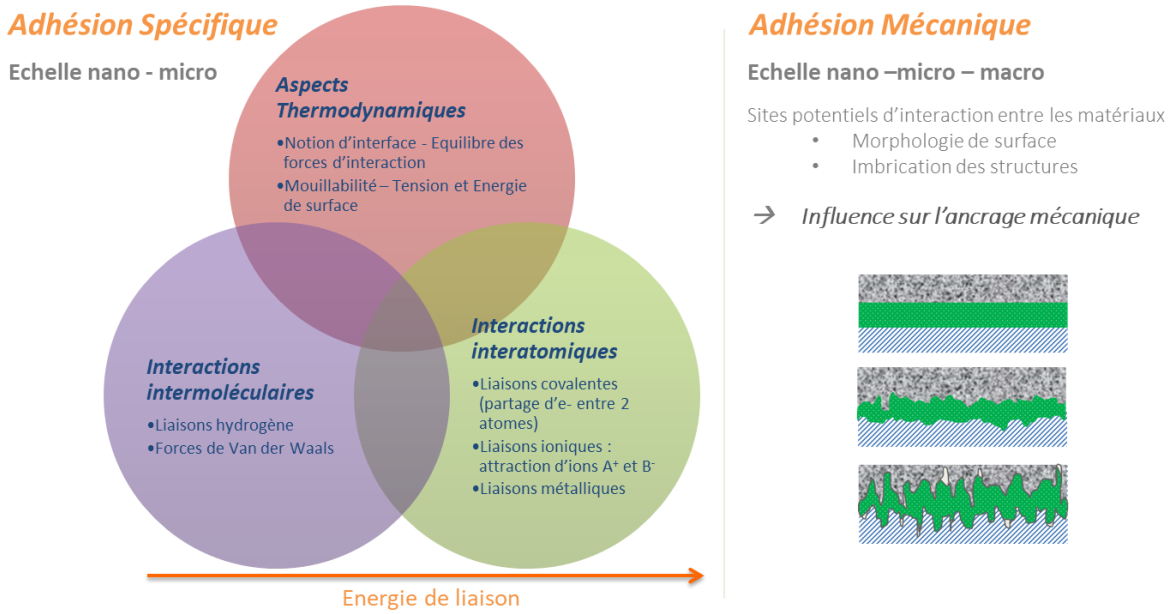


Figure 27 : Contact entre surface : Adhésion spécifique et adhésion mécanique

Adhésion spécifique

L'adhésion spécifique regroupe les aspects thermodynamiques et l'action des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires, la seconde s'attache à l'observation de la morphologie de surface du matériau. Les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires rassemblent différents types de liaison. Sont ainsi définies les liaisons de nature électrostatique comprenant les forces coulombiennes et les forces de Van der Waals qui peuvent elles-mêmes se décomposer en forces de Keesom, Debye et London et les liaisons chimiques rassemblant les liaisons covalentes et métalliques. Ces forces, qui se manifestent à l'échelle nanoscopique, influencent l'adhésion à l'échelle microscopique : l'action des forces intermoléculaires explique le phénomène de mouillage d'un liquide par exemple. L'équilibre existant ou non entre ces forces conditionne le comportement microscopique en surface.

A cette échelle, l'aspect thermodynamique de l'adhésion contribue à la compréhension des phénomènes de surface et est généralement traité avec l'étude de l'énergie de surface d'un solide et la tension superficielle des liquides. Ces grandeurs permettent d'évaluer la mouillabilité d'une surface et le caractère mouillant d'un liquide. Les forces d'interaction et les notions thermodynamiques sont présentées en parties 4.2 et 4.3.

Adhésion mécanique

Tandis que l'adhésion spécifique s'attache à comprendre les interactions physico-chimiques qui se produisent lorsque des surfaces sont en contact, l'adhésion mécanique se concentre sur la compatibilité de forme des surfaces. Cette compatibilité des morphologies des deux surfaces peut induire une imbrication des structures de surface. L'existence de ces sites potentiels d'interaction entre les surfaces influence ainsi l'ancrage mécanique.

La caractérisation des propriétés physico-chimiques et morphologiques des surfaces en contact est ainsi indispensable pour aborder l'adhésion entre le coffrage et le béton/ciment.

4.1.2 Adhérence

L'adhérence représente l'énergie ou la force nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune, et mesurées par un essai de séparation[7,8,129,130]. Elle représente la résistance à la rupture du joint, donc de l'assemblage. Selon le montage mis en œuvre pour atteindre la rupture (géométrie de l'assemblage, appareil de mesure, conditions expérimentales), une énergie ou une force est retenue pour l'évaluation de l'adhérence[8]. La partie 4.4 aborde plus en détails les essais d'adhérence.

4.2 Forces d'interaction entre atomes et molécules

Différentes classifications des forces d'interaction entre atomes et molécules sont présentes dans plusieurs ouvrages et travaux[8,86,131–139]. Ceux-ci décrivent en détails ces interactions, et en particulier dans le cadre de l'application AFM.

Cette partie du manuscrit aborde les forces d'interaction qui peuvent se manifester entre les atomes et molécules de corps mis en contact, comme par exemple entre les éléments de coffrage et le ciment, ou entre une sonde AFM et une surface cimentaire. En effet, les forces de capillarité peuvent agir entre le coffrage et le béton[23,35]. La mesure AFM repose sur la détection des forces d'interaction entre une pointe et la surface d'un matériau suivant la distance les séparant. Ainsi, selon l'environnement de travail, les forces d'interaction présentes peuvent être différentes[86]. Lors de mesure dans l'air, seules les forces attractives de Van der Waals et de capillarité agissent. En solution, la théorie Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) est utilisée pour décrire les interactions entre pointe et surface en présence des forces de double couche électrique et de Van der Waals. Les forces d'hydratation, de solvation, et de corrélation ionique peuvent également agir en solution, elles sont nommées forces non DLVO[86].

4.2.1 Liaisons chimiques et physiques

Les liaisons physiques peuvent être associées aux liaisons issues des forces intermoléculaires : entre atomes ou molécules, et les liaisons chimiques peuvent être associées aux liaisons résultant des forces intramoléculaires[132]. Les liaisons intermoléculaires et intramoléculaires peuvent ainsi regrouper les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Ces liaisons concernent les échanges : transfert, mise en commun, d'électrons au niveau des atomes et des molécules. Des descriptions détaillées de ces interactions sont disponibles dans différents ouvrages de référence[131,132].

4.2.2 Forces de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals représentent la somme des interactions de Keesom, de Debye et de London. Ces interactions sont fonction de la distance séparant les particules.

$$E_{VdW} = E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London}$$

Force dipolaire – Energie de Keesom

Ces interactions apparaissent entre deux molécules polaires (dipôles permanents) qui sont voisines[135]. La relation de Keesom représente les interactions des dipôles les uns par rapport aux autres.

Force de polarisation – Energie de Debye

Des interactions entre dipôle induit (élément polarisable) et dipôle permanent (molécule polaire) peuvent survenir sous l'effet d'induction. La relation de Debye exprime l'énergie d'interaction de ces dipôles[135].

Force de dispersion – Energie de London

Les forces de dispersion ont une origine quantique émanant des interactions de dipôles instantanés[132,135]. L'expression de cette interaction est connue sous le terme de London[135].

4.2.3 Forces répulsives : Principe d'exclusion de Pauli et potentiel de Lennard-Jones

Les forces de répulsion apparaissent entre atomes et/ou molécules à très courtes distances. Elles sont issues du recouvrement des nuages électroniques et définissent la distance minimale à laquelle les atomes et molécules peuvent s'approcher[132]. Les conditions de recouvrement sont basées sur le principe d'exclusion de Pauli. Le potentiel de Lennard-Jones exprime le principe d'exclusion de Pauli et définit l'interaction entre deux particules[86,135,140].

4.2.4 Forces de capillarité

Les forces capillaires dépendent des propriétés de surface (hydrophilie/hydrophobie, morphologie de surface) des surfaces qui sont mises en contact. En effet, les propriétés de surface des corps, et en particulier l'énergie de surface, sont modifiées par leur mise en contact. Il y a une variation d'énergie interfaciale. Cette variation d'énergie interfaciale est liée aux forces de capillarité.

Dans le cas d'une mesure AFM dans l'air par exemple, des molécules d'eau peuvent s'adsorber au niveau des surfaces de la pointe et de l'échantillon. A l'approche de la pointe, un ménisque d'eau (Figure 28) peut alors se former entre la pointe et la surface de l'échantillon, par condensation de cette eau. La création de ce ménisque génère des forces capillaires entre les deux corps qui sont appelées forces de Laplace[86,131,135,136,141]. Leur ordre de grandeur est de 10 à 100 nN [86,136].

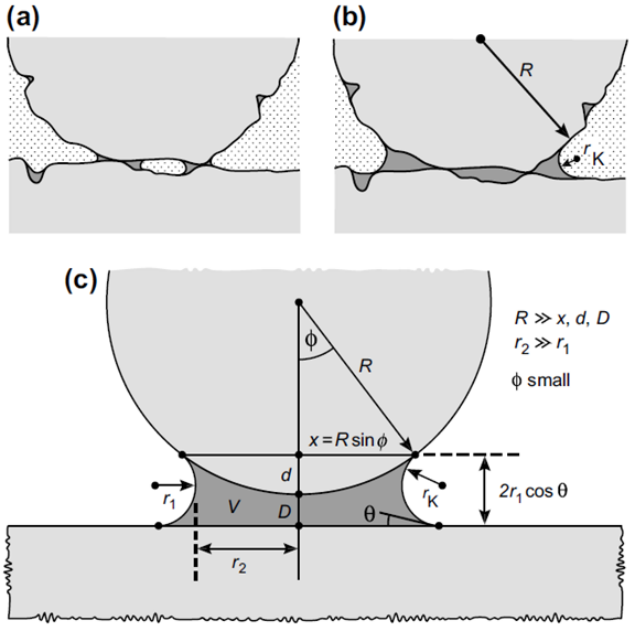


Figure 28 : a) et b) Formation d'un ménisque d'eau sous l'effet de la condensation des molécules d'eau présentes au niveau des aspérités de surface et apparition de la pression de Laplace contribuant aux forces d'interaction entre la sphère et la surface plane. c) Schéma détaillé du ménisque d'eau entre une sphère et une surface plane. Israelachvili, 2011[131]

L'action des forces capillaires peut aussi se manifester à l'interface coffrage/béton. En effet, suivant l'état de surface du coffrage, une pellicule d'eau peut s'y former[23,35].

4.2.5 Forces électrostatiques

Dans le cas d'une mesure AFM, les forces électrostatiques doivent être considérées lorsque la pointe et la surface de l'échantillon sont conducteurs, et que la différence de potentiel est différente de zéro[134]. La pointe AFM peut être fonctionnalisée avec un dépôt métallique afin de la rendre sensible à ces forces électrostatiques lors d'une mesure sur des surfaces conductrices[135]. La valeur de ces forces dépend de la distance pointe-surface de l'échantillon[135].

4.3 Forces entre surfaces : énergie de surface et mouillabilité

4.3.1 Energie de surface

Israelachvili[131] décrit la variation d'énergie d'interaction entre les molécules selon leur état dispersé ou associé et dans un milieu donné. Suivant le milieu et les molécules présentes, certaines vont avoir tendance à se rapprocher, à s'associer.

Travail d'adhésion et Travail de cohésion

Le travail d'adhésion ou de cohésion dans le vide est défini comme les variations d'énergie libre nécessaires pour séparer des unités d'aire de deux surfaces ou milieux qui sont en contact infini avec le vide[131]. Lorsque les deux milieux sont différents, cette énergie est appelée travail d'adhésion W_{12}tandis que pour deux milieux identiques, on parle de travail de cohésion W_{11}.

Energie de surface – tension de surface

L'énergie de surface, ou tension de surface, est l'énergie nécessaire à la création d'une unité d'aire de surface et est égale à l'énergie nécessaire pour séparer deux demi-unités d'aire[131] :

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} W_{11}$$

Pour les solides, l'unité de l'énergie de surface, souvent notée $\gamma_s$sont les mJ.m^{-2}. Pour les liquides, le terme de tension de surface peut être employé. Cette tension de surface est souvent notée γ_l et exprimée en mN.m^{-1}

Energie interfaciale ou tension interfaciale

L'énergie libre développée pour étendre l'aire interfaciale d'une unité entre deux liquides 1 et 2 non miscibles et en contact, est appelée énergie interfaciale ou tension interfaciale. Elle est définie selon l'équation de Dupré[131] :

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2} W_{11} + \frac{1}{2} W_{22} - W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12}$$

4.3.2 Mouillabilité

La mouillabilité d'une surface peut être évaluée grâce à l'observation du comportement d'une goutte de liquide déposée sur cette surface. Ce dépôt engendre une réorganisation de la structure chimique et physique des surfaces sous l'action des forces d'interaction. En fonction des propriétés chimiques et physiques de ces deux milieux : aux échelles microscopique et macroscopique, le réarrangement particulaire peut provoquer la formation d'une goutte proche d'une sphère sur la surface d'accueil ou un étalement de la goutte à la surface d'accueil. L'angle θ formé par la goutte, appelé angle de contact, provient de l'équilibre des énergies des trois interfaces solide/liquide γ_{SL}, liquide/vapeur γ_{LV} et solide/vapeur γ_{SV} (Figure 29).

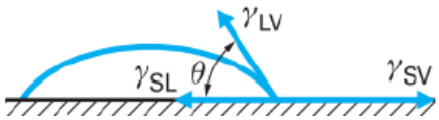


Figure 29 : Etat d'équilibre d'une goutte de liquide posée sur un solide. Béranger et Mazille, 2005[142]

Equation de Young

L'équation de Young permet de relier l'angle de contact θ formé par la goutte déposée sur la surface solide dans un environnement ambiant[131,143] et les trois énergies précédentes:

$$\gamma_{LV} . \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Dans cette équation, ne sont directement accessibles par la mesure que la tension de surface liquide/vapeur γ_{LV} et l'angle de contact θ. De plus, cette équation ne peut être appliquée que pour des surfaces dites idéales, à savoir homogènes, non poreuses, inertes, non rugueuses, insolubles entre autres[52].

Modèle de Owens-Wendt

A partir de la mesure de l'angle de contact, différents modèles sont élaborés comme le modèle de Owens-Wendt[144]. Ce modèle est basé sur l'équation de Young et permet d'évaluer l'énergie de surface des solides. L'équilibre de la goutte de liquide sur le solide est créé par l'action des forces d'interaction qui peuvent être polaires et non polaires. Le modèle considère l'action de ces composantes polaires et non polaires (dispersées) de l'énergie de surface du solide et de la tension de surface du liquide dans la définition de la position de l'équilibre thermodynamique. Son application est décrite par la norme NF EN 828[145]. La rugosité et l'hétérogénéité chimique de la surface du solide ne sont pas intégrées en tant que paramètres dans le modèle de Owens-Wendt, même si leur impact sur le calcul de l'énergie de surface est reconnu par la norme. Ce modèle est notamment appliqué pour évaluer les énergies de surface de surfaces des coffrages[6,35].

L'adhésion entre surfaces est issue des forces d'interaction qui vont se créer entre les surfaces. Ces interactions sont à l'origine de réarrangements moléculaires et de variations d'énergie au niveau des surfaces. Elles se manifestent à différentes échelles : intermoléculaires et intramoléculaires et peuvent être observées à l'échelle nanométrique, par mesure AFM qui est basée sur la détection des forces d'interaction, ainsi qu'à l'échelle micrométrique par l'évaluation de la mouillabilité et de l'énergie de surface. A l'échelle macrométrique, des mesures d'adhérence peuvent permettre d'évaluer indirectement l'adhésion entre deux surfaces.

4.4 Essais d'adhérence

Ces essais sont construits sur trois modes de rupture fondamentaux[125] : mode I (clivage), mode II (cisaillement longitudinal) et mode III (cisaillement transversal) (Figure 30).

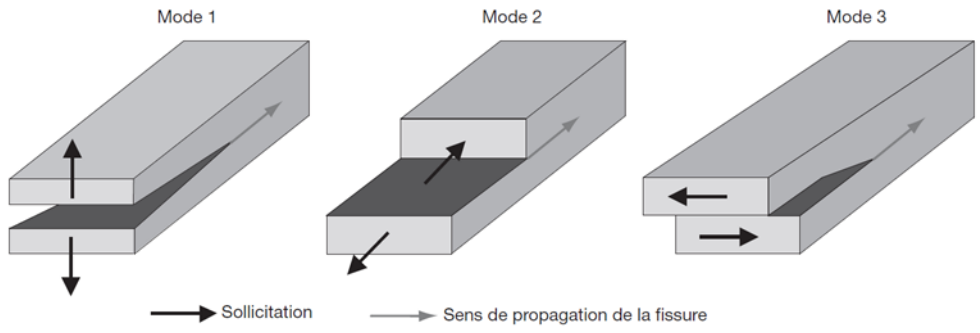


Figure 30 : Schéma des sollicitations et de propagation de fissure pour les trois modes de rupture fondamentaux. Coutelier, 2006[146]

Plus de 300 essais d'adhérence différents sont dénombrés[147]. Ces essais sont généralement effectués dans le but d'évaluer une adhérence importante. Par exemple, parmi les essais utilisés dans le domaine du Génie Civil, l'essai d'arrachement, connu aussi sous le nom de pull off test, permet d'évaluer le comportement de barres d'armature coulées dans le béton. Le transfert des efforts de la barre vers le béton avoisinant est étudié suivant différents paramètres tels que le diamètre de barre,

la résistance en compression du béton, le confinement latéral ou encore le type d'ancrage[148]. Dans le cadre de ce projet, l'adhérence entre le coffrage et le béton doit être minimale pour obtenir une bonne qualité de parement. Il est essentiel, avant de proposer une nouvelle procédure permettant d'évaluer une « faible » adhérence, d'aborder les essais classiques qui sont mis en œuvre.

4.4.1 Rupture d'un assemblage

Dans le cas des assemblages collés, la norme NF EN ISO 10365[149] définit deux types de ruptures : rupture de cohésion et rupture d'adhésion. Selon la norme citée, la rupture de cohésion (Figure 31 a) est la rupture d'un assemblage collé qui, à l'œil nu, se situe dans l'adhésif ou le support. La rupture d'adhésion (Figure 31 b) est la rupture d'un assemblage qui, à l'œil nu, semble être l'interface adhésif/support.

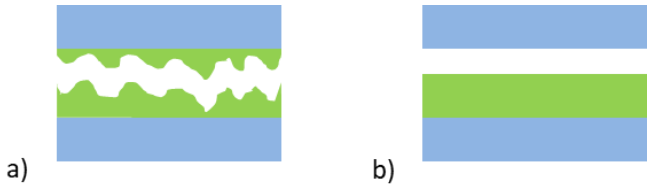


Figure 31 : Schéma des ruptures des assemblages collés : a) Exemple de rupture cohésive, b) Exemple de rupture adhésive

4.4.2 Evaluation de l'adhérence : différentes configurations

L'évaluation de l'adhérence est fonction de la configuration de l'essai mis en place[130] : cisaillement, flexion trois points ou pelage par exemple.

Parmi les essais d'adhérence appliqués au matériau béton, se trouvent les essais de traction directe (Figure 32), appelés également « Pull off test ». Ils peuvent être mis en œuvre pour l'évaluation de couches minces ou de système multicouche constituant un revêtement sur le matériau béton par exemple. Ces essais sont normalisés (NF EN ISO 4624[150], NF EN 1542[151], NF P 98 282[152], ASTM D 4541[153]) et peuvent également être réalisés pour solliciter l'interface entre béton et réparation[154,155].

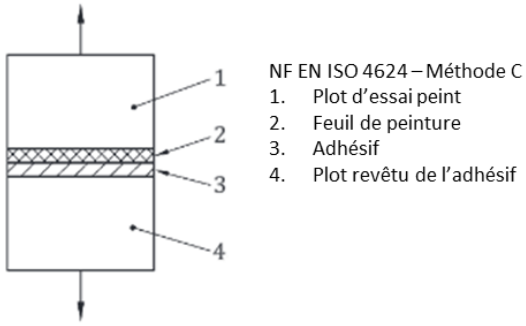


Figure 32 : Schéma de l'essai de traction directe. Norme NF EN ISO 4624

Les essais d'arrachement appelés également « Pull off test » sont, avec l'essai dit « push in », réalisés dans l'étude des problématiques d'interface entre les armatures métalliques (ou connexions) et le béton[123,156–158].

Le principe de l'essai d'arrachement consiste à extraire une armature d'acier coulée dans une éprouvette de béton qui est maintenue en position statique durant l'essai. L'essai push-in reprend les mêmes éléments : armature d'acier coulée dans un bloc de béton, mais pour cet essai, c'est l'éprouvette en béton qui est mobile et repoussée.

La résistance d'un collage ou d'une réparation peut être évaluée par un essai de clivage. Cet essai permet de mesurer l'énergie de fracture, caractéristique physique d'un assemblage[8]. L'énergie de fracture peut aussi être mesurée par des essais de pelage mis en œuvre pour l'évaluation d'un système adhésif entre deux films minces ou un film mince et un substrat rigide. Plusieurs normes, NF EN ISO 8510-2[159] et NF EN 1464[160] par exemple, détaillent les configurations d'un essai de pelage et vont être adaptées au système étudié. Les essais en flexion : trois points ou quatre points permettent également d'évaluer l'énergie de fracture d'un assemblage ou du matériau béton. Ces essais sont régulièrement mis en œuvre dans les études d'adhérence des matériaux bétons[161,162]. L'adhérence des films minces peut aussi être appréciée grâce au test de cloquage/gonflement ou blister-test[163]. Cet essai consiste à coller en partie un film mince sur un substrat percé, ouverture au niveau de laquelle le film n'est pas collé et qui sert à introduire un gaz ou un liquide sous pression. Sous l'effet de cette pression, le film gonfle et forme une cloque jusqu'à une pression critique qui initie son décollement.

La force maximale atteinte peut être retenue comme le paramètre indicateur de la rupture de l'assemblage, et cela dans le cas d'essais différents[164,165]. Par exemple, dans le domaine odontologique, deux types de courbe peuvent être obtenues selon les matériaux testés suivant un essai de type pelage[164]. La force maximale atteinte durant l'essai est retenue comme force de rupture et signe la fin de l'essai, dissociation du système adhésif et du substrat.

4.4.3 Procédé de décoffrage et essais d'adhérence

Lors de la phase de décoffrage, une adhésion minimale avec le béton est recherchée. Plusieurs auteurs ont étudié le procédé de coffrage en s'intéressant à l'effet des huiles de décoffrage[3] sur la facilité à décoffrer, aux frottement du béton contre les parois coffrantes[24], à un système de décoffrage par polarisation du béton[26], sans évaluer spécifiquement l'adhérence coffrage/béton. Spitz *et al.*[35] ont analysé l'adhérence entre différentes surfaces de coffrage et du béton et proposé une configuration d'essai dédiée à l'évaluation des efforts de décoffrage. Ils ont utilisé un dispositif d'essai basé sur la configuration du pull-off test (Figure 33).

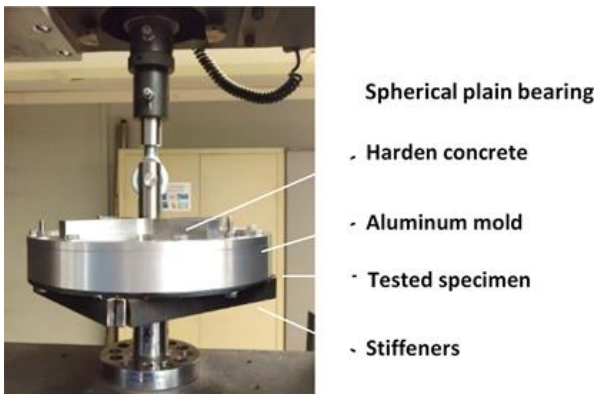


Figure 33 : Essai de pull-off pour l'évaluation de l'adhérence coffrage/béton développé par Spitz *et al.*, 2018[35]

Dans cet essai, un cylindre de béton a été coulé contre une surface de coffrage et l'intégralité des deux aires béton/acier étaient en contact. Un effort de traction centré a été appliqué pour désolidariser le béton du coffrage. L'essai était réalisé après 24 heures de cure. L'adhérence a été déterminée comme le rapport entre la force maximale mesurée durant l'essai et l'aire de contact coffrage/béton. Des mesures de rugosité et d'angle de contact, préalablement réalisées, ont caractérisé les surfaces de coffrage. Après essai, la surface de coffrage couverte par du béton restant a été évaluée par analyse d'images.

L'adhésion entre coffrage et béton se manifeste à différentes échelles : macro, micro et submicrométrique. L'objectif de ce travail est d'analyser les caractéristiques des surfaces en contact et d'évaluer leur influence, en fonction de l'échelle considérée, sur leur adhésion.

La connaissance de la structure de la pâte cimentaire à l'échelle nanoscopique est présente dès les années 1990. Certaines techniques de caractérisation sont, par exemple, employées pour étudier la microstructure des pâtes cimentaires et en particulier celle des CSH, principaux hydrates de la pâte ainsi que la cinétique d'hydratation[92,166]. L'avancée des connaissances est rendue possible par l'émergence de technologies, plus ou moins récentes aujourd'hui, telles que le microscope électronique à balayage avec sonde EDS, la nanoindentation[167–170] ou la microscopie à force atomique[86,119,171–175], entre autres. L'association de ces techniques peut permettre d'obtenir les caractéristiques physico-chimiques d'un état particulier des surfaces cimentaires à des échelles micrométriques et submicrométriques.

Chapitre 2

CARACTERISATION DES SURFACES A DIFFERENTES ECHELLES

1 Caractérisation morphologique, chimique et thermodynamique des surfaces

Le développement de techniques à l'échelle nanométrique pour l'étude d'un des matériaux les plus anciens, le ciment, ouvre depuis plusieurs années de nouvelles voies de compréhension des propriétés physicochimiques du matériau à cette échelle. Celles-ci conditionnent le comportement du matériau aux échelles supérieures : microscopiques et macroscopiques.

1.1 Surface et interface

1.1.1 Surface

D'après le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales (CNTRL) la surface est définie premièrement comme « la partie extérieure d'un corps, d'un objet, qui circonscrit le volume occupé par celui-ci ». Cependant, cette définition n'est pas unique. Plusieurs sont proposées et diffèrent selon le domaine d'emploi, par exemple :

- En Physique : « limite entre deux milieux différents ».
- En Géométrie, Mathématiques : « être géométrique à deux dimensions qui peut être considéré, soit comme l'ensemble des points limitant une portion finie ou infinie de l'espace et jouissant d'une même propriété définie, soit comme engendré par le déplacement d'une courbe dont le mouvement satisfait à une loi déterminée ».
- Sciences des Surfaces : « domaine de recherche visant à déterminer les propriétés physiques et chimiques de la zone de discontinuité entre un solide et un autre milieu, et à étudier les phénomènes qui s'y produisent ».

La dernière définition est retenue dans le cadre de ce travail. Elle fait écho à plusieurs autres définitions relatives à l'étude des surfaces des matériaux[131,176]. La surface est ainsi décrite comme l'aire « réelle » d'une surface rugueuse par Israelachvili[131] et la surface « physique » d'un matériau est définie comme « la partie extérieure qui constitue la limite de l'espace qu'il occupe » par Khawaja[176]. Les normes NF EN ISO 4287[177] et NF EN ISO 17450-1[178] donnent également des définitions d'une surface. Pour le premier document[177], la « surface réelle » correspond à « la surface qui limite le corps et le sépare du milieu environnant ». D'après le second[178], la « surface réelle » est constituée de « l'ensemble des éléments géométriques qui existent physiquement et séparent la totalité de la pièce de son environnement ».

1.1.2 Interface

La notion d'interface est indissociable de celle de surface. Dès qu'une surface est créée, il existe une interface. Cette interface apparaît lorsque des milieux affichent des particules de nature différente[179]. Elle se forme par l'apparition de force d'interaction (forces de liaison attractives ou répulsives) entre les premières couches des matériaux[180]. Selon la nature du contact et sa durée, l'interface peut glisser vers l'interphase. L'interphase entre les matériaux constitue une zone de transition, de dimension plus ou moins importante, au sein de laquelle les particules de chaque matériau se réorganisent sous l'action de forces de liaison[181].

Surface et interface font intervenir les notions de morphologie, de rugosité ainsi que de différences de propriétés physiques et chimiques entre milieux. En effet, la notion de contact entre matériaux est liée à l'apparition de forces d'interaction entre les milieux, entre les matériaux. L'échelle d'observation du contact entre matériaux dépend alors de la capacité de détection et de définition des caractéristiques de physico-chimiques de ces matériaux.

La surface d'un matériau présente une nature chimique et physique ainsi qu'une forme spécifique. L'état de surface peut ainsi être caractérisé suivants des caractéristiques/propriétés :

- morphologiques (géométriques) : rugosité, porosité
- chimiques : nature chimique des composés de surface
- thermodynamiques (physico-chimique) : mouillabilité, énergie de liaison...
- mécanique : élasticité (module d'Young)

La définition de ces caractéristiques doit être accompagnée de l'échelle d'observation. Par exemple, les paramètres d'état de surface (rugosité) peuvent être différents suivant les dimensions de la zone analysée. Les échelles couramment employées sont[182] :

- nanoscopique : à partir du nm
- microscopique : inférieure à 1 mm
- mesoscopique : entre 1 et 100 mm
- macroscropique : supérieure à 100 mm

1.2 Caractéristiques de surface

1.2.1 Caractéristiques morphologiques

Rugosité - Paramètres d'état de surface

Les caractéristiques morphologiques de la surface peuvent être évaluées objectivement à partir de l'analyse des paramètres d'état de surfaces. Ces paramètres peuvent être des paramètres de rugosité 2D calculés sur des profils suivant la norme NF EN ISO 4287[177] ou bien des paramètres de rugosité 3D calculés sur des surfaces suivant la norme NF EN 25178-2[183] (Figure 34). Suivant cette dernière, quatre types de paramètres d'état surfaciques sont définis :

- paramètres de hauteur (ou amplitude) : Sa, Sq, Ssk, Sku, Sp, Sv, Sz, paramètres traitant les informations suivant la direction perpendiculaire à la surface
- paramètres spatiaux (ou espacement): paramètres donnant des informations dans les directions définissant le plan de la surface, calculés à l'aide d'outils mathématiques telle que la fonction d'autocorrélation
- paramètres hybrides : Sdr (rapport de surface interfaciale développée de la surface à échelle limitée)
- paramètres fonctionnels : par exemple les paramètres fonctionnels de volume tels que Vvv ou Vvc.

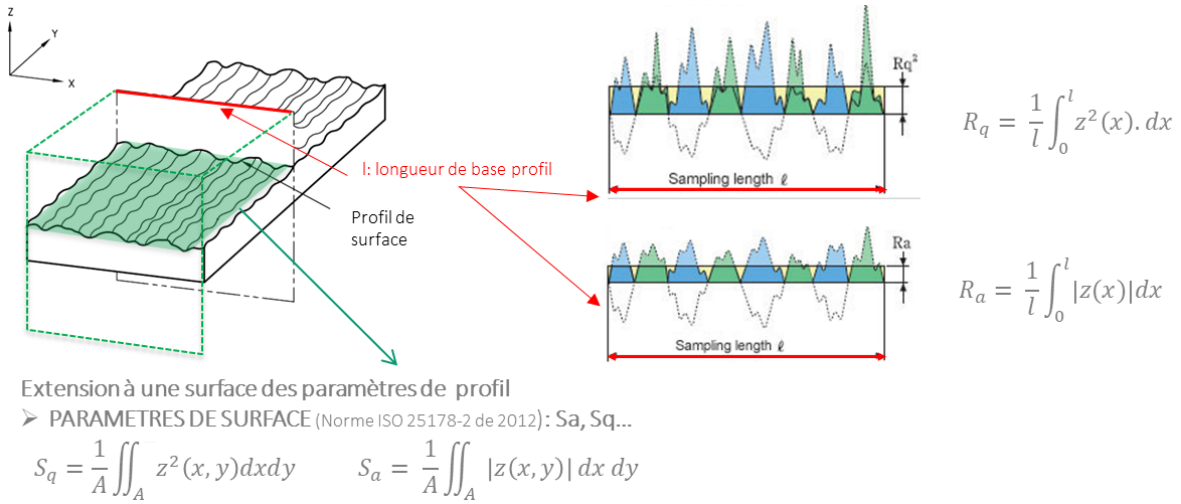


Figure 34 : Représentation schématique de la caractérisation des paramètres d'état de surface suivant un profil (Ra, Rq – norme NF EN ISO 4287[177], images profil : Université Nice Sophia Antipolis) et suivant une surface (Sa, Sq – norme NF EN ISO 25178-2[183])

La définition de paramètres d'état surfaciques, employés dans plusieurs travaux[35,47], peut être précisée (Tableau 3).

Tableau 3 : Paramètres d'états de surface étudiés selon la norme ISO 25178-2[183]

Paramètre surfacique d'amplitude Sa : hauteur moyenne arithmétique, [nm]	$S_a = \frac{1}{A}\iint_A \lvert z(x,y)\rvert\,dx\,dy$
Paramètre surfacique d'amplitude Sq : hauteur moyenne quadratique [nm]	$S_q = \sqrt{\frac{1}{A}\iint_A z^2(x,y)\,dx\,dy}$
Paramètre surfacique hybride Sdr : rapport de surface interfaciale développée de la surface à échelle limitée [%]	$S_{dr} = \frac{1}{A}\left[\iint_A \left(\sqrt{\left[1+\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y}\right)^2\right]}-1\right)dx\,dy\right]$
Paramètre fonctionnel de volume Vvv (p) : espace libre de la vallée de la surface à échelle limitée [nm3/nm²] p est pris égal à 80%	$Vvv = V_v(p) = \frac{K}{100\%}\int_p^{100\%}[S_{mc}(p) - S_{mc}(q)]dq$
Paramètre fonctionnel de volume Vvc (p;q) : espace libre du noyau de la surface à échelle limitée [nm3/nm²] p est pris égal à 10% q est pris égal à 80%	$Vvc = V_v(p) - V_v(q)$

Les différents travaux menés sur l'influence de la rugosité, dans le cas particulier de l'interface coffrage/béton, rapportent essentiellement une caractérisation de la rugosité des faces coffrantes suivant le paramètre de rugosité Ra, éventuellement Rt. Il en est de même pour les surfaces décoffrées en béton. Ce paramètre est le plus employé dans la caractérisation des surfaces[24]. Néanmoins, plusieurs travaux[35,47,184] caractérisent les surfaces des matériaux cimentaires et de coffrage à partir de paramètres surfaciques..

Porosité

La porosité influence la morphologie de la surface. La porosité est la fraction de volume total occupée par un fluide (eau, air ou autre)[45]. La formation des pores est liée à la formulation des bétons (rapport E/C, la composition et la finesse du ciment notamment), leur mise en œuvre et leurs conditions de cure, l'âge de l'échantillon entre autres[185]. La porosité est différente de la surface du matériau par rapport au cœur, elle serait supérieure au niveau de la peau relativement à celle du cœur du matériau[47]. Elle peut être modifiée par l'augmentation ou la diminution du rapport E/C, la finesse de ciment ainsi que l'ajout de d'adjuvants. La mise en œuvre du béton, ses conditions de cure impactent aussi la porosité. L'âge de l'échantillon a également une influence sur la porosité, qui diminue avec le degré d'hydratation[82].

La croissance des hydrates du ciment structure le réseau poreux. Les plus petits pores se localisent au niveau des interfeuillets tandis que les plus imposants sont constitués par les bulles d'air. La distinction des CSH repose notamment sur une différence de densité, liée à la porosité : LD CSH ou HD CSH.

1.2.2 Caractéristiques chimiques

Dans le cas particulier des surfaces cimentaires, rechercher les éléments chimiques composants les phases du ciment, tels que les éléments Ca, Si ou Al par exemple, permet de caractériser la composition chimique de surface. Le repérage de structures plus complexes des phases cimentaires, comme par exemple celles des grains de clinker ou de portlandite, peuvent compléter l'étude de l'état de surface chimique des pâtes. Il est ainsi possible d'accéder à la qualification et la quantification de l'hétérogénéité de composition chimique de la surface cimentaire : d'étudier des structures élémentaires, cristallines et même amorphes[186–188]. Outre les éléments chimiques et les phases constituant le matériau cimentaire, des composés d'origine biologique et organique peuvent aussi être recherchés dans l'objectif d'étudier l'impact de traitement particulier comme celui des agents démoulants ou des pigments de coloration[2,186].

1.2.3 Caractéristiques thermodynamiques

L'état thermodynamique des surfaces est associé à son caractère hydrophile ou hydrophobe, à sa mouillabilité, ainsi qu'à son énergie de surface. L'angle de contact est notamment sensible à la qualité de surface du matériau analysé : hétérogénéité physique et chimique (rugosité, porosité, inhomogénéité chimique…) ainsi qu'aux conditions d'environnement (humidité relative, température). L'analyse de l'évolution de la mouillabilité et de l'énergie de surface peut ainsi permettre d'étudier l'influence des conditions de préparation et de traitement des échantillons ainsi que l'effet de l'environnement de mesure[52,189–191]. Influençant l'adhésion coffrage/ciment-béton, les paramètres thermodynamiques sont parfois associés à des paramètres morphologiques (Sa, Sq…)[6,35,38].

1.3 Techniques de caractérisation

Les caractéristiques morphologiques, chimiques et thermodynamiques d'une surface peuvent être observées, notamment avec des techniques de microscopie, parmi lesquelles peuvent être citées la profilométrie optique ou de contact, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM). Deux différences importantes entre ces techniques peuvent apparaitre : l'existence d'un contact permanent avec la surface et l'échelle d'observation. C'est la complémentarité de ces techniques qui permet une meilleure compréhension de la morphologie de surface et son analyse fine et approfondie.

Pour toutes ces techniques, le principe de base est le même : il s'agit du suivi de l'interaction créée par une source d'excitation au niveau de la surface à analyser, comme l'illustre la Figure 35.

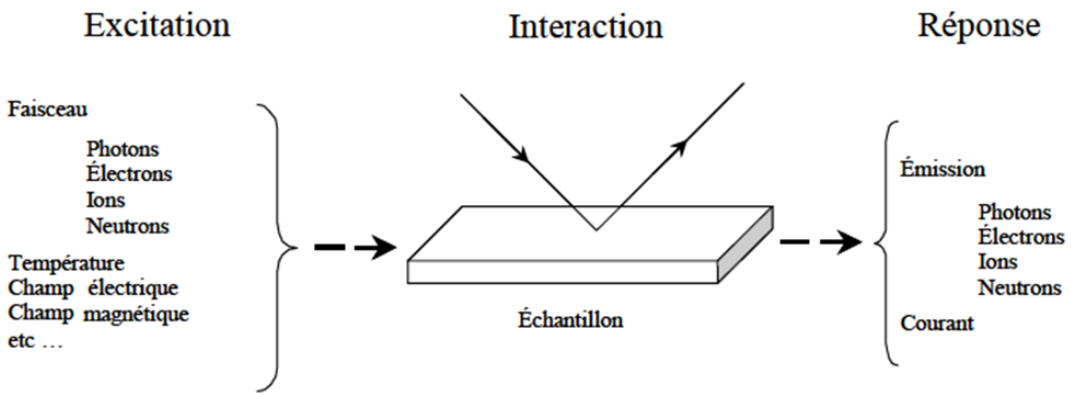


Figure 35 : Principe de caractérisation de surface. Benatmane, 2003[192]

Cette source peut être un faisceau lumineux, un rayonnement électromagnétique ou un palpeur mécanique. L'intérêt de ces techniques est présenté dans cette partie, certains travaux les décrivent plus en détails[192].

1.3.1 Techniques de caractérisation morphologique

La microscopie interférométrique, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique sont trois techniques pouvant être employées pour étudier la morphologie d'une surface. Les échelles d'observation de ces techniques sont variables et peuvent s'étendre du cm au nm.

L'interférométrie permet d'évaluer des paramètres d'état de surface comme par exemple le Sa, Sq. Elle donne des informations en 3D de la surface, sans préparation préalable de celle-ci. A partir des données acquises sur les variations de hauteurs au niveau de la surface, une cartographie de celles-ci est possible sur plusieurs µm². L'interférométrie est appliquée dans de nombreux domaines et à divers types de matériaux (électroniques, semi-conducteurs, cimentaires, métalliques)[35,193,194]. Les paramètres d'état de surface de divers types de surfaces coffrantes sont ainsi évalués avec cette technique[35]. Les travaux d'Apedo *et al.*[193,195] sont les plus récents parmi les travaux traitant de l'évaluation de la rugosité de surface des matériaux cimentaires. D'après les auteurs, l'utilisation de l'interférométrie reste relativement limitée pour l'étude des surfaces cimentaires. En comparant plusieurs techniques de caractérisations morphologiques, il est démontré que l'interférométrie peut

être appliquée à la fois sur des échantillons cimentaires polis et non polis pour évaluer des paramètres de rugosité[193].

Le MEB est une technique d'observation en 2D de la surface. Avec les images MEB, la reconnaissance de formes caractéristiques peut permettre d'associer l'élément observé à un type de structure. Par exemple, dans le domaine des matériaux cimentaires, la portlandite présente, suivant l'environnement d'hydratation, une forme caractéristique hexagonale[52,107,109]. L'observation MEB ne permet pas d'obtenir une évaluation des paramètres d'état de surface. Elle peut par contre constituer une aide à l'estimation de la porosité au niveau de la surface analysée[51]. En effet, à partir de l'analyse d'images MEB obtenues en mode électrons rétrodiffusés (imagerie de contraste chimique), il est possible de repérer les porosités qui apparaissent comme les éléments les plus sombres des images. En outre, certains appareils fonctionnent avec une chambre échantillon sous pression partielle de vapeur d'eau (mode Low Vaccum). Cette configuration s'utilise dans l'étude de développement de biofilm à la surface des pâtes cimentaires. Des morphologies caractéristiques de micro-organismes peuvent alors être repérées[53,187].

L'AFM permet, comme l'interférométrie, d'évaluer des paramètres d'état de surface mais à une échelle plus fine. Des cartographies en 3D de la surface analysée peuvent être établies. Les formes observées sur les images AFM peuvent permettre, comme pour le MEB, de faire l'hypothèse du type de structure observée. Par exemple, dans le domaine des matériaux cimentaires, la structure globulaire des CSH est reconnaissable[92,119,196].

1.3.2 Techniques de caractérisation chimique

Parmi les techniques de caractérisation chimique, le MEB couplé à l'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est la plus usuelle. Elle permet de réaliser une analyse semi-quantitative des éléments chimiques (Ca, Si, Al…) au niveau de la surface analysée (échantillon plan, poli et conducteur). Une cartographie de ces éléments chimiques peut ainsi être établie sur des surfaces de plusieurs µm², en fonction de la tension d'accélération des électrons utilisés et de la porosité du matériau. Dans le cas d'une utilisation en mode Low Vaccum, l'analyse EDS peut être employée, néanmoins la quantification des éléments perd en précision[187]. L'analyse EDS est largement employée dans les études sur les matériaux cimentaires, en tant que technique de repérage des phases cimentaires comme par exemple la portlandite[2,23,38], elle complète le repérage morphologique possible avec le MEB sans EDS. Elle est aussi utilisée dans l'étude de la biodétérioration des ciments et mortiers[197] ou encore comme complément à d'autres techniques de caractérisation morphologique ou/et mécanique comme l'AFM par exemple[119,171,173,174,198,199] . En outre, le traitement des images MEB obtenues en mode électrons rétrodiffusés (imagerie de contraste chimique) permettant l'évaluation de la porosité, rend également possible l'estimation de la quantité d'anhydres et d'hydrates au niveau de la surface analysée[51,200]. Le repérage des grains anhydres et des hydrates se fait, comme pour la porosité, suivant une segmentation sur le niveau de gris : les grains anhydres apparaissant plus clairs que les hydrates en raison de leur masse atomique moyenne plus élevée.

Dans le domaine des matériaux du Génie Civil, la spectroscopie Raman serait appliquée depuis plus de quarante ans[186] mais reste une technique d'usage moins courante que le MEB + EDS. Son application sur les surfaces cimentaires permet de repérer la présence de phases cimentaires comme par exemple les CSH, CH ou encore C3S et C2S[186,201–209].

1.3.3 Techniques de caractérisation des propriétés thermodynamiques

Les appareils de mesure d'angle de contact sont couramment utilisés[6,35,38,40,52,190,210–212]. La méthode de Wilhelmy permet également de déterminer indirectement l'angle de contact entre un liquide et une surface solide[213], ou encore la tension de surface des liquides[3,6]. Ces deux techniques peuvent être employées sur les matériaux du Génie Civil comme les surfaces métalliques ou les surfaces cimentaires. Certains travaux[214,215] présentent une évaluation de l'énergie de surface grâce à l'AFM et la fonctionnalisation des surfaces en contact (pointe/échantillon).

Le Tableau 4 rapporte les caractéristiques et les techniques abordées dont certaines (en gras) seront étudiées, appliquées respectivement, dans ce travail de thèse.

Tableau 4 : Exemples de caractéristiques et de techniques de caractérisation des surfaces, dans le domaine des matériaux du Génie Civil et étudiées dans ce travail de thèse (**en gras**)

	Caractéristiques	Techniques
Morphologie	**Formes**	**Interférométrie**
	Rugosité – paramètres d'état de surface	**MEB**
		AFM
	Porosité	
Chimie	**Eléments chimiques**	MEB BSE + traitement d'images
	Phases cimentaires	**MEB + EDS**
		Raman
Thermodynamique	**Mouillabilité**	**Appareil de mesure d'angle de contact**
	Energie de surface	Lame de Wilhelmy
		AFM

2 Caractérisation mécanique de l'état de surface des matériaux cimentaires

2.1 Modèles de contact classiques

S'il est rapporté[216] que Tabor est le premier à exploiter la relation entre la charge et le déplacement pour l'évaluation des propriétés mécaniques de matériaux, ses recherches s'appuient sur les travaux de Hertz et de Boussinesq qui datent du 19e siècle. Ces derniers ont apporté de précieuses conclusions à la question du contact.

Le contact est effectué par l'application d'une force au niveau de la surface du matériau, réalisée par l'intermédiaire d'une sonde. Cela fait intervenir :

- La géométrie de la sonde et de la surface,
- La force d'appui (charge) qui va jouer sur l'enfoncement, la déformation des surfaces,
- Les interactions entre les deux surfaces : en fonction des conditions environnementales et de l'échelle de sollicitation, de la force appliquée et de l'énergie de surface de la sonde et de la surface

Trois modèles lient la force de chargement au déplacement, lié à la déformation de la surface, sans intégrer les forces d'interaction entre surfaces : les modèles de Boussinesq, de Hertz et de Sneddon (Figure 36).

La forme de la sonde est assimilée à un poinçon plat dans le modèle de Boussinesq, à une sphère dans le modèle de Hertz et à un cône dans le modèle de Sneddon.

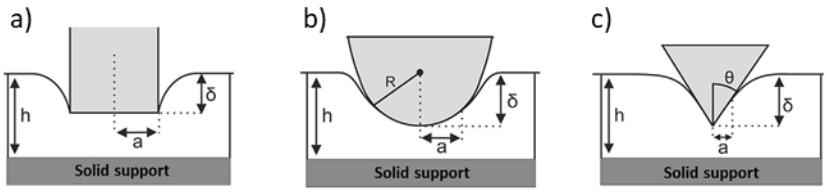


Figure 36 : Schémas des modèles de contact sans forces d'adhésion, Garcia et Garcia, 2018[217]. Les sondes pénètrent la surface sous l'effet d'une force F induisant une profondeur de pénétration δ. Les relations entre F et la profondeur de pénétration δ peuvent être décrites par : a) Boussinesq : poinçon plat (rayon a), Hertz : sphère (rayon R), c) Sneddon : cône (angle θ). La zone de contact est de dimension caractéristique a.

Deux autres modèles ont été développés en considérant l'action des forces d'interaction à distance[140] : les modèles de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) et de Derjaguin, Muller et Toporov (DMT), se basant sur le modèle de Hertz.

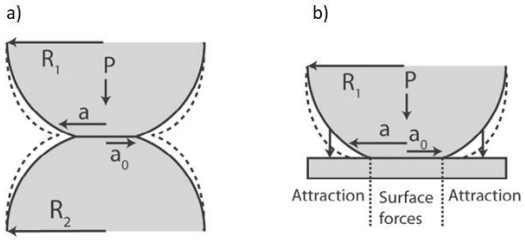


Figure 37 : Schémas des modèles de contact avec forces d'adhésion, O'Rorke *et al.*, 2016[218]. Contact entre deux sphères (dimensions caractéristiques R1 et R2) sous l'action d'une force P. Zone de contact mécanique de dimension caractéristique a_0 et zone d'action des forces d'adhésion de dimension caractéristique a. a) JKR, forces d'adhésion à l'intérieur de la zone de contact uniquement, b) DMT, forces d'adhésion à l'extérieur de la zone de contact considérées

2.1.1 Modèle de Boussinesq : contact poinçon plat et demi espace élastique

Le modèle de Boussinesq s'applique pour le contact entre un poinçon plat et un demi-espace élastique. Une force F est appliquée au niveau du poinçon et le met en contact avec le demi-espace élastique. Dans le cas d'un cycle de charge-décharge élastique, le modèle de Boussinesq définit la relation entre la force F appliquée et le déplacement vertical δ (pénétration du poinçon dans le demi-espace) comme[219] :

$$\delta = \frac{2\,F}{3\,a\,K} \qquad 1$$

avec

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4}\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right) \quad (2)$$

où, a correspond au rayon de contact, δ au déplacement du poinçon, et les paramètres ν_1, E_1 sont des caractéristiques du demi-espace, appelés respectivement coefficient de Poisson et module d'Young, et ν_2, E_2 des caractéristiques du poinçon. Le module d'élasticité réduit de contact, E_c^*, peut être défini par[220]:

$$\frac{1}{E_c^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (3)$$

La relation entre force appliquée au poinçon et pénétration devient ainsi :

$$F = 2aE_c^*\delta \quad (4)$$

L'hypothèse d'une sonde (pointe nanoindentation ou pointe AFM) infiniment raide ou d'une raideur très supérieure à la rigidité du matériau peut être considérée[221]. Dans ce cas, le deuxième terme lié à la rigidité de l'indenteur tend vers 0.

La relation entre la force F et le déplacement δ est linéaire. Dans le domaine élastique, l'allure de la courbe de chargement est une droite dont la pente est identique pour la phase de déchargement. A l'instant du contact, l'aire de contact reste la même durant le cycle charge-décharge pendant que la force augmente et que le déplacement augmente également. Une force négative apparait lorsque le contact et donc l'aire est maintenue constante au-delà de la position initiale du demi espace : un renflement de matière (bourrelet) est présent.

2.1.2 Modèle de Hertz : contact sphère et demi espace élastique

Le modèle de Hertz implique les hypothèses[222,223] :

- les surfaces de deux solides sont continues (suffisamment régulières) et « non conformes »: a << R (Figure 36) (dimensions de la zone de contact petites devant le rayon de courbure)
- les déformations (déplacements) sont petites devant les dimensions des solides : a << R
- les solides sont considérés comme des demi espaces élastiques, linéaires et isotropes
- le frottement au contact entre les deux solides est négligé.

En 1882, Hertz est le premier à proposer une analyse du contact entre deux corps élastiques isotropes. Ces corps sont mis en contact sous l'action d'une force F. Dans le cas d'un cycle de charge-décharge de Hertz dans le domaine élastique, la force F est appliquée à l'échantillon par le biais d'une sphère. La forme du contact sphère/plan varie durant le chargement. Hertz considère qu'il n'existe que des contraintes de compression au niveau de l'aire de contact sous l'action de la force F. Lorsque la force F n'agit plus, le contact entre les corps n'existe plus. Il considère ainsi que les surfaces ne sont pas adhérentes. Les forces d'adhésion sont exclues, leur valeur est nulle:

$$F_{adh} = 0 \quad (5)$$

Au moment du contact sous l'action de F, entre une sphère et un plan infini, le modèle de Hertz démontre une distribution ellipsoïdale des contraintes au niveau de la surface de contact. La pénétration dans l'échantillon, les rayons de contact et de pointe sont liés par :

$$\delta_H(a) = \frac{a^2}{R} \quad (6)$$

L'expression de la force liée à ces contraintes est fonction du rayon de contact a suivant une loi de type puissance[224] :

$$F_H(a) = \frac{4E_c^*}{3R}a^3 \quad (7)$$

où, a correspond au rayon de contact, R au rayon de la pointe, E_c^* au module d'élasticité réduit de contact et δ à la pénétration dans l'échantillon. Comme pour le modèle de Boussinesq, la relation du module d'élasticité réduit de contact peut s'exprimer uniquement en fonction du module d'Young du matériau et de son coefficient de Poisson. La relation peut alors s'écrire :

$$F = \frac{4}{3}\left(\frac{E_1}{1-\nu_1^2}R^{1/2}\delta^{3/2}\right) \quad (8)$$

suivant cette théorie, la force F est comptée comme positive. Ainsi par convention, la force qui va supprimer le contact et s'opposer à F est comptée négativement.

2.1.3 Modèle de Sneddon : contact cône et demi-espace élastique

Le modèle de Sneddon met en contact un cône avec un demi-espace élastique infini. L'aire de contact durant le chargement varie. La force appliquée est proportionnelle à la pénétration dans l'échantillon suivant une loi puissance[225] :

$$F = \frac{2}{\pi}\left(\frac{E_1}{1-\nu_1^2}\tan(\alpha)\,\delta^2\right) \quad (9)$$

où, α correspond au demi-angle de la pointe, δ à la pénétration dans l'échantillon, et par simplification des propriétés du levier, de l'indenteur comme précédemment.

Les forces d'adhésion sont exclues, leur valeur est nulle.

2.1.4 Modèle de Johnson, Kendall et Roberts : Action des forces d'interaction au niveau du contact

Dans le modèle de Johson, Kendall et Roberts, appelé par son acronyme JKR et développé dans les années 70, les forces d'adhésion sont ajoutées à l'analyse du contact entre surfaces. Lorsqu'il n'y a plus de force F s'appliquant au système, un contact est maintenu sous l'action des forces d'adhésion. Le modèle JKR étend le modèle de Hertz à des surfaces adhérentes[226]. Les forces d'adhésion agissantes dans ce modèle sont des forces à courte distance. Les forces de surface sont alors considérées comme ne s'appliquant qu'au niveau de l'aire de contact[226]. Sur la base d'une sphère en contact avec un plan, les équations du modèle JKR définissent l'expression du rayon de contact a par[140] :

$$a^3 = \frac{3R}{4E_c^*}\left(F + 3\pi RW + \sqrt{6\pi RWF + 3\pi RW^2}\right) \qquad 10$$

En partant d'une charge F appliquée, dans le cas où les forces d'adhésion sont considérées, avant le contact et à partir d'une certaine distance, elles vont agir. De même lorsque F est supprimée, les forces d'adhésion tendent à conserver le contact (Figure 38).

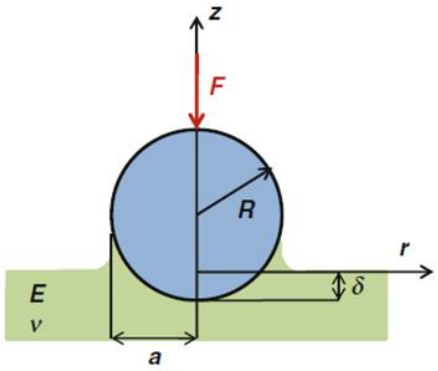


Figure 38 : Représentation schématique action des forces d'adhésion au niveau de la zone de contact au retrait (sphère de rayon R). da Silva *et al.*, 2011[226]

Ces forces d'adhésion sont, dans le cas du modèle JKR, définies par[140,224] :

$$F_{adh} = \frac{3}{2}(\pi RW) = 3(\pi R\gamma) \qquad 11$$

Dans le modèle JKR, l'expression de la force opposée à la force d'adhésion est définie par :

$$F_{JKR} = -\frac{3}{2}(\pi RW) = -3(\pi R\gamma) \qquad 12$$

dans cette équation, W représente le travail de l'adhérence au contact, et γ l'énergie interfaciale.

La force créant la déformée totale peut être interprétée comme l'action de la charge F au niveau de l'aire de contact vue selon la théorie de Hertz et l'action des forces d'adhésion au niveau de l'aire de contact.

2.1.5 Modèle de Derjaguin, Muller et Toporov : Action des forces d'interaction hors zone de contact

Le modèle DMT reprend également le modèle de Hertz mais diffère du modèle JKR en considérant l'action des forces de surface au-delà de la zone de contact, sur une zone annulaire autour de l'aire de contact[140]. Les forces d'adhésion ont des rayons d'action définis qui peuvent s'étendre au-delà de la zone de contact (Figure 39) :

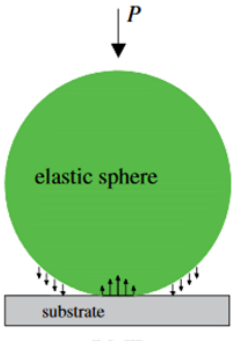


Figure 39 : Représentation schématique de l'action des forces d'adhésion à l'extérieur de la zone de contact. Ciavarella *et al.*, 2019[227]

Ces forces qui se manifestent hors de la zone de contact induisent une déformation dans la zone de contact[226]. L'action de ces deux types de force induit donc la déformée totale de la zone de contact. Le rayon de contact a et la force d'adhésion sont alors définis par les équations[140] :

$$a^3 = \frac{3R}{4E_c^*}(F + 2\pi RW) \quad (13)$$

$$F_{adh} = 2\pi RW = 4\pi R\gamma \quad (14)$$

$$F_{DMT} = -2\pi RW = -4\pi R\gamma \quad (15)$$

2.2 Choix des modèles de contact

Le choix d'un modèle de contact, non adhésif (Hertz, Sneddon, Boussinesq) ou adhésif (JKR, DMT), dépend notamment du matériau d'étude et de ses propriétés, du type de contact entre sa surface et la sonde de l'instrument de mesure (indentation ou AFM). Les modèles adhésifs peuvent être considérés comme des extensions des modèles non adhésifs proposant des solutions pour intégrer l'effet des forces d'adhésion.

Johnson et Greenwood[228] ont proposé une méthode de détermination du modèle de contact (cas du contact élastique, entre sphères) à utiliser en fonction des caractéristiques de la pointe utilisée (rayon de contact), de la contrainte issue de l'action des forces agissantes hors de la zone de contact et du travail d'adhésion.

Les deux modèles JKR et DMT constituent deux cas limites d'un contact adhésif d'après la théorie de Maugis-Dugdale[136,139,140]. Ainsi, dans le cas de matériaux souples avec des forces d'adhésion élevées relativement à la force maximale de chargement et un rayon de courbure important, le modèle JKR est privilégié. Quant au modèle DMT, il est retenu pour des matériaux rigides avec des forces d'adhésion relativement faibles par rapport à la force de chargement et un faible rayon de courbure[135,139,140,229]. La théorie de Hertz peut être appliquée pour tout type de contact lorsque la force de chargement est importante. Le modèle de Hertz ne convient plus lorsque les forces d'adhésion au retrait sont du même ordre de grandeur que la force de chargement[140]. Pour leurs travaux, Efremov *et al.*[229] se réfèrent à la carte de Johnson et Greenwood et rapportent le critère suivant pour lequel les modèles adhésifs doivent être considérés et la théorie de Hertz non appliquée (Figure 40):

$$\left|\frac{F_{ad}}{F_{max}}\right| > 0.05 \qquad 16$$

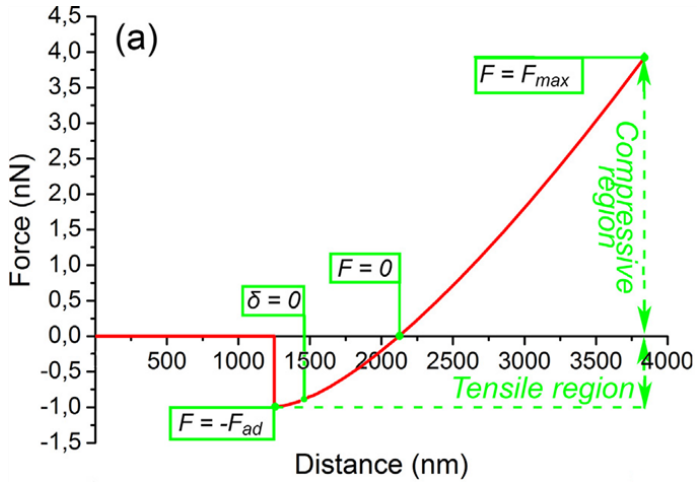


Figure 40 : Définition de F_{ad} et F_{max} pour le critère de validité de la théorie de Hertz d'après Johnson et Greenwood, 1997 et rapporté par Efremov *et al.*, 2015[229].

2.3 Contact et Morphologie de surface

2.3.1 Rugosité et adhésion : modèles de contact

Les principales théories présentées précédemment supposent un contact parfaitement plan entre surfaces. Or une rugosité de surface existe, pour les surfaces cimentaires comme pour d'autres matériaux. Elle est différente suivant l'échelle d'observation, et agit sur la nature du contact, l'action des forces d'adhésion[140]. Il existe des modèles, qui pour lever cette difficulté, proposent de décomposer les systèmes en systèmes à degré de rugosité défini. Cette décomposition permet alors d'atteindre un niveau de contact pour lequel le contact est supposé parfait. Cette décomposition peut être décrite comme la fragmentation, à plus faible échelle, des aspérités des surfaces en contact. Un caractère fractal est ainsi défini pour les surfaces. Il est, par exemple, étudié pour comprendre l'impact du niveau de rugosité sur l'adhésion de cellules osseuses[230]. Les modèles de contact classiques peuvent aussi être modifiés par attribution d'un degré polynomial aux surfaces[140] : modèles de Hertz-n, JKR-n et DMT-n.

Plusieurs modèles (Figure 41) proposant d'intégrer l'impact des aspérités des surfaces (sphère/plan) sur l'évaluation des forces d'adhésion[231] peuvent être cités. Ils considèrent le contact d'une sphère par rapport à un plan.

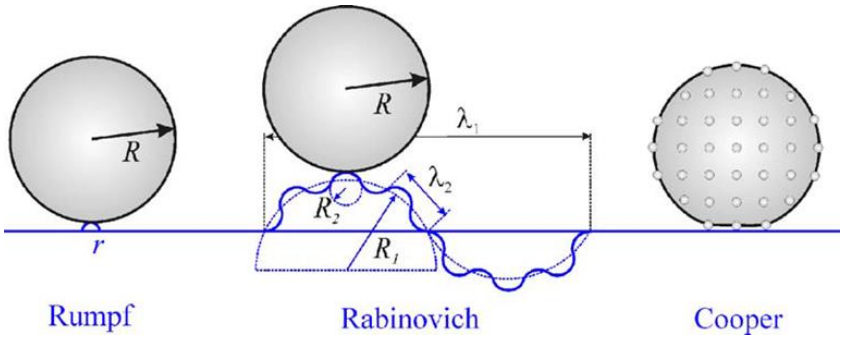


Figure 41 : Représentation schématique des modèles de Rumpf, Rabinovich et Cooper intégrant l'effet de la rugosité de surface sur l'adhésion. Butt *et al.*, 2005[231]

Ces modèles sont décrits en détail par Butt *et al.*[231]. Le modèle de Rumpf assimile les aspérités de la surface plane à des demi-sphères de très faibles dimensions (rayon r) relativement au rayon R de la sphère. L'adhésion entre cette surface à demi-sphères et la particule de rayon plus important est réduite par rapport à un contact sphère/plan. Le modèle de Rabinovich modifie le précédent et intègre un paramètre de rugosité de surface, RMS[1], dans l'expression des forces d'adhésion. Cependant, ce facteur est dépendant de l'échelle d'observation. Ce modèle est modifié par une nouvelle expression de la force d'adhésion. Celle-ci intègre des paramètres d'échelle associés à la valeur de RMS. Ces paramètres d'échelle correspondent à la distance minimale qui distingue deux aspérités positives des surfaces et notés λ_1 et λ_2. Ces modèles sont notamment appliqués dans différentes études : titane déposé sur un wafer de silicone, et particules de lactose et de verre en contact avec différents types de polymères[231]. Le modèle de Cooper envisage la rugosité des surfaces comme des sphères uniformément réparties à la surface de la sphère de plus grand rayon.

L'état de surface des matériaux a un impact indéniable sur la nature du contact entre la sonde et la surface et participe à l'adhésion entre ces deux solides. Les différents modèles présentés[231] aident à approcher la forme du contact en tenant compte des variations de hauteurs mais dans le cas de « géométries simples »: contact sphères/plan, sphère/sphère. Devant la multiplicité des modèles existants, la complexité de l'évaluation de la géométrie des surfaces et de la forme du contact est manifeste.

2.3.2 Etat de surface cimentaire : traitements préalables à la caractérisation

La pâte cimentaire présente trois caractéristiques induisant des difficultés de choix des modèles applicables en raison de : sa rugosité, sa porosité et son hétérogénéité. La préparation de la surface : du polissage, de l'enrobage et de l'imprégnation va influencer les analyses morphologique, chimique et mécanique de ces surfaces.

L'intérêt d'un traitement préalable de la surface de l'échantillon dépend du sujet d'étude. Les propriétés de surface sont différentes de celles du cœur de l'échantillon. La surface présente un état

[1] RMS : valeur moyenne quadratique de la rugosité de surface[231]

particulier : avec ses propriétés morphologiques, chimiques et mécaniques propres. Ainsi, lorsque ce sont les propriétés de la masse de l'échantillon qui sont recherchées, il est préférable de supprimer l'état originel et spécifique de la surface pour atteindre un état assimilable au cœur de l'échantillon. La fabrication des échantillons peut, en effet, engendrer des défauts de surface comme des aspérités dues au coffrage par exemple ou bien des fissures dues au découpage de l'échantillon. Il est ainsi nécessaire de retirer cette couche de surface modifiée pour atteindre les propriétés représentatives du corps de l'échantillon[232,233]. Néanmoins, un traitement de surface modifie l'état de surface de l'échantillon : des artefacts de polissage peuvent survenir par exemple.

Pour les travaux de cette thèse, il est primordial de préserver autant que faire se peut l'état de surface morphologique, chimique et mécanique de la surface cimentaire à 24 heures ayant été contact avec le coffrage. Dans cet objectif, aucun traitement ou préparation de surface n'est appliqué, et ceci pour toutes les techniques de caractérisation employées : interférométrie, MEB, AFM, spectroscopie Raman.

Pour les mesures à l'échelle très fine de l'AFM et où la notion de contact est complexe à appréhender, la conservation de l'état de surface brut après décoffrage entraîne une contrainte expérimentale de réalisation de la mesure AFM ainsi que de traitement des données obtenues par ces mesures. Généralement, dans les études traitant des propriétés mécaniques, un polissage est réalisé au préalable des mesures[102,119,173,174,196,234,235]. Les travaux concernant l'évaluation des propriétés mécaniques sans préparation de surface sont plus rares[201,236]. Le polissage pratiqué avant les mesures d'évaluation de propriétés mécaniques de surface peut créer des artefacts (tassement, confinement, arrachement de matière) et produire des structures qui ne sont pas propres aux matériaux[172,237,238]. L'analyse de la structure peut en être faussée. Par exemple, Peled *et al.*[119] ne pratiquent pas l'imprégnation qui, selon eux, impacterait la topographie mesurée par AFM mais choisissent de polir les surfaces d'étude. D'autres auteurs[102,174,175,196] mettent en place des procédures de traitement de surface qui garantissent selon eux l'obtention d'une surface considérée suffisamment lisse pour appliquer les théories de contact. Certains auteurs[234,239] proposent des critères d'évaluation du seuil de rugosité acceptable pour assurer la répétabilité des mesures d'indentation instrumentée. Miller *et al.*[234], par exemple, présentent un critère sur la rugosité de la surface cimentaire pour déterminer la faisabilité des essais d'indentation instrumentée. Ce critère définit une relation liant une rugosité seuil, évaluée par la valeur du paramètre RMS, la profondeur de pénétration de l'hétérogénéité (phase) dominante, la dimension de la surface analysée et celle de l'hétérogénéité (phase) dominante.

Un traitement de surface est aussi généralement appliqué comme préalable à la caractérisation chimique de la microstructure des ciments, mortiers ou béton par MEB[170,173,233,240,241]. Ce traitement consiste principalement en une préparation des échantillons par polissage puis par enrobage et éventuellement en une métallisation. L'enrobage, l'imprégnation sont recommandés notamment pour stabiliser la structure du matériau poreux qui pourrait être fragilisée par le polissage[233,242,243]. En outre, le repérage des pores et des vides est rapporté comme étant plus aisé[242]. Dans certaines études, le polissage des surfaces des échantillons peut être aussi réalisé préalablement aux mesures de rugosité[51] ou à l'analyse de l'angle de contact [52] sur des surfaces cimentaires.

2.4 Indentation, micro indentation, nano indentation

Au début du 20e siècle, Brinell[168,244] trouve une relation une relation empirique pour évaluer la dureté des matériaux. Il a proposé une relation entre la géométrie de l'empreinte laissée par une bille en acier ou de tungstène contre un échantillon d'alliage. Depuis, l'indentation est utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux. Cette technique fait l'objet d'une littérature abondante[220,222,237,245–248]. La première application de l'indentation à l'échelle du micron a été réalisée par Tabor en 1948[216]. Depuis, l'indentation ou la micro-indentation continue d'être employée pour la caractérisation mécanique des surfaces cimentaires.

2.4.1 Nanoindentation

Procédé de nanoindentation

Les termes indentation et indentation instrumentée (ou nanoindentation, voire nanoindentation instrumentée) peuvent être distingués[220,237,245,247]. L'indentation instrumentée ou la nanoindentation permet de suivre l'évolution du couple charge P et profondeur d'indentation durant tout l'essai. L'indentation correspond à la mesure d'une déformation sous une charge maximale. De plus, d'après Nguyen[237], le terme microindentation est utilisé pour des charges entre 0.1 et 10 N tandis que le terme nanoindentation est privilégié pour les charges inférieures à 1N. Dans les paragraphes suivants, la nanoindentation, permettant le suivi en continu de la profondeur de pénétration dans l'échantillon en fonction de la charge appliquée, est retenue.

La nanoindentation est une technique destructive qui consiste à mesurer les propriétés mécaniques des matériaux à différentes échelles. A l'échelle micro et sub-micro, une sonde micrométrique vient en contact avec la surface du matériau. Cette sonde applique une charge P connue qui permet, grâce au suivi simultané de la profondeur de pénétration dans le matériau, notée h, d'établir le comportement mécanique de ce dernier à partir de la courbe de force P-h. Les modèles de la mécanique du contact sont utilisés pour analyser ce comportement et les problématiques liées à la morphologie de la surface, sa rugosité, sont généralement levées par polissage des surfaces avant l'essai d'indentation.

Les essais de nanoindentation instrumentée sont réalisés grâce à un nanoindenteur. Le système du nanoindenteur (Figure 42) comporte une tête d'indentation (indenteur) qui vient au contact de l'échantillon. Cette tête d'indentation, la sonde, est solidaire d'une colonne d'indentation. L'application de la charge se fait donc selon Z, axe normal relativement à la surface de l'échantillon contenue dans le plan d'axes X, Y.

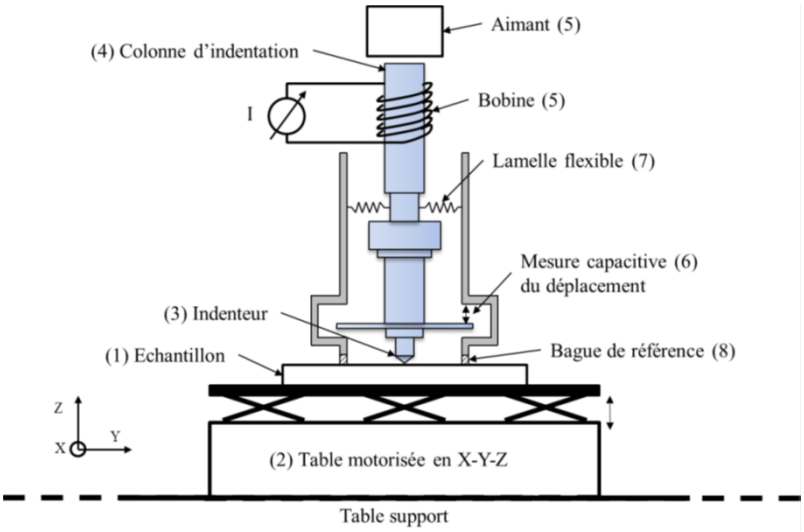


Figure 42 : Schéma d'un nanoindenteur. Renner, 2016[247]

Il existe ainsi une raideur propre au système de mesure, indenteur - colonne, dont l'ordre de grandeur peut atteindre les millions de N/m pour les instruments les plus raides[245]. La sensibilité des capteurs en force et en déplacement permettent d'atteindre les échelles micrométrique et nanométrique[220].

A titre d'exemple, dans ses travaux de nanoindentation sur des matériaux cimentaires, Nguyen[237] travaille dans une gamme de force, pour la force maximale de chargement, comprise entre 0.1 et 500 mN et les profondeurs de pénétrations atteintes maximales sont de 40 µm ou 200 µm, pour un taux de charge pouvant aller jusqu'à 10 N/min. Par comparaison, Chen *et al.*[249] réalisent des essais de nanoindentation avec une force maximale de chargement de 4 mN stabilisée pendant 5 secondes après un chargement de 10 secondes, pour une profondeur de pénétration maximale de 310 nm; la décharge est réalisée sur 10 secondes.

L'indenteur est constitué par un matériau de dureté plus importante que l'échantillon à tester, généralement de diamant[220]. La géométrie de ces pointes peut varier[220] : l'indenteur pyramidal à base carrée est appelé indenteur Vickers, celui à base triangulaire indenteur Berkovich par exemple (Figure 43).

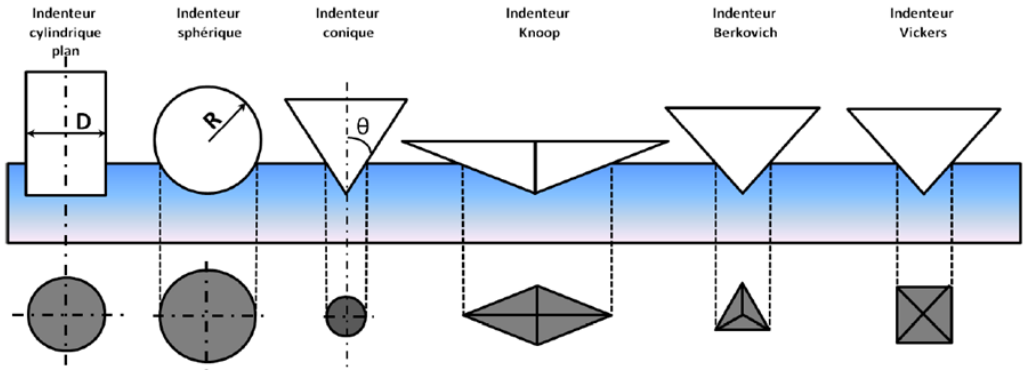


Figure 43 : Exemples d'indenteurs - pointes utilisés en nanoindentation. Guillonneau, 2012[220]

Les essais de nanoindentation peuvent être également faits avec l'AFM. Dans ce cas, le mode Tapping est employé. Les forces de chargement varient dans un intervalle de 1 à 100 µN, dans le cas

de l'utilisation d'un levier standard avec une pointe en diamant. Ce levier est en métal et présente une raideur comprise entre 0.01 - 1 N/m, 20 - 100 N/m, 100 - 300 N/m. La fréquence de travail, fréquence de résonance, se situe entre 35 et 70 kHz. Les dimensions des pointes en nanoindentation AFM sont plus faibles qu'en nanoindentation : respectivement de l'ordre de la dizaine à plusieurs dizaines de nanomètres (40 nm par exemple[225]) et plusieurs centaines de nanomètres (par exemple[238] 600 nm ou encore[225] 150 nm). Jones[225] étudie les propriétés élastiques des CSH grâce à des essais de nanoindentation par AFM comparés à des essais de nanoindentation instrumentée. Il utilise une pointe Berkovich pour ces derniers et une pointe à trois faces (cube corner) pour les essais de nanoindentation par AFM. La Figure 44 représente les dimensions relatives de chacune des pointes.

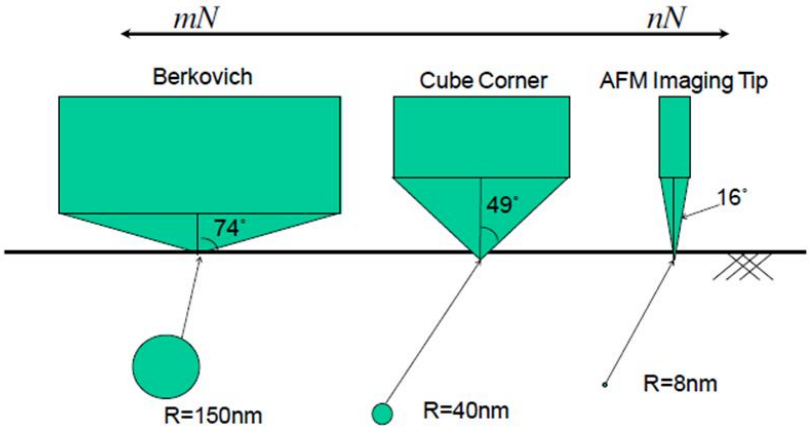


Figure 44 : Schéma des pointes utilisées en nanoindentation, nanoindentation par AFM et pour l'imagerie par AFM avec leurs dimensions relatives et la gamme de force associée. Jones, 2011[225]. Les dimensions de la pointe AFM pour l'imagerie sont comparables à celles d'une pointe utilisée en AFM Peak Force.

Courbes de force en nanoindentation

Un essai de nanoindentation est composé d'une phase de chargement et d'une phase de déchargement. La courbe expérimentale d'un tel essai (Figure 45) représente ces deux phases.

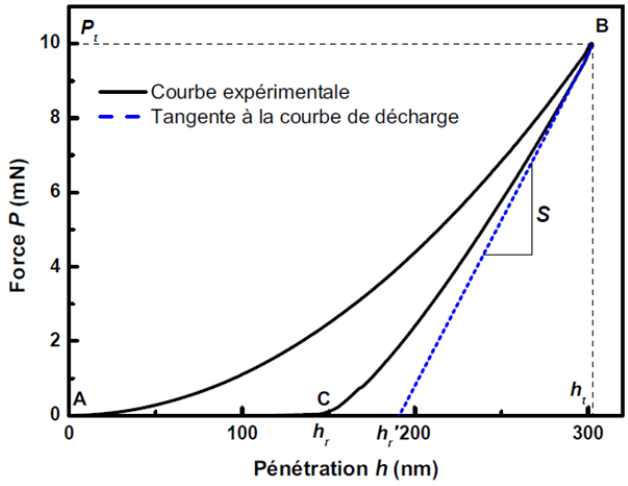


Figure 45 : Courbe de chargement-déchargement lors d'un essai de nano-indentation: AB : charge, BC : décharge. Définition de la raideur de contact S sur la courbe de décharge. Guillonneau, 2012[220]

Courbe de chargement

Le choix du modèle théorique de contact peut être déterminé par l'étude de la courbe de chargement. En effet, différents auteurs[220,237,248] précisent que la relation entre la force F (notée P sur la figure précédente) et la profondeur de pénétration δ (notée h sur la figure précédente) durant le chargement peut s'exprimer par une loi de type puissance du type $F \propto k.\delta^m$, dont l'exposant m peut varier entre 1 et 2, k dépend de la géométrie de la pointe, la géométrie du contact pointe/échantillon et des propriétés mécaniques respectives de la pointe et de l'échantillon (module d'Young, coefficient de Poisson). Trois allures caractéristiques de courbes correspondent à ces exposants : la droite associée au modèle de Boussinesq (poinçon plat cylindrique, m=1) et la parabole associée au modèle de Sneddon (cône, m=2), la troisième, associée à celui de Hertz (sphère, m=1,5). Loubet[250] rapporte différentes méthodes pour exploiter la courbe de charge et en particulier un traitement consistant à représenter la courbe log (force) = log (déplacement) pour évaluer la forme du contact pointe/échantillon. Cette courbe log-log permet d'extraire l'exposant de la loi de chargement[250]. Il peut être noté que la définition de l'origine (point initial du chargement) impacte fortement l'allure de la courbe[222,250]. La définition de l'origine du chargement dépend notamment de la charge maximale de chargement et de la sensibilité de l'appareil (détection de la variation de charge)[222]. La charge minimale qui peut être détectée induit un déplacement initial, noté h_i sur la Figure 46, qui doit être ajouté aux déplacements relevés.

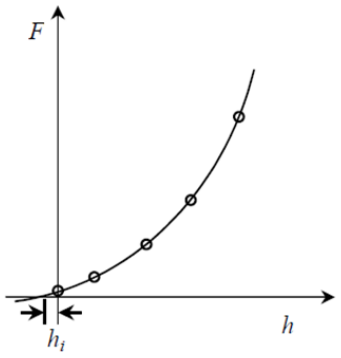


Figure 46 : Profondeur initiale de chargement lors d'un essai d'indentation. Oumarou, 2009[222]

Les difficultés pour choisir le modèle de contact et donc pour l'analyse des essais d'indentation restent liés notamment à la définition correcte la géométrie de la pointe et de l'hétérogénéité de surface (présence de grains, rugosité...). La dispersion des valeurs de l'exposant est dépendante des dimensions relatives de la pointe, de l'enfoncement et des rugosités de surface[250]. Par exemple, dans le cas de mesures d'indentation avec une même pointe AFM sur du polystyrène[245], les valeurs d'exposant évaluées sur la courbe log-log de charge sont comprises entre 1.4 et 2.2. Le modèle de Hertz est appliqué pour des valeurs d'exposant entre 1.45 et 1.55 et le modèle de Sneddon pour des exposants entre 1.95 et 2.05.

Courbe de déchargement

Les propriétés mécaniques de l'échantillon, raideur de contact, module d'Young et dureté, peuvent être calculées à partir de la courbe de déchargement.

Modèle de Doerner et Nix - Début de décharge élastique linéaire

Pour Doerner et Nix, le début de la décharge est supposé élastique linéaire. Suivant cette dernière hypothèse, la décharge est assimilable à une décharge suivant une loi du type poinçon cylindrique plat de même rayon que l'indenteur (loi de Boussinesq) pour laquelle l'aire de contact reste constante. Dans ce cas, la raideur de contact S est définie par la pente de la tangente à la charge maximale (Figure 45) et est exprimée par[220,222,248] :

$$S = \frac{dP}{dh}(h_{max}) \qquad 17$$

En supposant un début de décharge élastique linéaire (loi d'un poinçon plat de rayon a), l'équation de la droite Bh_r, de la Figure 45 s'exprime par[220] :

$$P = 2aE_c^*(h - h_{r'}) \qquad 18$$

En considérant la dérivée de cette expression par h, pour un matériau homogène, la raideur de contact est obtenue et s'exprime par :

$$S = 2aE_c^* = \frac{2}{\sqrt{\pi}}E_c^*\sqrt{A_c} \qquad 19$$

avec a, le rayon du poinçon cylindrique plat, A_c l'aire de contact et E_c^* le module d'élasticité réduit de contact, lié aux modules d'Young et aux coefficients du matériau et de la sonde par l'équation 3. L'expression de la raideur S est modifiée pour les indenteurs non axisymétriques, autres que sphérique, conique et cylindrique. La géométrie des indenteurs non axisymétriques est alors intégrée par l'ajout d'un coefficient β dans l'expression de la raideur S. Le coefficient β vaut 1.034 par exemple pour une pointe Berkovich, 1.012 pour une pointe Vickers[220].

Doerner et Nix ont confirmé par des essais d'indentation avec une pointe Berkovich le début de décharge linéaire et donc l'expression de la raideur suivant une loi de poinçon plat; Loubet l'a réalisé pour des essais avec une pointe Vickers[220,237]. L'hypothèse de la décharge élastique linéaire permet donc d'évaluer à partir de la raideur, et de la connaissance de l'aire de contact, le module d'Young du matériau. Il est précisé[222] que l'ajustement de tangente est fait sur le premier tiers de la courbe de décharge.

Courbe de décharge non linéaire - définition en loi puissance

La courbe de déchargement expérimentale n'est toutefois pas forcément linéaire, comme par exemple pour les indenteurs pyramidaux[220]. Elle se positionne entre deux situations extrêmes et illustrées à la Figure 47 : décharge suivant une loi élastique du poinçon plat (Boussinesq) et décharge suivant une loi élastique du poinçon conique (Sneddon).

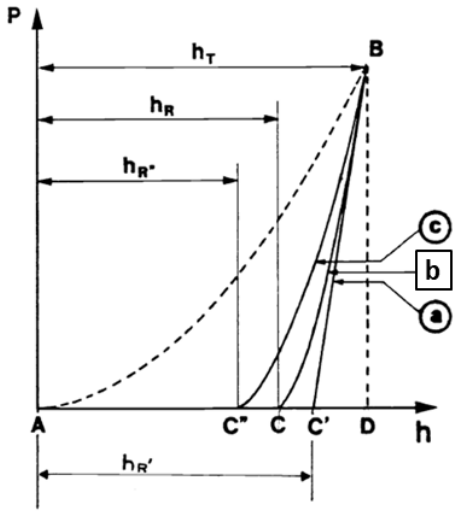


Figure 47 : Courbe de décharge expérimentale b portion BC) : a) décharge suivant une loi du poinçon plan (Boussinesq) et c) décharge suivant une loi du poinçon conique. Loubet, 1986[250]

La courbe de déchargement peut ainsi être assimilée à une loi puissance avec un exposant compris entre 1 et 2. Les travaux de Loubet, et ceux d'Oliver and Pharr se rejoignent et expriment ainsi le comportement de cette courbe par l'expression[220] :

$$S = \alpha m (h - h_r)^{m-1} \qquad 20$$

Hin[248] précise que l'expression en loi puissance de la courbe de déchargement est modifiée par Antunes *et al.*[251] sur la base de travaux d'indentation Vickers et devient:

$$P = \alpha (h - h_r)^m + P_0 \qquad 21$$

avec α et m qui doivent être déterminés par ajustement de la courbe de décharge, sur la base de multiples essais de chargement/déchargement.

Modèle d'Oliver et Pharr - Modèle de Loubet

La définition de la raideur de contact permet d'évaluer le module d'Young du matériau, en considérant une décharge élastique linéaire et en connaissant l'aire de contact. L'évaluation de l'aire de contact distingue les modèles d'Oliver et Pharr et de Loubet. Dans le modèle d'Oliver et Pharr, un comportement générant un affaissement est décrit alors que le modèle de Loubet retient la formation d'un bourrelet (Figure 48).

Le modèle d'Oliver et Pharr est couramment utilisé, en particulier dans le domaine des matériaux cimentaires[102,167,196,243,249,252–254]. Certains auteurs utilisent également la méthodologie de Doerner et Nix pour les matériaux cimentaires[102]. Moins utilisé[246], le modèle de Loubet convient pour les matériaux au comportement plastique tout en restant cohérent pour les matériaux au comportement élastique.

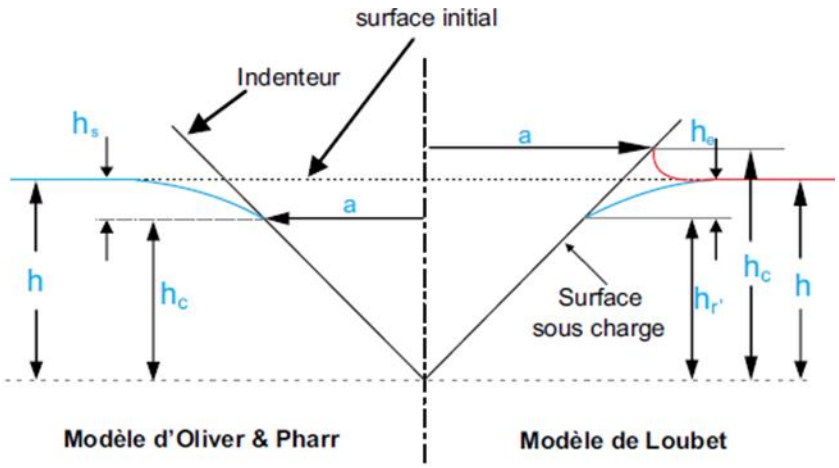


Figure 48 : Aire de contact projetée : modèle d'Oliver et Pharr et modèle de Loubet. Nguyen, 2017[237]

L'expression de la courbe de décharge est ainsi dépendante de la forme de contact pointe/surface et des hypothèses faites sur cette forme. La détermination de cette forme peut se faire par connaissance du type de pointe utilisée (Berkovich, Vickers par exemple) et/ou par mesure de la forme de l'empreinte laissée à la surface du matériau après le cycle de chargement/déchargement. La définition de la forme de l'empreinte peut être évaluée par différentes techniques telles que l'interférométrie ou l'AFM[247].

2.4.2 Evaluation des propriétés mécaniques par nanoindentation

La littérature est riche de travaux de micro ou nanoindentation sur pâte cimentaire[117,167–170,172,196,238,239,249,254–260]. Les mesures d'indentation se font à des temps d'hydratation variés, avec des rapports E/C et des types de ciment différents. Après décoffrage, les échantillons cimentaires sont enrobés ou imprégnés dans la résine avant d'être polis. L'imprégnation ou l'enrobage sont justifiés par les différents auteurs afin de conserver la structure cimentaire fragile[117,170,254] durant le polissage. Les auteurs pratiquant le polissage des surfaces cimentaires expliquent la nécessité de cette étape afin d'obtenir une surface plane avec le moins d'aspérités possibles pour assurer la répétabilité des mesures d'indentation[169,261]. Il est cependant relevé que le polissage n'est pas sans conséquence sur l'évaluation des propriétés des matériaux[172,237,238].

Les résultats d'indentation instrumentée sont majoritairement traités suivant la technique de déconvolution qui analyse la répartition statistique des modules d'Young des différentes phases[94,168,237,249,257,258]. Les distributions des modules d'Young, ou des modules d'indentation (M) qui sont liés, peuvent être qualifiées de multimodales (Figure 49) : les différents modes étant associés aux diverses phases cimentaires (CSH, CH, anhydres par exemple).

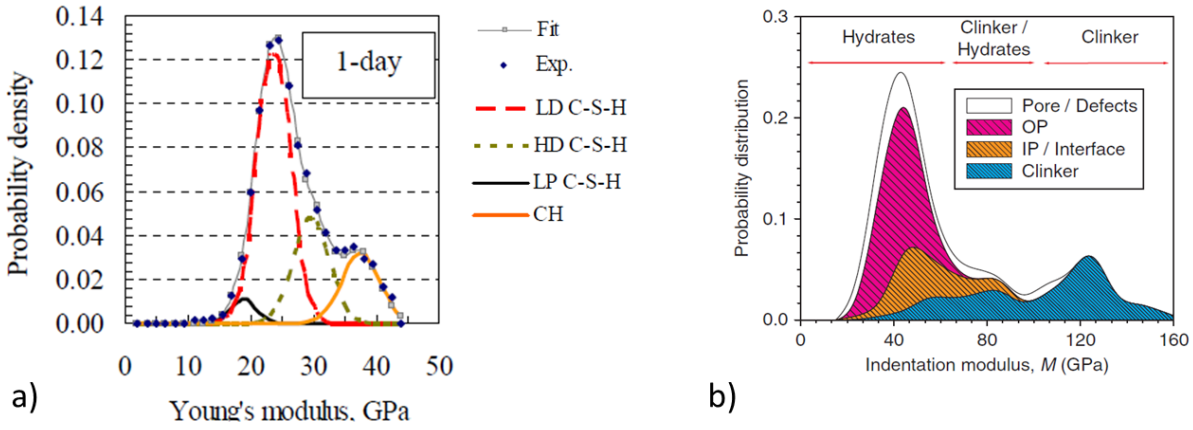


Figure 49 : Exemples de distributions multimodales de module obtenus par indentation instrumentée a) Distribution des modules d'Young, Zhu *et al.,* 2012[254] . b) Distribution des modules d'indentation (fonction du module d'Young du matériau et de son coefficient de Poisson) Chen *et al.,*2010[249]

Le Tableau 5 suivant rapporte des valeurs de modules d'Young obtenus par indentation instrumentée. D'autres synthèses peuvent compléter ce tableau[102,237].

L'effet de l'hydratation, du rapport E/C et d'éventuels ajouts ou traitement particulier comme un traitement thermique sur la valeur des modules d'Young, en particulier des CSH, a été étudié par certains auteurs[102,196,258]. La valeur du module d'Young ne dépendrait ni du rapport E/C[196,237,258], ni du temps d'hydratation[170,196,243,254]. Les valeurs des modules d'Young des différentes phases (Tableau 5) semblent le confirmer. Selon Vandamme[258], les propriétés mécaniques des CSH ne sont fonction que de leur densité (LD CSH ou HD CSH voire même Ultra High Density (UHD) qui peuvent contenir de la portlandite CSH). Plusieurs auteurs[196,237,254] notent en parallèle de l'évolution du module d'Young, l'évolution de la fraction volumique des phases. La fraction volumique des phases hydratées dépend, quant à elle, du rapport E/C et du temps d'hydratation.

Tableau 5 : Valeurs des modules élastiques de phases cimentaires anhydres et hydratées, obtenues par analyse d'essais d'indentation instrumentée

Référence	Velez *et al.*, 2001[167]	Acker, 2001[262]	Constantinides et Ulm, 2004[102]	Zhu *et al.*, 2009[243]	Zhu *et al.*, 2007[253]	Howind *et al.*, 2011[170]	Mondal *et al.*, 2007[261]	Jones, 2011[225]	Chen *et al.*, 2010[249]	Zhu *et al.*, 2012[254]	Constantinides et Ulm, 2007[94]	Hughes et Trtik 2004[259]
E/C	synthèse phase	0,42	0,5	0,4	0,35	0,4	0,45	0,4	0,2	0,4	0,5	0,45
Age échantillon			27 jours	24 h	28 jours	7 jours	1 mois	90 jours	1 an	1 jour	5 mois	1
Propriété mécanique	Elastic modulus E (Gpa)	Elastic modulus E (Gpa)	Elastic modulus (GPa)	Elastic modulus E (GPa)	Elastic modulus E (GPa)	Young modulus E (GPa)	Elastic modulus E (GPa)	Elastic Young's modulus E	Indentation modulus M (GPa)	Young modulus E (GPa)	Indentation modulus M (GPa)	Elastic modulus E (GPa)
hydrates					10-40							
Inner CSH									40-45			22,97
Outer CSH									30-55			25,74 ± 10,84
loose-packed CSH				17,1		18,45 ±2,45						
CSH							31,16 ± 2,51	intervalle		intervalle		
CSH LD		20 ± 2	21,7 ± 2,2	24,4	23,4 ± 3,4	24,84 ± 3,62	22,89 ± 0,76				18,2 ± 4,2	
CSH HD		31 ± 4	29,4 ± 2,4	30,6	31,4 ± 2,1	32,92 ± 3,36	41,45 ± 1,75				29,1 ± 4	
clinker + CSH												46,07 ± 33,58
CH		36 ± 3	38 ± 5			40,52 ± 2,14					40,3 ± 4,2	29,05 ± 9,95
clinker + CH												26,61 ± 10,86
CH + CSH												26,53 ± 8
Phase anhydre partiellement hydratée					50-122				80-90			
anhydre							122,2 ± 7,85		120			45,32 ± 30,12
C2S	130 ± 20	140 ± 10										
C3S	135 ± 7	135 ± 7										
C3A	145 ± 10	160 ± 10										
C4AF	125 ± 25											
alite	125 ± 7											
bélite	127 ± 10											

Mondal[196] étudie l'influence du rapport E/C à temps d'hydratation égal, fixé à 10 jours (E/C : 0.35; 0.5 et 0.65). Quel que soit le rapport E/C, les modules d'Young faibles et élevés de CSH sont présents autour des grains non hydratés. Il n'est pas prouvé que les modules les plus élevés se trouvent systématiquement proches des grains anhydres. Pour un temps d'hydratation fixé et des rapports E/C différents, en considérant les écarts-types des résultats, les valeurs de module ne varient pas. Par exemple, pour les « Low Stiffness CSH » : le module d'Young est de 18.2 ± 3.4 GPa, 16.5 ± 4.7 GPa et 16 3.7 GPa pour E/C = 0.35, 0.5 et 0.65 respectivement. Un léger décalage de la courbe de modules vers des valeurs plus importantes peut être noté lorsque le rapport E/C diminue (Figure 50).

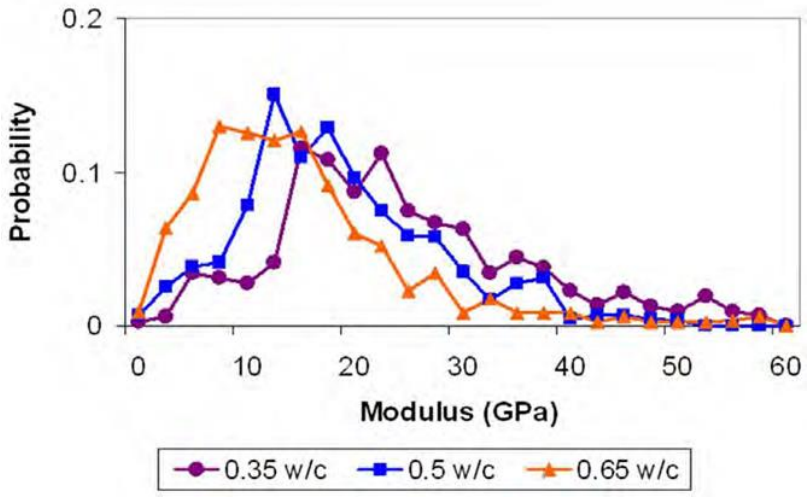


Figure 50 : Evolution des valeurs de modules d'Young, évalués par indentation instrumentée, de la pâte de ciment en fonction des rapports E/C. Mondal, 2008[196]

Les résultats[196] sur les modules des pâtes d'âges différents indiquent que le temps d'hydratation n'impacte pas ces modules entre 1 jour et 1 mois (Figure 51). Ces résultats rejoignent ceux de Zhu *et al.*[243] extraits d'essais d'indentation instrumentée réalisés sur des pâtes âgées de 1 jour et 28 jours. Des travaux réalisés en collaboration[170] et des recherches complémentaires[254] des mêmes auteurs rapportent les mêmes conclusions.

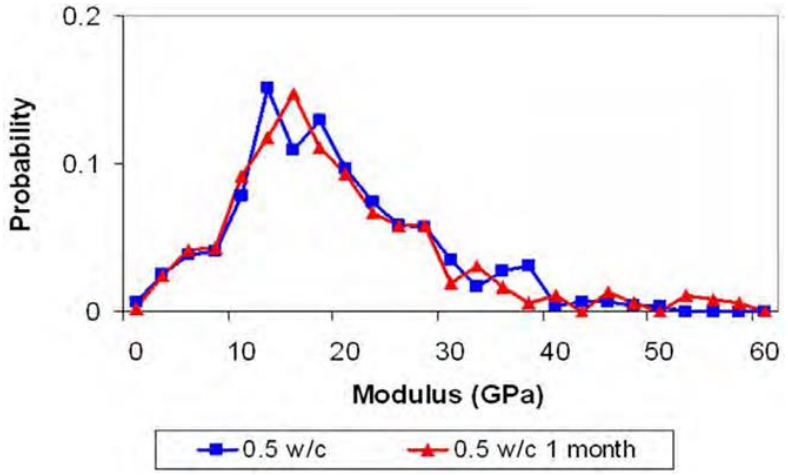


Figure 51 : Evolution des valeurs de modules d'Young, évalués par indentation instrumentée, de la pâte de ciment en fonction du temps d'hydratation : 1 jour et 1 mois. Mondal, 2008[196]

3 Applications de l'AFM pour la caractérisation des surfaces cimentaires

3.1 Caractérisation morphologique par AFM

La microscopie à force atomique (MFA ou AFM, Atomic Force Microscopy) est une des dernières technologies utilisées dans l'étude des caractéristiques morphologiques des surfaces cimentaires. Cette technique permet d'obtenir des informations à l'échelle nanoscopique. En microscopie à force atomique, différents modes peuvent être employés selon les caractéristiques de surface qui sont à étudier. Pour l'observation de la morphologie de surface, les modes Contact permanent ou Intermittent (« Tapping ») sont généralement utilisés. Un mode développé depuis une dizaine d'année par la société Bruker, appelé Peak Force Tapping QNM, peut être employé pour l'imagerie des surfaces cimentaires[263].

Le mode Contact permet d'imager la surface d'un échantillon en maintenant un contact physique permanent entre la surface de l'échantillon et la sonde AFM. Le mode intermittent, parfois appelé oscillant et Tapping Mode, fait osciller le levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, avec une amplitude associée. En approchant le levier de la surface de l'échantillon, l'amplitude du levier est modifiée. Le suivi de la modification de l'amplitude permet de récolter les informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. Ces deux modes sont détaillés en Annexe I et une description approfondie est réalisée dans plusieurs travaux de thèse dédiés à la microscopie à force atomique[86,135,136,139,245]. Enfin, le mode Peak Force Tapping, qui sera appelé Peak Force dans cette thèse et dont le principe est détaillé dans le chapitre Matériels et Méthodes, peut être considéré comme une combinaison des modes Contact et Intermittent.

L'un des avantages de l'AFM en mode Peak Force est sa capacité à imaginer les surfaces à l'échelle nanométrique grâce à une sonde de dimensions nanométriques, avec une rapidité d'exécution de la mesure et un faible risque d'endommagement des surfaces et de la sonde. Les variations de hauteur de la surface sont permises, sous réserve d'une application en accord avec le débattement permis du système piézoélectrique. Par principe, en Peak Force, la pointe et la surface ne sont pas en contact permanent et la surface n'est pas censée être indentée. Néanmoins, une forte variation de hauteur apparaissant ponctuellement au niveau de la surface scannée peut entrainer une détérioration de la sonde. Pour réduire les variations de hauteurs de la surface scannée, une procédure de polissage est ainsi souvent appliquée au préalable des mesures AFM.

Dès les années 1990, le suivi de l'hydratation de phases anhydres et le développement des CSH en particulier constituent des sujets majeurs de l'analyse AFM[92,173–175,264]. Les travaux de Garrault-Gauffinet[92] se concentraient sur les premiers temps de l'hydratation des CSH à partir des silicates de calcium et ont permis de proposer un modèle de développement des CSH. Les structures révélées par cette étude montrent une agglomération de particules CSH de dimensions 60*30*5 nm (Figure 52).

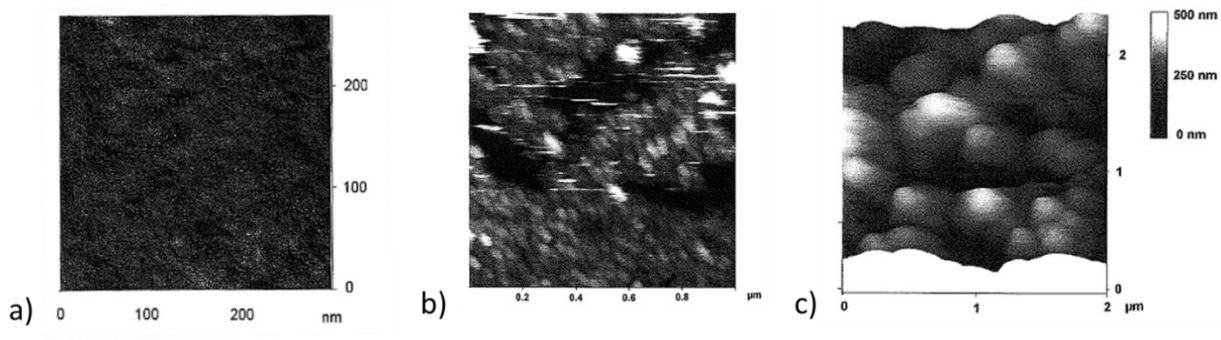


Figure 52 : Evolution de l'hydratation d'une surface d'alite observée par AFM. a) état de surface initial (hauteur relative : 4 nm), b) état de surface après 4 h d'hydratation dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium (hauteur relative : 50 nm), c) état de surface après 20 h d'hydratation dans une solution saturée de chaux. Garrault-Gauffinet, 1998[92]

L'AFM permet d'imager l'état de surface de pâtes hydratées à des âges différents et d'évaluer l'impact de modifications de la composition des pâtes, du milieu d'hydratation, du temps d'hydratation ou encore de l'humidité[85,119,166,173,196,201,256,265].

Les CSH constituent les principaux produits d'hydratation étudiés par AFM. L'identification de la phase se fait par sa morphologie, combinée parfois à des analyses chimiques comme le MEB. D'autres produits hydratés peuvent être caractérisés morphologiquement par AFM telle que la portlandite[119] ou des hydrates sans spécification de leur nature[236]. Les structures des CSH imagées par AFM sont proches de celles observées à très jeune âge par Garrault-Gauffinet[92]. En effet, les cartographies de ces surfaces révèlent des structures arrondies formant des amas globulaires. Les dimensions de ces structures et amas sont variables et dépendent de la dimension des zones scannées et des temps d'hydratation. Elles peuvent varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Par exemple, Peled *et al.*[119] mesurent des globules de CSH de dimensions 710 nm - 530 nm pour des pâtes hydratées de 28 jours (Figure 53). La taille des grains observés par Yang *et al.*[265] varie de 169.7 ± 20.55 nm à 302.4 ± 44.44 nm selon les conditions d'humidité (Figure 54). Un changement significatif des dimensions latérales et verticales des grains est observé entre 3% et 20% d'humidité. Au-delà de 20% d'humidité, la morphologie de la surface ne montre pas d'évolution.

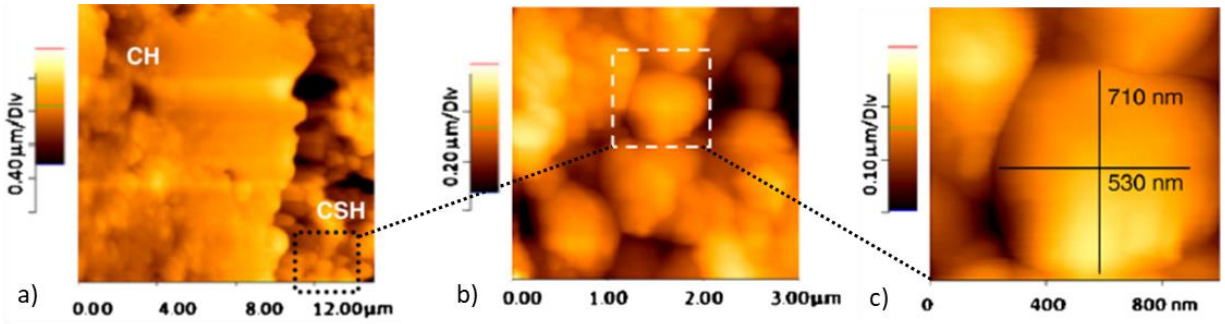


Figure 53 : Cartographies AFM, dimensions différentes : a) dimension de zone : 15 µm², présence de CH et de CSH, b), dimension de zone de 3 µm² : zoom sur les CSH, c) dimension de zone de 1 µm² : zoom sur un grain. Peled *et al.*, 2013[119]

Par observations AFM, la morphologie des CSH est décrite relativement moins lisse que celles des CH[119] (Figure 53). D'après les auteurs[119], les dimensions des CSH sont de l'ordre de la centaine, ou plusieurs centaines de nm tandis que les CH, qui affichent aussi une structure granulaire, montrent des grains de plusieurs dizaines de nm.

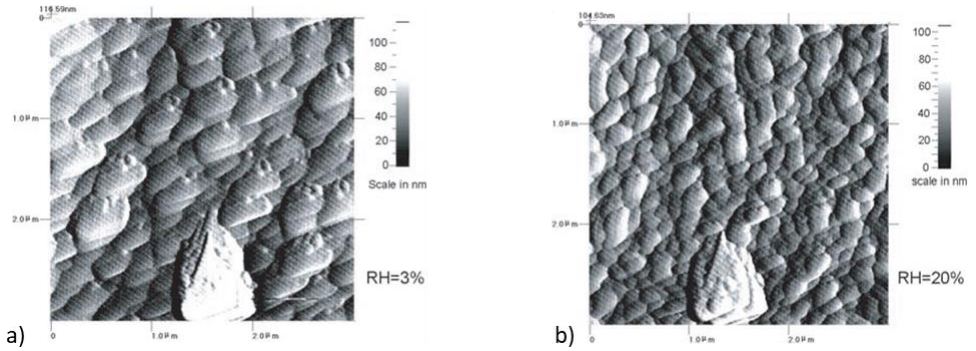


Figure 54 : Cartographie AFM d'une pâte de ciment hydratée, zone de 3 µm², à différents pourcentage d'humidité relative (HR). a) 3 % HR : dimension horizontale moyenne des grains 302.4 ± 44.4 nm, variation de hauteur z : 38.15 ± 15.57 nm, b) 20 % HR : dimension horizontale moyenne des grains 164.7 ± 12.36 nm, variation de hauteur z : 32.79 ± 13.28 nm. Yang *et al*., 2002[265]

Plusieurs études montrent que les surfaces anhydres ont tendance à présenter des paramètres de rugosité plus faibles que les hydrates[173–175,260]. Les paramètres d'état de surface sont également liés aux dimensions de la zone scannée[235], ainsi qu'à la formulation de la pâte.

Plusieurs études[166,201,256] s'intéressent à l'influence de la modification de la formulation par incorporation de constituants comme les cendres volantes, la fumée de silice, ou d'adjuvants sur la morphologie des surfaces cimentaires hydratées à l'échelle de l'AFM. Par exemple, l'introduction de cendres volantes à haute teneur en calcium semble diminuer la rugosité de la pâte cimentaire, évaluée par AFM. Cela n'est pas constaté pour des ciments à base de cendres volantes à faible teneur en calcium ou à base de fumée de silice[166]. Plusieurs travaux[173–175] concernent l'évolution de l'hydratation de phases anhydres dans différentes solutions électrolytiques. Cet environnement d'hydratation modifie la morphologie de surface.

3.2 Caractérisation mécanique par AFM

3.2.1 Nanoindentation AFM

Courbes de force

A l'origine, les modules d'Young des phases cimentaires ont été évalués grâce à des essais d'indentation instrumentée. Avec cette technique, les forces appliquées sont supérieures à celles qu'il est possible d'atteindre en utilisant la nanoindentation AFM. L'allure des courbes de force obtenues avec ses deux techniques met en évidence la capacité et la sensibilité de mesure de force de chacune. En effet, l'action des forces d'adhésion n'apparaît pas sur les courbes d'indentation instrumentée alors qu'elle peut être présente au niveau des courbes de force AFM : existence de sauts au contact et/ou au retrait (Figure 55).

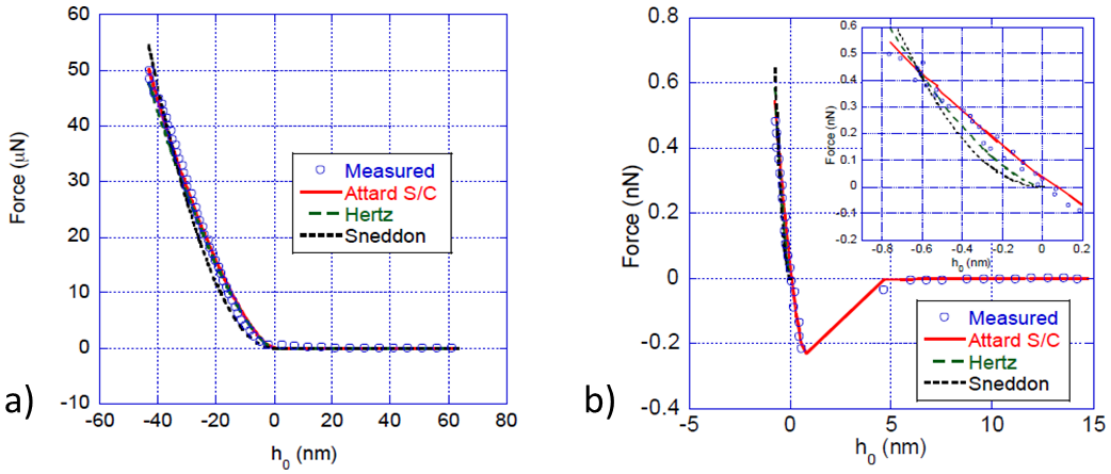


Figure 55 : Différentes allures de courbe de force, Jones, 2011[225] : a) courbe de force obtenue par nanoindentation AFM avec une pointe à trois faces (« cube corner ») : force maximale environ 50 µN, et profondeur de pénétration environ 40 nm, pas de saut au contact. b) courbe de force obtenue par nanoindentation AFM avec une pointe d'imagerie (rayon de 3 nm), force maximale environ 0.6 nN et faible profondeur d'indentation inférieure à 5 nm, présence d'un saut au contact.

La présence des forces d'adhésion agissantes lors de la mesure dépend de l'environnement de mesure, de la sonde et du matériau étudié. Les forces d'adhésion peuvent ainsi comprendre des forces magnétiques, des forces électrostatiques, des forces de capillarité, des forces de Van der Waals, des forces associées à la théorie Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeck (forces DLVO) et d'autres forces telles que des forces de corrélation ionique, des forces de solvatation et des forces d'hydratation[86].

Plassard[86] s'intéresse aux forces d'interaction à l'origine de la cohésion des CSH. Les courbes expérimentales obtenues par AFM, autre mode que la nanoindentation AFM, indiquent une action relativement forte de ces forces par rapport à la force de chargement : rapport quasiment égal à 1.

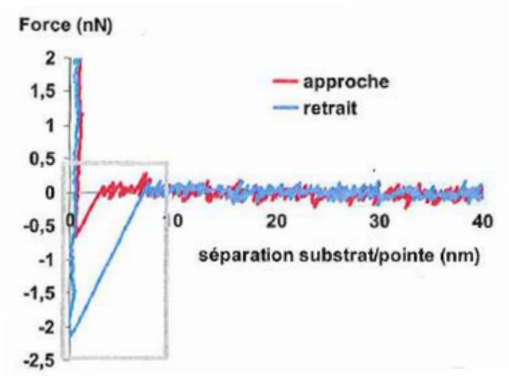


Figure 56 : Courbe de force expérimentale obtenue par AFM. Plassard, 2005[86]

L'allure des courbes de force AFM peut présenter une hystérésis dont l'origine n'est pas forcément le comportement du matériau analysé. Ce décalage peut être expliqué par la non-linéarité de la réponse sous tension du piézo-électrique[86,245]. En effet, la sensibilité du piézo-électrique varie lorsqu'il se détend et se rétracte, entraînant un décalage visible de la courbe de charge par rapport à la courbe de décharge. Pour certaines courbes de force, l'hystérésis peut être représentée par une courbe de charge positionnée « sous » la courbe de décharge (Figure 57). Ce décalage peut

notamment se produire lorsqu'il y a un retard entre le signal de tension appliquée au piézoélectrique et la détection du point de force maximale ou encore lorsque la position du levier est modifiée au contact avec la surface (existence d'une topographie particulière, nature du matériau par exemple).

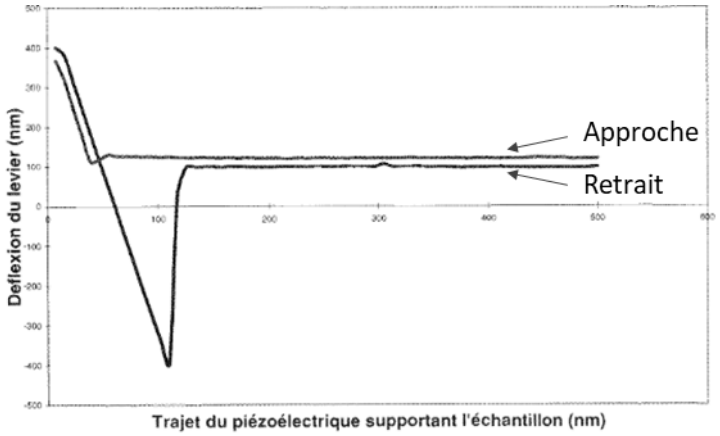


Figure 57 : Courbe de force par AFM sur du graphite HOPG. Hystérésis observable entre la courbe d'approche et la courbe de retrait. Odoni, 1999[245]

D'autres sources d'erreur d'appréciation du comportement du matériau peuvent survenir. Elles peuvent être par exemple dues à l'appréciation de l'expérimentateur : comme l'alignement du laser sur l'extrémité du levier qui impacte la mesure de la déflexion du levier qui se fait par laser lors de l'essai. L'estimation de la profondeur de pénétration en est alors affectée. Elles peuvent être notamment dépendantes du matériel, et par exemple liées à l'évaluation de la capacité de déflexion du levier. Elles peuvent aussi résulter du traitement des résultats comme par exemple le choix d'un modèle de contact inapproprié.

Modèles

En nanoindentation AFM, les modèles employés sont majoritairement les modèles classiques de la théorie du contact : modèles non adhésifs de Hertz, en grande partie, et Sneddon ou adhésifs, modèle DMT ou JKR.

Ainsi, dans le cadre de mesures de nanoindentation par AFM, Saéz de Ibarra *et al.*[266] évaluent le module d'Young de pâtes de ciment à partir de la pente à la décharge de la courbe de force et de la géométrie de l'empreinte. Ils utilisent la méthodologie de l'indentation instrumentée pour traiter les courbes de force AFM. Pour le même type d'essai, nanoindentation par AFM, le modèle de Hertz est appliqué par Liu *et al.*[256] et Kamali et Ghahremaninezhad[267]. Modèles de Hertz et JKR sont considérés pour l'évaluation des modules d'Young de CSH[86]. Toujours en nanoindentaion par AFM sur pâte de ciment, l'ajustement de courbes expérimentales par les modèles de Hertz et Sneddon et un modèle numérique appelé « Attard's self-consistent method » est comparé[172,225]. Ces travaux[172,225] relèvent les limites des modèles de Hertz et de Sneddon dans le cas de très faibles forces appliquées (inférieure à 0.7 nN au maximum) et où l'effet des forces d'adhésion apparaît par la présence d'un saut au contact (Figure 55). D'après les auteurs[172,225], dans ce cas, les modèles de Hertz et de Sneddon n'intègrent pas la phase de pré-contact, induisant notamment une différence de valeur de modules entre les deux modèles de Hertz et Sneddon et le modèle numérique. Dans le cadre de mesures de modules d'Young grâce à la spectroscopie de force par AFM sur pâtes de ciment, sans préparation préalable des échantillons, le modèle de Hertz a été exploité par Ortega *et al.*[201].

3.2.2 Evaluation des propriétés mécaniques par nanoindentation AFM

Les études employant la nanoindentation par AFM peuvent concerner la comparaison des valeurs du module d'Young avec différentes techniques[172], l'évolution du module selon l'environnement d'essai[86] ou encore l'impact sur le module de la formulation[266,268]. D'une étude à une autre, les intervalles de valeurs de modules d'Young peuvent être différents et sensibles à la concentration en hydroxyde de calcium et à l'ajout de nanomatériaux comme le graphène. Les rapports E/C et les temps d'hydratation de ces études sont différents (Tableau 6). A l'échelle de l'AFM, une plus grande hétérogénéité des modules d'Young tend à être mise en évidence.

Tableau 6 : Conditions d'essais des études de nanoindentation par AFM et intervalles de module d'Young

Référence	Type échantillon	Age échantillon	Intervalle module d'Young (GPa)
Jones *et al.*, 2012[172]	ciment type I/II, E/C = 0,4, polissage	90 jours	15 - 80
Saéz de Ibarra *et al.*, 2006[266]	CEM I 52,5 R, E/C =0,34, imprégnation et polissage	28 jours	10 – 40
Horszczaruk *et al.*, 2013[268]	mortier (CEM I 42,5 R), E/C = 0,6, ni polissage ni enrobage Ajout oxyde de graphène : 3% (masse de ciment)	-	1 – 10
Plassard, 2005[86]	monocristaux de CSH synthétisés. Différentes concentrations de CH.	1 mois	34 ± 3 – 319 ± 13
Kamali et Ghahremaninezhad - 2018[267]	CSH synthétisés. Différents rapports C/S et divers types de polymères. Traitement thermique.	-	10.9 -14.9

Par exemple, les modules d'Young évalués, par Jones *et al.*[172], par nanoindentation AFM sur une pâte de ciment hydratée à 90 jours sont répartis dans un intervalle de valeurs comprises entre 15 GPa et 80 GPa (Figure 58), avec deux pics à 20-25 GPa et 45-55 GPa. De plus, les histogrammes de répartition des modules d'Young obtenus suivant l'indentation instrumentée et la nanoindentation par AFM apparaissent différents.

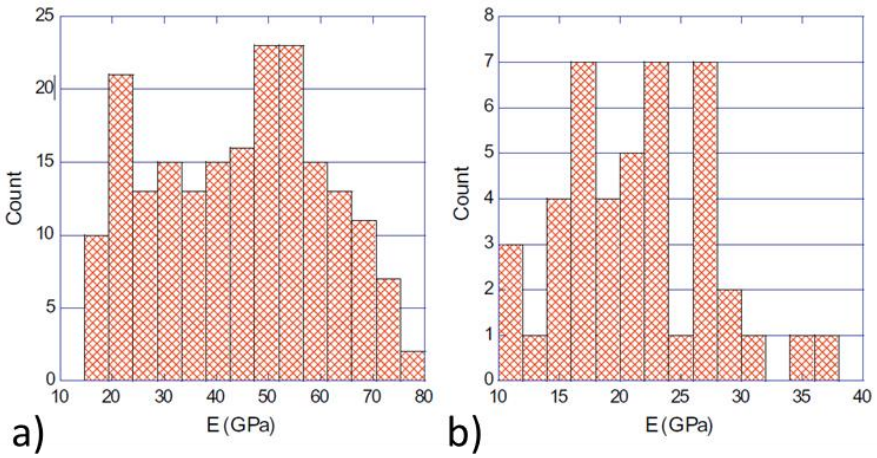


Figure 58 : Distributions des modules d'Young mesurés par a) nanoindentation AFM, b) indentation instrumentée, sur phase hydratée. Jones *et al.*[172]

Les différences de distribution peuvent être dues à un volume d'interaction sonde/surface réduit, à la présence de différents types de CSH à la compacité différente, à la possible présence d'un mélange de phases hydratées CH avec CSH par exemple ou encore à une sensibilité plus élevée de la sonde AFM aux artefacts de préparation (polissage notamment induisant un tassement en surface)[172].

Les valeurs de modules d'Young obtenues par Saéz de Ibarra *et al.*[266] qui sont mesurées sur des pâtes de ciment hydratées à 28 jours et attribuées par les auteurs à des CSH LD et HD, sont comprises entre 10 et 40 GPa avec un pic à 23 GPa pour les CSH LD et 33 GPa pour les CSH HD (Figure 59).

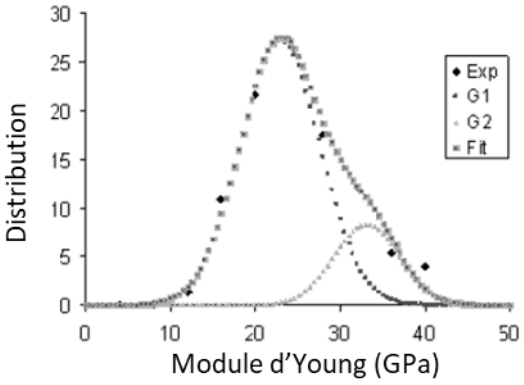


Figure 59 : Distribution des modules d'Young mesurés sur pâte de ciment par nanoindentation par AFM. Saéz de Ibarra *et al.*, 2006[266]

Sans précision de l'âge des échantillons, les valeurs de module d'Young obtenues par Horszczaruk *et al.*[268] sur mortier tendent à être plus faibles et majoritairement comprises entre 1 et 10 GPa (Figure 60).

L'augmentation de la concentration en hydroxyde de calcium modifie les valeurs des modules d'Young[86]. Des mesures de nanoindentation par AFM montrent une variation des modules d'Young de 37 ± 3 GPa à 319 ± 13 GPa (modèle de Hertz) et 34 ± 3 GPa à 295 ± 11 GPa (modèle de JKR), pour des concentrations en hydroxyde de calcium respectives de 0.6 mmol/L et 19.13 mmol/L. Cette augmentation est expliquée par le réarrangement structural au niveau atomique (feuillet de calcium) du monocristal de CSH. La compacité du monocristal de CSH augmente et se stabilise avec le rapport C/S.

La valeur des modules d'Young des matériaux cimentaires obtenus par nanoindentation par AFM peut être impactée par la présence de nanomatériaux[266–268]. Horszczaruk *et al.*[268], par exemple, analyse l'effet de l'introduction de nanoparticules d'oxyde de graphène. Ces nanomatériaux tendraient à augmenter le module d'Young d'un mortier (Figure 60).

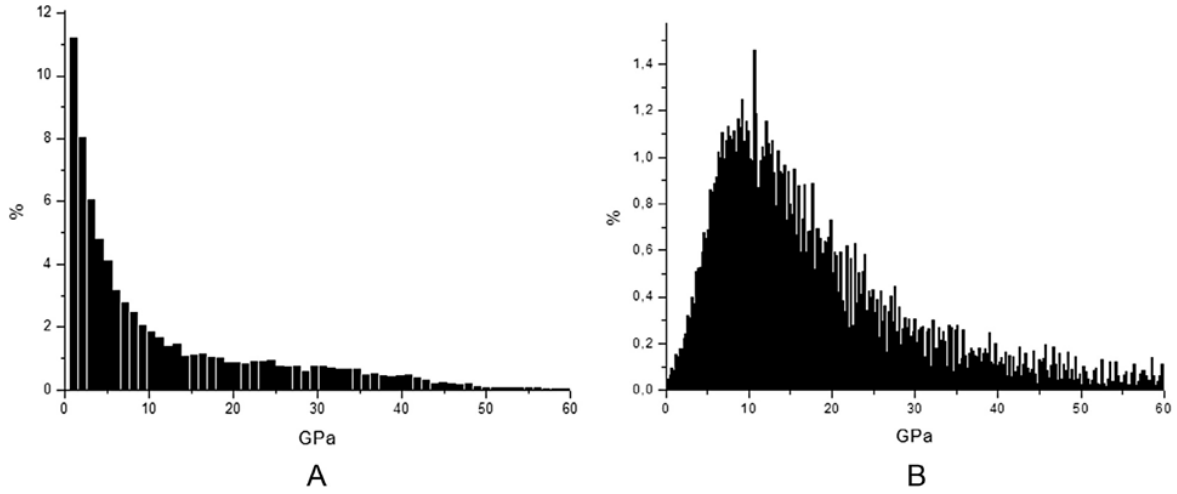


Figure 60 : Distribution des modules d'Young obtenus par nanoindentation par AFM: A: mortier témoin, sans nanoparticules d'oxyde de graphène. B: mortier avec nanoparticules d'oxyde de graphène. Horszczaruk *et al*., 2015[268]

Saéz de Ibarra *et al.*[266] constatent que les modules d'Young des CSH LD et HD d'une pâte de ciment hydratée contenant des nanotubes de carbones peuvent être plus faibles, relativement à une pâte sans nanotube de carbone, si aucun dispersant, comme de la gomme arabique, n'est ajouté dans la formulation. Les modules d'Young peuvent ainsi chuter de 23 GPa à 6.5 GPa pour les CSH LD et de 33 GPa à 11 GPa pour les CSH HD. En modifiant leur structure avec des polymères, les modules d'Young de CSH ne seraient modifiés[267]. Leurs valeurs peuvent varier en effet de 10.9 GPa à 14.3 GPa.

3.2.3 AFM Peak Force

Procédé AFM Peak Force

En AFM Peak Force, la sonde est en contact intermittent avec la surface. La géométrie de la sonde AFM peut être décrite comme le système solidaire constitué par une pointe fixée à l'extrémité d'un levier, de raideur relative. Les pointes sont choisies en fonction du matériau étudié. La dimension de leur rayon est de l'ordre de l'unité ou de la dizaine de nanomètres. Le choix de raideur du levier va dépendre des caractéristiques de surface du matériau étudié (rugosité, rigidité par exemple). Pour sonder un matériau relativement rigide, une raideur importante du levier est nécessaire. Grâce aux dimensions de la sonde et aux caractéristiques du système de mesure de force et déplacement de l'AFM (piézo + système de mesure optique), des domaines de forces extrêmement faibles sont accessibles. Il est en effet possible d'accéder à des gammes de force de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanoNewton[174,175,235,238,254].

Le principe de l'AFM est représenté à la Figure 61. Le déplacement de la sonde est repéré par la modification, mesurée au niveau d'un photodétecteur, du trajet d'un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier. La charge est appliquée via un tube piézoélectrique qui se détend et se contracte sous l'effet d'une tension : la sonde s'approche de la surface, entre en contact avec celle-ci, poursuit sa progression jusqu'à une charge maximale puis s'éloigne. Un cycle Approche-Retrait est réalisé. Le piézoélectrique supportant la sonde oscille à 2 kHz, le temps de contact entre la sonde AFM et la surface est donc relativement court. Le temps d'un cycle approche-retrait (entre A et E, Figure 62) est d'environ 0.5 µs[263].

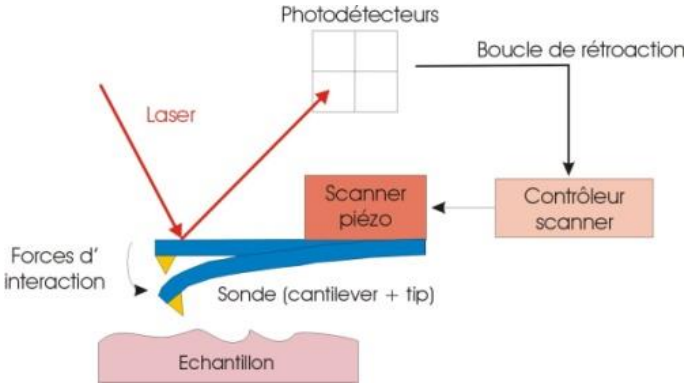


Figure 61 : Illustration du système point-levier, fixé au piézoélectrique et représentation de la capacité de déflexion du levier. Source : site de l'Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Structures Actives, Nanomanipulation.

Selon la distance entre la sonde et la surface, l'action des forces d'interaction induit une déflexion du levier. Le suivi durant tout l'essai du déplacement du système pointe-levier, soumis à l'action du tube piézoélectrique et des forces d'interaction permet d'établir une courbes de force. Cette courbe de force présente une courbe de chargement (aller/approche) et une courbe de déchargement (retour/retrait) (Figure 62)

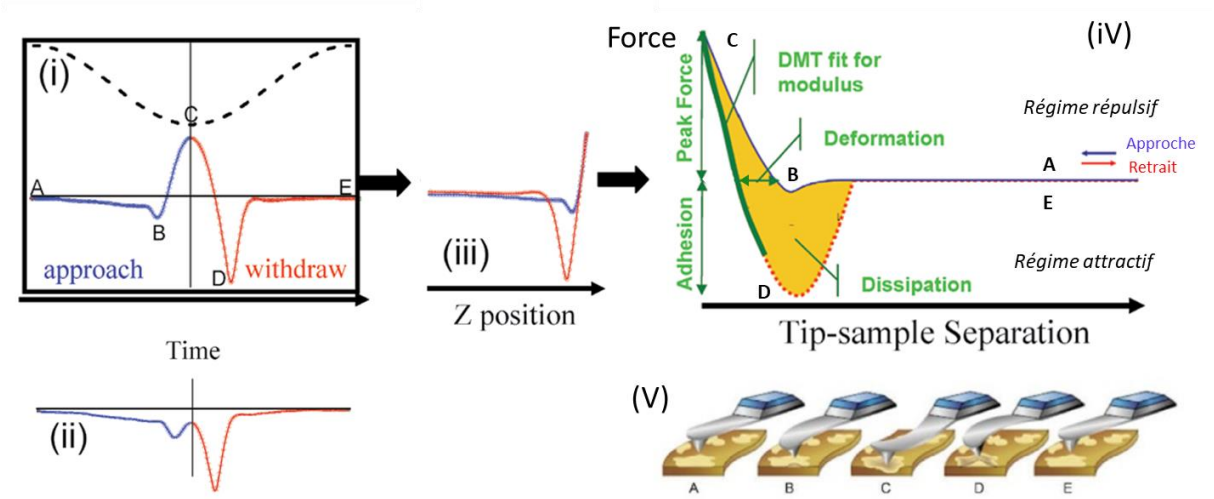


Figure 62 : Courbes de force théoriques obtenues avec le mode Peak Force de l'AFM. Schémas adaptés Bruker®[263]. (i): Courbe de la force et de la position du piézoélectrique Z en fonction du temps (tension sinusoïdale). (ii) : Courbe force en fonction temps avec une force maximale très faible (peak force). (iii) : Courbe force en fonction de la position Z du piézoélectrique, Courbe force - distance. (iv) : Courbe force en fonction de la séparation, la séparation est calculée à partir de la position Z du piézoélectrique et de la déflexion du levier. (v) : Schéma des positions de la sonde AFM (levier-pointe) au cours d'un cycle Approche-Retrait. Description des étapes A à E pour (i) (iv) et (v). A et E: sonde et surface éloignées, pas d'action des forces d'interaction, définition de la ligne de base. A-B : la sonde AFM s'approche de la surface. B : saut au contact, manifestation de forces attractives. B-C : phase de charge se poursuit, des forces attractives aux forces répulsives, phase de contact. C : force maximale appelée peak force. C-D : des forces répulsives aux forces attractives, phase de décharge entamée. D : action maximale des forces attractives, saut au retrait, contact rompu. D-E: la sonde AFM s'éloigne de la surface

Les procédures de-mesure AFM Peak Force sont présentées au chapitre Matériels et Méthodes. Les détails de l'appareillage sont fournis en Annexe I.

En AFM Peak Force, le modèle utilisé dans la littérature est le modèle DMT[174,175,235,254,269]. Il peut être précisé que pour la simulation numérique aux éléments finis du comportement mécanique de leur matériau, Asgari *et al.*[175] emploient le modèle de Hertz. Li *et al.*[238] ne précisent pas le modèle considéré mais indiquent cependant appliquer la méthodologie de Trtik *et al*.[235] qui utilisent le modèle DMT. Zhu *et al.*[270] utilisent également le mode Peak Force pour comparer leurs résultats expérimentaux à un modèle numérique qu'ils élaborent. Ils ne précisent pas le modèle de contact appliqué lors des essais expérimentaux avec le mode Peak Force mais font référence à une documentation fabricant[263] présentant le modèle DMT. Il peut être précisé que ces études sont réalisées dans des conditions d'essais différentes mais que les échantillons sont systématiquement préparés : enrobage, imprégnation et polissage.

3.2.4 Evaluation des propriétés mécaniques par AFM Peak Force

L'AFM Peak Force est moins utilisée pour l'évaluation du module d'Young des matériaux cimentaires[174,175,235,238,254,269]. Le Tableau 7 précise les conditions d'essais de ces études. Les termes module d'Young et module élastique sont majoritairement employés dans ces études.

Tableau 7 : Conditions d'essais des études avec l'AFM Peak Force et intervalles de module (GPa), (valeur moyenne)

Référence	Type échantillon	polissage, imprégnation	âge échantillon	Dimension zone (µm²)	Intervalle module (GPa)
Asgari *et al.*, 2016[174]	type II Portland, E/C =0,5	oui : polissage (Focus Ion Beam)	avant hydratation, dans l'eau : 10 min, 14, 18, 23, 45, 49, 55, 60, 120 dans la solution de nanosilice : 10 min, 15, 25, 35, 75, 85, 105, 180, 1 jours et 3 jours	10*10	15.6 – 11.3
Trtik *et al.*, 2012[235]	white cement portland, E/C = 0,5	oui polissage (Focus Ion Beam)	21 jours	20*20	(58.7 ± 11,4) (clinker part. hydr.) (25.25 ± 8.6) (hydrates) (33,5 ± 9,1) (CH)
Zhu *et al.*, 2012[254]	CEM I 52,5 , E/C = 0,4	oui	28 jours	0,5*0,5	15-35
Li *et al.*, 2016[238]	Portland cement, E/C = 0,4	oui	90 jours	5*5 et 1*1	20-25
Zhu *et al.*, 2018[270]	type I Portland, E/C = 0,51 quantité de nanofibre de carbone : 0,1 % en masse de ciment	oui	15 jours	10*10	10-35 (24.14)
Ren *et al.*, 2019[269]	type I portland, E/C = 0,4	oui	28 jours	10*10	15-35 (24.10 ± 3.35)

Les rapports E/C sont différents, les temps d'hydratation, les phases cimentaires présentes dans la zone scannée, les dimensions de cette zone et le mode de préparation de la surface également.

Dans les premiers temps d'hydratation, le module d'Young aurait tendance à augmenter avec le temps d'hydratation[174]. En effet, évalué à 15.6 GPa sur un grain anhydre, il est mesuré à 9.94 GPa après 1 heure d'hydratation dans l'eau et 11.3 GPa après 2 heures. En considérant les différentes études, comme dans le cas de l'indentation instrumentée et de la nanoindentation par AFM, les valeurs de module peuvent être présentées sous forme d'histogrammes, et parfois des valeurs moyennes sont précisées. Les distributions peuvent être approximées à une loi normale[238,254,269,270]. Les gammes de valeurs de module sont proches : 15-35 GPa[254], 20-25 GPa[238] par exemple. En majorité, les valeurs de module sont relevées sur des phases hydratées sans précision sur leur nature mais généralement associées et comparées à des valeurs de module d'Young de CSH, mesurées avec d'autres techniques. L'hétérogénéité des phases présentes dans les zones analysées, les dimensions de la pointe peuvent expliquer les différences de valeur de module parfois constatées avec les autres techniques[235,238].

Par exemple, les valeurs de module élastique évaluées sur pâtes de ciment hydratées sont comprises dans un intervalle variant de 15 à 35 GPa (défini par les auteurs), avec une occurrence forte à 24-25 GPa[254]. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par indentation instrumentée sur une pâte de même âge. Les valeurs obtenues par les deux techniques sont proches, mais les distributions de modules sont différentes (Figure 63). Il peut être noté que les termes *Young's modulus* et *reduced modulus* sont utilisés sur les illustrations et qu'il est employé *E modulus* et *module of elasticity* dans le corps de l'article.

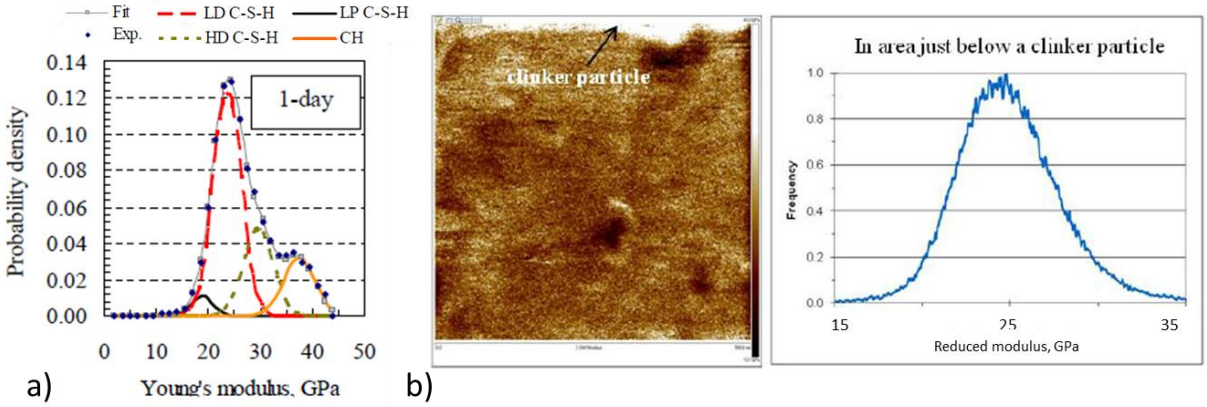


Figure 63 : Distributions des modules d'Young mesurés sur pâte hydratée à 1 jour a) par nano-indentation - Dimensions zone analysée : environ 2 mm x 2 mm et b) par AFM Peak Force - Dimensions zone analysée : 500 nm x 500 nm. Zhu *et al.*, 2012[254]

Sur une pâte de ciment âgée de 90 jours, Li *et al.*[238] rapportent des valeurs de module élastique proches de l'étude de Zhu *et al.*[254]. Elles varient dans un intervalle défini par les auteurs à 20-25 GPa, avec une occurrence forte évaluée à 25.2 ± 6.6 GPa. Comparant également la technique Peak Force, à l'indentation instrumentée et à une autre technique nommée modulus mapping, ils constatent aussi une distribution des modules élastiques différente selon la technique (Figure 64).

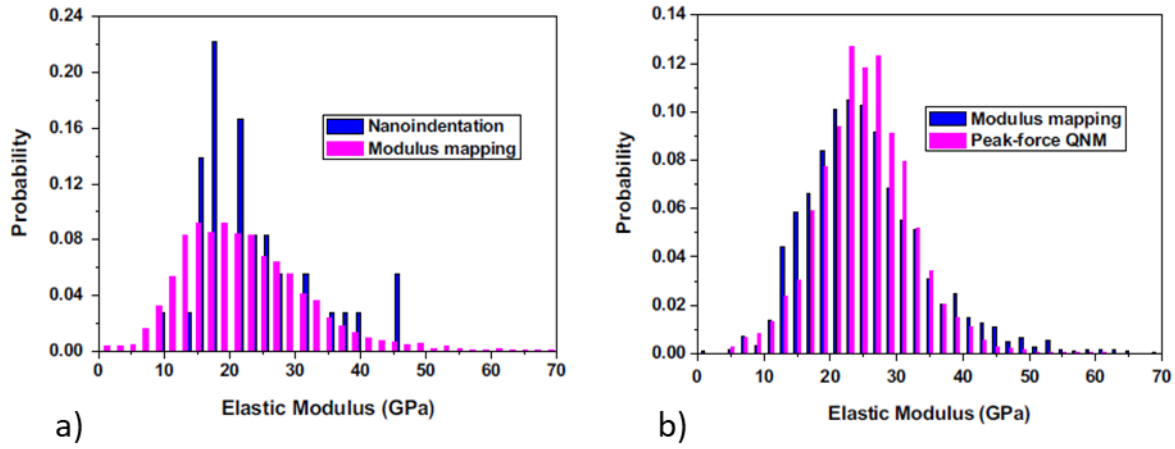


Figure 64 : Comparaison de la distribution des modules élastiques mesurés par a) nanoindentation et modulus mapping - Dimensions zone analysée : 15 µm x 15 µm; b) par modulus mapping et AFM Peak Force QNM - Dimensions zone analysée : 5 µm x 5 µm. Li *et al.,* 2016[238]

Pour les auteurs, l'indentation instrumentée tendrait à réduire la valeur des modules relativement aux deux autres techniques. Ces deux dernières, quant à elles, présentent des valeurs de module élastique relativement plus proches. L'explication première, pour les auteurs, reste le volume d'interaction entre la pointe et l'échantillon, plus important dans le cas de l'indentation instrumentée ainsi que le choix des modèles mécaniques.

Pour un mortier âgé de 15 jours, le module d'Young moyen est évalué à 24,14 GPa par Zhu *et al.*[270]. Les valeurs de modules sont réparties dans un intervalle de valeurs variant de 10 à 35 GPa. Ces valeurs sont proches de celles relevées sur une pâte de ciment âgées de 28 jours par Ren *et al.*[269] : le module d'Young moyen est évalué à 24.10 ± 3.35 GPa (Figure 65).

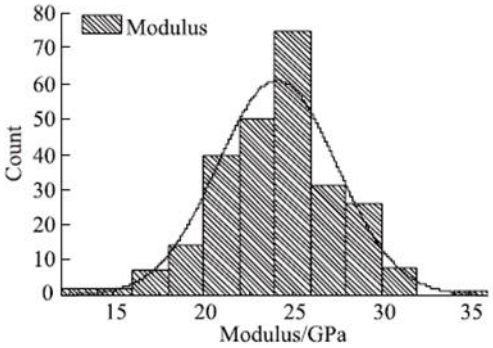


Figure 65 : Distribution des modules d'Young mesurés par AFM Peak sur pâte de ciment. Ren *et al.* 2019[269]

Toujours avec la technique AFM Peak Force[235], des valeurs de module élastique de CH sont évaluées à 33.5 GPa ± 9.1, des phases hydratées à 25.25 ± 8.6 GPa et des phases partiellement hydratées à 58.7 ± 11.4 GPa. D'après les auteurs[235], les écarts obtenus par rapport aux autres techniques peuvent être notamment liés à l'existence de mélanges de phases anhydres et hydratées dans la zone analysée et la morphologie de surface (orientation des cristaux).

La valeur de module d'Young peut être modifiée par la présence de nanosilice dans l'environnement d'hydratation d'un grain anhydre[174] ou encore l'introduction de nanofibres de carbone dans la formulation[270] (Figure 66).

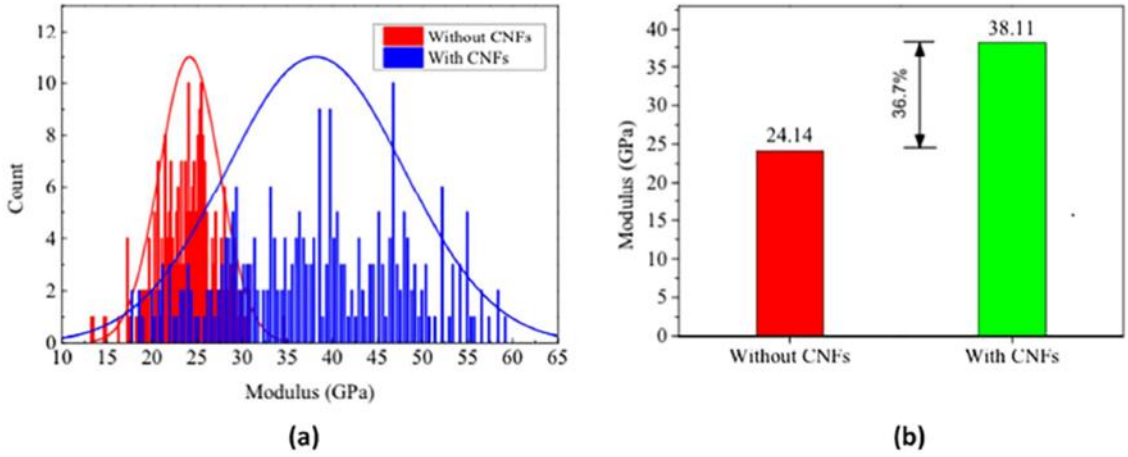


Figure 66 : Effet des nanofibres de carbone sur les valeurs de modules d'Young d'un mortier, évalués par AFM Peak Force. a) : Distribution des modules d'Young sans nanofibre de carbone (en rouge) avec (en bleu). b) Modules d'Young moyen sans nanofibre de carbone (en rouge) avec (en vert). Zhu *et al.*, 2018[270]

4 Conclusion

Caractériser la surface d'un matériau hétérogène et poreux sur le plan morphologique, chimique et mécanique apparaît particulièrement délicat, surtout lorsqu'on fait appel à des moyens de mesures à différentes échelles. Cette synthèse bibliographique met ainsi en évidence la difficulté des mesures des valeurs mécaniques de surface comme le module d'Young. En effet, les techniques d'indentation utilisent des sondes de formes et tailles différentes qui peuvent appuyer sur la surface du matériau avec des forces plus ou moins grandes. Les aires de contact, les volumes de matériau sollicités seront donc différents et les modèles utilisables pour calculer les modules seront donc à déterminer en fonction des allures des courbes de forces enregistrées et des hypothèses concernant l'aire de contact et le type d'interactions pointe/matériau impliquées. Plusieurs études[172,220,237,245,271] abordent ces définitions des propriétés du matériau liées aux particularités techniques des outils de mesure. Selon les auteurs, les termes *module d'élasticité réduit de contact*[220], *module composé*[245] ou plus simplement *module réduit*[271] ou encore *module d'élasticité réduit*[237] et *module d'indentation*[172,237] lient les propriétés du matériau à celles de l'indenteur. Le *module d'Young*[220] du matériau peut être, quant à lui, nommé *module d'Young local* ou *module d'indentation*[271], ou encore *module d'Young élastique*[172]. Les *module élastique et module d'Young* du matériau peuvent être confondus avec le *module d'indentation élastique* du matériau, avec une nuance à apporter pour certains matériaux[237].

L'intérêt du mode AFM réside principalement dans le fait qu'il est possible de solliciter une zone très petite de matériau avec des choix de pointes de qualité et de dimensions variées. En contrepartie, la maîtrise de la zone de contact est plus compliquée, notamment sur des surfaces hétérogènes présentant des rugosités variables et potentiellement capables de contaminer la pointe.

En ce qui concerne le mode Peak Force, il a les avantages et inconvénients du mode nanoindentation AFM, avec les avantages supplémentaires de permettre d'effectuer un grand nombre de mesures sur une surface de quelques micromètres carrés en modifiant très peu la surface du matériau étant donné les faibles charges de sollicitation. Il faut cependant noter que les modèles classiquement utilisés pour déterminer les modules ne peuvent pas simplement s'appliquer : c'est pourquoi une partie de ce travail concerne l'étude des courbes de force pour leur traitement en vue d'extraire des informations sur les propriétés mécaniques des surfaces cimentaires brutes de décoffrage âgées de 24h. Un programme de calcul a également été élaboré en langage Python pour permettre de traiter les données brutes des essais.

CONCLUSION

Dans ces deux premiers chapitres, les interactions physico-chimiques entre les surfaces de coffrage et de ciment lors du coffrage et du décoffrage ont été présentées. La formulation de béton, les conditions de coulage et de cure, le temps de décoffrage participent à la structuration de l'ouvrage, de la peau au cœur du matériau. En raison de ses propriétés de surface, le coffrage influence la qualité de parement de l'échelle macrométrique à l'échelle submicrométrique. Les états de surface du coffrage et du parement peuvent être décrits grâce à des caractéristiques morphologiques, chimiques, thermodynamiques et mécaniques. Celles-ci sont accessibles à différentes échelles et par combinaison de diverses techniques : interférométrie, MEB, AFM, Raman par exemple. Ce travail de thèse se concentre particulière sur les caractérisations multiéchelles des surfaces cimentaires de parement en fonction de différentes surfaces coffrantes. Afin de mettre en évidence les possibles modifications des surfaces cimentaires liées aux caractéristiques de surface des coffrages, les procédures d'analyse appliquées sont résumées en Figure 67.

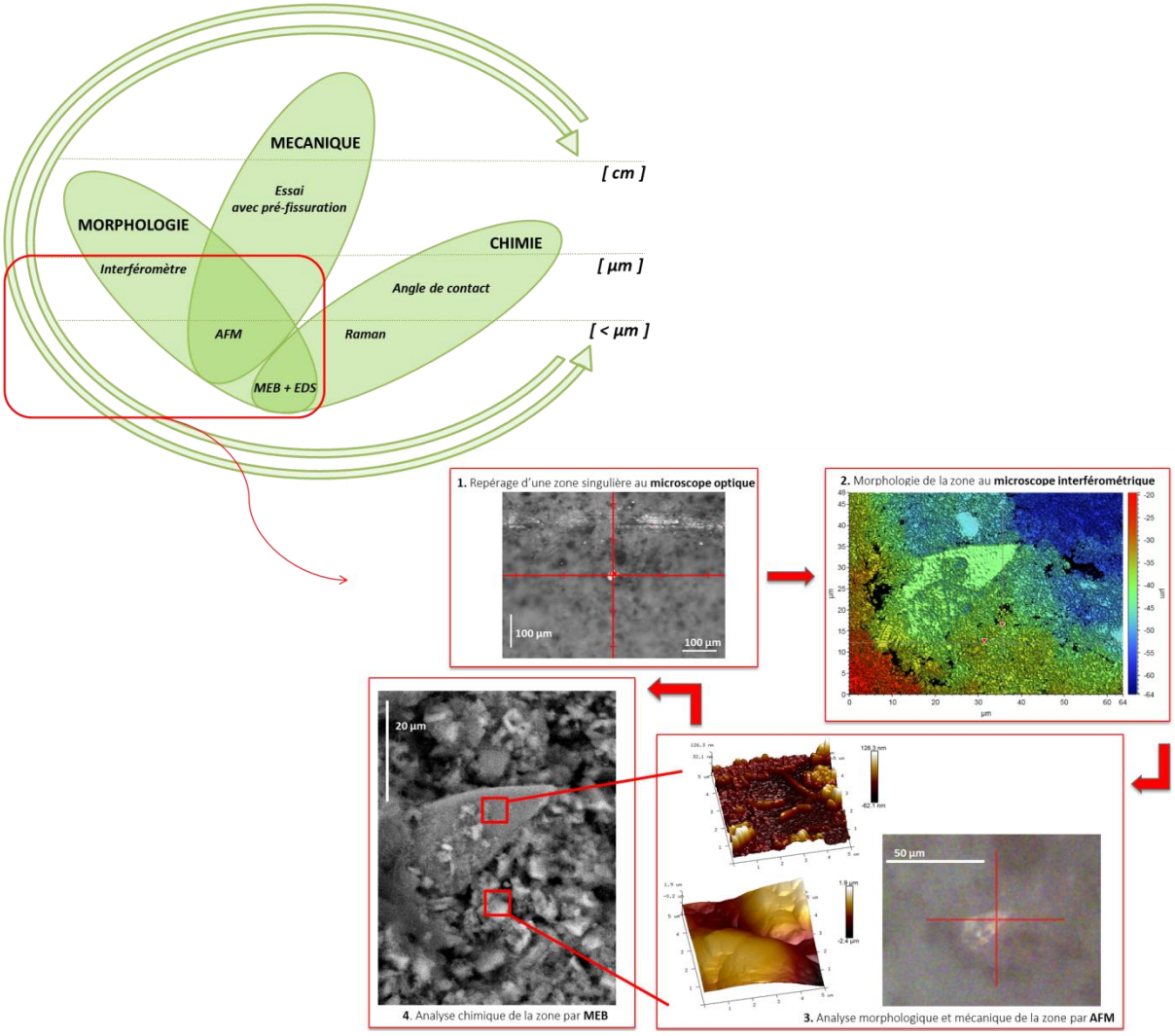


Figure 67 : Représentation schématique des procédures d'analyse mises en œuvre dans le but d'étudier l'influence des surfaces de coffrage sur les surfaces cimentaires brutes de décoffrage âgées de 24h

Chapitre 3

MATERIELS ET METHODES

1 Matériaux

1.1 Echantillons de pâte cimentaire

1.1.1 Ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland au laitier CEM II B-S 42,5 N CE CP1 NF. Les ciments Portland au laitier CEM II B-S correspondent à un mélange entre 65 et 79 % de clinker et 21 et 35 % de laitier de haut fourneau, complétés par des constituants secondaires à hauteur de 0 - 5 %. Ils sont employés pour des ouvrages en béton armé courants mais aussi massifs, coulés sur place ou préfabriqués et mentionnés comme les plus généralement mis en œuvre[272,273].

Les échantillons de pâte cimentaire sont réalisés à base de ciment CEM II B-S 42,5 N CE CP1 NF fourni par la société EQIOM, et provenant du site de Héming (57) dont les caractéristiques spécifiques et la composition chimique sont rapportées dans le Tableau 8 et en Annexe II.

Tableau 8 : Caractéristiques spécifiques et composition chimique du ciment CEM II B S 42.5 N CE CP1 NF - Société EQIOM

Caractérisation physique														
						Masse volumique (g/cm^3)					3.04			
						Surface massique (cm²/g)					4040			
						Besoin en eau (%)					29.8			
						Stabilité (mm)					0.2			
						Début de prise (min)					206			
Caractérisation chimique														
PAF	**INS**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**SO_3**	**K_20**	**Na_2O**	**S--**	**Cl-**	**CO_2**	**CaO Libre**	**Na_2O éq actif**
1.2	0.5	23.9	6.1	2.4	54.8	5.6	3	0.9	0.31	0.28	0.07	0.9	1.5	0.74
Composition déclarée (%)														
Constituants						Clinker (K)					67			
						Laitier de haut-fourneau (S)					31			
						Constituants secondaires					2			
Régulateur de prise						Anhydrite					4.3			
Additif						Agent de mouture CXN2					0.050			
Composition potentielle du clinker														
						C3A					7			
						C3S					63			
						C4AF					10			

Le rapport E/C utilisé est égal à 0,4. Ce rapport est défini sur la base d'essais de consistance normalisée réalisés suivant la norme NF EN 196-3, mais également pour assurer une ouvrabilité correcte lors de la mise en œuvre spécifique des échantillons. En outre, les travaux[172,238,254,265] réalisés sur pâtes cimentaires et relatifs à la caractérisation des propriétés de surface par AFM en particulier emploient fréquemment un rapport E/C = 0.4. Le mélange se fait avec de l'eau potable. La confection de la pâte respecte les étapes décrites dans la norme NF EN 196-3[274] : deux temps de malaxage de 90 secondes à vitesse lente séparés par un temps d'homogénéisation de la pâte de 30 secondes.

Le ciment est conservé dans des fûts hermétiques dans des conditions d'humidité et de température de laboratoire. Les échantillons de pâte cimentaire sont fabriqués avec du ciment prélevé dans le même fût. Une étude granulométrique, de la poudre contenue dans le fût est réalisée. Sa distribution granulométrique, présentée en Figure 68, est déterminée par granulométrie laser sur la base de cinq prélèvements dans le même fût.

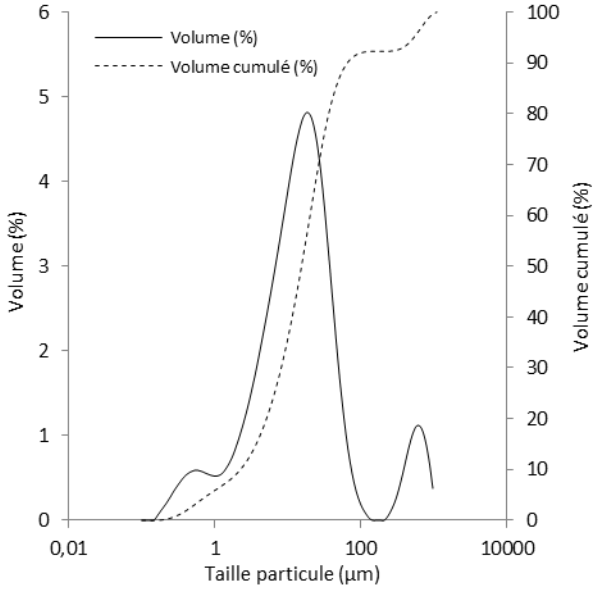


Figure 68 : Distribution granulométrique et distribution granulométrique cumulée en volume du ciment CEM II B-S 42,5 N CE CP1 NF par granulométrie laser

La courbe affiche une distribution multimodale composée de trois modes : un mode principal à 18,7 µm, et deux modes secondaires d'importance croissante respectivement à 586 µm et à 0,6 µm. Le ciment présente un diamètre médian D50 de 15,4 µm, D10 est égal 2,3 µm à et D90 à 70,5. La dimension moyenne de la plus petite des particules repérée est égale à 0,166 µm et la dimension moyenne de la plus grande des particules contenue dans l'échantillonnage est égale à 976 µm.

1.1.2 Formulation et mise en œuvre

La pâte de ciment est coulée dans des moules cylindriques en PVC aux dimensions suivantes :

- diamètre intérieur $Ø_{int}$ = 27,5 mm
- diamètre extérieur $Ø_{ext}$ = 32 mm
- hauteur H = 30 mm

Pour créer la préfissuration, une bande de ruban adhésif est collée sur la plaque puis repliée sur elle-même. Pour positionner le moule, un trait à 6 mm du bord extérieur de la bande collée est tracé (Figure 69).

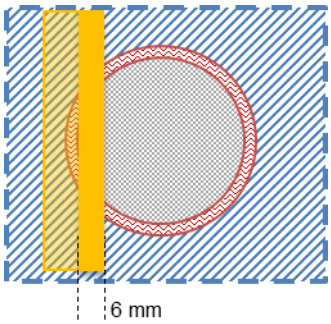


Figure 69 : Positionnement de l'échantillon de pâte cimentaire sur la plaque de coffrage : vue de dessus

Chaque moule est préalablement positionné sur une plaque de coffrage et rempli de 8 ml de pâte de ciment à l'aide d'une seringue graduée à ± 1 ml. Chaque échantillon est ensuite vibré à l'aide du vibreur adapté pendant 30 secondes. Après la vibration, ils sont placés en cure normalisée pendant 24 heures dans les conditions suivantes : température T = 20,0 ± 1,0 °C et une humidité relative supérieure ou égale à 90 % (NF EN 196-1).

1.1.3 Arrêt de l'hydratation des échantillons de pâte cimentaire

L'âge de référence des échantillons est défini à 24 heures après la phase de mise en œuvre des échantillons de pâte. Afin de stopper l'hydratation des échantillons de pâte cimentaire à 24h après décoffrage, une procédure d'arrêt de l'hydratation des pâtes de ciment est appliquée. Elle s'inspire de celle appliquée dans les travaux de Munzer[52].

Immédiatement après avoir été désolidarisé de la plaque de coffrage, l'échantillon de pâte est extrait du moule PVC, son volume est proche de 4 cm^3. Aucune préparation de la surface en contact avec le coffrage n'est pratiquée. L'échantillon est directement immergé dans 100 ml d'acétone contenu dans un flacon en plastique (rapport en masse de 1 pour 10, de 1 pour 25 en volume). Le flacon est alors agité pendant 2 minutes puis placé sous la hotte pendant 4h, après avoir été ouvert, pour que l'acétone s'évapore. Après un premier cycle d'évaporation, le flacon est à nouveau rempli de 100 ml d'acétone, agité pendant 2 minutes puis placé sous la hotte jusqu'à évaporation de l'acétone (4h). Un troisième et dernier cycle est réalisé. A l'issue de celui-ci, l'échantillon est conservé dans 100 ml d'acétone dans un flacon fermé et stocké à l'abri de la lumière et des variations de température et d'humidité. Chacun des échantillons est numéroté et un repère est tracé à sa surface comme illustré en Figure 70. Cette méthodologie, et la limitation des temps d'exposition à l'air libre permettent également de limiter le phénomène de carbonatation.

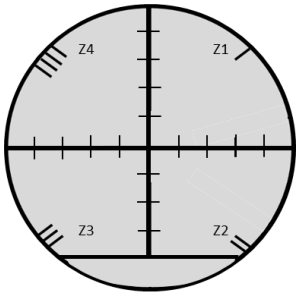


Figure 70 : Repère des zones d'analyse sur la surface cimentaire décoffrée

1.2 Eléments de coffrage

1.2.1 Acier de coffrage et huile de décoffrage

L'acier référencé F17 utilisé pour le coffrage des échantillons est un acier inoxydable ferritique à 17 % de chrome, désignation européenne selon la norme NF EN 10088-2 : X6Cr17, 1.4016 (Tableau 9 et Annexe II). L'acier F17 est l'acier constitutif des banches de coffrage fabriquées par l'entreprise HUSSOR.

Tableau 9 : Composition chimique de l'acier F17 - HUSSOR

Eléments	**C**	**Si**	**Mn**	**Cr**
%	0,05	0,35	0,40	16,5

Des plaques de cet acier sont découpées suivant deux formats : 160*94*5 mm^3 et 94*60*5 mm^3. Le second format est employé dans le cas de plaques polies. Cet état de surface de coffrage est appelé F17 R

L'agent de décoffrage utilisé est une huile minérale FDI CIMACIRE G® (Annexe II) dont les caractéristiques sont rapportées dans le Tableau 10.

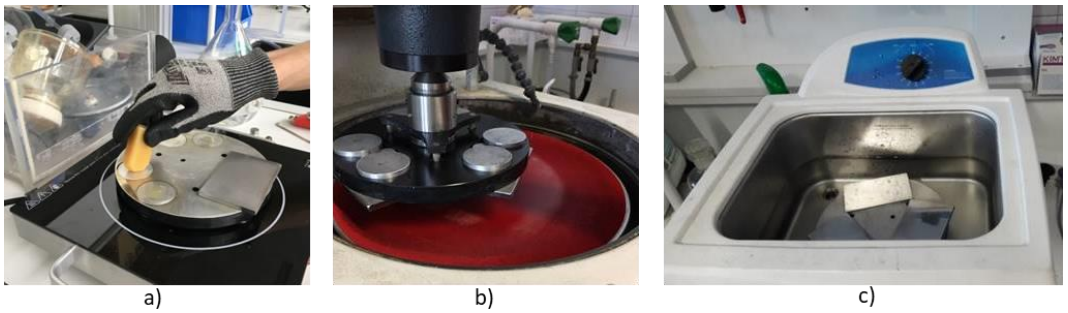
Tableau 10 : Caractéristiques de l'huile de décoffrage suivant fiche produit fournisseur Echamat Kernst®

Aspect	Liquide limpide
Densité à 20°	0.85
Point éclair	65°
Coloration	Jaune paille
Viscosité à 20°	56 secondes

1.2.2 Procédures de polissage

Deux morphologies de surface sont préparées par polissage automatique à partir de plaques de référence F17 de dimensions : 94*60*5 mm^3 : un polissage automatique dit miroir et un polissage automatique nommé intermédiaire.

Le polissage automatique se fait à l'aide d'une polisseuse automatique Buehler Motopol 2000® réglée à 150 tour/min, et à une force de 200 N. Avant chaque série de polissage, trois plaques sont au préalable fixées à l'aide d'une cire naturelle à la tête de polissage (Figure 71 a).



a) b) c)

Figure 71 : Etapes du polissage automatique : a) Plaques à polir fixées à la cire, b) Polissage automatique : cas miroir - pâte et suspension diamantées, c) Rinçage des plaques dans un bain d'ultrasons

Polissage automatique – miroir

Le polissage automatique miroir utilise trois granulométries dégressives de papier abrasif P180 pendant 6 minutes, P320 pendant 1 min 30 sec, P600 pendant 1 min 30 sec, P1200 pendant 1 min 30 sec. Après ces étapes, les plaques sont rincées à l'eau courante, séchées au coton puis plongées dans un bain d'ultrasons dans un mélange d'eau distillée et d'éthanol pendant 5 min. Cette étape est finalisée par un rinçage à l'eau courante, suivi d'un rinçage à l'éthanol puis d'un séchage par ventilation d'air chaud. Suit un polissage automatique avec des suspensions et pâtes diamantées 6 µm et 3 µm (Figure 71 b) comprenant les étapes suivantes :

- pâte diamantée 6 µm et suspension diamantée 6 µm sont déposées sur un disque spécifique, le temps de polissage est de 2 minutes,
- les plaques sont rincées à l'eau courante et séchées au coton,
- elles sont ensuite plongées dans un bain d'ultrasons, mélange d'eau distillée et d'éthanol,
- les plaques sont rincées à l'eau courante et séchées au coton, avant d'être rincées à l'éthanol puis séchées par une ventilation d'air chaud,
- les étapes 1 à 4 sont répétées une nouvelle fois,
- le polissage avec la pâte diamantée 3 µm et la suspension diamantée 3 µm est ensuite effectué pour un temps de 5 minutes en deux cycles,
- les procédures de rinçage et de séchage sont identiques à celles mises en œuvre pour le polissage 6 µm.

Cet état de surface de coffrage est appelé F17 M.

Polissage automatique – Intermédiaire

Le polissage automatique intermédiaire est réalisé uniquement avec les papiers abrasifs P180 pendant 6 minutes et P320 pendant 3 minutes. Un rinçage à l'eau courante, suivi d'un séchage au coton puis un bain d'ultrasons dans un mélange d'eau distillée et d'éthanol pendant 5 min sont ensuite réalisés. Le polissage est finalisé par un rinçage à l'eau courante, suivi d'un rinçage à l'éthanol puis d'un séchage par ventilation d'air chaud. Cet état de surface de coffrage est appelé F17 I.

1.3 Revêtement de coffrage

Dans le cadre du projet ERGOFORM, plusieurs solutions de revêtement ont été mises au point. Le développement de ces solutions est décrit dans les travaux de recherche d'Agnès Rannée[275]. Les solutions sont sélectionnées, mises en œuvre sur les plaques F17 par le laboratoire partenaire LPIM avant d'être transmises au laboratoire ICube.

Une solution polymère en double couche (Figure 72 a) est mise en œuvre : une couche devant offrir des propriétés adhérentes au coffrage acier F17 et une couche devant présenter des propriétés de démoulage sans altération préjudiciable du parement pour son esthétique et sa durabilité, tout en conservant son intégrité pour une utilisation d'au moins 50 décoffrages.

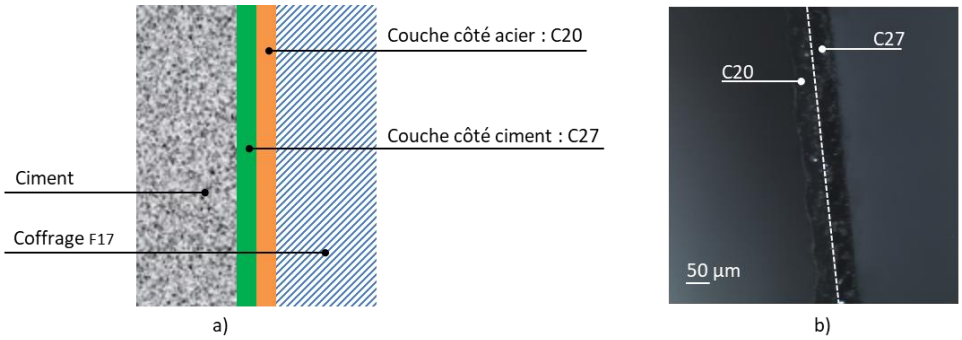


Figure 72 : Structure de la solution polymère double couche appliquée sur le coffrage F17 : a) schéma du coffrage F17 revêtu de la solution polymère C20C27, b) Revêtement bicouche C20C27 observé à l'aide d'un objectif optique

Cette solution polymère double couche comporte deux couches successivement photopolymérisées. La première couche, nommée C20 est déposée sur l'acier de coffrage F17 puis photopolymérisée. La seconde couche, appelée C27 est ensuite déposée sur la couche C20 avant d'être photopolymérisée à son tour. Ce système bicouche crée une interface entre les deux solutions polymères C20 et C27. L'épaisseur de chacune des couches est d'environ 50 µm et est vérifiée par un micromètre mécanique (Figure 72 b).

La photopolymérisation a été réalisée par Agnès Rannée, au LPIM en utilisant un convoyeur UV (QURTECH®) équipé d'une lampe LED monochromatique. La mise en œuvre des résines est décrite dans sa thèse[275].

La résine C20 est une résine commerciale retenue par le LPIM pour ses propriétés d'adhésion vis-à-vis du métal. Il s'agit d'une résine époxydique à base de diglycidyl éther bisphénol A (DGEBA) additivées de 40 % de particules de caoutchouc de dimension 100 nm et 200 nm. Le photoamorceur est un produit commercial Speedcure 938™ introduit à 3 % massique relativement à la résine, et photosensibilisé par l'isopropyl-9H- thioxanthen-9-one (ITX), représentant 1 % massique. Ce dernier composé est introduit afin de rendre compatible le système photoamorceur, en décalant son domaine d'absorbance, à la longueur d'onde de la lampe LED 395 nm. Le taux de conversion pour la résine C20 est 80 % après 120 secondes d'irradiation.

La résine C27 est une résine acrylate (1, 10, decanediol diacrylate) sélectionnée pour sa tenue à l'humidité. Le photoamorceur est un produit commercial : l'Irgacure 819 de BASF dont l'absorbance est compatible avec la longueur d'onde 395 nm de la LED.

2 Procédure d'analyse multiéchelle de l'influence du coffrage sur les surfaces cimentaires

2.1 Objectifs de la procédure

Les objectifs de cette procédure sont de comprendre comment les caractéristiques physico-chimiques de la surface de coffrage influencent celles de la surface cimentaire après décoffrage et comment les états de surface du coffrage et de la pâte de ciment participent à l'adhésion mécanique et spécifique entre les deux matériaux de l'échelle d'une banche à l'échelle des phases de ciment.

La procédure regroupe des techniques de microscopie, l'analyse de l'angle de contact et un essai de laboratoire original de décoffrage avec préfissuration. Elle permet l'étude des phénomènes d'adhésion mécanique et spécifique à trois échelles (Figure 73) :

- à l'échelle centrimétrique - du laboratoire : analyse mécanique par essai de décoffrage avec préfissuration des surfaces en contact coffrage/ciment;
- à l'échelle micrométrique : analyse de l'état morphologique des surfaces en contact coffrage/ciment par interférométrie, et de leur état thermodynamique par analyse de l'angle de contact;
- à l'échelle submicrométrique : analyse de l'état morphologique par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage, analyse mécanique par AFM et analyse chimique par MEB couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB + EDS) et spectroscopie Raman des surfaces cimentaires.

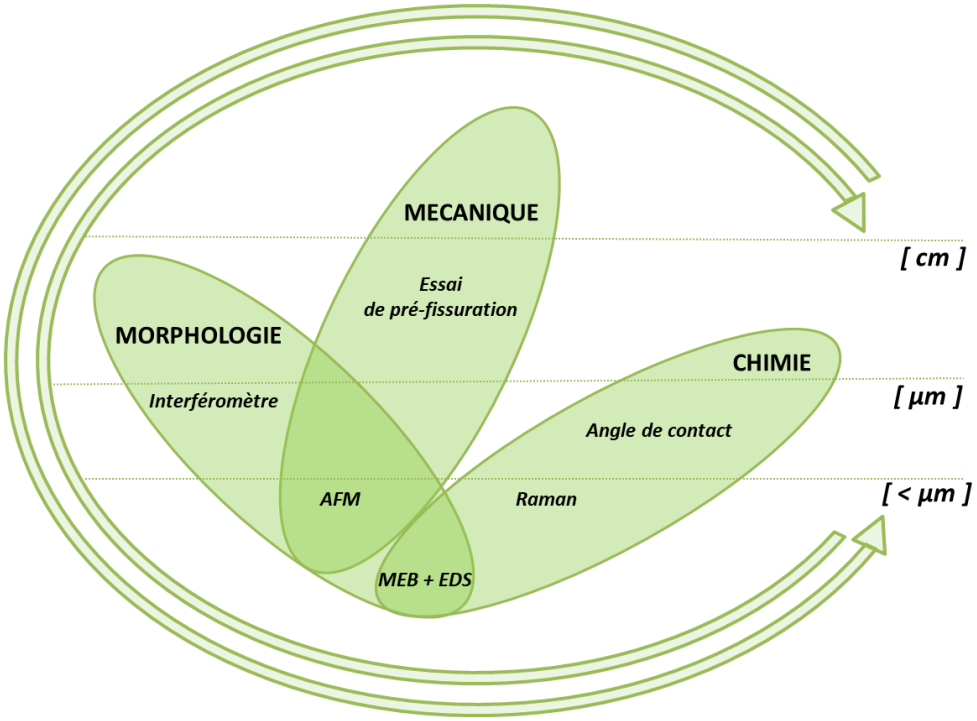


Figure 73 : Schéma de la procédure d'analyse multi-échelles

2.2 Paramètres de surface évalués aux différentes échelles

A l'échelle du laboratoire, un essai de décoffrage avec préfissuration permet de solliciter de manière reproductible l'interface coffrage/ciment suivant une méthodologie originale. Différents types de coffrage et de formulation de ciment sont étudiés avec cet essai. Les analyses des performances au décoffrage sont menées sur la force maximale relevée au décoffrage.

A l'échelle micrométrique, l'état morphologique des surfaces de coffrage F17 R, F17 I, F17 M et C20C27 est étudié par interférométrie. Cette technique est employée pour analyser la morphologie de surface des pâtes cimentaires après un contact de 24 heures avec un coffrage F17 R, F17 huilé F17 I, F17 M et C20C27. L'état morphologique des surfaces est étudié suivant les cinq paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv. Les analyses de l'angle de contact sont réalisées sur les surfaces de coffrage F17 R, F17 I, F17 M et C20C27.

A l'échelle submicrométrique, la géométrie de surface des pâtes cimentaires est analysée suivant des mesures AFM, complétées par des essais MEB. Les paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv sont retenus pour l'analyse. Les caractéristiques chimiques des surfaces cimentaires sont obtenues grâce aux essais MEB couplés à une analyse EDS et complétés par des mesures de spectroscopie Raman. Les surfaces cimentaires étudiées à cette échelle ont été en contact avec un coffrage F17 et un coffrage F17 revêtu de C20C27 LED. Les éléments chimiques recherchés lors des analyses MEB sont ceux entrant la composition du ciment et des phases hydratées : Ca, Si, Al, Mg, Fe, S, K et Na. Pour les analyses par spectroscopie Raman, les pics de Portlandite sont recherchés en priorité.

2.3 Post-traitement des images pour la caractérisation morphologique des surfaces

Lorsqu'une surface est scannée, par interférométrie ou par AFM, sa représentation est une image construite. Cette image est une enveloppe de la surface dépendant de la technique d'analyse (lumière, palpeur, onde électromagnétique...). Sur cette image, en post-traitement, et lors de l'analyse des mesures, différents filtres peuvent être appliqués dans le but de redresser la surface imagée, l'aplatir ou encore lui retirer une courbure liée à la forme de la surface réelle. Des filtres permettent également de retirer les bruits relatifs à l'outil de scan. Dans le cas d'objets manufacturés, la surface présente des courbures, des plans qui peuvent apparaître dans l'image construite, selon l'échelle d'observation. Pour de tels objets, la norme NF EN ISO 3274[276] préconise d'évaluer les paramètres d'états de surface sur les profils primaires pour lesquels la forme nominale (courbure, pente par exemple) de l'objet est retirée.

Dans cette étude, les surfaces de coffrage (objet manufacturé) peuvent présenter des courbures ou des pentes visibles à l'œil nu et à l'échelle de l'interféromètre qu'il convient de retirer pour l'analyse de leur état morphologique. Ces défauts de forme ont pour origine les ondulations et défaut de planéité émanant par exemple du procédé de fabrication (laminage par exemple). Ces particularités morphologiques de la surface de coffrage peuvent se retrouver sur la surface cimentaire.

Ainsi, pour l'analyse des paramètres d'état de surface des surfaces de coffrage et cimentaires à l'échelle d'observation de référence (échelle micrométrique, observation par interférométrie), trois filtres sont appliqués pour retirer les éventuelles informations de formes. Le premier filtre est un filtre médian d'ordre 3, permettant de réduire le bruit. Le deuxième filtre permet d'attribuer une valeur à un pixel non acquis, en utilisant les données des pixels voisins sur la base de 20 itérations. Le troisième et dernier filtre consiste à centrer les données autour d'un plan moyen défini à 0 par retrait des courbures et des pentes de forme.

Les échantillons de pâte cimentaires de notre étude sont produits suivant un protocole reproductible mais l'organisation des composants de surface (hydrates et anhydres) n'est pas maîtrisée durant le coffrage et après décoffrage. L'image de la surface peut, selon les zones, afficher des courbures ou des pentes qui signent la forme « naturelle » de la surface cimentaire après décoffrage. A l'échelle de l'AFM, les composés cimentaires analysés en surface peuvent afficher des dimensions du même ordre de grandeur que le scan (1 µm). Par exemple, les CSH forment des amas qui peuvent générer d'éventuelles courbures ou pentes et de dimensions variant de la dizaine de nm à la centaine voire pouvant atteindre le µm[92,94,95,166,256]. L'objectif majeur de ce travail est d'étudier et de caractériser une surface cimentaire décoffrée à 24 heures. L'étude de morphologies spécifiques participe à la reconnaissance des phases cimentaires, retirer la courbure par filtrage revient à retirer des informations liées à la morphologie des éléments présents. De même, s'il s'agit d'aplatir la surface, d'en retirer des pentes, les informations récoltées par la suite sur la morphologie de la surface cimentaire peuvent être incomplètes.

Par conséquent, pour l'analyse des paramètres d'état de surface mesurés par AFM, afin de conserver un maximum d'information sur la morphologie, aucun filtre permettant d'aplatir ou de redresser la surface n'est ainsi employé. Un filtre médian 3x3 est appliqué pour la réduction du bruit de l'appareil. Avant le calcul des paramètres d'états de surface, un filtre est utilisé pour centrer les données autour d'un plan moyen défini à 0. Pour chaque pixel, ce filtre moyenne la valeur du pixel par rapport aux valeurs de ses 9 voisins.

3 Procédure d'analyse multiéchelle des surfaces cimentaires à 24 heures

L'analyse des surfaces se fait avec différents outils et à des échelles différentes : à l'interféromètre l'échelle d'étude est le µm, à l'AFM et au MEB l'échelle est plus petite, le domaine est submicrométrique. Etudier, retrouver, une même zone d'analyse lorsqu'il y a transition d'un outil vers un autre et donc diminution de l'échelle d'observation constitue l'enjeu de cette procédure.

La Figure 74 illustre les étapes de la procédure d'analyse. L'échantillon est sorti 10 minutes avant la mesure interférométrique et replacé dans l'acétone avant la mesure à l'AFM. Il en est de même entre les mesures AFM et MEB.

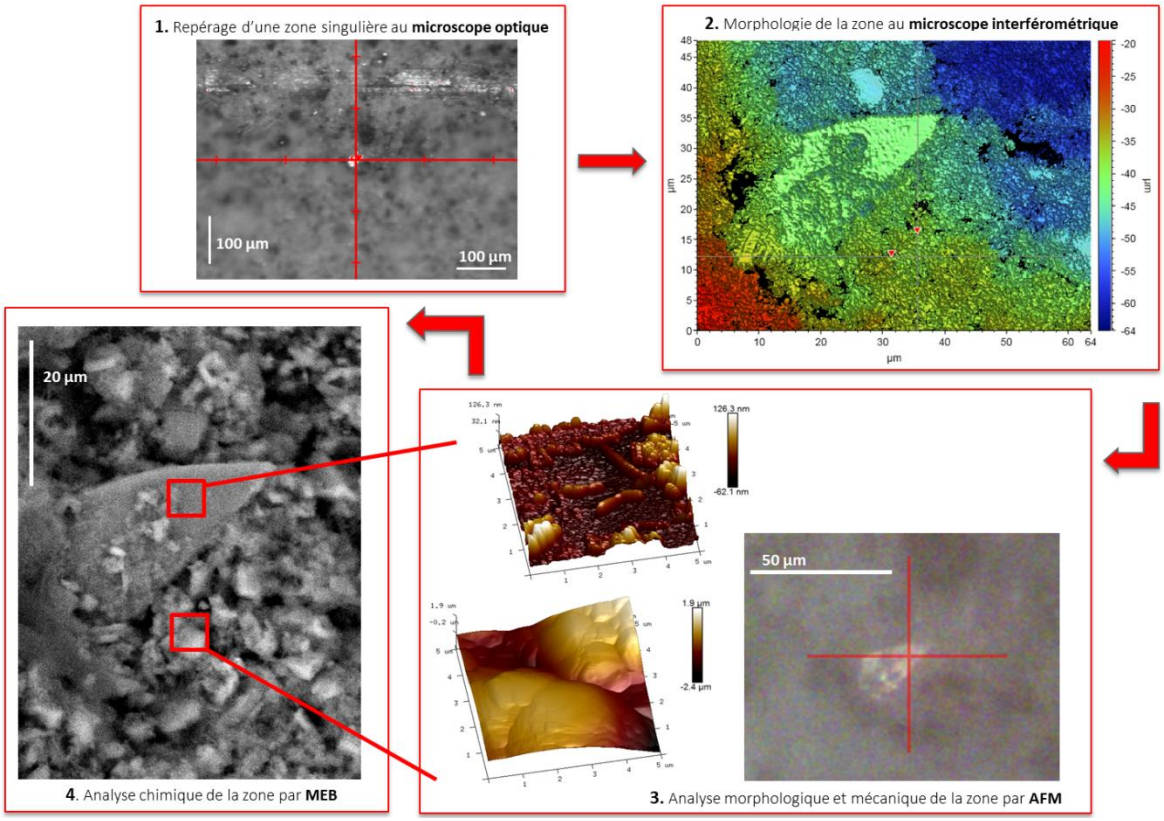


Figure 74 : Etapes de la procédure de caractérisation des surfaces cimentaires âgées de 24 heures

3.1 Détermination du temps maximal pour les analyses des surfaces cimentaires

La surface cimentaire observée est obtenue immédiatement après décoffrage, 24h après son élaboration. Lorsque l'échantillon ne peut être immédiatement exploité, son hydratation est bloquée par immersion dans l'acétone. Mais, lors des différentes analyses effectuées, ce même échantillon se trouve à l'air libre ayant un taux d'humidité et contenant du CO_2, la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre est en moyenne comprise entre 0.03 et 0.04 %[104]. Il apparait donc important de vérifier comment évolue une telle surface cimentaire en fonction du temps et de vérifier que celle-ci n'est pas modifiée pendant le temps des examens. Des mesures interférométriques à l'échelle de référence sur les surfaces cimentaires en contact avec le coffrage F17 non huilé non revêtu sont réalisées durant quatre heures suivant les étapes suivantes : la mesure initiale est t_0 est effectuée 5 minutes après avoir sorti l'échantillon de l'acétone.

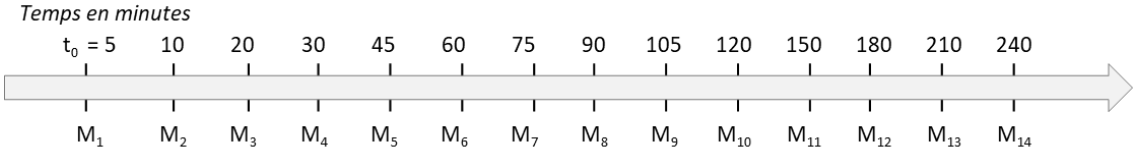


Figure 75 : Evolution de l'état de surface cimentaire: mesures interférométrique M_t en fonction du temps (minutes)

Les cinq paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv sont évalués. Leur moyenne arithmétique et l'écart-type vis-à-vis de cette moyenne sont calculés et reportés dans le Tableau 11

Tableau 11 : Evolution de différents paramètres d'état de surface d'une surface cimentaire à 24 h d'hydratation après une cure contre un coffrage F17. Mesure des paramètres sur une période de 4 heures, échantillon à l'air libre

Paramètre d'état de surface	Sa (nm)	Sq (nm)	Sdr (%)	Vvc (nm)	Vvv (nm)
Moyenne sur 4 heures	1697	2173	829	2713	253
Ecart-type (nm)	66	92	30	65	23
Ect	4	4	4	2	9

Pour un suivi de 4 heures à l'air libre et pour tous les paramètres, à l'exception de Vvv, l'écart-type reste en-dessous de 5 % de la valeur de la moyenne du paramètre. Une légère tendance à la baisse des valeurs des paramètres avec l'augmentation du temps à l'air libre, à l'exception de Sdr, est relevée. Le temps d'exposition maximum à l'air libre des échantillons peut donc être fixé à 4 heures.

3.2 Etapes de mesures et d'analyses des paramètres

Etape 1 - Interféromètre, objectif optique (x10) : Repérage de la zone d'intérêt et de l'élément remarquable

La première étape de la procédure de caractérisation consiste à repérer une zone d'intérêt au niveau de la surface cimentaire. Pour ce faire, l'échantillon est placé sur la platine de l'interféromètre de manière à faire coïncider l'origine du repère tracé à sa surface avec une position de coordonnées (0;0) des axes de déplacement de la platine. L'origine du repère est un élément notable par exemple une porosité ou un grain à proximité d'un des axes tracés. Chacune des zones Z1, Z2, Z3 et Z4 identifiée sur la surface est observée au microscope optique afin de repérer des éléments remarquables. La position des éléments remarquables repérés est associée aux coordonnées de la platine (X;Y). Ces coordonnées sont utilisées par la suite pour repérer les mêmes zones avec l'AFM puis avec le MEB. Ces éléments remarquables sont numérotés suivant la zone Z et la graduation dans laquelle ils se trouvent. Le premier élément remarquable localisé dans la zone Z2, au niveau des premières graduations est noté Z211, comme illustré en Figure 76. Pour chaque nouvel élément, le nom est incrémenté d'une unité : Z212 par exemple.

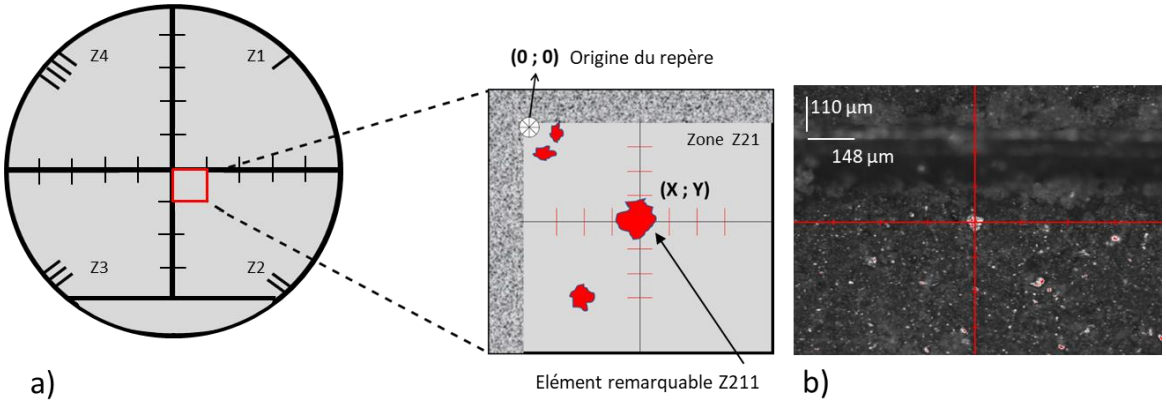


Figure 76 : Repérage d'une zone d'intérêt avec un élément remarquable : a) Schéma du repérage d'un élément remarquable, b) Elément remarquable repéré à l'objectif optique

Etape 2 - Interféromètre, objectif interférométrique (x50x2) : Analyse morphologique de la zone d'intérêt et de l'élément remarquable

Après le repérage à l'objectif optique, l'élément remarquable repéré est observé à l'aide de l'objectif interférométrique x50. Au plus fort grossissement, la zone d'intérêt de la surface cimentaire est réduite à une zone de 64 µm x 48 µm comprenant l'élément remarquable (Figure 77).

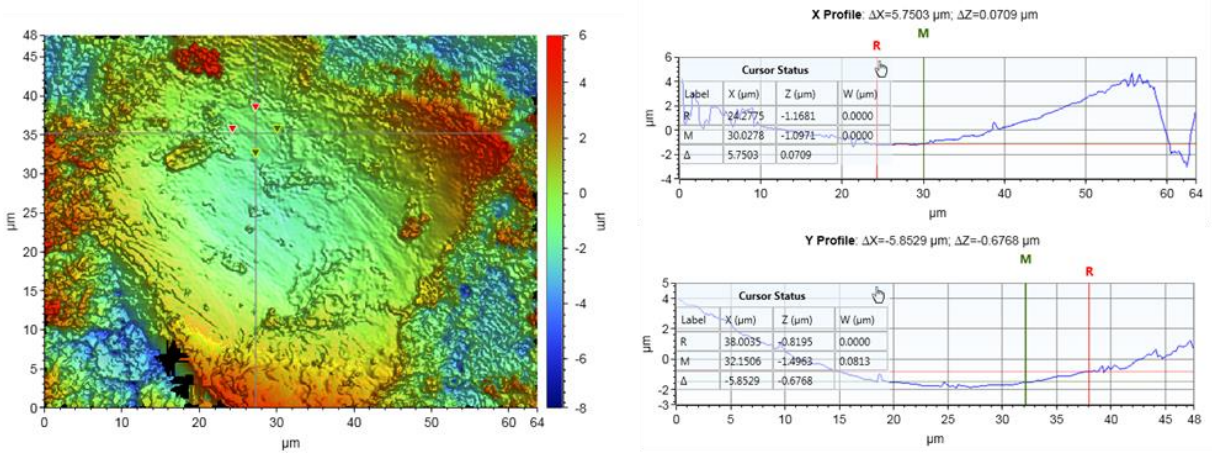


Figure 77 : Cartographie interférométrique, au plus fort grossissement x50x2, de la zone d'intérêt avec l'élément remarquable et analyse de profils X et Y

Les mesures interférométriques évaluent les variations de hauteurs à la surface du grain pour garantir la faisabilité de l'analyse AFM. En effet, les aspérités de surface peuvent engendrer une dégradation voire la destruction de la sonde AFM lorsque leurs dimensions sont trop importantes relativement aux débattements possibles du système piézoélectrique (± 6 µm) qui contrôle la déflexion du levier. Les différences de hauteurs sont mesurées à l'interféromètre à l'aide des profils 2D suivant les axes X et Y d'une aire de 1 µm x 1 µm minimum située au niveau de l'élément remarquable ainsi que d'une aire de mêmes dimensions localisée dans l'environnement proche de l'élément remarquable (Figure 78). Sur un même élément remarquable et dans son environnement proche, plusieurs aires de 1 µm x 1 µm sont vérifiées.

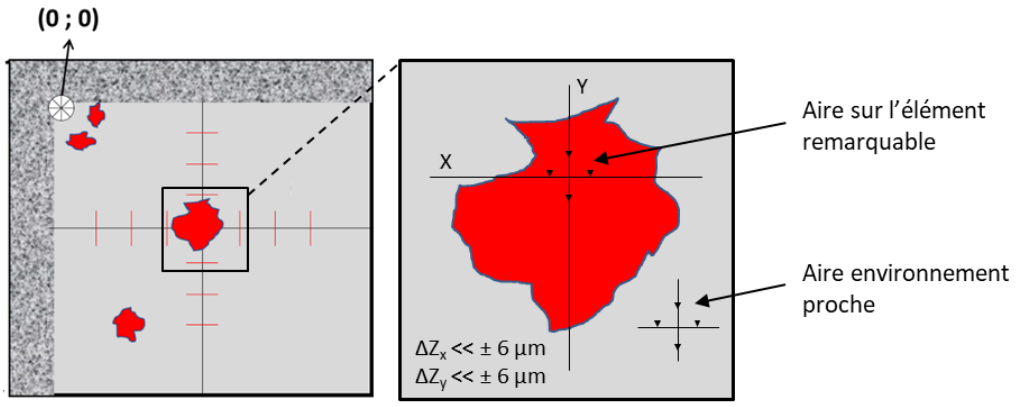


Figure 78 : Schéma du repérage de l'élément remarquable et de l'évaluation des variations de hauteur

Etape 3 - AFM (surface de 1 µm x 1 µm): Analyse morphologique et mécanique de la zone d'intérêt et de l'élément remarquable

Lorsque les analyses interférométriques confirment la possibilité des observations AFM, la première étape pour ces dernières consiste à localiser la zone d'intérêt et l'élément remarquable à l'AFM. L'analyse AFM requiert, avant mesure sur la surface cimentaire, la focalisation et la calibration de la sonde. La caméra de l'AFM renvoie une image optique de la surface cimentaire similaire à celle donnée par l'interféromètre. Une fois la zone d'intérêt et l'élément remarquable localisés, l'aire de 1 µm x 1 µm, préalable validée par interférométrie, est ciblée puis balayée par la sonde AFM avec le paramétrage détaillé en (partie 6). L'environnement proche de l'élément remarquable est également scanné. Pour chaque zone d'intérêt, trois aires de 1 µm x 1 µm (zones AFM) sont ciblées sur l'élément remarquable, appelé grain, et son environnement proche, appelé ZAC (Zone A Côté du grain) (Figure 79 a). Les mesures AFM permettent d'acquérir des informations de morphologie, pour le calcul des paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv. Elles donnent accès également à des informations sur le comportement mécanique de la zone auscultée grâce à l'analyse des courbes de force.

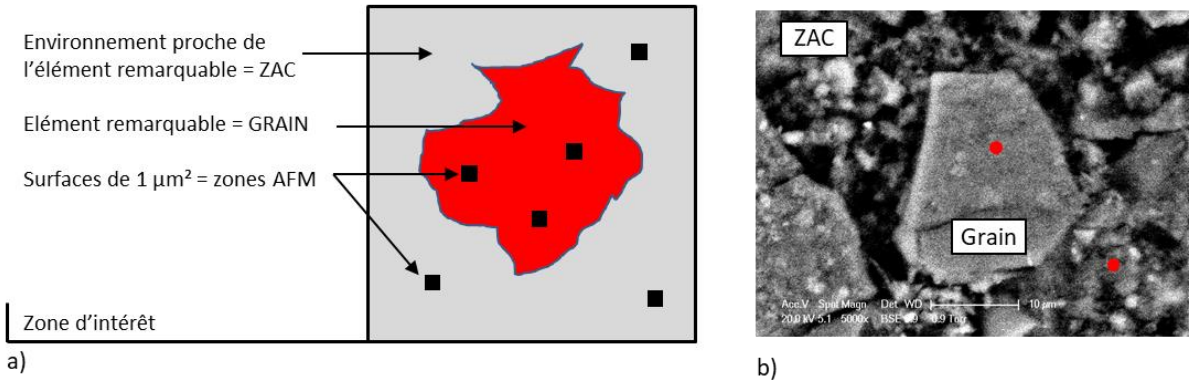


Figure 79 : a)Etape 3 : Localisation et dénomination des zones analysées avec la procédure d'analyse multiéchelle des surfaces cimentaires à 24 heures, b) Etape 4 : Analyse chimique au MEB + EDS : repérage des zones cibles (en rouge) pour l'EDS

Etape 4 – MEB EDS (x1000 à x12000): Observation de la morphologie et analyse chimique des grains et des ZAC

Après l'analyse AFM, l'échantillon est replacé dans l'acétone jusqu'à la mesure MEB. Le repérage au MEB est rendu possible grâce à la reconnaissance morphologique des éléments de surface combinée au relevé des coordonnées de l'élément remarquable. Lorsqu'il est retrouvé, des cartographies des éléments chimiques recherchés et des analyses EDS sont pratiquées afin de récolter des informations sur la nature chimique de l'élément et de son environnement proche (Figure 79 b).Les images MEB permettent également d'acquérir des données sur la morphologie de la zone d'intérêt.

4 Essai de décoffrage avec préfissuration

L'essai de décoffrage avec préfissuration, appelé essai de préfissuration dans ce manuscrit, est réalisé 24 heures après la mise en cure. Une fois cet essai achevé, l'hydratation des échantillons de pâte cimentaire est stoppée. L'essai permet de mesurer la force nécessaire pour séparer l'échantillon de pâte cimentaire du coffrage. Le mode de rupture principalement employé est le mode I, (appelé également clivage)[8,129]. Un défaut de taille contrôlée, appelé préfissure, est réalisé. Créer un défaut dont la taille et la localisation sont connues permet d'initier et d'observer la propagation de la zone de fissuration.

L'essai de préfissuration développé suit une procédure originale, non normalisée, inspirée des protocoles d'essais d'adhérence classiques. L'effort perpendiculaire aux surfaces en contact est appliqué au droit du front de préfissuration par un système d'attache réalisé à l'aide d'une vis et de deux écrous reliés à un fil d'acier en forme de crochet lui-même lié à un vérin. Chaque série d'essais de préfissuration se fait avec une seule gâchée. L'essai de préfissuration est réalisé avec des échantillons coulés depuis 24 h ± 15 min.

L'essai se décompose en 4 étapes, les éléments du montage sont illustrés à la Figure 80:

- La plaque de coffrage est positionnée sur le rail de guidage de la machine d'essai de manière à aligner l'effort et le front de fissure
- Le crochet est ancré entre les deux écrous pour assurer une application de l'effort verticale et centrée au droit du front de fissure
- La plaque est fixée au rail de guidage de la machine d'essai au niveau de ses deux extrémités
- Le chargement est appliqué par l'action du vérin, vitesse de déplacement : 0.1 mm.s^{-1}

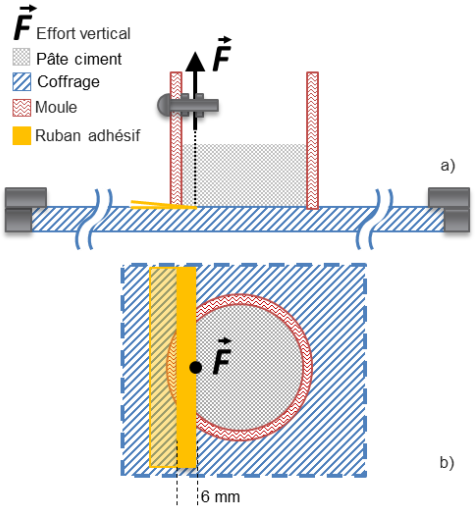


Figure 80 : Dispositif expérimental de l'essai de décoffrage avec pré-fissuration: a) vue de face, b) vue de dessus

L'essai permet de relever la force en fonction du déplacement du vérin jusqu'à ce que les deux surfaces coffrage/ciment soient désolidarisées. La force maximale atteinte au moment de la désolidarisation des deux éléments est retenue comme effort de décoffrage. La Figure 81 illustre l'allure type des courbes force en fonction du déplacement du vérin obtenues.

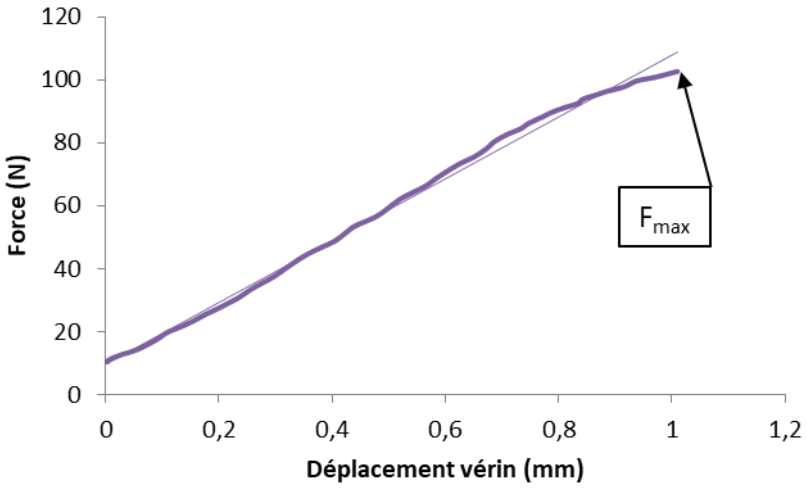


Figure 81 : Courbe type force-déplacement obtenue à partir de l'essai de pré-fissuration appliqué à l'interface coffrage - pâte cimentaire

La précision des forces de décoffrage mesurées par cet essai est liée au montage (mise en tension du câble et du crochet et précision du capteur de force) soit 10 N.

5 Interféromètrie

5.1 Interféromètre Contour GT-K Bruker®

L'analyse de la morphologie des surfaces cimentaires et coffrantes est réalisée par microscopie interférométrique. L'interférométrie repose sur l'étude du parcours d'un faisceau lumineux unique divisé en deux faisceaux identiques dont l'un impacte une surface à analyser. La différence de chemins optiques entre les deux faisceaux, qui sont recombinés, crée une différence de phase - repérée par des franges d'interférences - entre les ondes. Ces interférences permettent de reconstruire la topographie d'une surface étudiée.

Les franges d'interférence sont obtenues lorsque les deux faisceaux sont recombinés. L'amplitude de deux ondes avec la même fréquence s'additionne lorsqu'elles sont en phase. L'intensité lumineuse est maximale, les ondes sont dites constructives et les franges observées sont claires. Lorsque ces ondes sont déphasées, d'un angle de 180° correspondant à une opposition totale de phase, la somme des amplitudes est nulle. L'intensité lumineuse est nulle, les ondes sont appelées destructives et les franges d'interférences sont sombres.

A l'intérieur de l'objectif interférométrique, un faisceau lumineux est séparé en deux par l'intermédiaire d'une lame séparatrice (beam splitter) créant un faisceau de référence et un faisceau de mesure. Le faisceau de référence est réfléchi par un miroir (reference surface) à l'intérieur de l'objectif (le chemin optique est donc connu) pendant que le faisceau de mesure atteint la surface à analyser (test surface) (Figure 82).

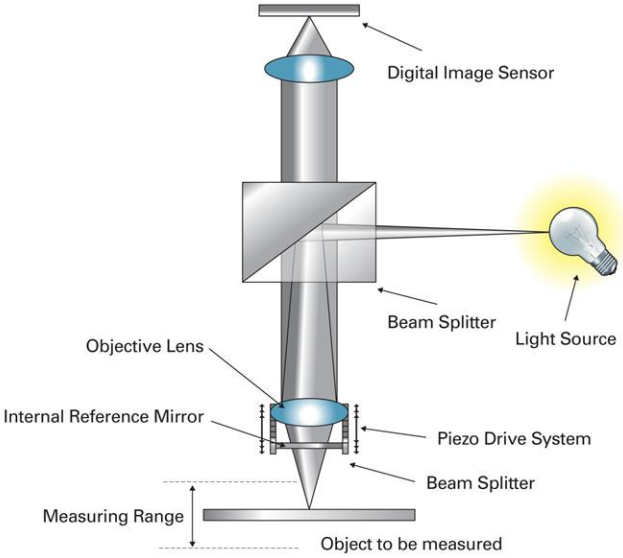


Figure 82 : Schéma de principe d'un interféromètre. Leach *et al.*, 2008[277]

Les deux faisceaux sont ensuite recombinés et transmis au détecteur. La différence de chemins optiques entre les deux faisceaux réfléchis crée des franges d'interférence. Le nombre de franges et leur espacement dépendent de la topographie de l'échantillon et de l'inclinaison relative entre l'échantillon et le miroir. Si l'échantillon est plat, les franges sont droites. Lorsque l'inclinaison est réduite entre le miroir et l'échantillon, le nombre de franges est également réduit jusqu'à ce que l'échantillon et le miroir soient parallèles.

L'appareil employé est un interféromètre Contour GT-K de marque Bruker®. Il comporte trois objectifs : deux objectifs interférométriques, grossissements 5 X et 50 X et un objectif optique, grossissement 10 X. L'objectif 5 X repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson (Figure 83 a) tandis que l'objectif 50 X est basé sur celui de Mirau (Figure 83 b). La configuration de ces deux systèmes interférométriques diffère au niveau de l'emplacement du miroir/surface de référence et de la lame séparatrice. Elle conserve néanmoins le principe du suivi de trajet optique d'un faisceau référence et d'un faisceau de mesure. Pour chaque objectif, trois grossissements peuvent être appliqués par le biais des lentilles du système : 0.55 X, 1.0 X et 2.0 X.

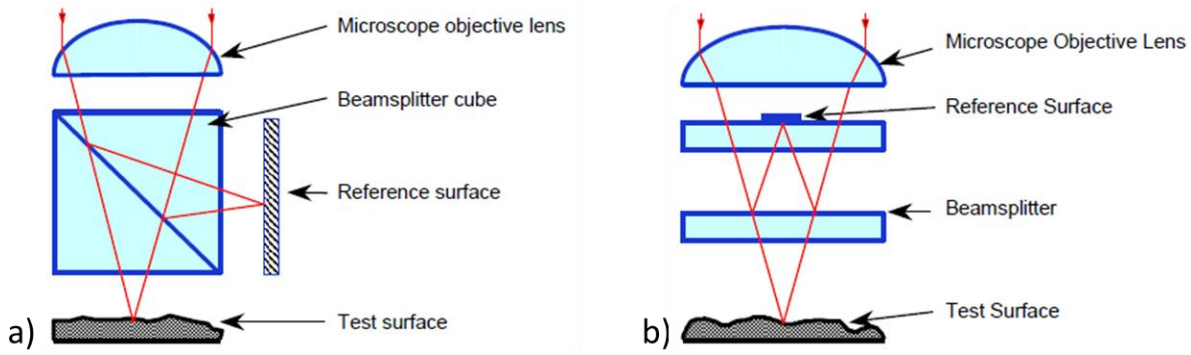


Figure 83 : Schéma de principe des interféromètres installés sur l'appareil Contour GT-K : a) Interféromètre de Michelson, b) Interféromètre de Mirau. Leach *et al.,* 2008[277]

Les systèmes interférométriques permettent de travailler en lumière polychromatique monochromatique (lumière blanche ou verte respectivement pour le Contour GT-K de Bruker®). En lumière monochromatique, le système utilise des ondes qui sont spatialement et temporellement cohérentes. Le déphasage entre les chemins optiques de référence et de l'échantillon se repère aisément. Cependant le système peut perdre en performance du fait de la cohérence forte de la source qui peut engendrer du bruit optique ou des sauts de phase lors des mesures[278]. La lumière polychromatique, et en particulier la lumière blanche est faiblement cohérente. La différence de trajets optiques entre la référence et la surface analysée est nettement réduite relativement à la lumière monochromatique[279]. Composée de différentes ondes spectrales, les interférences en lumière blanche sont plus complexes à analyser. La lumière blanche, peu cohérente, s'applique particulièrement bien lorsque les éléments à analyser présentent de faibles aspérités : le déphasage entre le faisceau référence et le faisceau échantillon étant faible, il est plus facilement accessible pour des lumières faiblement cohérentes.

Ainsi, l'utilisation de la lumière monochromatique (verte) est adaptée pour les surfaces rugueuses. Elle est retenue pour l'examen topographique des surfaces à étudier : coffrage métallique et pâtes de ciment.

5.2 Procédure de détermination des échelles de référence

La caractérisation de la rugosité des surfaces dépend de l'échelle d'observation et de l'appareil employé[53,234,280]. La valeur des paramètres d'état de surface dépend des dimensions du maillage choisi par le manipulateur en fonction de l'appareil de mesure. Il faut donc déterminer ces paramètres en fonction des hétérogénéités de surface de façon à obtenir une homogénéité des résultats pour les mêmes états de surfaces, celles-ci étant de dimensions plus ou moins grandes. C'est pourquoi une procédure non normalisée de détermination d'une échelle d'observation de référence est proposée. Elle a pour objectif de déterminer une échelle d'observation pour laquelle une homogénéité des valeurs des paramètres de rugosité est obtenue.

Cette procédure est appliquée sur la surface de coffrage et la surface cimentaire en contact pendant 24 heures avec ce coffrage. Cette surface cimentaire est une surface de référence, c'est-à-dire qu'elle a été en contact avec un coffrage F17 non huilé, non poli, non revêtu.

Dans le but de déterminer l'échelle d'observation pour laquelle les paramètres de rugosité étudiés sont homogènes et représentent la morphologie de la surface, une procédure appelée procédure de recollement est appliquée sur les surfaces d'acier de référence F17.

Cette procédure de recollement exploite la fonctionnalité appelée « stitching » de l'interféromètre (Figure 84). La moyenne arithmétique des paramètres de surfaces ponctuels (Sa1, Sa2…) et la valeur du même paramètre (Sa_{recol}) sont comparées. Ce dernier paramètre (Sa_{recol}) est obtenu à partir des paramètres ponctuels obtenus (recollés) suivant la procédure de recollement pour laquelle une zone de recouvrement de 10 % est considérée.

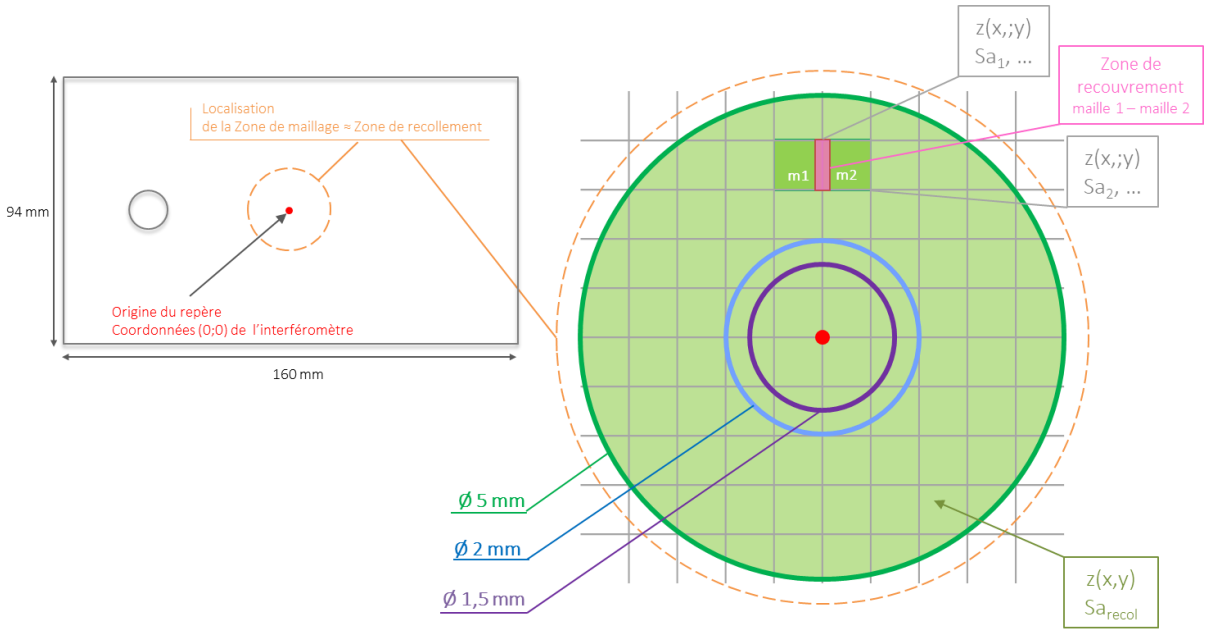


Figure 84 : Procédure de recollement pour l'évaluation de la rugosité de surface des plaques de coffrage

Ceci est réalisé à six échelles d'analyse et pour différents diamètres de cercle de recollement. Trois diamètres sont définis : 1.5 mm, 2 mm et 5 mm. La dimension de ces diamètres est justifiée par le compromis entre les capacités techniques de l'appareil de mesure et la correspondance entre l'aire mesurée par interférométrie et l'aire de contact pâte de ciment/coffrage. Le Tableau 12 précise les rapports entre ces deux aires.

Tableau 12 : Rapports entre l'aire de contact ciment/coffrage et l'aire de recollement

Diamètre cercle de recollement (mm)	Aire de recollement (mm²)	Rapport Aire de contact / Aire de recollement
1.5	1.8	301
2	3.1	175
5	19.6	28

Le diamètre du moule utilisé pour la fabrication des échantillons est égal à 27.5 mm et l'aire de contact pâte/coffrage est de 541 mm². Six dimensions de maille (m1, m2…) sont utilisées : 2,3 x 1,7 mm² ; 1,3 x 0,9 mm² ; 0,6 x0,5 mm²; 0,2 x 0,2 mm² ; 0,1 x 0,1 mm² ; 0,06 x 0,05 mm². ². Les conditions de mesures des six échelles sont rapportées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Dimensions des mailles pour chaque échelle étudiée et échantillonnage spatial

N°échelle	Measurement area		Spatial sampling (µm)
	X (µm)	Y (µm)	
1	2282,3	1711,8	3,6
2	1264,4	948,3	2,0
3	636	477	1,0
4	228,5	171,4	0,36
5	126,6	94,6	0,20
6	63,7	47,8	0,10

Pour chaque échelle, la résolution verticale de l'appareil est de 8 nm. Chacune des mailles, pour toutes les échelles est composée de 307200 (640 x 480 pixels) valeurs d'altitude Z(x;y). L'échelle d'analyse offrant la dispersion la plus faible et la résolution latérale la plus fine est retenue comme échelle d'analyse d'homogénéité. La morphologie des surfaces est caractérisée alors par la valeur des paramètres de rugosité à cette échelle, appelée échelle de référence.

5.3 Procédures d'automatisation des relevés de topographie de surface

Pour évaluer la rugosité des plaques de coffrage et des surfaces cimentaires, un relevé de 100 mesures de topographie de surface est réalisé, à l'échelle de référence préalablement définie avec le microscope interférométrique Bruker Contour GT-K. Le relevé est automatisé : l'opérateur définit une distance d'écartement, notée *e*, entre chaque mesure de topographie consécutive et un parcours de déplacement de l'échantillon. Ce déplacement est contrôlé par l'interféromètre. Dans l'étude des surfaces coffrantes et cimentaires, le parcours est identique et illustré en Figure 85.

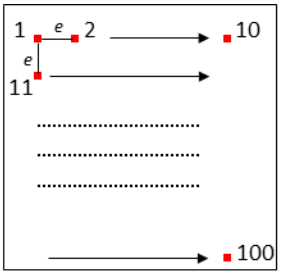


Figure 85 : Schéma de principe de la procédure d'automatisation des mesures de topographie de surface

Pour déterminer la rugosité des plaques de coffrage F17 de référence, neuf plaques d'un même lot fourni par l'entreprise Hussor ont été sélectionnées. Chaque mesure est distante de 5 mm. Dans l'étude de l'influence de la modification de la rugosité par polissage, la procédure d'automatisation est appliquée à chaque plaque polie. La distance d'espacement entre deux mesures consécutives est fixée à 5 mm.

L'analyse, à l'échelle micrométrique, de la morphologie des surfaces cimentaires dont l'hydratation est stoppée juste après décoffrage, soit à 24h, est conduite suivant la procédure d'automatisation. La distance d'espacement *e* entre deux mesures consécutives est égale à 1 mm.

6 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique fait partie des techniques de microscopie à sonde locale rendant possible l'évaluation de la morphologie et des propriétés de la surface d'un échantillon de l'échelle micrométrique jusqu'à celle de l'atome[281]. Le principe de l'AFM est fondé sur le balayage d'une sonde de faible taille à la surface d'un échantillon qui peut être non conducteur. D'après Binnig, Quate et Gerber[281], ces inventeurs, l'AFM est l'association du microscope à effet tunnel et d'un profilomètre à contact.

6.1 AFM Dimension ICON Bruker®

La mesure AFM permet d'obtenir une représentation de la topographie d'une surface dans les trois directions de l'espace. Elle repose sur la mesure des forces d'interaction et de contact entre une sonde de petite taille, une pointe fixée à l'extrémité d'un levier, et la surface d'un échantillon balayée par cette sonde en X et Y. Selon la distance entre la sonde et la surface, la nature des forces d'interaction entre les atomes de la sonde et les atomes de la surface varie, peut être répulsive ou attractive, voire à l'équilibre (Figure 86).

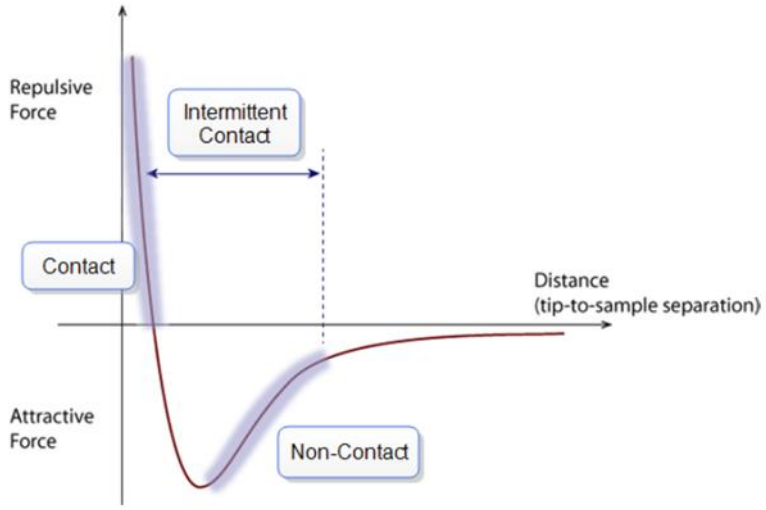


Figure 86 : Nature des forces d'interaction en fonction de la distance pointe - surface. Bruker®

Les mesures AFM sont réalisées avec un AFM Dimension ICON de la société Bruker® (Figure 87) dans lequel la sonde se déplace suivant l'axe vertical et l'échantillon est fixe suivant cet axe.

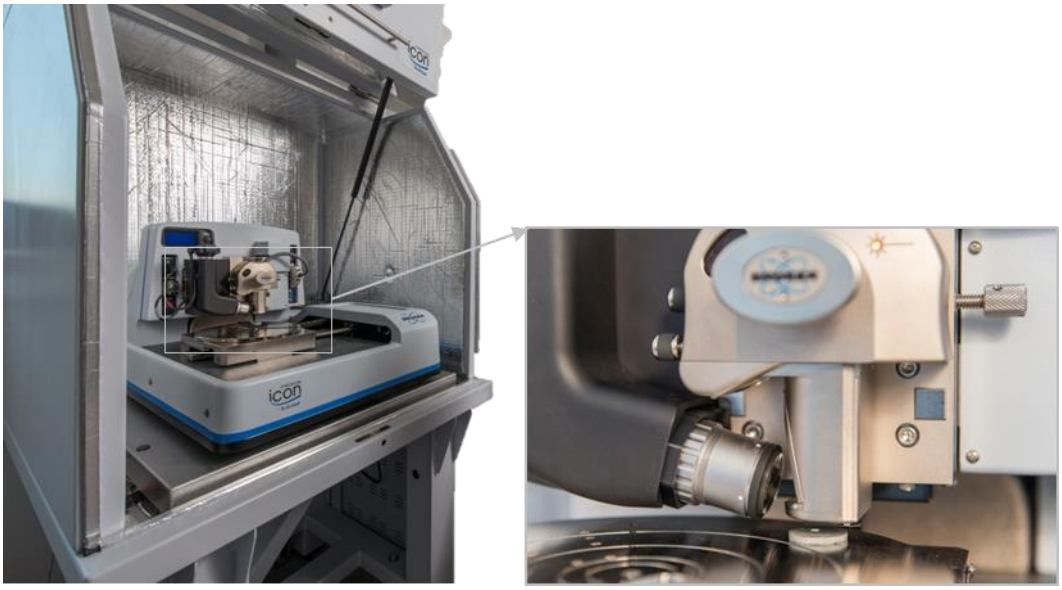


Figure 87 : Microscope à force atomique Dimension Icon Bruker®. Klaus Stober©

Lorsque la sonde parcourt la surface de l'échantillon en X et Y, le suivi des forces d'interaction se fait grâce à l'enregistrement des déplacements du levier qui supporte la pointe qui elle-même va entrer en contact avec la surface de l'échantillon. Les déplacements du levier sont maîtrisés par un scanner (tube piézoélectrique en céramique), mesurés par un système optique et contrôlés par un système d'asservissement (rétro-action) (Figure 88).

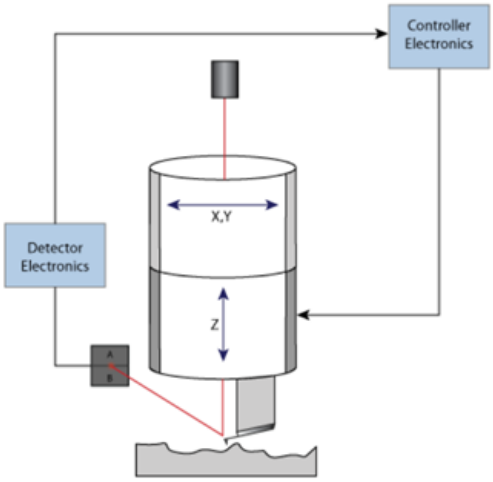


Figure 88 : Schéma de principe du système de contrôle de l'AFM. Bruker®

Ce système d'asservissement assure un suivi stable de la surface par la sonde. Les composants principaux de l'AFM sont la sonde, le scanner, le détecteur optique et la boucle d'asservissement. Ces éléments sont détaillés en Annexe I.

6.1.1 Conditions de mesure des analyses AFM sur les surfaces cimentaires à 24 heures

Les surfaces cimentaires analysées par AFM représentent une aire de 1 µm x 1 µm. Chaque ligne (axe X) et colonne (axe Y) de cette aire est divisée en 256 pixels. La taille de chacun des pixels est de 4 nm x 4 nm. Le système pointe/levier utilisé est de type NM-RC-C, modèle Bruker®. La raideur du levier est de 202.9 N/m, le rayon de courbure de la pointe est évalué à 7,4 nm, et l'ouverture de l'angle est de 93,4 °. Ces propriétés sont calibrées individuellement pour chaque pointe lors de leur fabrication. La pointe est en diamant et le levier présente un dépôt d'or sur sa face détectable par le faisceau laser.

6.1.2 Résolution

La résolution de l'appareil est définie suivant la résolution latérale suivant les axes X et Y, et la résolution verticale suivant l'axe Z. Pour définir une valeur de résolution suivant ces axes, différents aspects sont à considérer :

- la forme de la pointe (sonde), mise en parallèle avec la topographie, rugosité de la surface (Figure 89).
- la pixellisation, définie par la dimension de chaque pixel d'une image (dans notre cas : image de 1 x 1 µm et 256 pixels suivant X et Y, la taille d'un pixel est de 4 nm). Le détail des images ne peut être inférieur à 4 nm: les éléments de surface de dimension inférieure à cette pixellisation qui peuvent exister ne sont pas traduits sur l'image.

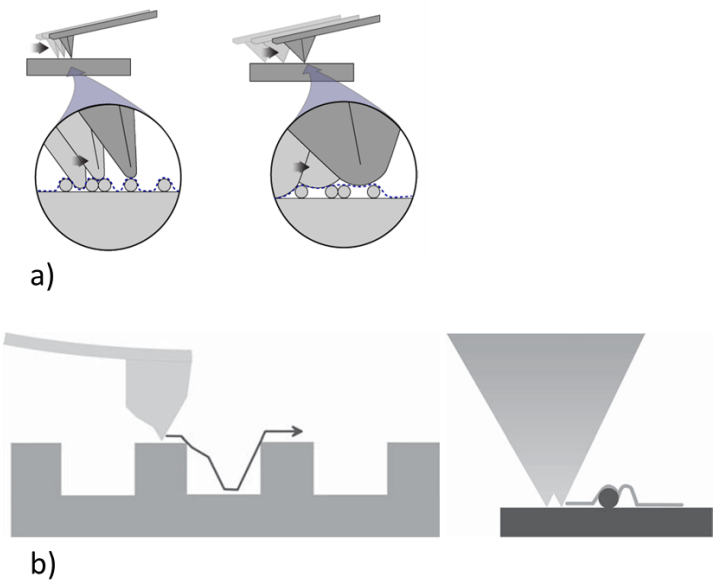


Figure 89 : Influence des caractéristiques de forme et des dimensions de la pointe dans la description de l'état de surface d'un échantillon. a) Dimensions relatives pointe-surface échantillon. Bruker®. b) b) Défauts de pointe induisant des artefacts de mesure[282]

La résolution verticale est contrôlée en priorité par le mouvement du tube piézoélectrique (supportant le levier) qui est inférieur à 0,1 nm. Elle peut en partie dépendre de la forme de la pointe également.

Les mouvements verticaux et latéraux peuvent être perturbés par différents facteurs : électronique, mécanique et relatifs au matériau piézoélectrique[141].

D'un point de vue électronique, les bruits dus au système de commande de tension peuvent impacter la position du tube piézoélectrique. Pour atténuer l'effet des facteurs mécaniques qui agissent sur la stabilité de système de mesure AFM, ce dernier est installé sur un système d'amortissement (table en marbre dans notre cas). Enfin, les propriétés du matériau piézoélectrique, comme la non linéarité de leur comportement suivant le type de tension appliquée, peuvent conduire à une perturbation du mouvement du tube.

6.1.3 Calibration

Le principe de l'appareil repose sur le suivi de la modification de la déflexion du levier et sur la nature du contact entre la surface et la pointe. La raideur du levier, sa sensibilité de déflexion et le rayon de courbure de la pointe doivent être connus afin d'établir une analyse mécanique des mesures AFM.

Calibration de la raideur du levier

Les principales méthodes employées pour la calibration de la raideur d'un levier reposent sur des modèles dimensionnels, ou des mesures de la déflexion statique ou dynamique (Annexe I). La calibration par mesures de la déflexion dynamique comprend notamment la méthode de Sader et la méthode du Thermal Tune (bruit thermique). Ces méthodes de calibration sont basées sur l'exploitation des spectres de fréquence d'oscillation du levier. Elles sont appliquées en fonction du type de levier.

Calibration du rayon de contact

Le rayon de courbure de la pointe peut être calibré à partir d'un échantillon de référence composé de titane. La topographie particulière, pics extrêmement nets, permet d'épouser de manière fine l'extrémité de la pointe.

Une autre méthode de calibration du rayon de contact dite relative peut être mise en œuvre pour l'évaluation des propriétés mécaniques d'un échantillon. Celle-ci consiste à scanner un échantillon de module connu, avec le système levier/pointe qui est employé pour tester l'échantillon inconnu. La déformation de l'échantillon de référence doit être proche de 2 nm par contrôle du chargement (Peak Force Setpoint). Le module de l'échantillon de référence étant connu, la dimension du rayon de contact est définie lorsque le module de référence est atteint. Avec ces valeurs de rayon et de force préalablement déterminées, la surface de l'échantillon inconnu est scannée avec pour objectif d'atteindre une déformation identique à celle obtenue pour l'échantillon de référence.

Calibration de la sensibilité de déflexion

La sensibilité de déflexion permet d'évaluer l'écart entre la déflexion du levier en mode libre et lorsqu'il est en contact avec un échantillon. Elle constitue le coefficient de conversion d'une déflexion exprimée en volts (repérage du mouvement du levier par laser) à une déflexion exprimée en nm. Le positionnement du levier au niveau de la tête de l'AFM influence la sensibilité de déflexion. Pour déterminer celle-ci, un échantillon dur (qui ne se déforme pas sous l'action du levier) est utilisé.

Pour les mesures sur pâte cimentaire, la calibration de la sensibilité de déflexion du levier est réalisée avec un échantillon de saphir.

6.2 Mode Peak Force Tapping Quantitative Nanomechanical Mapping™

Trois modes peuvent être utilisés avec l'AFM Dimension ICON Bruker® : le mode contact, le mode oscillant/Tapping ou le Mode Peak Force Tapping Quantitative Nanomechanical Mapping. Les deux premiers sont décrits en Annexe I et le troisième détaillé ci-après.

Le mode Peak Force Tapping (PF Tapping) maintient l'oscillation du levier en-dessous de sa fréquence de résonance et la position verticale du levier est contrôlée par le piézoélectrique soumis à la boucle d'asservissement. L'oscillation du piézo est définie par sa fréquence et son amplitude. Pour la procédure d'analyse des surfaces cimentaires, la fréquence est fixée à 2kHz et l'amplitude de l'onde à 150 nm.

Avec ce mode, la pointe n'est pas en contact permanent avec la surface. Elle entre en contact suivant des cycles approche-retrait qui sont contrôlés par le piézoélectrique. En effet, sous l'action d'une tension sinusoïdale, le piézoélectrique se détend puis se contracte. Cette modification de tension engendre un déplacement de l'ensemble piézo+levier+pointe. Pour un cycle de tension correspond donc un cycle approche-retrait. La tension imposée est limitée par une consigne, consigne intégrée au système d'asservissement. Dans le mode PF Tapping, cette consigne est une force maximale imposée qui ne doit pas être dépassée. Cette force peut être définie par l'opérateur ou bien par le système d'optimisation. Ce système, nommé Scan Asyst™, ajuste automatiquement la force de consigne et le gain pour minimiser l'erreur vis-à-vis de cette consigne, pour atteindre de faibles déformations de la surface, grâce au système d'asservissement. Simultanément à ses

déplacements modulés par la déformation du piézoélectrique, la déflexion du levier varie également selon la distance pointe-surface de l'échantillon. En effet, à distance éloignée, l'ensemble pointe-surface échantillon entre dans le champ d'influence de forces attractives (Van der Waals, forces capillaires...) et lorsque cette distance se réduit, il est soumis à des forces répulsives (force d'hydratation par exemple) pour atteindre le contact. La déflexion donne ainsi une indication sur la nature des forces d'interaction et de contact entre pointe et surface. Le suivi de la déflexion tout au long du cycle approche-retrait permet de tracer une courbe de force. En mode PF Tapping, une courbe de force par pixel est relevée[283].

Le mode Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping (Peak Force QNM ou PF QNM) est basé sur le mode Peak Force Tapping. Il permet d'extraire des informations sur les propriétés mécaniques, comme par exemple le module ou l'adhésion, de la surface mesurée à partir de l'étude des courbes de force. L'évaluation des propriétés mécaniques est possible grâce à la calibration du levier employé pour sonder la surface. Comme en mode PF Tapping, l'oscillation du levier est maintenue en-dessous de la fréquence de résonance. Les mouvements du piézoélectrique sont dirigés par un signal de tension sinusoïdal.

6.3 Courbes de force : cycles approche-retrait

Une courbe de force est associée au cycle approche-retrait du piézoélectrique. Ce cycle est soumis à la contraction/détente maîtrisées du tube piézoélectrique et à la capacité du levier souple de se déformer lorsqu'il entre dans le champ d'action des forces d'interaction répulsives ou attractives et qu'il est soumis à la force de consigne.

Une courbe de force obtenue avec l'AFM peut se décomposer en deux grandes étapes qui correspondent au cycle approche-retrait du levier. La première, l'étape d'approche, démarre à la position initiale du levier et prend fin lorsque la consigne (Setpoint - force maximale au contact) du système d'asservissement est atteinte. La seconde, l'étape de retrait débute alors et s'achève lorsque le levier revient à sa position initiale. Durant tout le cycle approche-retrait, les mouvements du levier sont relevés.

6.3.1 Description d'une courbe de force et des forces agissantes

Une courbe de force décrit l'équilibre des forces auxquelles est soumis le levier qui parcourt la surface d'un échantillon durant un cycle approche-retrait. Lorsque le levier n'est pas déformé, il est éloigné de la surface d'une distance Z. Cette position du levier « indéformable » est définie par la position de l'élément piézoélectrique. Durant le cycle approche-retrait, il peut être considéré deux régimes : un régime de non contact entre le levier et la surface de l'échantillon et un régime de contact. En effet, le levier est soumis à l'action des forces interparticulaires attractives, répulsives selon la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon, distance notée D. Cette distance D de séparation pointe - surface échantillon intègre, sous l'action des forces interparticulaires, le déplacement éventuel du levier, noté δ_c et le déplacement éventuel, noté δ_s , de la surface de l'échantillon si celui-ci se déforme : $D = Z - (\delta_c - \delta_s)$. Ces distances et déplacements sont illustrés en Figure 90.

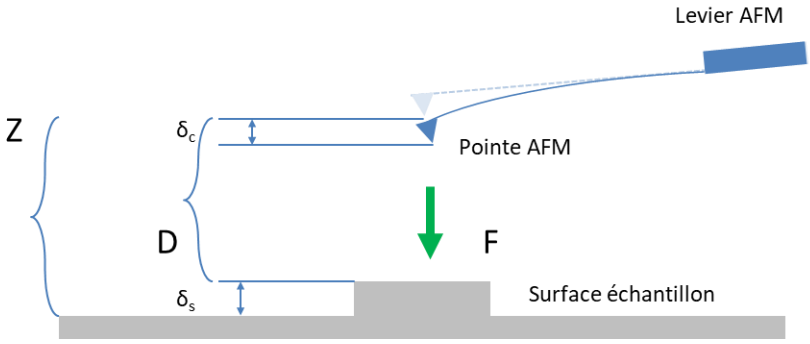


Figure 90 : Représentation de la distance D, séparation pointe-échantillon en fonction de la distance Z et des déplacements éventuels du levier et de la surface de l'échantillon. Schéma adapté de Plassard, 2005[86]

Lorsque le levier de raideur k_c fléchit sous les forces agissantes F, ce déplacement δ_c est proportionnel à la force F suivant la loi de Hooke : $F = - k_c.\delta_c$.

Durant un cycle approche-retrait, les forces agissantes F sur le système pointe-surface échantillon sont à l'origine de trois potentiels[86,141] dont la somme peut être notée w_{tot} :

- un potentiel élastique (énergie potentielle élastique) associé au déplacement du levier de raideur k_c : $w_c(\delta_c) = \frac{1}{2}.k_c.\delta_c^2$
- un potentiel élastique (énergie potentielle élastique) lorsque la surface de l'échantillon, d'élasticité k_s : $w_s(\delta_s) = \frac{1}{2}.k_s.\delta_s^2$
- un potentiel d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon sous l'action de F : : $F = -\frac{\partial w_{cs}}{\partial D}$

Les forces agissantes F rassemblent les forces d'interaction pointe-surface échantillon et la force appliquée au levier pour atteindre la consigne (Peak Force setpoint ou setpoint) lorsque le contact est créé. La notion de contact est complexe à définir. A l'échelle nanométrique, la notion de contact diffère de celle définie à l'échelle macrométrique qui considère deux solides en contact lorsque ceux-ci partagent un point[140]. A l'échelle des atomes, ces derniers sont obligatoirement éloignés et ne peuvent s'interpénétrer. Une distance minimale existe toujours entre deux particules. Lorsque la distance entre deux atomes est inférieure à la distance d'équilibre dans le vide, les forces de répulsion sont dominantes vis-à-vis des forces d'attraction d'après le potentiel de Lennard-Jones (Figure 91).

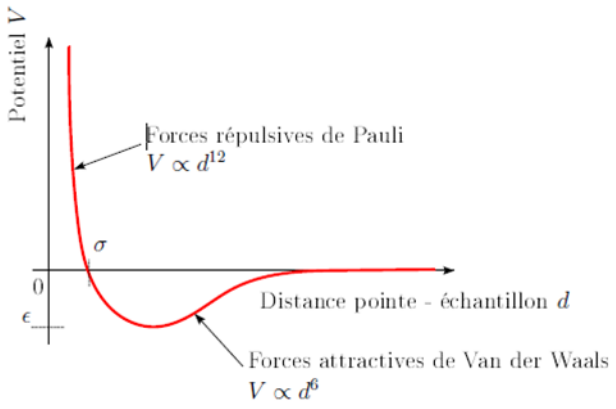


Figure 91 : Notion de contact suivant le potentiel de Lennard - Jones. Sarrazin, 2015[138]

Ce dernier exprime le principe d'exclusion de Pauli et définit l'interaction entre deux particules[86,135,140].

La présence de forces répulsives et attractives, selon la distance qui sépare la pointe de la surface de l'échantillon, les atomes de ces deux corps, permet de considérer des régimes dits de contact et des régimes dits de non contact (Figure 92).

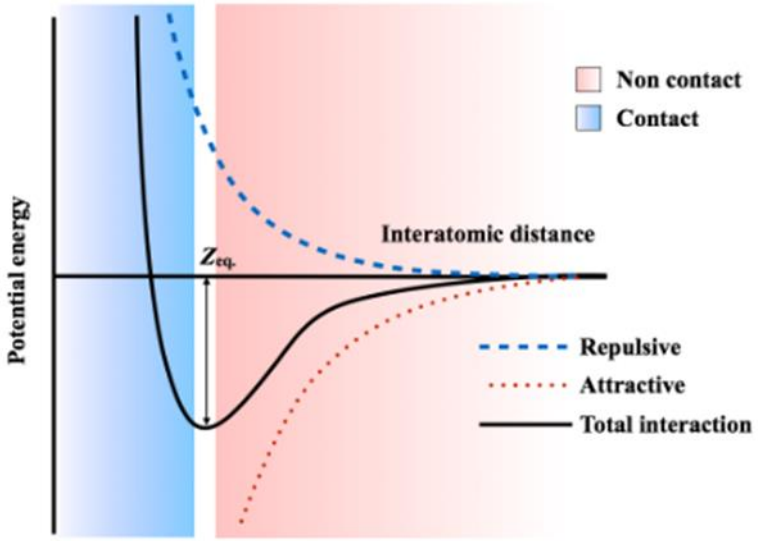


Figure 92 : Représentation schématique des régimes dits de contact et de non contact en fonction de la distance interatomique et défini par le potentiel de Lennard-Jones. Zuttion, 2016[136]

Les courbes de force décrivent ces deux régimes, contact et non contact. Elles permettent d'évaluer les propriétés mécaniques (module, adhésion...) de la surface de l'échantillon. En régime de contact, les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon sont associées au réarrangement des atomes de ces deux corps : pointe et surface de l'échantillon. Les réorganisations atomiques de ces corps, considérés en contact, induisent des contraintes ou des déformations mécaniques étudiées suivant les théories de la mécanique du contact. Dans les études exploitant les fonctionnalités de l'AFM, plusieurs modèles sont généralement rapportés dont le modèle de Hertz, le modèle de Johnson-Kendall-Roberts (JKR) et celui de Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)[86,135,136,138,140,141].

Afin d'extraire des informations sur le comportement mécanique des surfaces cimentaires à partir des mesures AFM, il est nécessaire de choisir un modèle de contact à appliquer. La méthodologie définie dans le cas des surfaces cimentaires est développée dans le chapitre 6.

6.3.2 Etapes d'un cycle approche-retrait - Mode Peak Force QNM

La mesure AFM permet de reconstruire la topographie d'une surface et d'en évaluer ses propriétés mécaniques (module, adhésion...) grâce à l'étude des courbes de force. Celles-ci peuvent représenter la force en fonction de la distance Z du piézo ou représenter la force en fonction de la séparation pointe - surface échantillon. Les premières sont dénommées « courbes force-distance » et les secondes « courbes force-séparation ». Qu'il s'agisse d'une courbe force-distance ou force-séparation, les étapes d'approche et de retrait sont les mêmes.

Un cycle approche-retrait est maîtrisé par la fréquence d'oscillation du levier, contrôlée par le système piézoélectrique, qui est de 2 kHz. L'amplitude de l'onde d'oscillation du système piézoélectrique est de 150 nm. Le cycle complet approche-retrait, qui pourra être par la suite appelé charge-décharge, se produit sur une période de temps de 500 µs. La tension appliquée au système piézoélectrique est de forme sinusoïdale. La phase d'approche correspond à la phase d'extension du levier : distance de 300 nm, et la phase de retrait à la phase de retraction : distance de 300 nm.

Les deux phases principales du cycle d'approche-retrait sont elles-mêmes ponctuées par des étapes permettant de repérer l'action des forces interaction et le comportement du contact pointe-échantillon.

Le cycle approche-retrait peut être décomposé en six étapes (Figure 93) :

- Au démarrage de la mesure AFM, le levier se situe dans une position pour laquelle il n'entre pas, ou très peu, dans le champ d'interaction des forces interparticulaires (amplitude de l'onde 150 nm, position du piézo à 300 nm de la surface).
- L'extension du piézoélectrique entraîne le déplacement de la partie fixe du levier vers la surface de l'échantillon. A l'approche de la surface, le levier est attiré par les forces attractives de type Van der Waals, électrostatiques ou capillaires. A mesure de la progression du levier vers la surface, l'influence des forces est telle que le levier fléchit (déflexion négative) et la pointe entre en contact avec la surface (position 2 - saut au contact).
- L'extension du piézoélectrique se poursuit : l'équilibre des forces d'interaction attractives et répulsives, et l'ajustement à la valeur de consigne engendre un changement de signe des forces agissantes. La déflexion du levier devient positive, jusqu'à ce que le tube piézoélectrique arrive en position d'extension maximale (position 3). Cette position correspond à la valeur de force maximale atteinte, nommée Peak Force. Cette valeur de force maximale est contrôlée par le système d'asservissement qui s'assure que la consigne est respectée.
- L'extension maximale étant atteinte, la phase de rétraction débute : pointe et surface de l'échantillon sont en contact et la force appliqué au levier diminue. L'équilibre des forces agissantes (interaction - éventuel contact physique) conduit le levier à adopter une position non défléchie (position 4).
- Le levier sort progressivement du champ d'action des forces attractives Ces forces attractives atteignent leur maximum conduisant à une importante flexion du levier. A cette position se fait la rupture brutale entre la pointe et la surface de l'échantillon (position 5).
- La rétraction du piézoélectrique se poursuit, le levier s'extrait définitivement de l'action des forces interparticulaires (position 6).

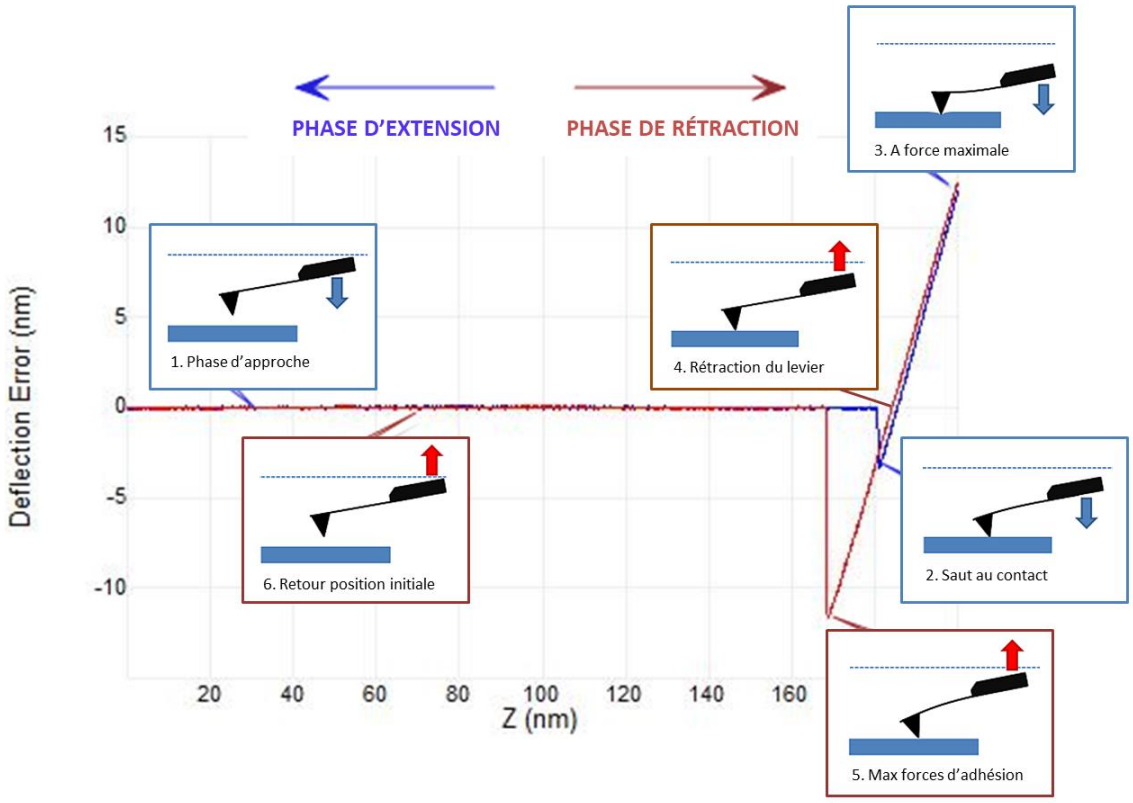


Figure 93 : Description d'une courbe de force : étapes d'un cycle approche-retrait - Extension puis rétraction du levier. Schéma adapté de Bruker®

7 Microscopie Electronique à Balayage

7.1 MEB Environnemental Philips XL30®

La microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie permet d'obtenir une représentation de la morphologie de la zone étudiée et d'acquérir des informations sur la nature chimique des éléments présents au niveau de cette zone. Elle repose sur l'interaction entre les électrons issus d'un faisceau électronique dirigés vers l'échantillon et la matière. Du fait de l'impact avec la surface de l'échantillon, le faisceau d'électrons renvoie un signal électronique (électrons rétrodiffusés, d'Auger, secondaires) utilisé pour reconstituer une image de la zone analysée, il génère également un signal (photons/rayons X) caractéristiques des éléments et servant à l'analyse chimique.

Le MEB classique s'utilise avec des échantillons conducteurs et supportant le vide. Il nécessite une préparation préalable des échantillons pour les rendre conducteurs : un procédé de métallisation. Un échantillon humide doit donc préalablement être déshydraté puis métallisé avant d'être analysé. Ces deux procédures entraînent un risque de modification des paramètres de surface, notamment avec des matériaux poreux. Certains MEB sont dits « Low Vacuum » (LV) lorsqu'il est possible de mettre la chambre échantillon sous une pression partielle de vapeur d'eau. Grâce au fonctionnement sous pression partielle de vapeur d'eau, la déshydratation et la métallisation des échantillons ne sont alors plus nécessaires[187].

7.2 MEB mode Low Vacuum pour l'analyse des surfaces cimentaires

L'appareil utilisé est un MEB à pression contrôlée Philips XL30 ESEM®, muni d'un canon à électrons à filament de tungstène. Les observations sont réalisées sous pression partielle de vapeur d'eau (Low Vacuum) fixée à 0.9 Torr et la tension d'accélération des électrons utilisée est de 20kV. Les observations sont exécutées en mode électrons rétrodiffusés (mode Back Scatter Electron - BSE). Les zones d'intérêt des surfaces cimentaires sont observées avec des grossissements variant de x800 à x12000.

Les observations MEB suivent les mesures AFM faites sur les surfaces cimentaires, elles correspondent à l'étape 4 de la procédure d'analyse de ces surfaces. Dans la zone d'intérêt, chaque aire scannée par AFM sur l'élément remarquable et son environnement est analysée au MEB dans le but de compléter l'analyse de la zone par des informations morphologiques et chimiques. Une cartographie des éléments chimiques, et des analyses EDS sont dressées pour chacune de ces aires scannées par AFM.

8 Spectroscopie Raman

8.1 Spectromètre confocal Horiba LabRAM Aramis®

A un ordre de grandeur égal ou inférieur à la longueur d'onde, les propriétés ondulatoire et corpusculaire de la lumière aident à décrire l'interaction lumière-matière et à considérer les phénomènes de diffraction, d'interférences et de diffusion. La diffusion de la lumière peut être élastique ou inélastique. Lorsque la lumière diffusée par le milieu possède la même longueur d'onde que la source excitatrice, il n'y a pas d'échange d'énergie entre le milieu et les photons. Leur diffusion est élastique, à la même fréquence, on parle de diffusion Rayleigh. Lorsque les photons échangent de l'énergie avec le milieu, ils sont diffusés avec une longueur d'onde faiblement différente : il y a diffusion inélastique, diffusion Raman. Le décalage de l'onde provient de l'existence de modes de vibrations différents des molécules. Cet effet est faible[284,285], il se produit pour 1 photon sur 100 000 000. La connaissance des modes de vibration des molécules permet de recueillir des informations sur la nature des liaisons chimiques de l'échantillon. En effet, lorsqu'elle est excitée, une molécule change d'état d'énergie et bascule dans un niveau d'énergie plus grande, en se désexcitant elle émet un photon de même énergie (diffusion Rayleigh) ou un photon d'énergie différente (diffusion Raman).

Le suivi des états d'énergie des molécules permet de dresser un spectre représentant en abscisses le nombre d'onde, exprimé en cm^{-1}, une unité arbitraire étant utilisée en ordonnées pour représenter l'intensité. Le nombre d'onde est relatif à la longueur d'onde excitatrice. Le domaine spectral s'étend de 0 à 4000 cm^{-1}. Le spectre Raman comporte diverses raies qui décrivent les liaisons chimiques du milieu observé. La position des raies sur le spectre permet de caractériser la composition chimique de l'échantillon. En plus de l'identification chimique liée à la position de la raie, l'intensité peut donner des indications sur la concentration de l'élément et la largeur à mi-hauteur peut renseigner sur le désordre structural et dynamique de l'élément[284]. Enfin, un décalage de la raie peut signifier une modification de l'état de contrainte mécanique, ou apparaître avec une variation de température.

Il s'agit d'une technique de caractérisation sans contact, non destructive. La puissance du laser doit cependant être adaptée au risque de créer un échauffement local de l'échantillon. Son application ne requiert aucune préparation de l'échantillon, et le temps de mesure est relativement rapide.

Les mesures Raman sont réalisées à l'aide d'un spectromètre confocal Horiba LabRAM Aramis®. La longueur d'onde d'excitation $\lambda_{excitation}$ est égale à 532 nm (YAG laser), le diamètre du sport laser est de 0.4 µm. Le nombre d'ondes varie entre 100 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. Les analyses sur pâtes de ciment âgées de 24h se font avec une intensité de 4mW, et un temps d'acquisition de 25 ou 100 secondes. Les intensités sont recalculées pour leur étude comparative.

8.2 Caractérisation sur les surfaces cimentaires hydratées à 24 h

L'objectif des mesures Raman est d'obtenir un complément sur la caractérisation chimique de l'environnement proche des éléments remarquables repérés par la procédure Interféromètre-AFM-MEB. En effet, les spectres Raman peuvent présenter des pics caractéristiques de phases cimentaires (Portlandite par exemple) présentes en surface.

Deux types de surface provenant de la même gâchée de pâte de ciment sont considérées : une surface cimentaire âgée de 24 heures ayant été en contact avec le coffrage de référence F17 R et une surface âgée de 24 heures ayant été en contact avec le revêtement C20C27. Pour ces deux types de surfaces, 5 zones d'intérêt, préalablement analysées suivant la procédure interféromètre-AFM-MEB, sont analysées.

Au total, 12 et 18 mesures Raman sont effectuées respectivement sur la surface en contact avec le coffrage F17 R et celle en contact avec le revêtement C20C27.

9 Analyse de l'angle de contact

9.1 Analyseur de profil de goutte DSA30 Kruss®

Les mesures d'angle de contact permettent d'apprécier la mouillabilité des surfaces, leur caractère hydrophobe ou hydrophile. Cette propriété de surface dépend de leurs caractéristiques physiques comme la rugosité, et chimiques, ainsi que de leur hétérogénéité. La mouillabilité d'une surface est évaluée par observation de l'angle de contact θ formé entre une goutte d'eau et une surface. Cette dernière est dite hydrophile si l'angle de contact est inférieur à 90 °, elle est qualifiée d'hydrophobe lorsque l'angle de contact est supérieur à 90 ° [52].

9.2 Energie de surface - Modèle de Owens-Wendt

Dans le cas des surfaces de coffrage, surfaces non poreuses, l'énergie de surface peut être déterminée en appliquant le modèle de Owens-Wendt, méthode décrite par la norme NF EN 828[145]. Ce dernier divise l'énergie de surface d'un solide en une composante polaire γ_S^P et une composante dispersée γ_S^D. De même, la tension superficielle d'un liquide comprend ces deux composantes : γ_L^P et

γ_L^D. Le modèle exprime alors, à partir des composantes dispersées et polaires du solide et du liquide, l'énergie interfaciale liquide/solide suivant l'équation :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^D.\gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P.\gamma_L^P}\right)$$

A partir de la formule d'Young et de l'expression de l'énergie interfaciale, les composantes polaire et dispersée du solide peuvent être calculées par l'équation ci-après :

$$\frac{(1 + \cos\theta_0).\gamma_L}{2.\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P}.\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D}$$

Le modèle de Owens-Wendt utilise deux liquides dont chacune des composantes de tension superficielle est connue, les inconnues sont alors les composantes dispersée et polaire de l'énergie de surface du solide. L'angle de contact est mesuré pour un solide et deux liquides différents de composantes connues. L'équation précédente devient alors par régression linéaire une droite de la forme y=ax+b avec : $a = \sqrt{\gamma_S^P}$ et $b = \sqrt{\gamma_S^D}$. Les composantes polaire et dispersée du solide peuvent ainsi être calculées : la composante polaire est égale au carré de a, coefficient directeur et la composante dispersée au carré de b, ordonnée à l'origine. L'énergie de surface du solide est alors obtenue par la somme des composantes.

9.3 Procédure de mesure de l'angle de contact des surfaces coffrantes

9.3.1 Matériaux d'étude

L'énergie de surface est évaluée pour les coffrages F17 R, F17 après polissage miroir (F17 M), F17 après polissage intermédiaire (F17 I) ainsi que pour les coffrages revêtus avec la solution C20C27.

Les liquides employés sont de l'eau distillée, du glycérol et de l'éthylène glycol dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Caractéristiques de tension superficielle des liquides, à 20 °C, utilisés pour la mesure d'angle de contact. NF EN 828[145], Spitz *et al*., 2018[35] et Fiche Toxicologique de l'éthylène glycol[286]

Liquide	Tension superficielle (mN/m)	Composantes polaires (mN/m)	Masse volumique (kg/m^3)	Longueur capillaire (m)
Eau	72.80	51.00	1000	0.0027
Glycérol	63.40	26.40	1260	0.0023
Ethylène glycol	47.70	16.80	1114	0.0021

Une préparation de surface identique est appliquée pour tous les types de surface de coffrage. Elle consiste en un nettoyage de chaque plaque dans un bain d'ultrasons, composé d'un mélange d'eau distillée et d'éthanol, pendant 5 minutes. Les plaques sont par la suite séchées par ventilation d'air puis stockée pendant 24 h dans la salle de mesure avant la réalisation des mesures d'angle de contact.

Les plaques de coffrages étudiées sont : une surface métallique de référence, les surfaces métalliques polies (Miroir et Intermédiaire) et une surface avec un revêtement à base de polymères (résines photopolymérisables C20C27).

9.3.2 Principe de mesure

Les mesures d'angle de contact statique sur les surfaces coffrantes sont effectuées avec un analyseur de profil de goutte DSA30 Kruss®. Une source lumineuse réglable, positionnée à l'opposé de la caméra, éclaire la goutte afin d'obtenir une réflexion optimale de celle-ci sur la surface. L'échantillon est placé sur une platine mobile dans les trois directions x, y et z. La position de la seringue suivant z est contrôlée par un système motorisé, son déplacement suivant y est manuel.

Préalablement à la mesure des angles, les surfaces sont soufflées à l'air comprimé pour éliminer les particules qui auraient pu se déposer durant le stockage. Sur chacune des surfaces coffrantes, dix gouttes de 5 µl ± 1 µl. des trois liquides sont déposées à l'aide d'une aiguille doseuse de diamètre extérieur 0.5 mm, positionnée à 1 mm au-dessus de la surface de l'échantillon. Le volume de goutte est défini selon les liquides choisis afin que l'effet de la gravité soit négligeable devant les forces de capillarité. Lorsque c'est le cas, la goutte prend une forme de calotte sphérique tandis qu'elle s'aplatit sous l'influence de la gravité. L'effet de la gravité est estimé par la longueur capillaire $\mathrm{K} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho.\mathrm{g}}}$ comparée au rayon de la goutte. Si ce dernier est petit face à la longueur capillaire alors la forme de la goutte sera une calotte sphérique. Avec un volume de 5 µl, la goutte présente un rayon de l'ordre de 1,061 mm, inférieur aux longueurs capillaires des trois liquides employés (Tableau 14).

Ces gouttes sont localisées à des endroits différents de la surface coffrante. Le mesure démarre 15 secondes au maximum après le dosage. Vingt mesures d'angle de contact gauche et droit sont relevées pour chaque goutte, puis moyennés. Les composantes polaire et dispersée sont alors calculées puis sommées afin d'obtenir l'énergie de surface, suivant le modèle d'Owens-Wendt, de chaque type de coffrage.

Chapitre 4

CARACTERISATION DE LA SURFACE DE COFFRAGE ET INFLUENCE SUR LES EFFORTS DE DECOFFRAGE

Afin d'étudier l'influence de l'état de surface de coffrage sur les efforts de décoffrage cinq états de surface différents sont étudiés :

- Un état de surface coffrante de référence F17 R
- Un état de surface de référence F17 huilé, noté F17 O
- Deux états de surface de référence F17 R modifiés par polissage : un état de coffrage poli appelé miroir et noté (M) et un état de coffrage appelé intermédiaire et noté (I)
- Un état de surface de référence F17 R revêtu d'une solution polymère C20C27.

Le Tableau 15 rappelle les différentes combinaisons testées.

Tableau 15 : Nombres d'essais de décoffrage avec préfissuration réalisés selon les types de coffrage étudiés

Coffrage/pâte ciment	F17 R/réf. (0)	F17 O/réf. (0)	F17 M/réf. (0)	F17 I/réf. (0)	C20C27/réf. (0)
Nombre échantillons	88	56	10	17	3
Nombre réutilisations	-	-	-	-	10
Nombre total essais	88	56	10	17	30

Préalablement à l'étude de l'évolution des efforts de décoffrage en fonction des coffrages utilisés, une caractérisation de leur état de surface morphologique et thermodynamique à l'échelle micrométrique est réalisée. Cette caractérisation et l'évaluation des efforts de décoffrage à l'échelle centimétrique pour chaque type de surface coffrante, permettront d'analyser certains phénomènes physico-chimiques à l'origine de l'adhérence entre ciment et coffrage.

Dans l'objectif de comparer l'effet des différents types de surface coffrante sur la force au décoffrage, les écarts-relatifs des forces et des paramètres d'état de surface sont calculés par rapport à la surface de référence F17. Ainsi, pour chaque solution de coffrage, un écart-relatif (ER en %) entre la valeur de force moyenne obtenue pour les solutions F17 O, F17 M, F17 I et C20C27 et la valeur de force moyenne obtenue pour la solution de référence F17 est calculé. Les écarts-types sont ensuite intégrés dans le calcul de l'écart-relatif.

1 Caractérisation morphologique à l'échelle micrométrique par interférométrie

1.1 Echelle de référence

La détermination de l'échelle de référence est réalisée sur la surface de coffrage F17. Les résultats de la procédure de définition de l'échelle de référence sont présentés en Figure 94. L'échelle de référence retenue est l'échelle 3 du Tableau 16, et correspond à une surface analysée 0,6 x 0,5 mm². Les résultats pour les six échelles sont disponibles en Annexe III.

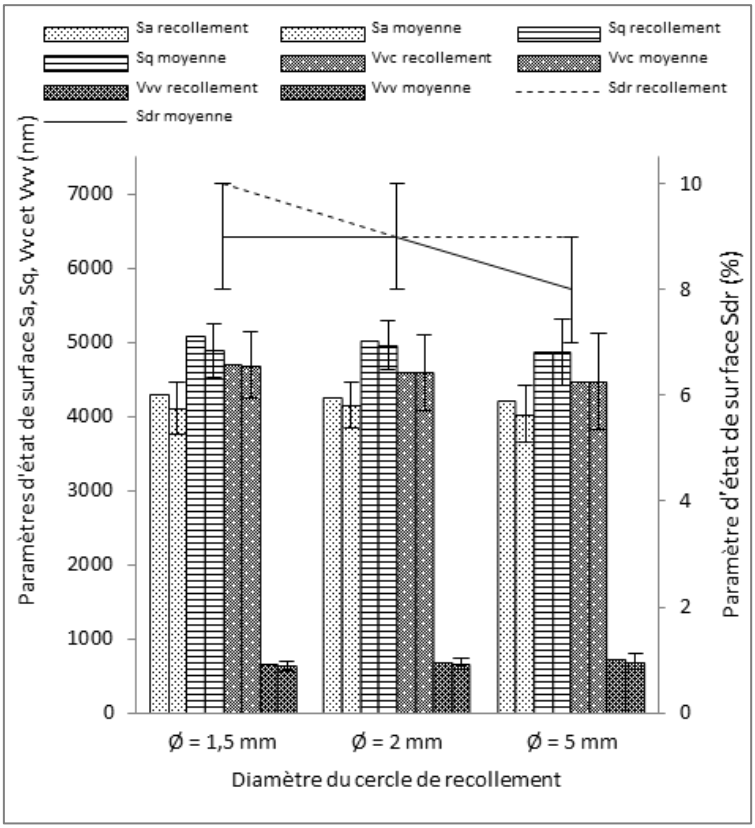


Figure 94 : Comparaison des paramètres d'état de surface recollés et moyennés à l'échelle 3 : 0,6 x 0,5 mm² pour la surface de coffrage de référence F17

L'échelle 3 est retenue en raison des éléments suivants. Les échelles 4 à 6 aux mailles plus fines, correspondant à un objectif plus grand, induisent le relevé de plus de 8000 mesures pour certaines (Tableau 16). Le temps de mesure et le temps de traitement dans ces cas sont de plusieurs heures. Pour les échelles 1 et 2 aux mailles plus grossières, correspondant à un objectif plus faible, le nombre de mesures est relativement réduit.

Tableau 16 : Nombre de mesures en fonction des tailles de maille et du diamètre de recollement

N°échelle	taille maille	nbr mesures - Ø = 1,5 mm	nbr mesures - Ø = 2 mm	nbr mesures Ø = 5 mm
1	2,3x1,7 mm²	2	4	12
2	1,3,x0,9 mm²	4	8	37
3	0,6,x0,5 mm²	12	20	128
4	0,2,x0,2 mm²	72	128	683
5	0,1,x0,1 mm²	214	368	2123
6	0,06,x0,05 mm²	796	1360	8196

Pour le paramètre d'état de surface Sa, aux échelles 2 et 3 et pour les trois diamètres considérés, la valeur recollée et la moyenne des valeurs ponctuelles sont égales. A l'échelle 1, cette égalité n'existe pas à l'exception du plus petit diamètre pour lequel le nombre de mesures ponctuelles est faible. Aux échelles, 4, 5 et 6, l'égalité entre valeur recollée du paramètre et moyenne des valeurs n'existe pas et cela pour les trois diamètres. De plus, la dispersion des valeurs ponctuelles est relativement plus importante à ces échelles ; le nombre de mesures également. Pour le paramètre Sa, deux échelles peuvent donc être retenues : 2 et 3.

Le paramètre Sq affiche la même tendance. L'égalité entre valeur recollée et moyenne des valeurs ponctuelles est présente aux échelles 2 et 3 et ceci pour les trois diamètres. De même, il n'y a pas d'égalité pour l'échelle 1 sauf dans le cas du plus petit diamètre. L'augmentation des échelles induit une augmentation de la dispersion des valeurs ponctuelles, pour ce paramètre également. Comme pour le paramètre Sa, les échelles 2 et 3 sont validées.

Aux trois premières échelles, le paramètre Sdr affiche moins de stabilité comparativement aux paramètres Sa et Sq. Pour le paramètre Sdr, l'égalité entre valeur recollée et moyenne des valeurs ponctuelles apparait pour les échelles 3 et 4 et pour les trois diamètres, pour l'arrondi à l'unité. Aux échelles 1 et 2, pour les trois diamètres, il n'y a pas d'égalité. L'augmentation des valeurs recollées aux échelles 4, 5 et 6 est plus rapide qu'aux échelles 1, 2 et 3. Cependant, la dispersion des valeurs ponctuelles est aussi plus importante. Pour ce paramètre, les échelles 3 et 4 sont retenues.

Ainsi, les paramètres de surface Sa et Sq sont stables pour les trois premières échelles. Pour les échelles 2 et 3 et pour les trois diamètres définis, les deux paramètres de surface considérés affichent une égalité entre la valeur recollée et la moyenne des valeurs ponctuelles. Cette égalité est présente pour le paramètre Sdr aux échelles 3 et 4. A partir de l'échelle 4 et pour tous les diamètres, qu'il s'agisse des valeurs recollées ou des valeurs moyennes, une dispersion importante des valeurs ponctuelles apparait. De plus, une dispersion notable entre valeurs recollées et valeurs moyennes est repérée pour les échelles 4, 5 et 6 : l'écart-type sur les valeurs des moyennes n'intègre plus les valeurs recollées aux échelles respectives pour les deux paramètres Sa et Sq.

Les mesures par interférométrie permettent ainsi de retenir l'échelle 3 (0.6 x 0.5 mm²) comme échelle de référence pour la caractérisation selon les paramètres Sa, Sq et Sdr de la morphologie de surface des coffrages. Cette échelle garantit la stabilité des résultats et assure une valeur ponctuelle comme représentative de la morphologie de la surface du matériau de référence pour les trois paramètres de rugosité considérés.

L'analyse des paramètres de volume Vvc et Vvv confirme ce choix d'échelle de référence. Pour les trois diamètres, la dispersion des paramètres Vvc et Vvv suit la tendance de celle des paramètres Sa et Sq, et est ainsi moins importante relativement à celle du paramètre Sdr.

La procédure de recollement présentée a permis de définir une échelle de référence avec une mise en œuvre simple. Cette étape préalable à l'analyse de la morphologie de surface de coffrage après différents traitements est indispensable pour évaluer l'impact du polissage sur l'état de surface de référence ainsi que celui de l'application d'un revêtement. Les paramètres d'état de surface caractérisant un état de surface d'un matériau sont nombreux[183] et dépendent, entre autres, de sa nature, du traitement de surface appliqué. Les paramètres Sa, Sq, Sdr et les paramètres de volume Vvc et Vv sont régulièrement retenus pour étudier l'impact des matériaux et/ou traitements appliqués aux surfaces[35,47,287].

1.2 Morphologie après polissage

La procédure de polissage consiste en deux types de polissage : polissage miroir (M) et polissage intermédiaire (I). L'observation à l'échelle macroscopique permet de distinguer les trois états de surface, appelés « miroir », « intermédiaire » et « référence » (Figure 95 b). La surface polie miroir (M) ne présente aucune rayure. Des rayures sont visibles sur la surface intermédiaire (I).

Le Tableau 17 rapporte les valeurs des paramètres Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv à l'échelle de référence pour les deux polissages. A cette échelle, la modification de la morphologie de surface par polissage est quantifiable grâce aux paramètres de rugosité surfacique. Les trois paramètres de surface Sa, Sq, Sdr permettent de distinguer le degré de polissage de la surface : miroir, intermédiaire et pas de polissage (Figure 95 a).

Tableau 17 : Valeurs des paramètres d'état de surface en fonction du type de polissage

type polissage	Sa (nm)	Sq (nm)	Sdr (%)	Vvc ($nm^3.nm^{-2}$)	Vvv ($nm^3.nm^{-2}$)
F17 miroir	16 ± 8	32 ± 15	0,01 ± 0,01	18 ± 9	5 ± 3
F17 intermédiaire	111 ± 11	153 ± 33	0,63 ± 0,09	152 ± 14	22 ± 5
F17 référence	4064 ± 488	4920 ± 593	11,08 ± 1,70	4994 ± 893	647 ± 105

L'action mécanique du polissage sur la morphologie de surface de référence tend à concentrer les altitudes de surface à une valeur commune. Le paramètre Sdr confirme cet effet : le gain de surface entre surface développée et surface projetée après polissage est inférieur à 0.5 % dans le cas d'un polissage miroir et compris entre 0.5 % et 1% dans le cas d'un polissage intermédiaire. Il est supérieur à 10 %, pour les surfaces F17 de référence non polies. D'après ce paramètre, la surface offerte au contact du ciment dans le cas des surfaces polies est ainsi réduite (Tableau 17 et Figure 96).

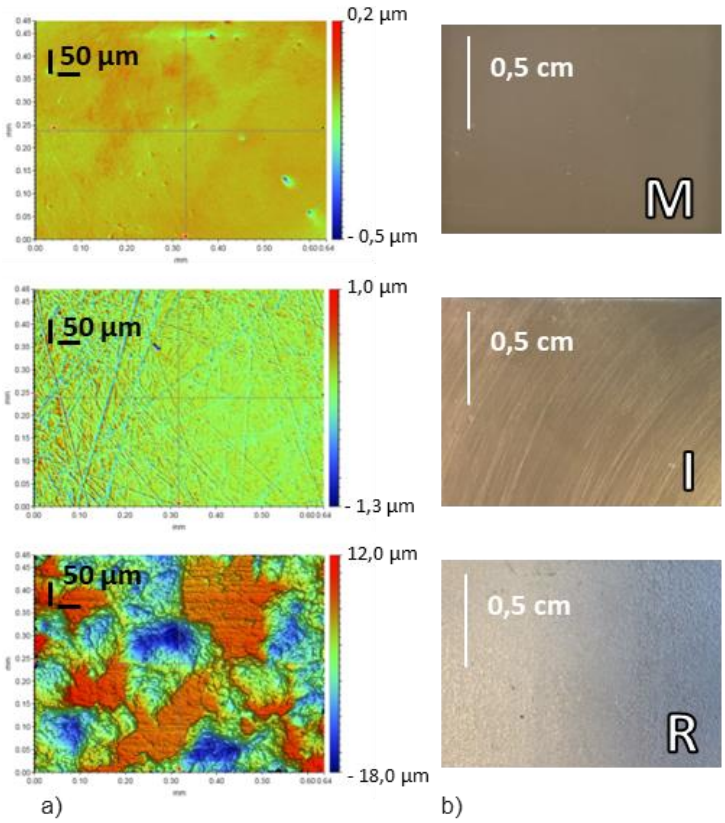


Figure 95 : Etats des surfaces d'acier polies et de référence : a) cartographie par interférométrie des états de surface pour : polissage miroir (M), intermédiaire (I) et surface de référence (R), b) Aspects de surface –échelle macroscopique : polissage miroir (M), intermédiaire (I) et surface de référence (R)

Les écarts-types obtenus dans le cas du polissage miroir sont relativement plus importants. La résolution verticale de l'appareil dans les conditions de mesures et les valeurs des paramètres de surfaces relevées sont du même ordre de grandeur : 5nm pour la résolution verticale de l'interféromètre et 16 nm pour le Sa (M). La dispersion des valeurs des paramètres de surface peut provenir des limites du matériel de mesure interférométrique, dans le cas d'une surface très réfléchissante.

Les caractéristiques morphologiques de la surface peuvent être évaluées objectivement à partir de l'analyse des paramètres de surfaces. Les différents travaux conduits sur l'influence de la rugosité dans le contexte du coffrage ont rapporté essentiellement une caractérisation de la rugosité suivant le paramètre de rugosité de profil Ra, parfois Rt[24]. Certains auteurs[35,47] ont élargi la caractérisation à d'autres paramètres. Les paramètres de profil comme par exemple Ra sont souvent utilisés pour caractériser les morphologies de surface. Ils ne sont cependant pas suffisants pour représenter les trois dimensions de celle-ci. Grâce à l'interférométrie optique, les caractéristiques d'une surface sont évaluées non plus sur l'étude de profils c'est-à-dire en 2D (information de hauteur sur un profil) mais sur l'analyse d'une aire intégrant les informations en 3D de la surface[288].

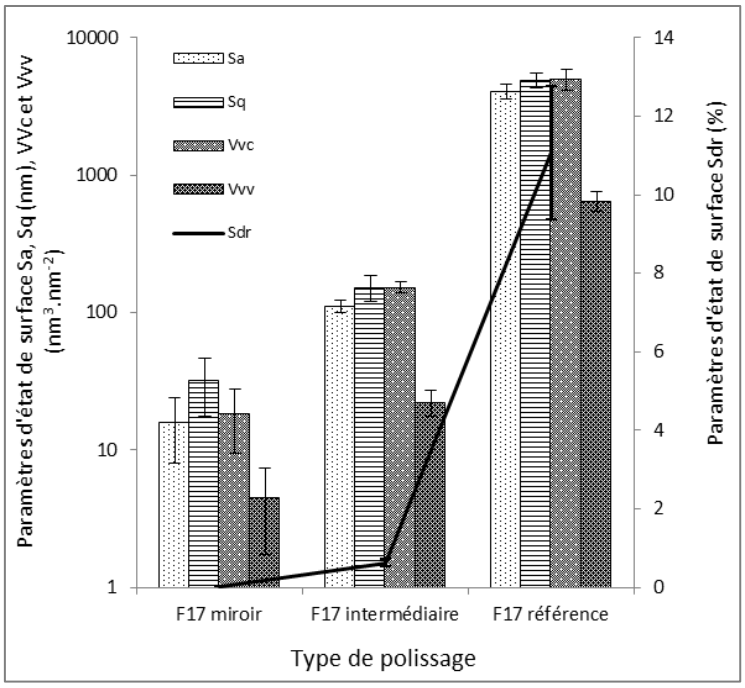


Figure 96 : Evolution de paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv en fonction du type de polissage

Spitz *et al.*[35] ont également étudié l'adhérence entre des coffrages métalliques ou des coffrages revêtus de polymère et du béton. Par analyse interférométrique, ils ont mesuré les paramètres Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vv de chaque type de coffrage. Pour leur coffrage en acier doux, le Sa a été évalué à 0,9 ± 0,1 µm, mesuré sur une surface de 4*4 mm². En comparaison, cette valeur de Sa de leur surface d'acier doux est proche de celle de l'acier inoxydable F17 poli Intermédiaire (Sa = 111 ± 11 nm, soit 0,111 ± 0,011 µm). Les travaux de Magnoni *et al*.[289] réalisés sur le même acier inoxydable que celui de cette étude (F17) ont confirmé une valeur de Sa de 4,8 µm pour la surface de Référence (R), mesurée sur une surface de 1*1mm² avec un profilomètre optique contre 4,1 µm (Sa = 4064 ± 488 nm) environ pour une surface de 0,6*0,5 mm² avec l'interféromètre.

1.3 Morphologie d'un coffrage revêtu C20C27

L'état de surface morphologique d'une nouvelle solution de revêtement de coffrage, appelée C20C27, est caractérisé. Les résultats sont basés sur 200 mesures interférométriques (Figure 97).

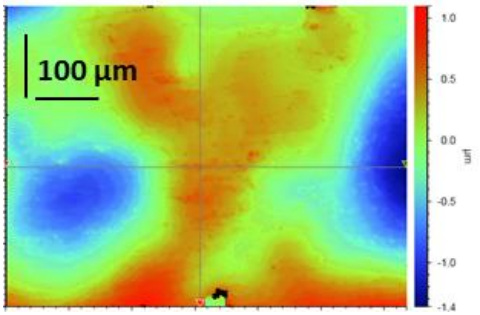


Figure 97 : Cartographie par interférométrie de l'état de surface du revêtement C20C27

Ces mesures sont réalisées manuellement afin d'éviter les artefacts de mesures optiques. Ceux-ci peuvent en effet survenir lorsque la procédure automatisée est appliquée à un revêtement bicouche transparent déposé artisanalement sur les plaques de coffrage.

Tableau 18 : Valeurs des paramètres de surface en fonction du type de surface coffrante

type coffrage	Sa (nm)	Sq (nm)	Sdr (%)	Vvc ($nm^3.nm^{-2}$)	Vvv ($nm^3.nm^{-2}$)
C20C27	264 ± 60	328 ± 72	0,01 ± 0,01	388 ± 90	37 ± 12
F17 référence	4064 ± 488	4920 ± 593	11,08 ± 1,70	4994 ± 893	647 ± 105

Une diminution de tous les paramètres d'état de surface est constatée lorsqu'un revêtement C20C27 est appliqué relativement à une surface coffrante de référence F17 R. (Tableau 18 et Figure 98)

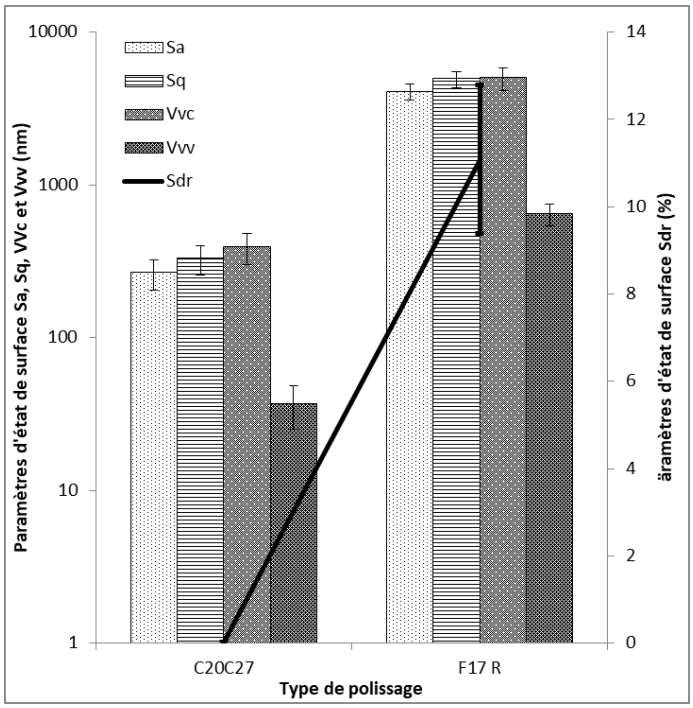


Figure 98 : Evolution de paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv en fonction du type de surface coffrante

Comme l'action du polissage, le revêtement induit une concentration des hauteurs à une valeur commune et une réduction de la surface offerte au contact relativement au coffrage de référence. En effet, le paramètre Sdr est inférieur à 0.5 % dans le cas d'un coffrage revêtu alors qu'il est supérieur à 10 % pour les surfaces F17 R, de même le paramètre Sa vaut 264 ± 60 nm sur la surface C20C27 et 4064 ± 488 nm pour une surface de référence.

Par comparaison, Spitz *et al.*[35] ont mesuré des paramètres d'état de surface sur les coffrages revêtus de polymères (polypropylène PP et polytétrafluoroéthylène PTFE) plus élevés. Par exemple pour un revêtement PP, les paramètres Sa, Sq et Sdr ont été évalués à : 0.8 ± 0.1 µm, 1.0 ± 0.1 µm, et 1.5 ± 0.2 % respectivement, contre 264 ± 60 nm soit 0,2 ± 0.06 µm, 328 ± 72 nm soit 0.3 ± 0.06 µm, et 0,01 ± 0,01 % dans cette étude (Tableau 18). Les paramètres Vvc et Vv étaient aussi plus élevés ainsi que les paramètres mesurés sur une surface de coffrage revêtue de PTFE.

1.4 Réduction des paramètres d'état de surface

L'impact de la modification de l'état de surface de coffrage F17 R est étudié suivant deux modes de modification : soit un polissage est effectué (miroir ou intermédiaire) soit un revêtement est appliqué (C20C27). Pour les deux modes, une réduction des paramètres d'état de surface est constatée. Le Tableau 19 rapporte les pourcentages de réduction par rapport à la surface de référence F17 R, évalués les valeurs moyennes des paramètres d'état de surface.

Tableau 19 : Pourcentages de réduction des paramètres d'état de surface (valeurs moyennes) suivant le mode de modification de l'état de surface de coffrage de référence F17 R : polissage miroir ou intermédiaire, revêtement C20C27

	% réduc. Sa	% réduc. Sq	% réduc. Sdr	% réduc. Vvc	% réduc. Vvv
M/R	-99,6	-99,3	-99,9	-99,6	-99,3
I/R	-97,3	-96,2	-94,4	-97,0	-96,6
C20C27/R	-93,5	-91,9	-99,9	-92,2	-94,3

En intégrant les écarts-types, la réduction des paramètres de surface se retrouve (Tableau 20). Il est possible de calculer des pourcentages de réduction minimal et maximal. Ces formules sont également appliquées dans l'objectif de comparer l'effet du type de coffrage sur la force au décoffrage. Les écarts-relatifs sont calculés par rapport à la surface de référence F17 pour chaque type de coffrage. Un écart-relatif entre les valeurs de force moyennes (% moyen) est calculé puis les écarts-types sont ensuite intégrés dans le calcul de l'écart-relatif (% min et % max).

Par exemple pour un coffrage miroir, les pourcentages de réduction minimal de Sa se calculent par :

$$\%_{\min} = \frac{(Sa\ Miroir_{\ moy} + Ecart\ type\ Sa\ Miroir) - (Sa\ F17\ R_{moy} - Ecart\ type\ Sa\ F17\ R)}{(Sa\ F17\ R_{moy} - Ecart\ type\ Sa\ F17\ R)}\ x\ 100$$

$$\%_{\max} = \frac{(Sa\ Miroir_{\ moy} - Ecart\ type\ Sa\ Miroir) - (Sa\ F17\ R_{moy} + Ecart\ type\ Sa\ F17\ R)}{(Sa\ F17\ R_{moy} + Ecart\ type\ Sa\ 17\ R)}\ x\ 100$$

Tableau 20 : Pourcentages de réduction minimal et maximal des paramètres d'état de surface suivant le mode de modification de l'état de surface de coffrage de référence F17 R : polissage miroir ou intermédiaire, revêtement C20C27 C20C27

	Sa		**Sq**		**Sdr**		**Vvc(10,80)**		**Vvv(80)**	
	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max
M/R	-99,3	-99,8	-98,9	-99,7	-99,8	-100	-99,3	-99,8	-98,6	-99,8
I/R	-96,6	-97,8	-95,7	-97,8	-92,4	-95,8	-96,0	-97,6	-95,0	-97,7
C20C27/R	-91,0	-95,5	-90,8	-95,4	-99,8	-100	-88,4	-94,9	-91,1	-96,7

Le polissage miroir permet d'obtenir la plus forte réduction des paramètres : Sa diminue de plus de 99 % (valeur moyenne) par rapport à la surface F17 R. Le même pourcentage est atteint pour tous les autres paramètres (Tableau 19). De même en intégrant les écarts-types, les paramètres sont au moins réduits de 99 % par le polissage miroir (Tableau 20). Le polissage intermédiaire induit une réduction des paramètres d'au moins 94 % (valeur moyenne Tableau 19) et 92 % (% min Sdr Tableau 20) tous paramètres confondus

La réduction des paramètres tend à être moins importante avec le polissage intermédiaire qu'elle ne l'est avec le polissage miroir, tous paramètres confondus sur les valeurs moyennes et avec les écarts-types (Tableau 19 et Tableau 20). Par ailleurs, une réduction de tous les paramètres est constatée entre un polissage miroir et à un polissage intermédiaire (Tableau 21 et Tableau 22).

Tableau 21 : Pourcentages moyens de réduction des paramètres d'état de surface (valeurs moyennes) de l'état poli miroir par rapport à l'état poli intermédiaire

	% réduc. Sa	**% réduc. Sq**	**% réduc. Sdr**	**% réduc. Vvc**	**% réduc. Vvv**
M/I	-85,6	-78,9	-98,1	-87,9	-79,5

Tableau 22 : Pourcentages de réduction minimal et maximal moyens de réduction des paramètres d'état de surface de l'état poli miroir par rapport à l'état poli intermédiaire

	Sa		**Sq**		**Sdr**		**Vvc(10,80)**		**Vvv(80)**	
	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max
M/I	-76,1	-93,4	-61,1	-85,7	-95,8	-100	-80,1	-94,3	-58,2	-93,5

Le revêtement permet d'obtenir des paramètres de surface également réduit par rapport à une surface de référence F17. Le pourcentage de réduction est d'au moins 92 % (Tableau 19) et de 88 % (% min Vvc Tableau 20) tous paramètres confondus.

De plus, la réduction des paramètres d'état de surface Sa, Sq, Vvc et Vvv tend à être moins importante pour le revêtement C20C27, relativement aux deux types de polissage pour les valeurs moyennes (Tableau 19). En intégrant les écarts-types (Tableau 20) cela se confirme pour les paramètres Sa, Sq et Vvc. Il peut être noté que la réduction du paramètre Sdr est similaire dans le cas d'un polissage miroir et d'un revêtement C20C27 (Tableau 19 et Tableau 20).

A l'exception du paramètre Sdr, les paramètres d'état de surface tendent à être relativement proches entre un état de surface poli intermédiaire et un état revêtu C20C27. Les paramètres de la surface polie intermédiaire (valeurs moyennes) ont tendance à être plus faibles. En effet, en comparant ces deux états, il est possible d'observer une réduction des paramètres (Tableau 23 et Tableau 24).

Tableau 23 : Pourcentages moyens de réduction des paramètres d'état de surface (valeurs moyennes) de l'état poli intermédiaire par rapport à l'état revêtu C20C27

	% réduc. Sa	**% réduc. Sq**	**% réduc. Vvc**	**% réduc. Vvv**
I/C20C27	-57,7	-53,4	-60,8	-39,2

Tableau 24 : Pourcentages de réduction minimal et maximal des paramètres d'état de surface de l'état poli intermédiaire par rapport à l'état revêtu C20C27

	Sa		**Sq**		**Vvc(10,80)**		**Vvv(80)**	
	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max
I/C20C27	-39,7	-69,1	-27,6	-69,9	-44,3	-71,1	7,5	-63,5

Il peut être noté que pour le paramètre Vvv, en intégrant les écarts-types, il n'y a pas de réduction : % min Vvv de I/C20C27 égal à 7,5.

2 Influence de l'état morphologique des surfaces sur les efforts au décoffrage

2.1 Influence du polissage sur les efforts au décoffrage

D'après le Tableau 25 et la Figure 99, le polissage miroir ou intermédiaire tend à réduire la force moyenne de décoffrage par rapport à un coffrage de référence. En effet, les forces de décoffrage sont de 25 ± 20 N et 108 ± 22 N respectivement pour un polissage miroir et intermédiaire alors qu'ils sont de 145 ± 47 N pour une surface de référence F17 R.

Tableau 25 : Valeurs des forces au décoffrage suivant le type de polissage appliqué à la surface de référence

type coffrage	F max (N)
F17 R/réf. (0)	145 ± 47
F17 M/réf. (0)	25 ± 20
F17 I/réf. (0)	108 ± 22

L'influence du polissage sur les efforts de décoffrage est nette : le polissage miroir induit une forte réduction des efforts de décoffrage. Il peut être noté que pour presque la totalité des essais avec l'acier polissage miroir, les valeurs sont trop faibles (de l'ordre de 10 N) pour être prises en compte au regard de la précision de mesure. Une seule valeur d'effort a pu être relevée : pour un effort enregistré à 25N.

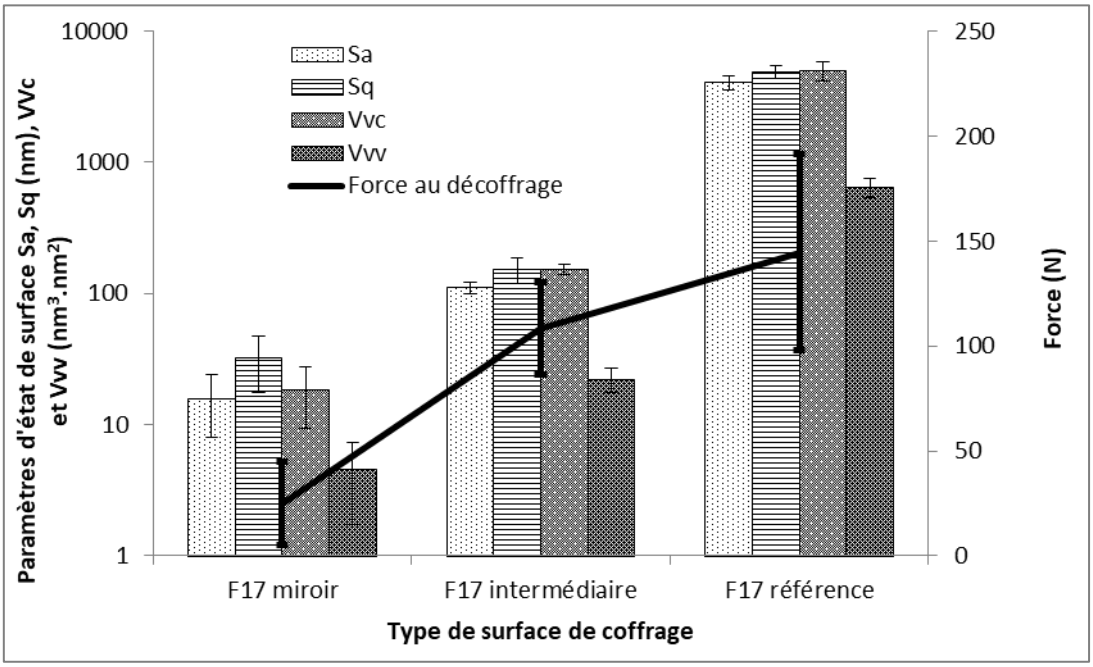


Figure 99 : Evolution de la force au décoffrage et des paramètres d'état de surface du coffrage en fonction du type de polissage du F17

Il apparait clairement une tendance à la réduction de la force avec la réduction de la valeur des paramètres d'état de surface, avec un saut plus important entre l'état miroir (M) et l'état intermédiaire (I) qu'entre l'état (I) et l'état de référence (R).

Compte tenu des écarts types, il apparait que la réduction de tous les paramètres d'état de surface est quasiment identique entre l'état de référence et les états polis, que ce soit Miroir ou Intermédiaire : Sa diminue de 99,3 % à 99,8 % entre la surface (F17 R) et la surface polie Miroir (F17 M) et de 96,6 % à 97,8 % entre la surface (F17 R) et la surface polie Intermédiaire (F17 I) (Tableau 20).

Pourtant, la réduction de la force est de 54,2 % à 97,5 % (M) et de 0% à 54,8% (I) en intégrant les écarts-types et de 82,8 % (M) et 25,1 % (I) sur les forces moyennes (Tableau 26).

Tableau 26 : Pourcentages de réduction moyen, minimal et maximal de la force au décoffrage suivant le type de polissage par rapport à l'état de référence F17 R.

	Force		
	% réduc. Moyen.	% réduct. min	% réduct. max
M/R	-82,8	-54,2	-97,5
I/R	-25,1	33,0	-54,8
M/I	-77,1	-48,1	-96,3

La dispersion des valeurs enregistrées induit un chevauchement des écarts types (Figure 99) et explique que la réduction de la force pour détacher le ciment de ces deux types de surfaces (F17 R et F17 I) puisse être nulle. Ce chevauchement des valeurs sera discuté en partie 5.

Le résultat le plus remarquable se trouve dans la différence de valeurs entre les états F17 I et F17 M où, bien que les réductions des paramètres d'état de surface ne soient pas aussi importantes qu'avec l'état R (Tableau 20 et Tableau 22):(Sa peut diminuer de 76.1% à 93.4 % entre M et I), une importante réduction (entre 48,1% et 96,3%, Tableau 26) de la force à appliquer est constatée pour séparer ciment et coffrage lorsqu'on passe d'une surface polie M à une surface polie I.

Les efforts de décoffrage diminuent avec la diminution de la surface interfaciale développée. Le paramètre Sdr est un indicateur de la surface possiblement en contact. La surface de coffrage est mise en contact avec une pâte cimentaire fraîche comprenant des phases anhydres et d'autres en cours d'hydratation. Les dimensions de ces phases sont variables : de l'ordre de quelques nanomètres à la centaine de micromètre[67,78,109,174]. L'agencement de ces structures cimentaires l'est également : organisation particulaire (sous forme d'agrégats globulaires), cristaux. La forme et les dimensions vont être compatibles ou non avec la morphologie de la surface de coffrage. Cette compatibilité de structure correspond à l'ancrage mécanique. Les résultats indiquent que l'ancrage mécanique est plus important pour des surfaces de référence que pour des surfaces polies miroir. Les conclusions sont identiques pour l'analyse des paramètres de volume Vvc et Vvv. Ceux-ci permettent d'apprécier l'espace libre et à disposition à la surface du coffrage. La réduction de l'effort de décoffrage suit celle de ces paramètres. Dans le cas du polissage intermédiaire, bien qu'une diminution des paramètres d'état de surface soit constatée, la réduction des efforts au décoffrage n'est pas établie de manière systématique.

2.2 Influence d'un revêtement de coffrage sur les efforts au décoffrage

Le revêtement de coffrage C20C27 est une solution du projet ERGOFOM étudiée dans l'objectif de supprimer l'huile de décoffrage lors des cycles de coffrage/décoffrage. Dans le cadre du projet ERGOFORM, cette solution a un double objectif : faciliter le décoffrage et garantir ses performances sur 50 cycles de coffrage/décoffrage.

2.2.1 Pérennité du revêtement de coffrage C20C27

La pérennité du revêtement C20C27 est évaluée sur la base de trois échantillons de coffrage F17 revêtus de C20C27. Les performances au décoffrage de ces échantillons sont testées sur 10 utilisations. A la dixième utilisation, un arrachement de matière au niveau du revêtement est constaté. Au total, 30 essais avec le revêtement C20C27 ont été réalisés.

Visuellement, l'état du revêtement sur les dix utilisations est résumé par la Figure 101. Dès la première utilisation, une modification de l'état du revêtement est constatée. Cette altération évolue au cours des utilisations sans qu'un impact sur la force au décoffrage ne soit repéré. A la dixième utilisation, un arrachement du revêtement est visible à l'œil nu. La Figure 100 montre la moyenne de la force au décoffrage évaluée pour les trois échantillons sur les dix cycles de coffrage/décoffrage. L'arrachement du revêtement peut expliquer l'écart-type important relevé à la dixième utilisation.

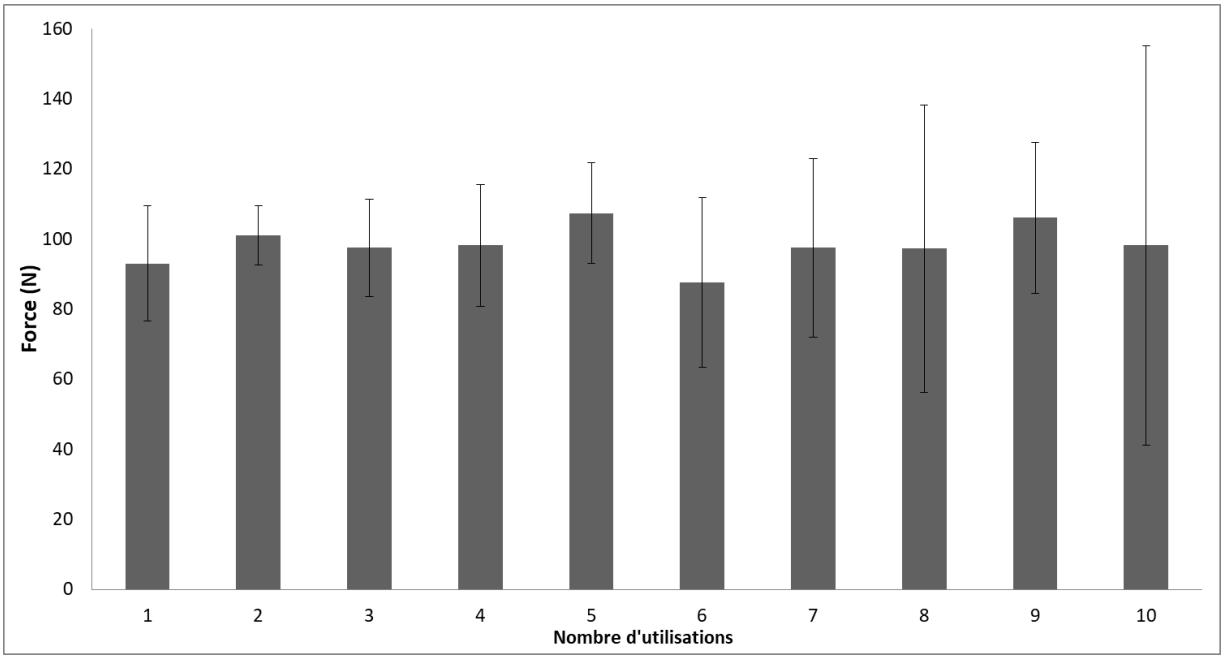


Figure 100 : Evolution de la force au décoffrage de ciment sur du revêtement C20C27 pour 10 utilisations

D'après la Figure 100, les forces au décoffrage obtenues avec le revêtement C20C27 suivent une tendance relativement stable sur les 10 utilisations. En effet, la force moyenne évaluée sur les 30 essais est de 98 ± 24 N.

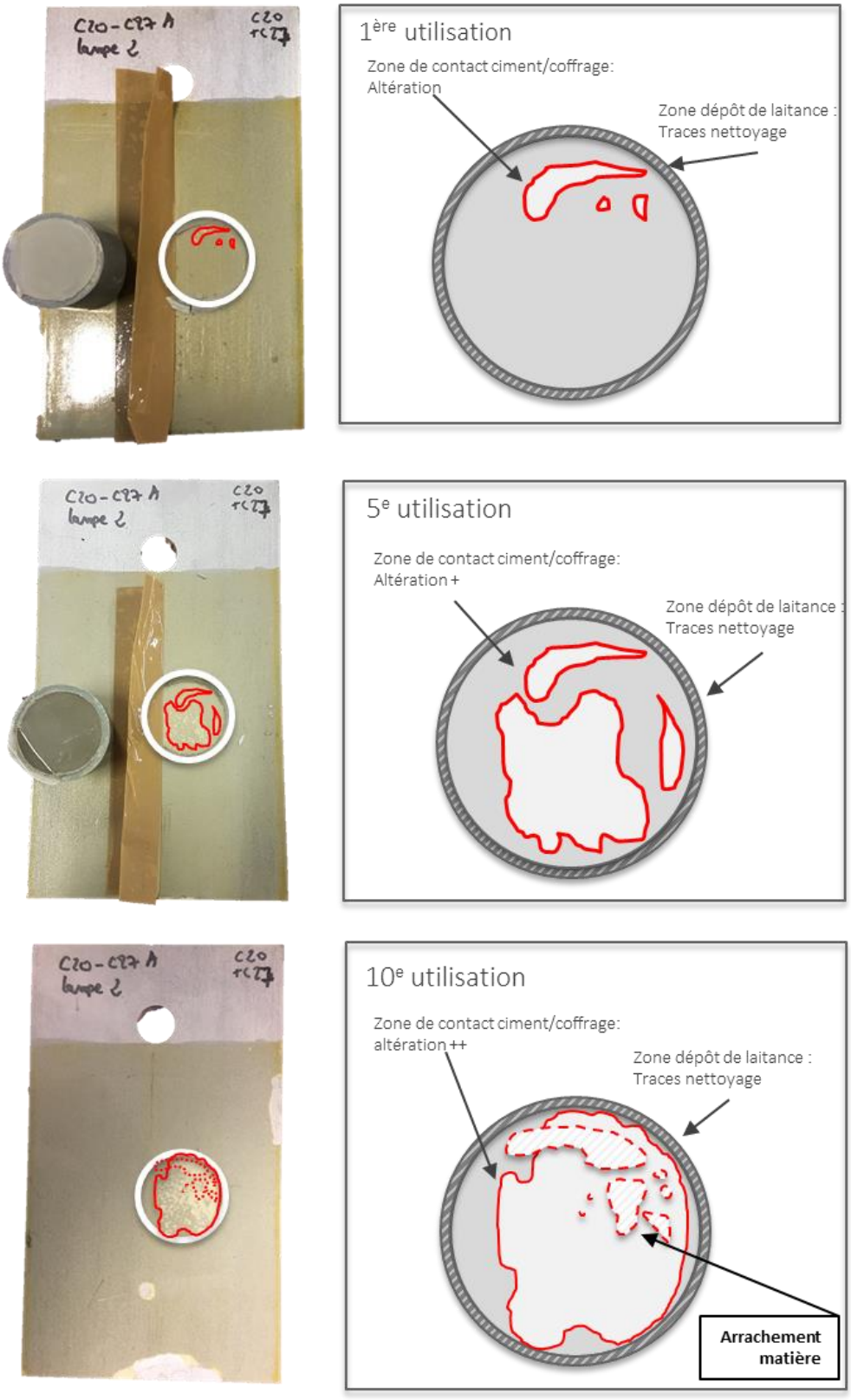


Figure 101 : Schéma de l'évolution du revêtement C20C27 sur 10 utilisations. Constat visuel.

2.2.2 Influence d'un revêtement sur les efforts au décoffrage

Afin d'étudier l'impact du revêtement C20C27 sur les efforts au décoffrage, la force moyenne obtenue à partir des 30 essais est retenue comme force caractéristique associée à cette surface de coffrage revêtue.

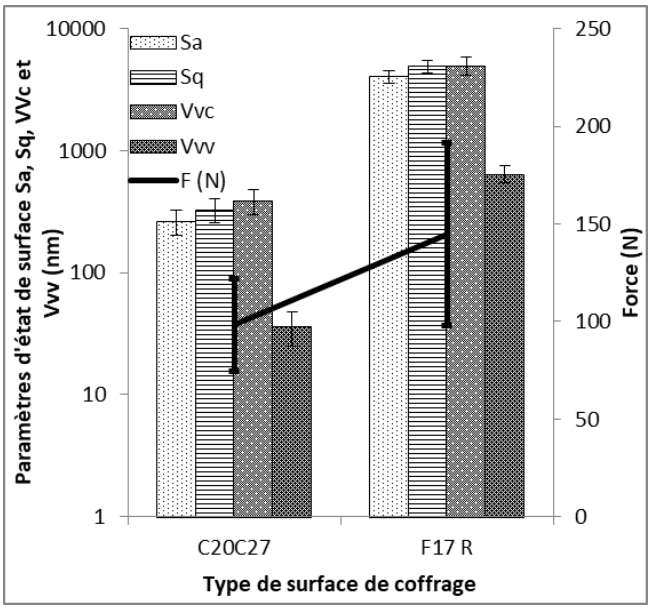


Figure 102 : Evolution de la force au décoffrage et des paramètres d'état de surface du coffrage pour les surfaces de coffrage C20C27 et F17 R

D'après la Figure 102, l'application d'un revêtement C20C27 tendrait à réduire la force de décoffrage relativement à une surface de référence F17 R.

La réduction des paramètres d'état de surface d'un état revêtu à un état de référence est nette (Tableau 19 et Tableau 20) : par exemple, le paramètre Sa est réduit de 91.0% à 95.5 % entre un état de référence F17 R et un état revêtu C20C27. Cependant, la réduction de la force au décoffrage n'est pas systématique. En effet, la réduction de la force entre les deux états est au maximum de 61 % voire nulle (% réduct. Min positif : 24.6 %) (Tableau 27).

Comme le montre la Figure 102, bien que la valeur moyenne de force soit réduite dans le cas d'un coffrage revêtu, il y a une dispersion des valeurs de forces, repérable aux écarts-types. Ceux-ci induisent un chevauchement des valeurs de force entre les deux états : revêtu et de référence. Ce chevauchement sera discuté en partie 5.

Tableau 27 : Pourcentages de réduction moyen, minimal et maximal de la force au décoffrage pour un état revêtu C20C27 par rapport à l'état de référence F17 R

	Force		
	% réduc. Moyen.	% réduct. min	% réduct. max
C20C27/R	-32,0	24,6	-61,0

La diminution des paramètres de rugosité, peut, comme dans le cas des surfaces d'acier F17 plus ou moins polies, influencer l'ancrage mécanique et l'effort au décoffrage. L'énergie de surface doit être prise en compte afin d'analyser le phénomène d'adhésion coffrage/ciment.

3 Caractérisation thermodynamique des surfaces de coffrage

3.1 Angle de contact

Les angles de contact sont mesurés sur quatre états de surface de coffrage différents. Trois liquides sont utilisés pour évaluer l'énergie de surface des coffrages suivant le modèle de Owens-Wendt. Les essais sont réalisés dans les conditions de température et d'humidité relative suivantes : 22 ± 1 °C et 44 ± 7 %. Le Tableau 28 rapporte les valeurs d'angle de contact et d'énergie de surface obtenues pour les états de surface de coffrage : miroir, intermédiaire, de référence et revêtu C20C27.

Tableau 28 : Angles de contact statique et énergies de surface mesurés sur différents types de surface de coffrage

	Angle de contact (°)			**Energie de surface (mN/m)**
type polissage	Liquides			
	Eau distillée	Glycérol	Ethylène Glycol	D'après Modèle Owens – Wendt
F17 miroir	67.3 ± 9.4	73.2 ± 5.3	57.7 ± 3.4	33.4 ± 3.8
F17 intermédiaire	84.5 ± 6.9	89.6 ± 5.0	69.3 ± 2.3	24.1 ± 3.6
F17 référence	83.3 ± 14	84.6 ± 5.8	55.8 ± 10.2	27.7 ± 5.1
C20C27	80.6 ± 4.0	81.0 ± 4.7	56.6 ± 3.9	25.7 ± 0.6

3.1.1 Angle de contact : effet du polissage

Pour tous les liquides, les valeurs d'angles de contact mesurés au niveau de la surface de référence sont plus dispersées (écart-type le plus important) (Figure 103). Ainsi, il n'y a pas de différence d'angle de contact entre les surfaces de référence, et les deux états de surface polis.

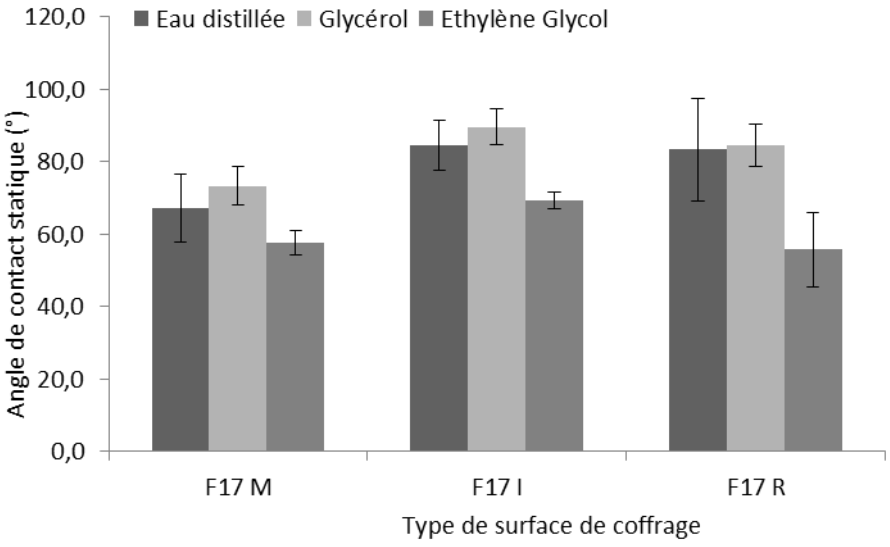


Figure 103 : Valeurs des angles de contact statiques mesurés sur des surfaces polies miroir (F17 M), polies intermédiaire (F17 I) et de référence (F17 R)

Dans le cas de l'eau distillée, les valeurs d'angle de contact, avec écarts-types, sont différentes entre un état miroir et un état intermédiaire : 67.3° ± 9.4°, 84.5° ± 6.9° respectivement (Tableau 28): la surface polie miroir apparait plus hydrophile que celle polie intermédiaire.

Les valeurs d'angle mesurées avec le glycérol permettent également de distinguer l'état de surface miroir des deux autres états : intermédiaire et de référence : 73.2° ± 5.3°, 89.6° ± 5.0°, 84.6° ± 5.8° respectivement. Les mesures d'angle de contact obtenues avec l'éthylène glycol sont différentes, avec écarts-types, entre l'état miroir et l'état intermédiaire : 57.7° ± 3.4°, 69.3° ± 2.4° respectivement.

Goossens[212] a également observé une diminution de l'angle de contact avec la diminution de la rugosité d'une surface d'acier inox (type 316 L) polie à différents grains suivant le paramètre Ra notamment. Les angles de contact avec l'eau obtenus sur les surfaces polies étaient de 93.5°, 89.5° et 79.1°, quand Ra variait de 0.58 µm, 0.1 µm à 0.04 µm (valeurs moyennes).

Il est à noter que pour les surfaces en acier, en particulier inoxydable, les valeurs d'angle de contact sont sensibles à différents facteurs. Ceux-ci comprennent notamment la nature de l'acier, les conditions environnementales de mesure (humidité relative, température), le type de traitement appliqué sur la surface (polissage, traitement thermique par exemple), le nettoyage préalable de la surface, ainsi que le temps entre le moment du traitement/nettoyage et le moment de la mesure[189–191]. Kim *et al*, 2016[189] ont ainsi mesuré des angles de contact sur de l'acier inoxydable pouvant varier de 80° ± 3.3° à 51° ± 2.9 selon les traitements subis et les conditions de conservation.

3.1.2 Angle de contact : effet du revêtement

La valeur de l'angle de contact, quel que soit le liquide, ne permet pas de différencier l'état de surface de référence R, de l'état revêtu C20C27 (Tableau 28 et Figure 104).

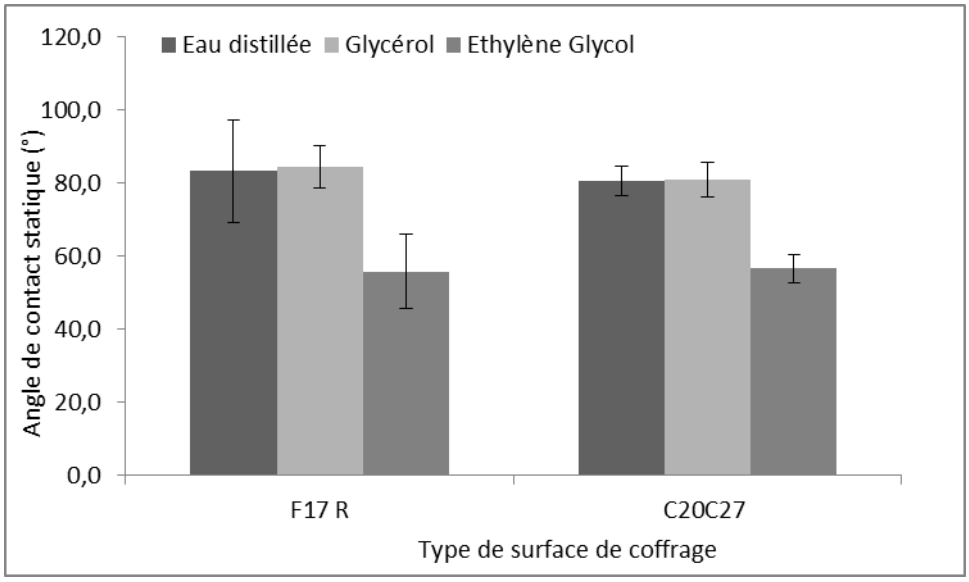


Figure 104 : Valeurs des angles de contact statiques mesurés sur des surfaces revêtues C20C27 et de référence F17 R

Dans l'étude de Spitz *et al.*[210], les coffrages revêtus et les coffrages en acier doux présentaient des valeurs d'angle de contact différentes. En effet, les valeurs d'angle de contact mesurées sur des revêtements polymères à base de polypropylène (PP) ont été évaluées à 80 ± 2 ° avec du glycérol et 71 ± 1 avec de l'eau[210]. Sur des surfaces de coffrage en PVC, Horgnies et Chen[38] ont mesuré un angle de contact de 87 ± 3° avec de l'eau distillée. Bien qu'il s'agisse de matériaux différents, ces valeurs d'angle mesurées sur des surfaces coffrantes en polymère sont proches, voire similaires avec les écarts-types, de celles relevées sur le revêtement C20C27 (Tableau 28).

3.2 Energie de surface

Les énergies de surface calculées à partir du modèle de Owens-Wendt sont rapportées dans le Tableau 28 et illustrées à la Figure 105.

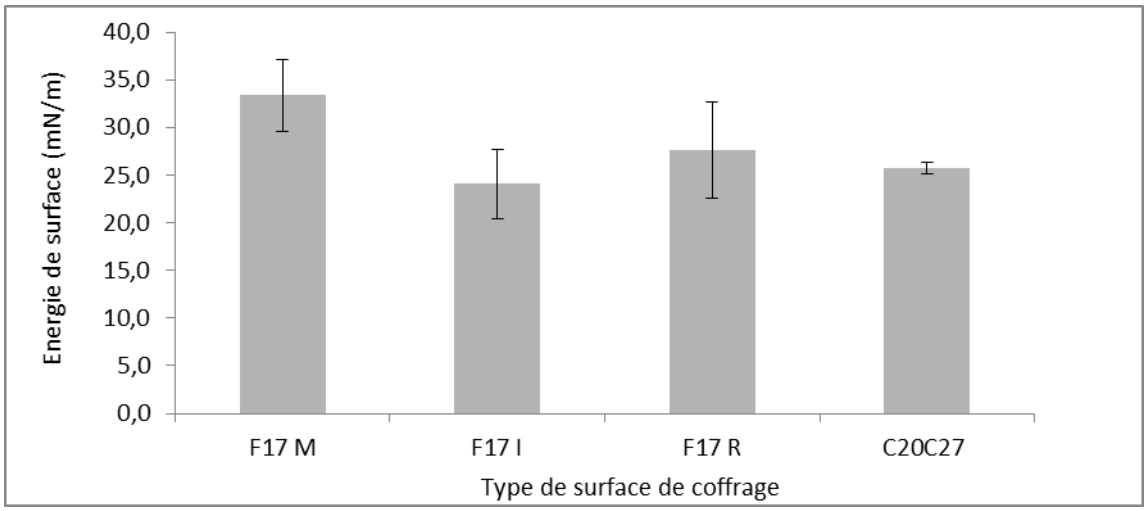


Figure 105 : Valeurs des énergies de surface mesurées des surfaces polies miroir (F17 M), polies intermédiaire (F17 I), de référence (F17 R) et sur des surfaces revêtues C20C27

L'énergie de surface mesurée pour le coffrage F17 R, à 27.7 ± 5.1 mN/m présente un écart-type important, ne permettant pas d'observer de différence avec les autres surfaces de coffrage. Sa valeur moyenne reste inférieure à celle du coffrage poli miroir et relativement plus proche des surfaces F17 I et C20C27. L'énergie de surface évaluée pour l'état de surface poli miroir F17 M est en effet de 33.4 ± 3.8 mN/m, valeur la plus élevée. Les états de surface intermédiaire F17 I, et C20C27 ont des énergies de surface respectivement de 24.1 ± 3.6 mN/m, et 25.7 ± 0.6 mN/m. Les énergies de surface permettent de distinguer les états de surface F17 M des états F17 I et C20C27. Par contre, ces deux états ne peuvent être différenciés par leur énergie de surface. La valeur moyenne d'énergie de surface du coffrage revêtu C20C27 est plus proche de celle de l'état poli miroir F17 M et plus stable (écart-type plus faible).

Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles de la littérature. En effet, l'énergie de surface d'un acier doux a été évaluée[35] à 15.6 nN/m, celle d'un revêtement de PP à 8.5 nN/m et de PTFE à 12 nN/m, à 22 ± 1 °C et 54 ± 2 % d'humidité relative.

4 Influence de l'état thermodynamique des surfaces sur les efforts au décoffrage

La Figure 106 représente la valeur de l'angle de contact (pour les différents liquides) et la valeur de force obtenue au décoffrage pour les états de surface polis, de référence et revêtu.

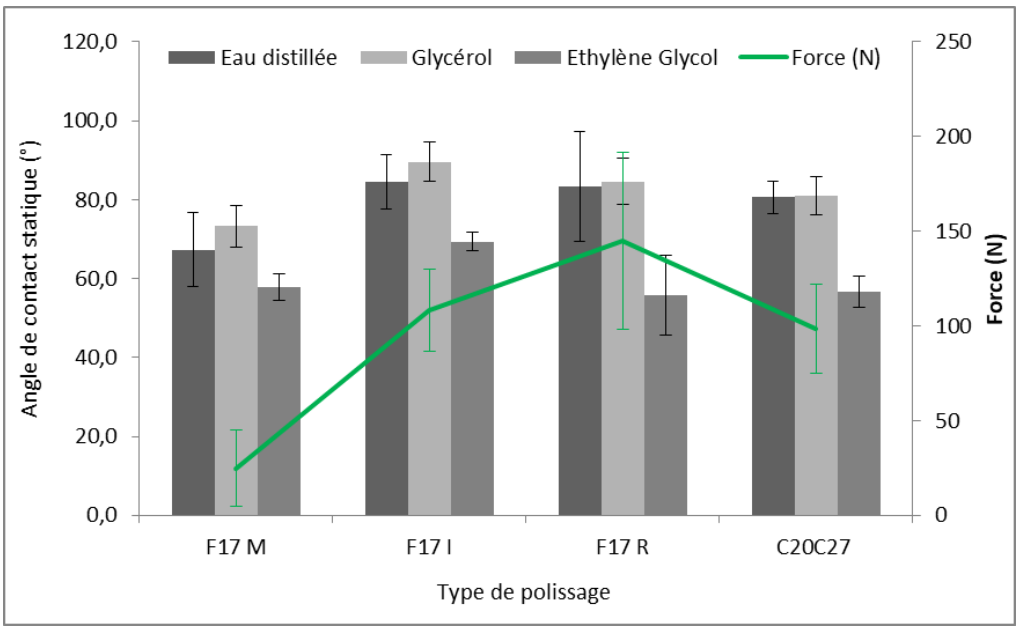


Figure 106 : Evolution de la force au décoffrage et de l'angle de contact statique pour les surfaces de coffrage F17 M, F17 I, F17 R et revêtues C20C27

La Figure 107 illustre l'évolution de l'énergie de surface et de la force au décoffrage pour les différents coffrages.

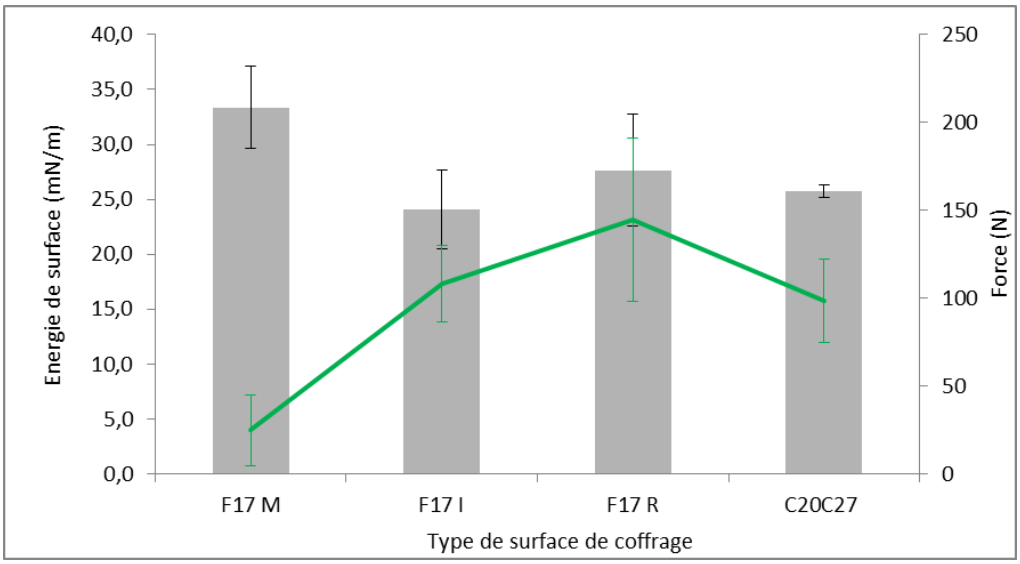


Figure 107 : Evolution de la force au décoffrage et de l'énergie de surface pour les surfaces de coffrage F17 M, F17 I, F17 R et revêtues C20C27

La Figure 108 représente l'évolution de la force en fonction de l'énergie de surface des différents coffrages.

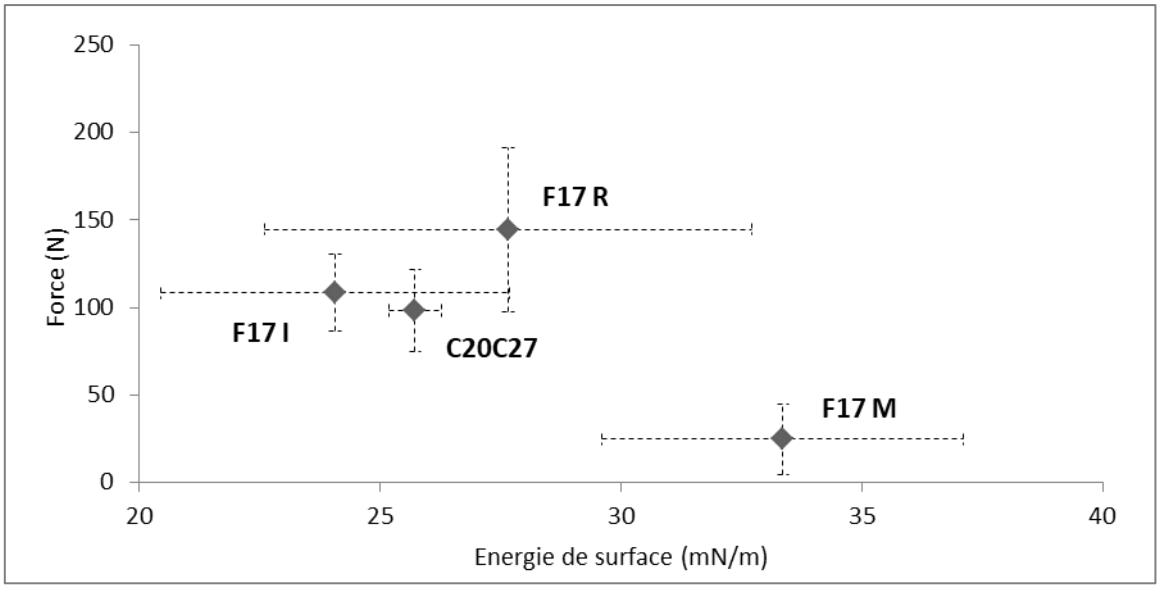


Figure 108 : Evolution de la force au décoffrage en fonction de l'énergie de surface des différents types de coffrage

4.1 Cas des surfaces polies

L'énergie de surface de l'état miroir est la plus élevée (Figure 107 et Figure 108). Entre les deux états de surface, miroir et intermédiaire, réduction des angles de contact, augmentation de l'énergie de surface et réduction de la force au décoffrage sont associées. Il n'y a aucun chevauchement des écarts-types à la fois pour l'énergie de surface et la force au décoffrage (Figure 108).

La faible différence observée entre les états thermodynamiques des surfaces de coffrage intermédiaires et de référence peut être mise en parallèle du chevauchement des valeurs de force pour ces deux états de surface. En effet, malgré une tendance à la diminution des efforts de décoffrage et de l'énergie de surface après application d'un polissage intermédiaire (valeurs moyennes d'énergie et de force), aucune différence nette d'état de surface thermodynamique ne peut être constatée et de même concernant la force au décoffrage.

4.2 Cas des surfaces revêtues

Les surfaces revêtues C20C27 tendent à réduire légèrement les forces au décoffrage relativement à une surface de référence F17 (valeurs moyennes). Les valeurs des angles de contact et d'énergie de surface ne permettent pas de distinguer un état de surface thermodynamique différent pour ces deux surfaces ; en raison des écarts-types (Figure 106 à Figure 108).

5 Synthèse des efforts de décoffrage pour les différentes solutions

Quatre états de surface ont été caractérisés morphologiquement suivant les paramètres Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv. Les forces au décoffrage obtenues pour ces différents états ont été évaluées et mises en parallèle de l'état morphologique des surfaces coffrantes. Bien qu'une réduction des paramètres d'état de surface tende à réduire la force au décoffrage, elle n'est pas systématique dans le cas d'une surface polie intermédiaire et revêtue C20C27. En effet, la force moyenne est réduite mais la dispersion des valeurs de force induit un chevauchement des écarts-types.

La comparaison de l'état thermodynamique (angle de contact et énergie de surface) avec les valeurs de force de décoffrage montre une diminution de celles-ci avec une diminution des angles de contact et avec une augmentation de l'énergie de surface, uniquement pour deux états de surface : poli miroir F17 M et poli intermédiaire F17 I. Les écarts-types obtenus sur les différents paramètres (angles de contact, énergie de surface, force au décoffrage) ne permettent pas de distinguer les coffrages F17 I et F17 R. Il en est de même pour le coffrage C20C27.

Le Tableau 29 rappelle la force moyenne, avec l'écart-type, obtenue suivant l'essai de décoffrage pour chaque type de surface coffrante.

Tableau 29 : Valeurs de force au décoffrage en fonction du type de coffrage

	F max (N)	
	Moyenne (N)	Ecart-type (N)
F17 R	145	47
F17 O	46	24
F17 M	25	20
F17 I	108	22
C20C27	98	24

Les forces au décoffrage obtenues avec une surface de référence huilée F17 O sont présentées. La force moyenne au décoffrage est de 46 ± 24 N.

Appréciés par la force de décoffrage, l'effet de l'huile et du polissage miroir sont proches bien que la réduction soit accentuée pour le polissage. Il est rappelé que, pour le coffrage poli miroir, une seule valeur de force a pu être relevée. Dans le but d'analyser en détail la distribution des valeurs de force pour chaque surface coffrante, les distributions de force sont représentées sous forme de diagrammes en boîte (Figure 109).

5.1 Intervalles de valeurs de force : dispersion et asymétrie

Le Tableau 30 et la Figure 109 représentent les distributions des valeurs de force obtenues par les essais de décoffrage avec préfissuration pour les différentes solutions de coffrage.

Tableau 30 : Valeurs caractéristiques de la distribution des valeurs de force pour les différents types de coffrage

	F17 R	F17 O	F17 M	F17 I	C20C27
1e Quart. (Q1)	109	27		97	83
Minimum	29	11		60	38
Médiane	146	46		113	95
Moyenne	145	46	25	108	98
Maximum	259	115		133	151
3e Quart. (Q3)	173	60		125	112

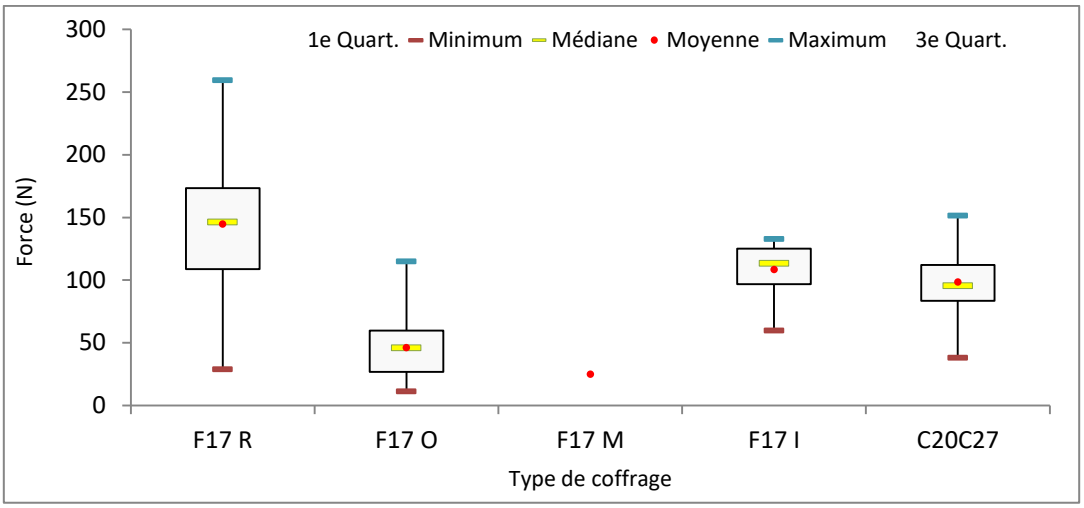


Figure 109 : Diagrammes en boîte des distributions de valeurs de force obtenues par essais de décoffrage avec préfissuration pour différents types de coffrage

5.1.1 Caractéristiques des distributions de forces selon les solutions coffrantes

D'après le Tableau 30 et la Figure 109, la solution de coffrage F17 R présente une distribution des valeurs de force la plus dispersée et la solution F17 I la moins dispersée. Les distributions des valeurs de force des solutions F17 O et F17 I auraient tendance à être plus asymétriques que celles des solutions F17 R et C20C27. Cette asymétrie indique qu'il y aurait une tendance à la concentration de valeurs plus basses dans la distribution avec l'huile et à la concentration de valeurs plus hautes dans la distribution avec le polissage intermédiaire. Le polissage miroir permet d'obtenir les valeurs de force les plus faibles. Rappelons qu'une seule valeur de force a pu être enregistrée à 25 N, les autres valeurs étant trop faibles (de l'ordre de 10 N) pour être prises en compte au regard de la précision de mesure.

Une dispersion des valeurs de force au décoffrage existe quelle que soit la solution coffrante. Elle est mise en évidence par l'étendue entre les valeurs de force minimale et maximale. La dispersion la plus importante se retrouve pour une surface de référence F17. En effet, l'étendue des valeurs de force vaut 231 N, écart entre la valeur maximale atteinte de 259 N à la valeur minimale de 29 N. La

dispersion la moins importante est obtenue pour la solution de coffrage F17 I, l'étendue vaut 73 N. Pour les deux autres solutions, la dispersion est moins importante dans le cas d'un coffrage huilé F17 O que dans le cas d'un coffrage revêtu C20C27 : l'étendue vaut 104 N et 113 N respectivement. La dispersion moins importante d'un coffrage F17 I peut être expliquée par le caractère manufacturé en laboratoire de la surface.

Cette dispersion de la distribution se retrouve au niveau de l'écart interquartile (Figure 109). Cet écart est le plus important pour la solution F17 R et le plus faible pour la solution F17 I : 65 N et 28 N respectivement. L'écart interquartile est plus élevé pour F17 O que pour C20C27, très proche de F17 I : 33 N et 29 N respectivement.

De plus, une forte asymétrie de la distribution des valeurs de force est constatée pour les solutions F17 O et F17 I. En effet, 75 % des valeurs de force sont comprises entre 11 N et 60 N, valeur du 3^{e} quartile, dans le cas de la solution F17 O. Dans le cas de la solution F17 I, 75 % des valeurs sont comprises entre 97 N, valeur du 1^{e} quartile, et 133 N. Pour la solution F17 O, les valeurs de force ont donc tendance à être parmi des valeurs de force les plus faibles. Pour la solution F17 I, les valeurs de force tendent à être parmi des valeurs de force les plus élevées. Dans le cas des solutions F17 R et C20C27, les écarts entre la valeur de force maximale et celle de Q3 et l'écart entre Q1 et la valeur de force minimale sont quasiment égaux. En effet, respectivement pour F17 R et C20C27, ces écarts valent : (max – Q3) = 86 N pour F17 et 39 N pour C20C27, (Q1 – min) = 80 N pour F17 et 46 N pour C20C27.

L'asymétrie est également observable par le positionnement de la valeur de force médiane par rapport aux valeurs de force des 1er et 3^{e} quartiles ainsi que par le positionnement relatif de la valeur de force moyenne par rapport à la valeur de force médiane. Pour les solutions F17 R ; F17 O et F17 I, la valeur de force médiane est plus proche de la valeur de force du 3^{e} quartile que de celle du 1er ; alors qu'elle est plus éloignée pour C20C27. La valeur de force médiane et la valeur moyenne de force sont quasiment confondues pour les deux solutions F17 R et C20C27 : 146 N et 145 N pour F17 R, et 95 N et 98 N pour C20C27, et égales pour F17 O : 46 N. Elles sont plus éloignées pour F17 I : 113 N et 108 N.

5.1.2 Impact de la modification de la surface coffrante

Le polissage miroir provoque une forte réduction des efforts de décoffrage telle qu'il n'a pu être relevé qu'une valeur de force, égale à 25 N. Il s'agirait de la solution de coffrage la plus efficace pour réduire les forces de décoffrage, devant l'huile de décoffrage.

D'après la Figure 109, l'application de l'huile sur la surface coffrage F17 R, comme le polissage intermédiaire (F17 I) ou l'application d'un revêtement C20C27, tend à réduire les forces de décoffrage relativement à une surface F17 R. En effet, les valeurs de force médiane et moyenne de la surface F17 sont supérieures à celles des autres solutions de coffrage. Cependant, un chevauchement des distributions des valeurs de force entre les surfaces F17 R, F17 O, F17 I et C20C27 est constaté.

L'application de l'huile diminue fortement les valeurs de force relativement à une surface F17 R. En effet, la moitié de l'ensemble des forces, qui se concentre autour des forces moyenne et médiane, est comprise dans l'intervalle 27 N -60 N, alors qu'elle est dans l'intervalle 109 N -173 N dans le cas

d'une surface de référence. De plus, dans le cas d'une surface F17 O, 75 % des valeurs de force sont comprises entre 11 N et 60 N (Q3-min) alors que 75 % des valeurs de force pour la surface F17 R sont comprises entre 109 N et 259 N (max – Q1).

Le polissage intermédiaire aurait tendance à diminuer la force au décoffrage relativement à une surface F17 R, mais de façon moins nette que l'application de l'huile. En effet, 50% de la totalité des forces, regroupés autour des forces moyenne et médiane, sont incluses dans l'intervalle 97 N -125 N, alors qu'elles sont comprises dans l'intervalle 109 N -173 N pour la surface F17 R et 27 N -60 N pour la surface F17 O. En outre, 100 % des valeurs de force sont comprises entre 60 N et 133 N pour une surface F17 I alors que la moitié des valeurs de force d'une surface F17 R sont incluses dans l'intervalle de force 146 – 259 N (max-médiane).

Le revêtement C20C27 tend à produire un effet de réduction des forces de décoffrage proche de celui du polissage intermédiaire. Effectivement, 50% de l'intégralité des forces, concentrés autour des forces médiane et moyenne, sont dans l'intervalle de valeur 83N – 112 N.

Il peut être noté que ni le polissage intermédiaire ni le revêtement C20C27 ne permettent de réduire les forces de décoffrage de manière aussi significative que l'huile, ou même que le polissage miroir.

Spitz *et al*.[35] ont étudié l'adhérence entre quatre surfaces de coffrage : un acier bas carbone, un revêtement en alliage zinc / aluminium (Zn / Al) sur l'acier, un revêtement en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un revêtement polymère de composition inconnue. Ils ont déterminé la contrainte entre le béton et ces différentes surfaces de coffrage. Afin de comparer les performances des surfaces coffrantes étudiées avec les résultats de la littérature, les contraintes sont évaluées en retenant la force moyenne obtenue au décoffrage et la surface de contact coffrage/pâte de ciment (Tableau 31).

Tableau 31 : Forces et Contraintes au décoffrage pour différents types de surfaces coffrantes

	Force (N)	**Contrainte (MPa)**
F17 R	145 ± 47	0.27 ± 0.09
F17 O	46 ± 24	0.09 ± 0.04
F17 M	25 ± 20	Entre 0.01 et 0.08
F17 I	108 ± 22	0.20 ± 0.04
C20C27	98 ± 24	0.18 ± 0.04

Spitz *et al.* [35] ont évalué également les énergies de surface des deux revêtements de coffrage PP et PTFE. Les plus faibles énergies de surfaces ont été relevées pour les surfaces revêtues. En effet, les surfaces en polymères PP et PTFE présentaient des énergies de surface de 8.5 mN/m, 12 mN/m et les surfaces métalliques acier bas carbone et Zn/Al de 15.6 mN/m et 20.6 mN/m. Pour les surfaces revêtues, les contraintes au décoffrage n'ont pas été les plus faibles enregistrées. Ils ont mis en évidence une prédominance de l'effet de l'adhésion capillaire entre les surfaces plus lisses et hydrophobes. Ceci explique que les forces de séparation aient été plus élevées pour ces surfaces alors qu'elles étaient moins adhérentes au béton comme en témoignent leur analyse des surfaces de coffrage après décoffrage.

Mazkewitsch et Jaworski[290] ont obtenu des contraintes d'adhérence entre un mortier et un coffrage métallique. Les valeurs des paramètres de rugosité de l'acier n'ont pas été précisées, les auteurs ont indiqué qu'il s'agissait d'un coffrage du commerce. Les contraintes, évaluées à l'âge de 1 jour, ont atteint 0,185 MPa sans agent de décoffrage, 0.047 MPa avec agent de décoffrage, 0.021 MPa pour un coffrage plastique avec fibres de verre et 0.009 MPa pour un coffrage en plastique contenant du fluor. Leurs valeurs de contraintes obtenues sans agent de décoffrage sont du même ordre de grandeur que les contraintes relevées pour les surfaces de référence F17 R, F17 I et C20C27. La réduction des contraintes observées dans le cas de l'utilisation d'huile de décoffrage a été constatée dans leur étude[290], avec une contrainte relativement proche de celle de ce travail (0.09 ± 0.04 MPa). Pour l'état miroir, les contraintes les plus faibles (0.01 MPa) sont proches de celles relevées par Mazkewitsch et Jaworski[290] pour un coffrage plastiques avec fluor (0.009 MPa).

5.2 Force de décoffrage et paramètres d'état de surface

L'adhésion entre le coffrage et la pâte de ciment ou le béton résulte en partie de l'ancrage mécanique. Les conditions physico-chimiques à l'interface coffrage/ciment participent également à la création de liaisons entre les éléments du coffrage et les phases cimentaires.

L'imbrication des structures de la pâte de ciment, lors du coulage, pendant la cure et au décoffrage, dans les anfractuosités de la surface de coffrage est possible et à l'origine de l'ancrage mécanique. En effet, lors du coulage de la pâte, les différentes textures des coffrages vont initier des conditions de circulation de l'eau et des éléments les plus fins de la pâte de ciment différentes. Des phases anhydres, partiellement hydratées et des hydrates, vont pouvoir être piégés dans les cavités de la surface de coffrage en raison d'une possible compatibilité de formes et de dimensions (de l'ordre du nm à la centaine de micromètres[67,78,109,174]). En effet, au moment du coulage, des hydrates ont pu se développer à la surface des anhydres[67,74].

Dans ce travail de thèse, la pâte est vibrée et les échantillons placés en chambre de cure moins de 30 minutes après que les grains de ciment aient été mélangés à l'eau. Le développement des hydrates, comme les CSH ou les CH, à la surface des anhydres est fonction du temps, de l'état de surface des anhydres, de l'espace disponible, de la composition de la pâte (phases anhydres présentes comme l'alite, bélite, fines calcaires) et de la quantité d'eau à disposition[78,95,108]. Ces phases de ciment vont potentiellement s'imbriquer dans les cavités de la surface coffrante. Les paramètres Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv sont notamment des indicateurs de la surface offerte au contact et du volume à disposition pour la pâte de ciment fraîche et ses phases anhydres et hydratées.

Les paramètres d'état de surface d'un coffrage F17, qui sont les plus élevés, favorisent l'ancrage mécanique et participent à l'augmentation des efforts de décoffrage relativement aux autres états de surface. En effet, pour les surfaces de référence F17, la valeur moyenne du paramètre Sa est de l'ordre de 4000 nm (soit 4 µm), de 5000 nm (soit 5 µm) pour Sq. De même, les valeurs respectives de Vvc et Vvv sont de l'ordre de 5000 $nm^3.m^{-2}$ (soit 5000.10^{-3} $\mu m^3.\mu m^{-2}$) et 700 $nm^3.nm^{-2}$ (soit 700.10^{-3} $\mu m^3.\mu m^{-2}$). Les essais de granulométrie laser précisent que la dimension de la plus petite particule repérée dans l'échantillonnage de ciment est de 0,166 µm, qu'un mode secondaire existe à 0.6 µm bien que le mode principal soit 18.7 µm. Sans évaluer la probabilité de l'événement, il est tout à fait possible que des grains anhydres, partiellement hydratés, se retrouvent ainsi bloqués dans les cavités du coffrage référence F17 R. Les particules de ciment peuvent, en effet, présenter des dimensions du

même ordre de grandeur que la hauteur moyenne arithmétique et la hauteur moyenne quadratique de la surface de coffrage de référence. De plus, l'espace de vide à disposition au niveau de la surface de coffrage laisse également la possibilité aux particules hydratées les plus fines de se loger dans les reliefs de la surface du coffrage. Cette compatibilité de dimensions participe à l'imbrication de la pâte fraîche de ciment dans les anfractuosités du coffrage et ainsi à l'ancrage mécanique pour la surface de référence F17. Le polissage intermédiaire et le revêtement C20C27 présentent également des valeurs de paramètres d'état de surface compatibles avec l'imbrication des particules de ciment dans le relief du coffrage mais dans une moindre mesure. En effet, les valeurs de paramètres d'état de surface sont plus faibles et se rapprochent de la dimension des plus petites particules de ciment. Ceci permet d'expliquer en partie la tendance à la diminution des valeurs de force au décoffrage pour ces deux surfaces polie intermédiaire et revêtue relativement à la surface de référence. L'affaiblissement de l'ancrage mécanique est particulièrement mis en évidence et impactant dans le cas des surfaces polies miroir. Il est d'usage courant d'utiliser des agents démoulants afin de facilité le décoffrage et ceux-ci ont démontré leur efficacité. Les résultats obtenus dans le cas de l'huile de décoffrage dans cette étude sont cohérents. Plusieurs études[4,25,40,41] ont montré l'action de ceux-ci dans la constitution physique et chimique des couches successives du parement en béton à l'état frais et durci. Elles ont mis en évidence que la formation d'un film d'eau, de savon selon la nature de l'agent démoulant, constitue une barrière entre la surface de coffrage et la surface de béton, de ciment. Cette barrière physique et chimique empêcherait alors les éléments fins du béton, du ciment de se loger dans la texture du coffrage et donc limiterait l'ancrage mécanique.

Les résultats d'angle de contact et d'énergie de surface mettent également en évidence l'efficacité de l'état de surface miroir. Ses états morphologique et thermodynamique contribuent à réduire efficacement les efforts de décoffrage. En lien avec sa rugosité la plus faible, l'état thermodynamique, une mouillabilité et une énergie de surface les plus élevées, favorisent la création d'un film d'eau à l'interface coffrage/ciment. Ce film limite l'interaction des phases cimentaires avec les aspérités du coffrage et peut modifier l'hydratation des phases. L'état morphologique de la surface coffrante revêtue C20C27 tend également à réduire les forces de décoffrage, il est plus proche de l'état de surface poli miroir, que ne l'est l'état de surface poli intermédiaire. Il tend à offrir des conditions à l'interface ciment/coffrage communes avec le coffrage poli miroir et à permettre une formation différente des hydrates de ciment à l'interface coffrage/ciment, ce qui sera analysé lors de la caractérisation des surfaces cimentaires (chapitres 5 et 6).

6 Conclusion

Le polissage, qu'il soit miroir F17 M ou intermédiaire F17 I, réduit systématiquement les paramètres d'état de surface par rapport à une surface de référence F17 R. Une réduction des paramètres d'état de surface des surfaces revêtues C20C27, par rapport à l'état de surface de référence, est également constatée.

L'étude des angles de contact et de l'énergie démontre que les états de surface thermodynamique des diverses solutions de coffrage sont relativement proches. L'état de surface thermodynamique d'une surface de coffrage polie miroir tend cependant à se distinguer de celui des surfaces polies intermédiaires par sa valeur d'angle de contact et d'énergie de surface

L'adhérence entre béton, ciment et coffrage est induite par l'ancrage mécanique, par les forces capillaires ainsi que les réactions chimiques entre ciment et coffrage. Il apparait que le polissage miroir par ses faibles paramètres d'état de surface, sa mouillabilité plus élevée et son énergie de surface crée les conditions les plus favorables pour réduire les forces de décoffrage relativement à tous les autres types de coffrage. Dans le cas d'échantillons de petite taille (surface de contact : 541 mm^2) le polissage miroir permet d'éviter l'utilisation de l'huile. Cette solution ne semble pas pouvoir être proposée à l'échelle d'une banche (2,40 * 2,80 m^2) pour des raisons de mise en œuvre et d'évolution inévitable des surfaces rayées par l'usage. De plus, les forces capillaires pourraient devenir le paramètre prépondérant dans le cas d'une surface trop lisse. La solution C20C27 proposée par ERGOFORM, sous réserve d'une résistance à l'usage améliorée, constitue une piste prometteuse pour faciliter le décoffrage.

Chapitre 5

ANALYSE MULTIECHELLE DES SURFACES CIMENTAIRES A 24 HEURES

Dans ce chapitre l'état de surface des surfaces cimentaires ayant été en contact avec les surfaces coffrantes F17 R huilé ou non, F17 M, F17 I et C20C27 est étudié de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Elles sont nommées respectivement : F17 R/réf. (0), F17 O/réf. (0), F17 M/réf. (0), F17 I/réf. (0) et C20C27 /réf. (0).

1 Caractérisation morphologique des surfaces à l'échelle micrométrique par interférométrie

1.1 Echelle de référence

La procédure de détermination de l'échelle de référence est réalisée sur une pâte de ciment ayant été en contact avec un coffrage de référence F17. Les résultats de cette procédure sont présentés en Figure 110. L'échelle de référence retenue pour la surface cimentaire est la même que celle de la surface coffrante : échelle 3, et correspond à une surface analysée de 0,6 x 0,5 µm². Le détail des résultats pour chaque échelle est disponible en Annexe III. Seuls les éléments permettant de retenir l'échelle 3 sont précisés dans les paragraphes suivants.

Aux échelles 2 et 3, pour tous les diamètres de recollement, et pour chaque paramètre étudiés, valeur recollée et moyenne des valeurs ponctuelles sont égales. A l'échelle 1, cette égalité ne se retrouve pas pour les paramètres Sa et Sdr aux diamètres 1.5 mm et 2 mm, et Sq au diamètre 1. De même, il n'y a pas d'égalité pour les paramètres Vvc au diamètre 2 mm et Vvv au diamètre 1.5 mm.

A l'échelle 4, il y a égalité pour les paramètres Sdr quel que soit le diamètre de recollement, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres paramètres surfaciques Sa et Sq. Concernant les paramètres de volume, à l'échelle 4, il y a égalité uniquement pour le paramètre Vvv aux diamètres 1.5 mm et 2 mm.

A l'échelle 5, pour les paramètres Sa et Sdr, il y a égalité pour les deux premiers diamètres seulement. A l'échelle 6, il y a égalité uniquement pour le paramètre Sdr et uniquement pour le diamètre 2 mm. Aux échelles 5 et 6, pour les paramètres de volume, les capacités de l'appareil ne permettent pas de conclure.

De façon similaire aux surfaces métalliques, une dispersion importante entre les valeurs recollées des paramètres de surface et les moyennes des valeurs ponctuelles est observée. La stabilité de la mesure se perd avec la réduction de la taille de la maille d'évaluation.

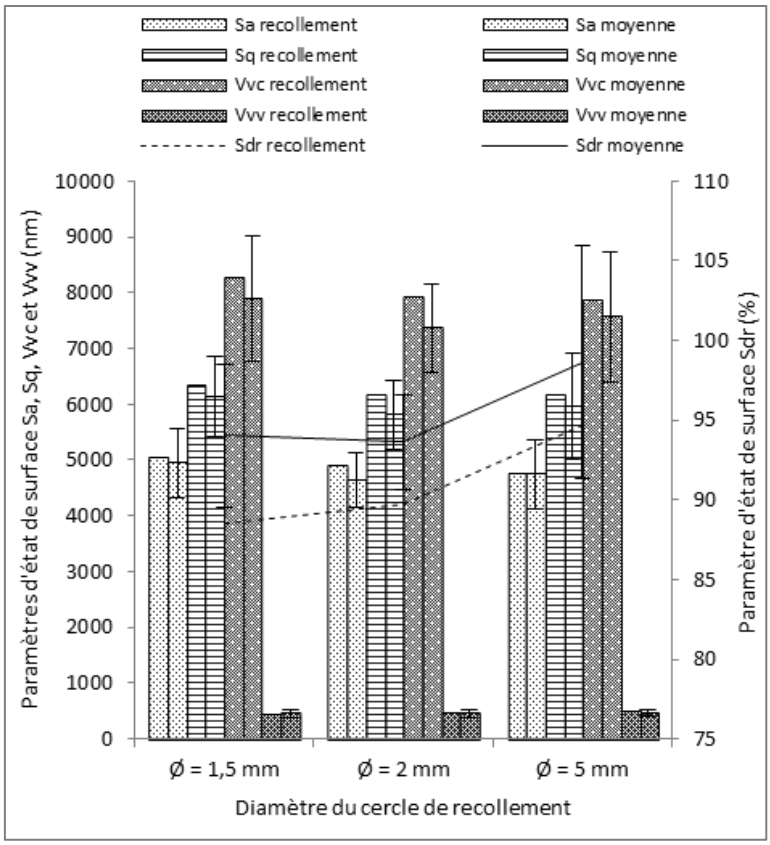


Figure 110 : Comparaison des paramètres d'état de surface recollés et moyennés à l'échelle 3 : 0,6 x 0,5 µm² pour la surface de cimentaire âgée de 24 h après cure contre un coffrage F17

L'échelle de référence pour les pâtes cimentaire retenue est donc l'échelle 3, à la maille 0.6 * 0.5 mm² pour deux raisons. Premièrement, la stabilité des mesures des paramètres de surface indique que les valeurs ponctuelles à cette échelle sont représentatives d'une surface plus étendue. Deuxièmement, une correspondance entre échelle de référence des surfaces métalliques et échelle de référence des surfaces cimentaires est constatée.

1.2 Caractérisation des surfaces cimentaires

Les échantillons de pâte cimentaire sont fabriqués avec une pâte dont la formulation est détaillée au chapitre matériels et méthodes. Cette formulation est notée réf(0). Le Tableau 32 rapporte les combinaisons « surface de coffrage / surface cimentaire » étudiées.

Tableau 32 : Nombres d'essais de décoffrage avec préfissuration réalisés selon les types de coffrage étudiés et nombres d'échantillons pour l'analyse des surfaces cimentaires

Coffrage/pâte ciment	F17 R/réf. (0)	F17 O/réf. (0)	F17 M/réf. (0)	F17 I/réf. (0)	C20C27/réf. (0)
Nombre échantillons	88	56	10	17	3
Nombre réutilisations	-	-	-	-	10
Nombre total essais	88	56	10	17	30
Nombre échantillons surfaces cimentaires 24h	5	3	3	6	4

La Figure 111 montre l'aspect des surfaces cimentaires décoffrées à 24h observé à l'œil nu. Les surfaces cimentaires F17 M/réf. (0) et C20C27 /réf. (0) présentent un aspect brillant, ce qui n'est pas le cas des autres surfaces.

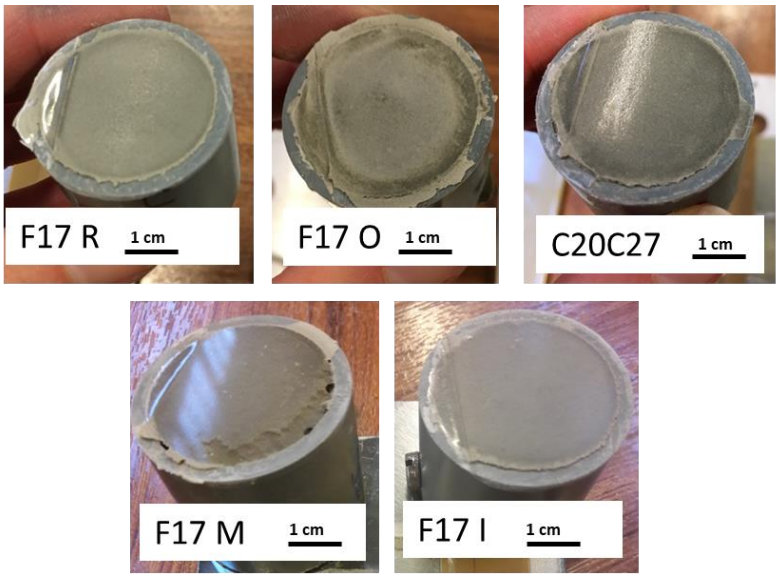


Figure 111 : Etats de surface de pâtes cimentaires décoffrées avec différents types de coffrage

La Figure 112 représente les cartographies par interférométrie des différentes combinaisons « surface de coffrage / surface cimentaire ». Les cartographies montrent une similitude d'aspect entre les surfaces cimentaires F17 R/réf. (0) et F17 O/réf. (0), et entre les surfaces F17 M/réf. (0) et C20C27/réf. (0). Pour ces dernières, des zones planes sont en effet visibles. Ces zones peuvent être mises en parallèle de l'aspect brillant observé à l'œil nu sur ces deux surfaces.

Le Tableau 33 et la Figure 113 présentent la valeur des paramètres d'état de surface mesurés sur pâte cimentaire âgée de 24h après contact avec différentes surfaces de coffrage.

Tableau 33 : Valeurs des paramètres d'état de surface de la surface cimentaire en fonction du type de surface coffrante

Type de coffrage	Sa (nm)	Sq (nm)	Sdr (%)	Vvc ($nm^3.nm^{-2}$)	Vvv ($nm^3.nm^{-2}$)
F17 R/réf. (0)	4153 ± 493	5238 ± 687	106 ± 16	6623 ± 826	471 ± 112
F17 O/réf. (0)	4411 ± 866	5671 ± 1182	96 ± 27	6892 ± 1377	553 ± 189
F17 M/réf. (0)	1612 ± 379	2421 ± 704	54 ± 10	1801 ± 589	323 ± 131
F17 I/réf. (0)	1950 ± 527	2909 ± 886	85 ± 19	2935 ± 1079	327 ± 99
C20C27/réf. (0)	1809 ± 498	2686 ± 885	68 ± 19	2088 ± 821	329 ± 99

D'après les valeurs de paramètre d'état de surface, le type de surface coffrante modifie l'état morphologique des surfaces cimentaires à 24h.

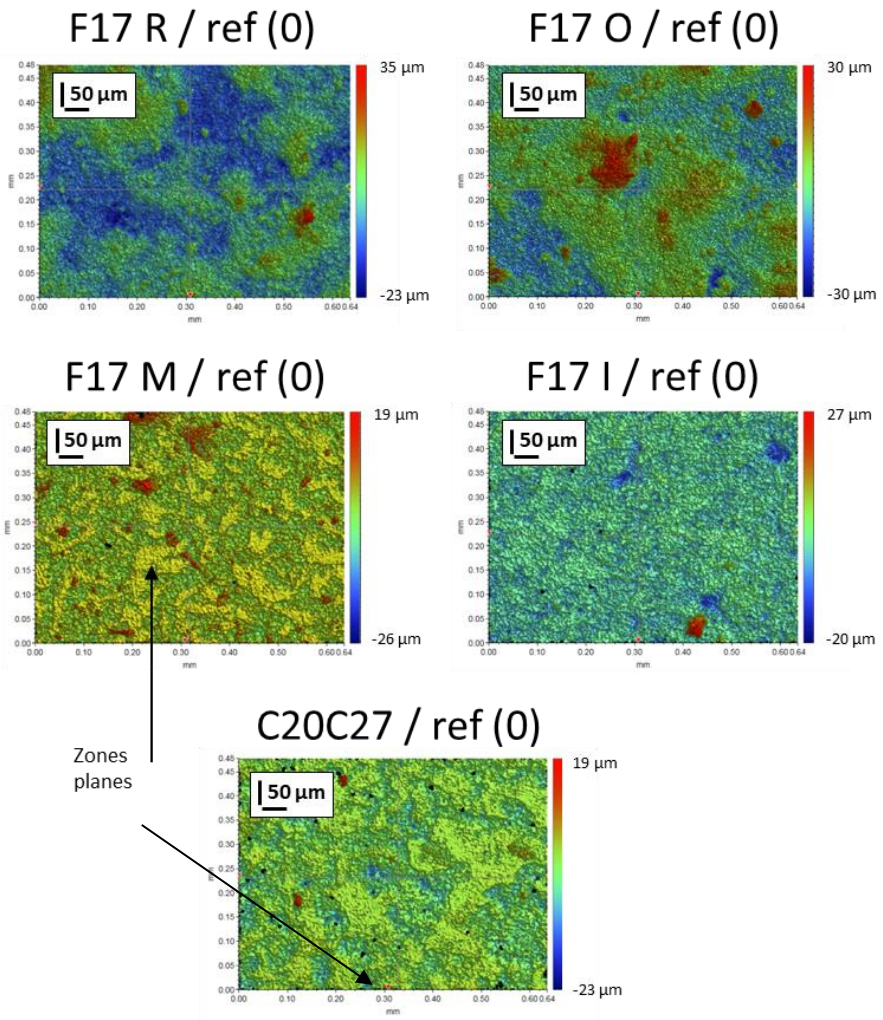


Figure 112 : Cartographies par interférométrie des états de surface des pâtes cimentaires coffrées avec différents types de coffrage

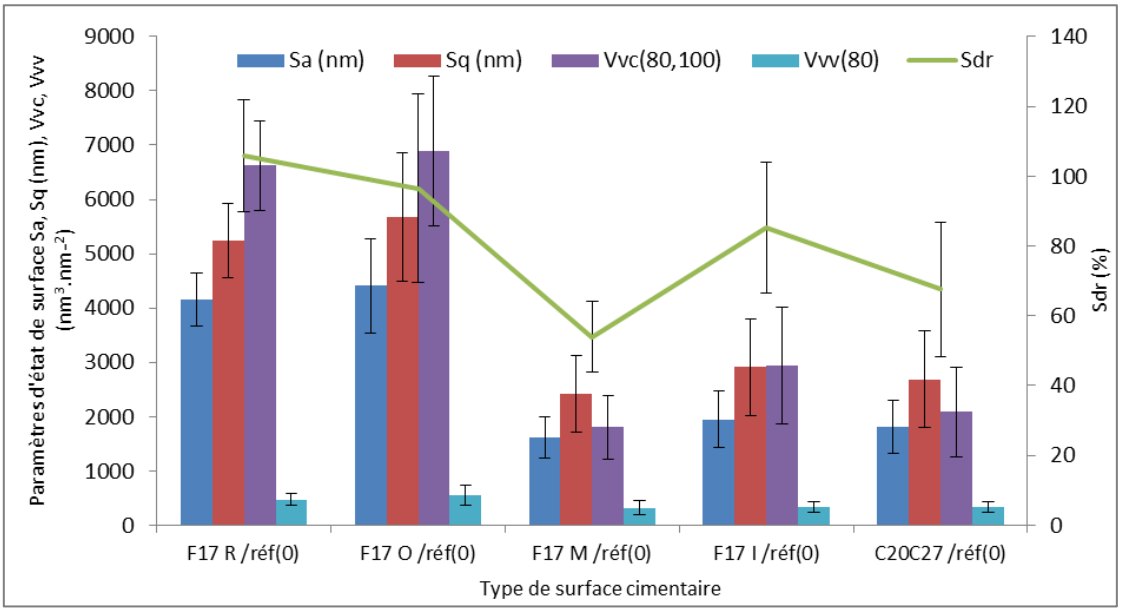


Figure 113 : Evolution de paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv de la surface cimentaire en fonction du type de surface coffrante

En effet, deux groupes d'état de surface cimentaire se distinguent : { F17 R/réf. (0) et F17 O/réf. (0)} et {F17 M/réf. (0), F17 I/réf. (0), C20C27/réf. (0)}. Les surfaces du premier groupe présentent des valeurs de paramètre d'état de surface plus élevées que celles du second. Les surfaces cimentaires ayant été en contact avec le coffrage de référence F17 R sans huile ou avec l'huile présentent des valeurs de Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv proches : Sa vaut par exemple : 4153 ± 493 nm pour la surface cimentaire F17 R/réf. (0) et 4411 ± 866 nm F17 O/réf. (0) (Tableau 33). Pour les surfaces cimentaires F17 M/réf. (0), F17 I/réf. (0) et C20C27/réf. (0), les paramètres d'état de surface sont similaires : Sa vaut par exemple respectivement, 1612 ± 379 nm, 1950 ± 527 nm et 1809 ± 498 nm (Tableau 33).

Bien que les valeurs moyennes des paramètres d'état de surface des surfaces F17 R/réf. (0) soient inférieures à celles et F17 O/réf. (0), la valeur des écarts-types induit un chevauchement de celles-ci. De plus, une correspondance entre les valeurs de certains paramètres d'état de surface de la pâte cimentaire et du coffrage pour un coffrage F17 R huilé ou non peut être relevée (Tableau 34 et Figure 114). Par exemple, les valeurs du paramètre Sa sur un coffrage F17 R et sur la pâte de ciment F17 R/réf. (0) sont respectivement de 4064 ± 488 nm et 4153 ± 493 nm.

Tableau 34 : Paramètres d'état de surface évalués sur les surfaces de coffrage de référence et les surfaces cimentaires à 24 h coffrées avec ces mêmes surfaces huilées ou non

Type de surface	Sa (nm)	Sq (nm)	Sdr (%)	Vvc ($nm^3.nm^{-2}$)	Vvv ($nm^3.nm^{-2}$)
F17 référence (F17 R)	4064 ± 488	4920 ± 593	11,08 ± 1,70	4994 ± 893	647 ± 105
F17 R/réf. (0)	4153 ± 493	5238 ± 687	106 ± 16	6623 ± 826	471 ± 112
F17 O/réf. (0)	4411 ± 866	5671 ± 1182	96 ± 27	6892 ± 1377	553 ± 189

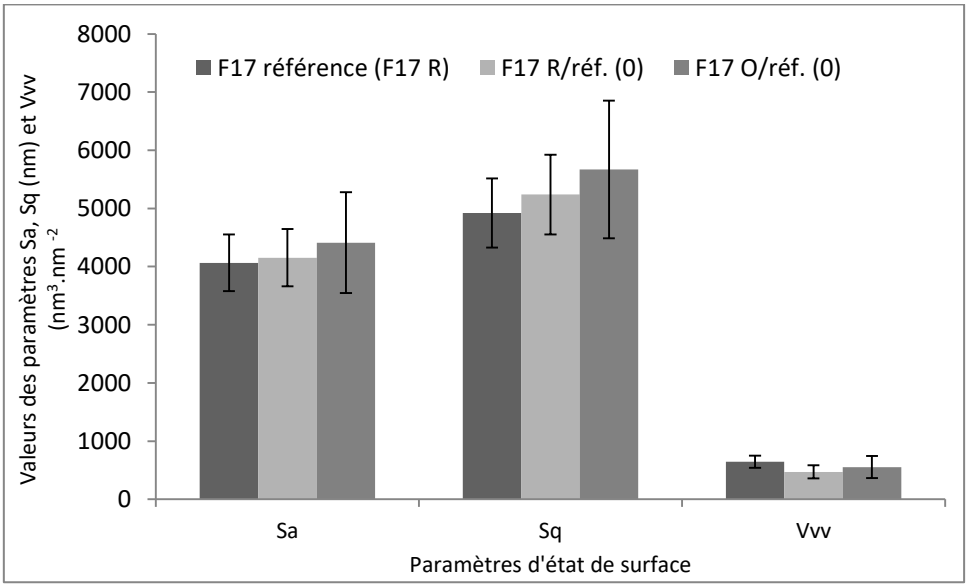


Figure 114 : Paramètres d'état de surface évalués sur les surfaces de coffrage de référence et les surfaces cimentaires à 24 h coffrées avec ces mêmes surfaces huilées ou non

Dans le cas des surfaces F17 M/réf. (0), F17 I/réf. (0), C20C27/réf. (0), il y a une réduction importante des paramètres d'état de surface par rapport à une surface cimentaire F17 R/réf. (0) (Tableau 35).

Cette réduction est la plus importante dans le cas d'un contact avec un coffrage miroir (surface F17 M/réf. (0)), suivie par un contact avec un coffrage revêtu C20C27 (surface C20C27/réf. (0)) et enfin dans le cas d'un contact avec un coffrage poli intermédiaire (surface F17 I/réf. (0)). Le paramètre Sa est ainsi réduit de 61.2 % pour la surface F17 M/réf. (0), de 56.4 % pour la surface C20C27/réf. (0) et 53.0 % pour la surface F17 I/réf. (0).

Tableau 35 : Pourcentages moyens de réduction des paramètres d'état de surface des surfaces cimentaires (valeurs moyennes) en fonction du type de coffrage

Surface cimentaire	% réduc. Sa	% réduc. Sq	% réduc. Sdr	% réduc. Vvc	% réduc. Vvv
F17 O/réf. (0) / F17 R/réf. (0)	6.2	8.3	-8.9	4.1	17.4
F17 M/réf. (0) / F17 R/réf. (0)	-61,2	-53,8	-49,1	-72,8	-31,6
F17 I/réf. (0) / F17 R/réf. (0)	-53,0	-44,5	-19,4	-55,7	-30,7
C20C27 /réf. (0) / F17 R/réf. (0)	-56,4	-48,7	-36,2	-68,5	-30,2

Il peut être noté que pour le paramètre Sdr dans le cas des surfaces F17 I/réf. (0), les écarts-types induisent pour les valeurs les plus élevées un chevauchement avec les valeurs les plus faibles de la surface F17 R/réf. (0). En effet, le pourcentage % de réduction est positif et égal à 15.5 % (Tableau 36). Le même constat peut être fait dans le cas du paramètre Vvv pour toutes les surfaces cimentaires F17 M/réf. (0), F17 I/réf. (0) et C20C27 /réf. (0) (Tableau 36).

Tableau 36 : Pourcentages de réduction minimal et maximal des paramètres d'état de surface suivant le mode de modification de l'état de surface de coffrage de référence F17 R : polissage miroir ou intermédiaire, revêtement C20C27

	Sa		Sq		Sdr		Vvc		Vvv	
Surface cimentaire	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max
F17 O/réf. (0) / F17 R/réf. (0)	44,2	-23,7	50,6	-24,2	37,3	-43,0	42,6	-26,0	106,6	-37,6
F17 M/réf. (0) / F17 R/réf. (0	-45,6	-73,5	-31,3	-71,0	-28,8	-64,0	-58,8	-83,7	26,1	-67,2
F17 I/réf. (0) / F17 R/réf. (0)	-32,3	-69,4	-16,6	-65,9	15,5	-45,3	-30,8	-75,1	18,3	-61,0
C20C27 /réf. (0) / F17 R/réf. (0)	-37,0	-71,8	-21,5	-69,6	-3,5	-60,4	-49,8	-83,0	19,2	-60,6

Il y a ainsi une tendance forte (majorité des paramètres) à la réduction des paramètres d'état de surface pour toutes les modifications de surface coffrante : polissages et revêtement.

1.3 Impact de l'état de surface morphologique des coffrages

L'état morphologique de la surface de coffrage est lié à celui de la surface coffrante. Une réduction systématique des paramètres d'état de surface, par rapport à la surface de référence F17 R, est montrée dans le cas des deux polissages F17 M et F17 I ainsi que pour le coffrage revêtu C20C27. Les pourcentages de réduction de la surface de coffrage atteints sont supérieurs à 88% (Vvc % min C20C27/F17 R) quelle que soit la modification de la surface de coffrage F17 R et pour tous les paramètres d'état de surface. Ces pourcentages ne sont pas retrouvés sur les surfaces cimentaires. Effectivement, tous paramètres confondus et pour tous les types de surface, le pourcentage de réduction maximal est de 84 % (Vvc % max F17 M/réf. (0) /F17 R/réf. (0)).

Même si les pourcentages de réduction des surfaces cimentaires sont plus faibles que celui des surfaces de coffrage, il est intéressant de noter que les réductions les plus importantes tendent à se retrouver dans le cas de l'utilisation d'un coffrage poli miroir. Pour les surfaces cimentaires F17 M/réf. (0), F17 I/réf. (0) et C20C27 /réf. (0), il peut être noté que les valeurs moyennes des paramètres Sa, Sq, Sdr et Vvc des surfaces F17 M/réf. (0) sont plus faibles que celles des deux autres surfaces (Tableau 33).

Plusieurs études[2,23,34,38] mentionnent la correspondance morphologique entre les surfaces de coffrage et les surfaces décoffrées. Les surfaces de béton ou mortier qui présentent des paramètres de rugosité plus faibles (Ra) ont été coffrées avec des coffrages dont la rugosité est également plus faible (Ra). Horgnies et Chen[38] se sont intéressés aux interactions chimiques et morphologiques entre des coffrages PVC et PDMS et des bétons ordinaires et ultra haute performance (UHP). La rugosité du moule PVC a été évaluée à partir du paramètre Ra égal 0.5 µm et 1.5 µm pour le coffrage PDMS. Pour les deux types de bétons, les surfaces coffrées avec le coffrage PVC présentaient un paramètre de rugosité de profil Ra plus faible : 1.5 µm et 0.8 µm respectivement pour le béton ordinaire et le béton UHP. Les paramètres Ra valaient : 3.3 µm et 0.9 µm pour le béton ordinaire et le béton UHP respectivement dans le cas d'un coffrage PDMS. Dans ces travaux sur les fresques de ciment, Gueit[2] constatait également une concordance entre morphologie de coffrage en acier calaminé sans huile (Ra = 2.7 ± 0.5 µm à 4.8 ± 0.1 µm) et moule PVC (Ra = 0.5 ± 0.1 µm). En effet, les surfaces de mortier coffrées avec le coffrage acier calaminé affichent un Ra de 1 ± 0.2 µm et celles coffrées avec un coffrage PVC, un Ra de 0.5 ± 0.2 µm.

1.4 Impact de l'état thermodynamique des coffrages

Il a été montré que les états de surface thermodynamique des diverses solutions de coffrage sont relativement proches, seules les surfaces de coffrage polies miroir présentent une mouillabilité et une énergie de surface plus élevées. Il n'y a donc pas possibilité de mettre en évidence l'impact de l'état thermodynamique des coffrages sur la géométrie de surface des parements.

Pourtant, la combinaison des résultats concernant les paramètres géométriques de surface et les observations des surfaces aux échelles millimétriques et micrométriques mettent en évidence une similitude d'aspect brillant et de répartition des hauteurs (altitudes z) sur les cartographies des surfaces cimentaires présentées Figure 112. Bien que la valeur moyenne de Sa sur une surface C2027 (264 nm) soit plus proche de celle d'une surface F17 I (111 nm) que de celle d'une surface F17 M (16 nm), les cartographies font apparaitre des zones plus planes pour les surfaces cimentaires ayant été en contact avec F17M et C20C27.

1.5 Conclusion

A l'échelle micrométrique, il est montré que la surface de coffrage, par ses caractéristiques morphologiques et thermodynamiques de surface, modifie l'état morphologique de la surface cimentaire. En effet, les surfaces cimentaires C20C27 /réf. (0) et F17 M/réf. (0) présentent un aspect brillant à l'œil nu et des zones planes sont visibles sur les cartographies de hauteurs.

Par l'analyse des mesures interférométriques, une réduction des paramètres d'état de surfaces est constatée relativement à la surface cimentaire F17 R/réf. (0) pour tous les types de surface. La rugosité des surfaces coffrantes influe sur celle des surfaces cimentaires mais il n'y a pas de relation simple entre ces deux paramètres. En effet, la structure physicochimique des surfaces cimentaires est liée aux conditions d'hydratation différentes des phases cimentaires. En ce qui concerne les zones planes, il est possible qu'elles soient constituées d'hydrates comme la portlandite. En effet, différentes études[2,23,38] indiquent que des cristaux de portlandite peuvent se développer en raison des conditions physico-chimiques existant à l'interface coffrage/pâte. La formation des cristaux parallèles modifie le réseau poreux et la rugosité, de la pâte cimentaire[39].

Afin d'analyser les modifications de la surface cimentaire à l'échelle submicrométrique, les surfaces cimentaires à 24 h F17 R/réf. (0) et C20C27 /réf. (0) sont étudiées suivant la procédure d'analyse multiéchelle intégrant l'interféromètre, l'AFM, le MEB et la spectroscopie Raman.

2 Repérage de la zone d'intérêt et de l'élément remarquable

2.1 Etapes de la procédure d'analyse multiéchelle

Les étapes cette procédure sont détaillées en partie 3 du chapitre Matériels et Méthodes. Pour chaque surface cimentaire, les éléments remarquables, appelés grain, entourés d'une zone environnante, appelée ZAC, sont repérés à l'objectif optique (Figure 115, 1.). Des mesures interférométriques sont alors réalisées sur ces deux types de zone, grains et ZAC (Figure 115, 2.).

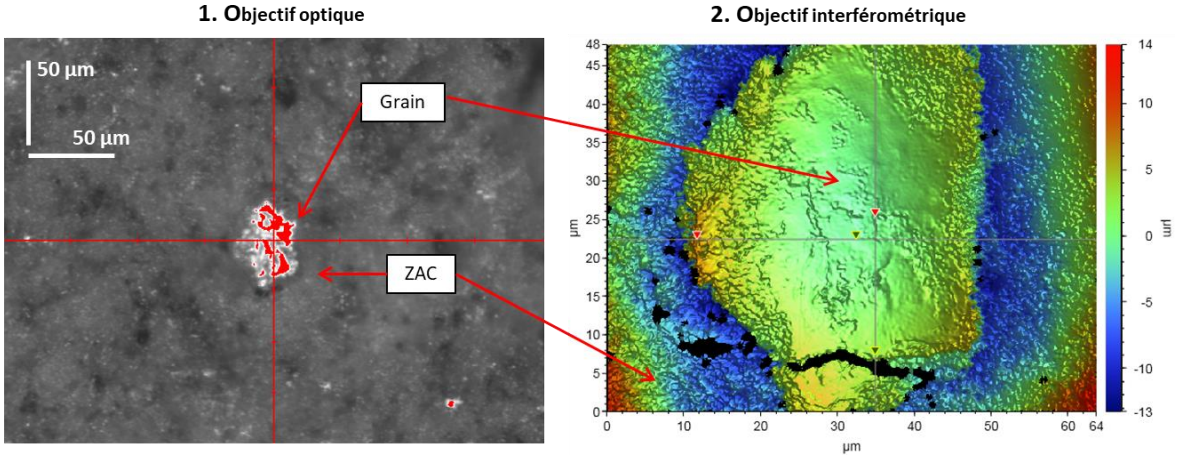


Figure 115 : Etapes 1 et 2 de la procédure d'analyse multiéchelle de caractérisation des surfaces cimentaires : 1) repérage de l'élément remarquable = le grain, entouré par la zone environnante = la ZAC ; 2 : mesure interférométrique du grain et de la ZAC

Grâce aux mesures interférométriques, il est alors possible d'observer les deux types de zone par AFM (Figure 116). Après avoir repéré le grain avec la caméra de l'AFM, des mesures AFM PeakForce sont réalisées sur les deux types de zones. A partir de ces mesures, une caractérisation morphologique et mécanique des surfaces des grains et des ZAC est réalisée.

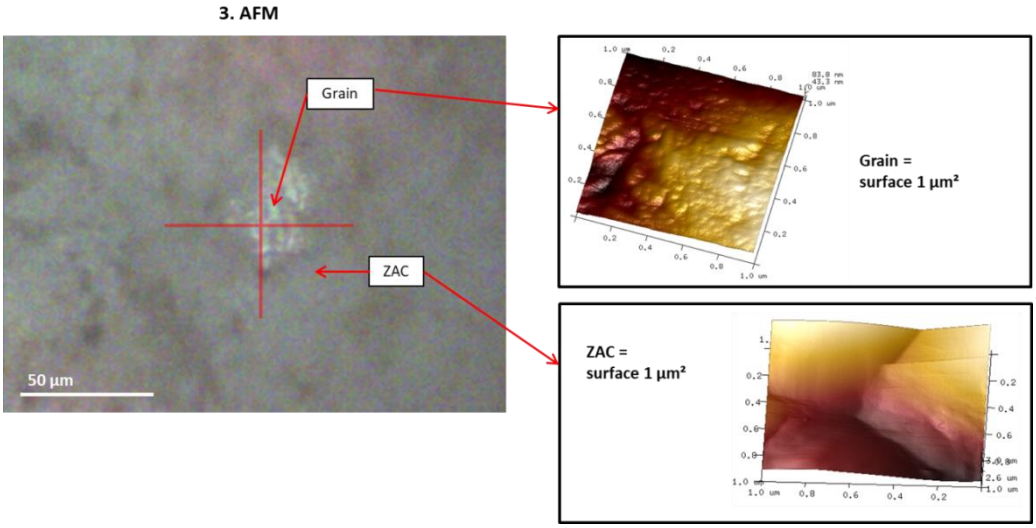


Figure 116 : Etape 3 de la procédure d'analyse multiéchelle de caractérisation des surfaces cimentaires : repérage de l'élément remarquable (grain) avec la caméra de l'AFM puis mesures par AFM du grain et de la ZAC

La dernière étape de la procédure d'analyse multiéchelle consiste à retrouver le même grain avec le MEB (Figure 117). Les images MEB en mode BSE permettent de repérer la forme du grain et des ZAC, de confirmer qu'il s'agit du grain recherché et d'apprécier des géométries caractéristiques des structures observées (Figure 117, a). Les observations MEB peuvent être complétées par une analyse EDS (Figure 117, b) et des cartographies des éléments chimiques présents en surface (Figure 117, c).

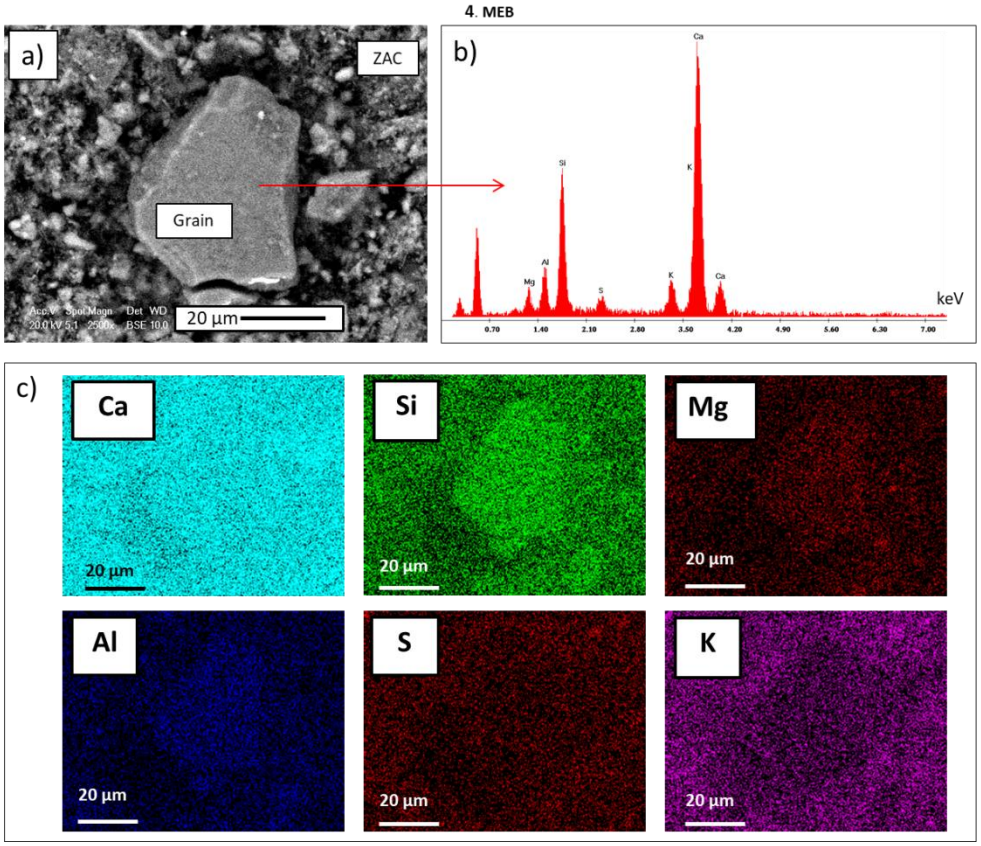
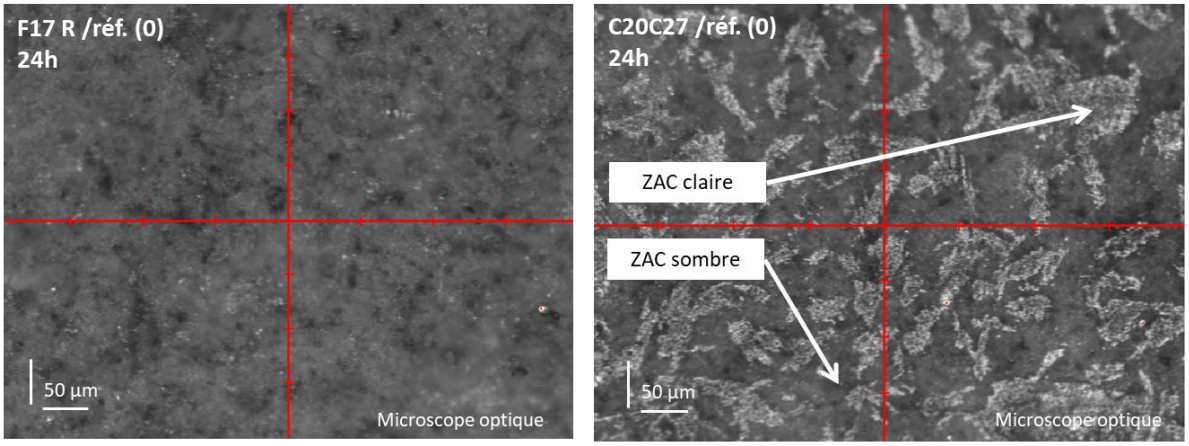


Figure 117 : Etape 4 de la procédure d'analyse multiéchelle de caractérisation des surfaces cimentaires : a) repérage du grain et de la ZAC au MEB, analyse morphologique, b) exemple de spectre EDS sur un grain, c) exemple de cartographie des éléments chimiques

2.2 Cas particulier des ZAC des surfaces cimentaires en contact avec le coffrage C20C27

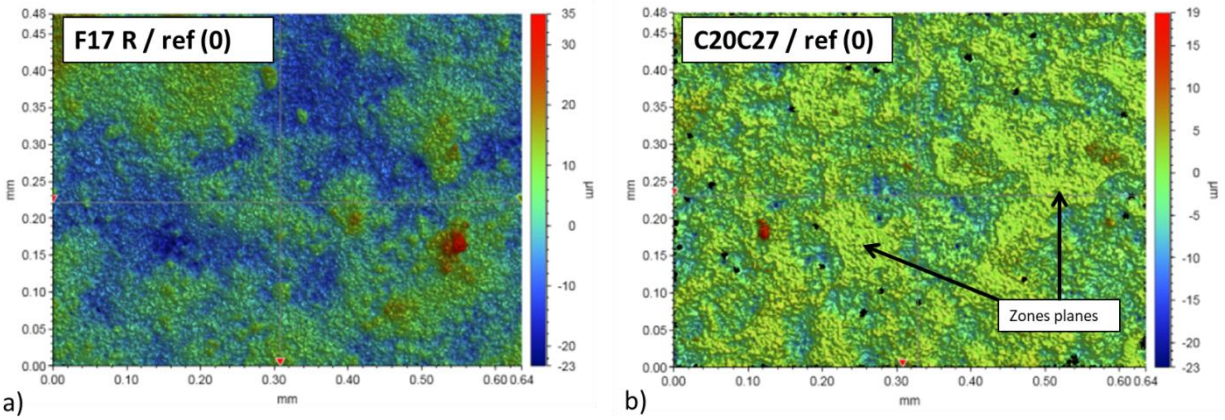
Les surfaces cimentaires ayant été en contact avec un coffrage C20C27, notées C20C27 /réf. (0), présentent à l'œil nu un aspect brillant (Figure 111). L'observation au microscope optique des surfaces C20C27 /réf. (0) permet de distinguer deux types de ZAC : claires et sombres (Figure 118, b).



a) b)

Figure 118 : Surfaces cimentaires à 24 h observées par microscopie optique (surface de 632 x 474 µm²) : a) cas d'un contact avec un coffrage F17 R et b) cas d'un contact avec un coffrage C20C27

Les cartographies des états de surface F17 R /réf. (0) et C20C27 /réf. (0) sont aussi différentes avec la présence de zones planes (Figure 119).



a) b)

Figure 119 : Cartographies par interférométrie des états de surface des pâtes cimentaires (surfaces de 64 x 48 µm²): a) F17 R /réf. (0) et b) C20C27 /réf. (0) : présence de zones planes

La Figure 120 montre la représentation d'une même zone, observée par microscopie optique (Figure 120 a) et par microscopie interférométrique (Figure 120 b). Les ZAC claires correspondent avec les zones planes identifiées par interférométrie.

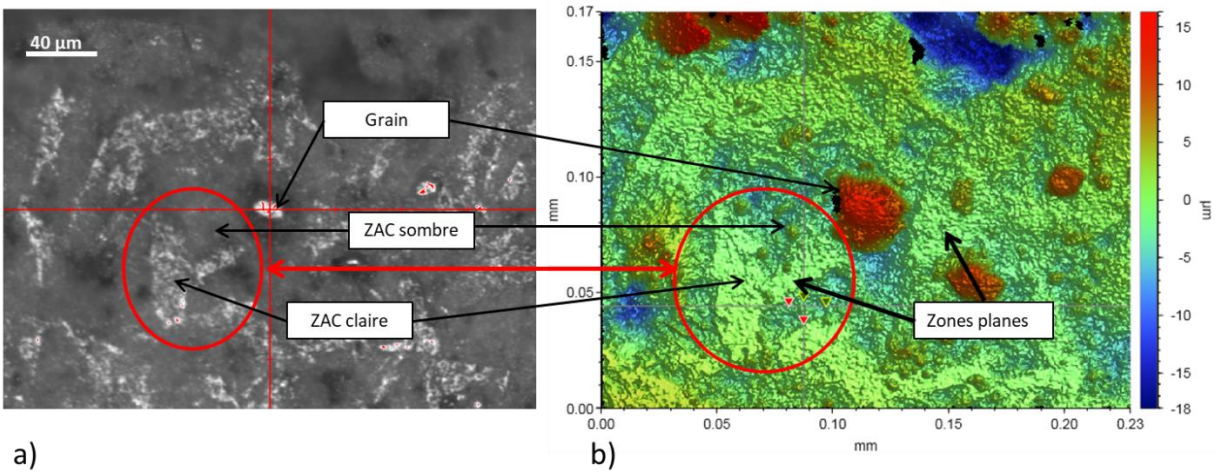


Figure 120 : Observation d'une même surface cimentaire C20C27 /réf. (0) à 24 h : a) à l'objectif optique : existence de ZAC claires et de ZAC sombres, b) à l'objectif interférométrique : les contours des ZAC claires (entourées en rouge) sont visibles, correspondance entre les ZAC claires et les zones planes d'après les mesures interférométriques

A l'échelle submicrométrique, ces deux types de zone ZAC claires et ZAC sombres sont étudiées de manière distincte. Le repérage du grain pour les surfaces C20C27 /réf. (0) suit les étapes de la procédure décrite en partie (2.1).

3 Analyse morphologique par AFM

Le Tableau 37 précise le nombre de mesures effectuées pour l'analyse des paramètres d'état de surface mesurés par AFM sur les deux types de surface F17 R/réf. (0) et C20C27 /réf. (0) sur grain et ZAC.

Tableau 37 : Nombres de mesures effectuées pour l'analyse morphologique par AFM

Surface cimentaire	F17 R/réf. (0) Grain	F17 R/réf. (0) ZAC	C20C27/réf. (0) Grain	C20C27/réf. (0) ZAC claire	C20C27/réf. (0) ZAC sombre
Nombre mesures AFM	72	25	8	11	6

Le Tableau 38 présente les valeurs de paramètres d'état de surface mesurés sur les deux types de surfaces cimentaires. L'impact de la surface coffrante sur les paramètres d'état de surface des grains et des ZAC est détaillé suivant chaque type de coffrage dans les paragraphes suivants.

Tableau 38 : Valeurs des paramètres d'état de surface de la surface cimentaire en fonction du type de surface coffrante – Echelle submicrométrique, mesures AFM

Surface cimentaire	Sa (nm)	Sq (nm)	Sdr (%)	Vvc ($nm^3.nm^{-2}$)	Vvv ($nm^3.nm^{-2}$)
F17 R/réf. (0) Grain	12 ± 9	15 ± 11	4 ± 3	17 ± 14	1 ± 1
F17 R/réf. (0) ZAC	51 ± 29	64 ± 36	21 ± 21	77 ± 52	6 ± 3
C20C27/réf. (0) Grain	12 ± 6	16 ± 7	5 ± 4	19 ± 8	2 ± 1
C20C27/réf. (0) ZAC claire	21 ± 10	27 ± 14	9 ± 5	34 ± 21	2 ± 1
C20C27/réf. (0) ZAC sombre	59 ± 34	75 ± 42	40 ± 37	97 ± 61	5 ± 2

3.1 Etat de surface F17 R/réf. (0)

3.1.1 Cartographies de l'état de surface

La Figure 121 représente les cartographies de l'état de surface d'un grain et d'une ZAC localisés au niveau d'une surface cimentaire F17 R/réf. (0). Les états de surface morphologiques des grains et des ZAC présentent des différences notables. La cartographie relative au grain montre un état de surface relativement plan (Sa = 5.7 nm) avec la présence de structures de faibles dimensions localisées en surface. Ces structures peuvent présenter des dimensions de l'ordre de la dizaine de nm à la centaine de nm (50 nm, 170 nm par exemple) (Figure 121). L'état de surface de la ZAC indique une variation de hauteur beaucoup plus importante (Sa = 58.6 nm) (Figure 121). Les structures observées tendent à afficher une forme arrondie avec des dimensions supérieures à plusieurs centaines de nm (800 nm, 1500 nm par exemple). La cartographie de la ZAC sur une aire plus importante, 5 µm², confirme ces formes sphériques qui apparaissent regroupées (Figure 122).

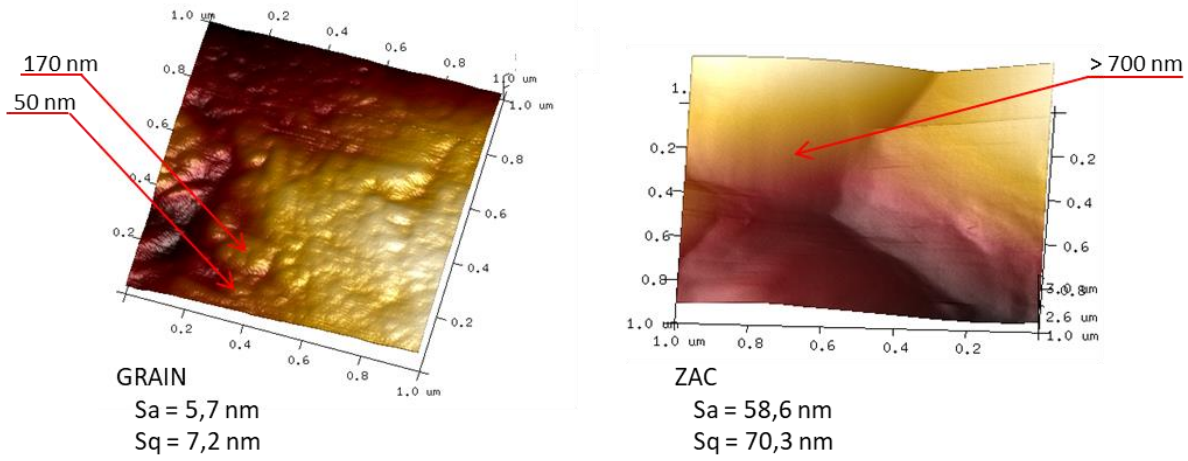


Figure 121 : Cartographies par AFM de l'état de surface d'un grain et d'une ZAC et paramètres d'état de surface Sa et Sq associés sur F17 R/réf. (0). Aire de la zone analysée : 1 µm²

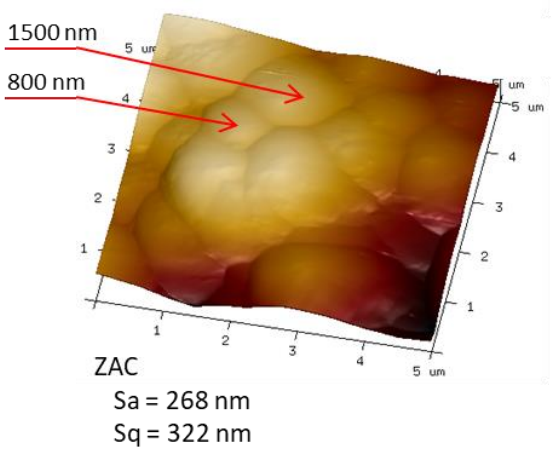


Figure 122 : Cartographies par AFM de l'état de surface d'une ZAC et paramètres d'état de surface Sa et Sq associés sur F17 R/réf. (0). Aire de la zone analysée : 5 µm²

3.1.2 Paramètres d'état de surface

La Figure 123 représente les valeurs des paramètres d'état de surface mesurés sur une pâte cimentaire à 24h après un contact avec le coffrage F17 R.

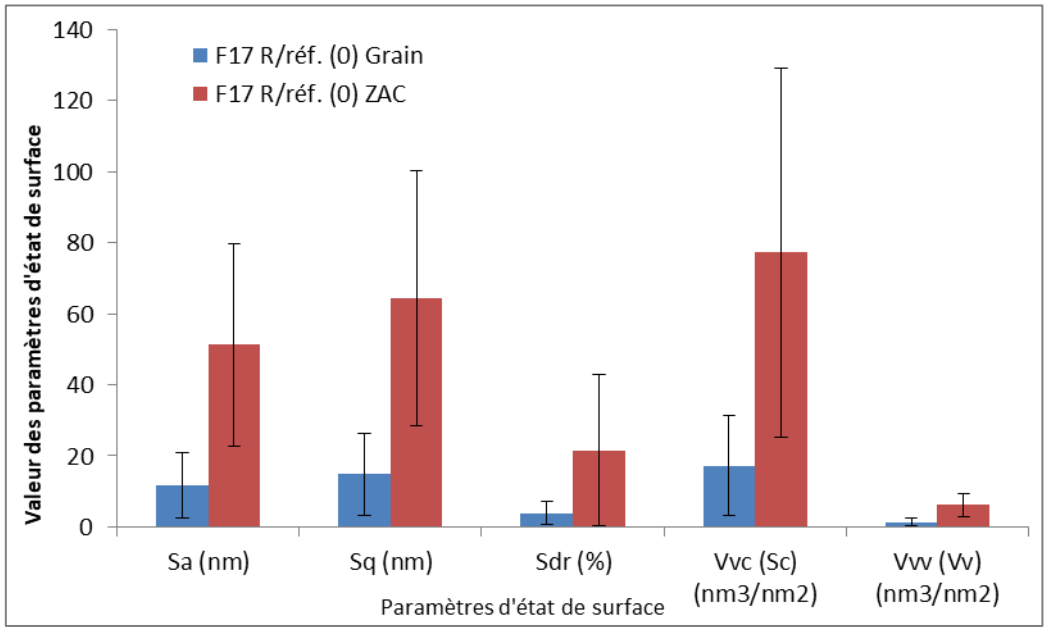


Figure 123 : Evolution des paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv de la surface cimentaire après contact avec un coffrage F17 R

Les paramètres Sa, Sq et Vv sont systématiquement inférieurs sur grain que sur ZAC. Par exemple, Sa sur grain vaut 12 ± 9 nm et 51 ± 29 nm (Tableau 38). Les écarts-types évalués pour les paramètres Sdr et Vvc induisent un chevauchement des valeurs mesurées sur grain et sur ZAC.

L'évaluation des paramètres d'état de surface et les cartographies sont en accord : les grains présentent une morphologie moins accidentée que les ZAC.

3.2 Etat de surface C20C27 /réf. (0)

3.2.1 Cartographies de l'état de surface

L'étude des cartographies de la surface C20C27 /réf. (0) montre un état de surface des grains proche de celui observé sur la surface F17 R/réf. (0). En effet, les surfaces des grains sont relativement planes (Sa = 5.7 nm) et des structures de dimensions variables (50 nm, 180 nm par exemple) sont observables en surface Figure 124. De même, les ZAC sombres semblent afficher une organisation proche des ZAC de la surface F17 R/réf. (0). En effet, le relief présente une variation de hauteurs plus importante que les grains (Sa = 39.5 nm) et des formes arrondies sont visibles aux dimensions plus importantes relativement aux structures du grain (300 nm, supérieure à 700 nm par exemple).

Les ZAC claires présentent une organisation différente avec deux morphologies de surface identifiées (Figure 125). La première morphologie affiche un faible relief (Sa = 12.8 nm) relativement aux ZAC sombres avec la présence de structures de dimensions variables localisées sur une surface relativement plane (50nm, 200 nm par exemple). La seconde morphologie tend à se rapprocher de celle des ZAC sombres. Par rapport à la première morphologie, la variation de hauteurs est plus importante (Sa = 23.9 nm). De plus, elle montre des formes arrondies aux dimensions relativement plus importantes (160 nm, 200nm par exemple) sous forme de groupes.

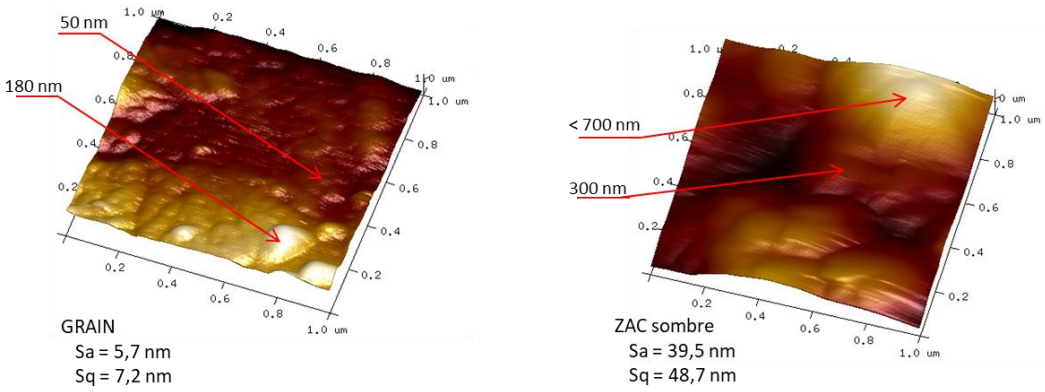


Figure 124 : Cartographies par AFM de l'état de surface d'un grain et d'une ZAC sombre et paramètres d'état de surface Sa et Sq associés sur C20C27 /réf. (0). Aire de la zone analysée : 1 µm²

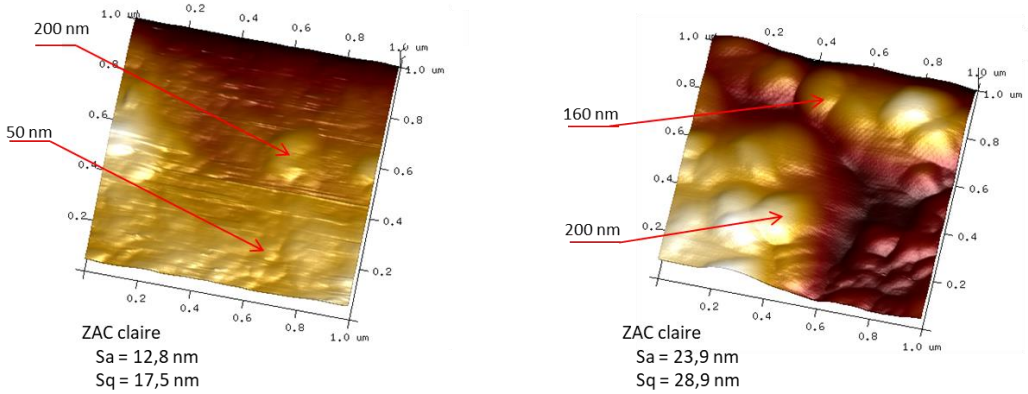


Figure 125 : Cartographies par AFM de l'état de surface de ZAC claires (deux zones AFM différentes) et paramètres d'état de surface Sa et Sq associés sur C20C27 /réf. (0). Aire de la zone analysée : 1 µm². A droite : morphologie 1, à gauche : morphologie 2.

3.2.2 Paramètres d'état de surface

La Figure 126 donne les moyennes des paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv de la surface cimentaire après contact avec un coffrage C20C27.

Les valeurs des paramètres Sa, Sq, Vvc et Vvv mesurés sur grains sont strictement inférieures à celles relevées sur les ZAC sombres et confondues avec celles des ZAC claires. Le paramètre Sa est en effet égal à 12 ± 6 nm sur grains, 21 ± 10 nm sur ZAC claires et 59 ± 34 nm sur ZAC sombres. La valeur des écarts-types induit un chevauchement des valeurs relevées au niveau des ZAC claires, avec celles relevées sur grain et sur ZAC sombres. De plus, les écarts-types du paramètre Sdr ne permettent pas de différencier les trois zones : grains, ZAC claires et ZAC sombres (Figure 126 et Tableau 38).

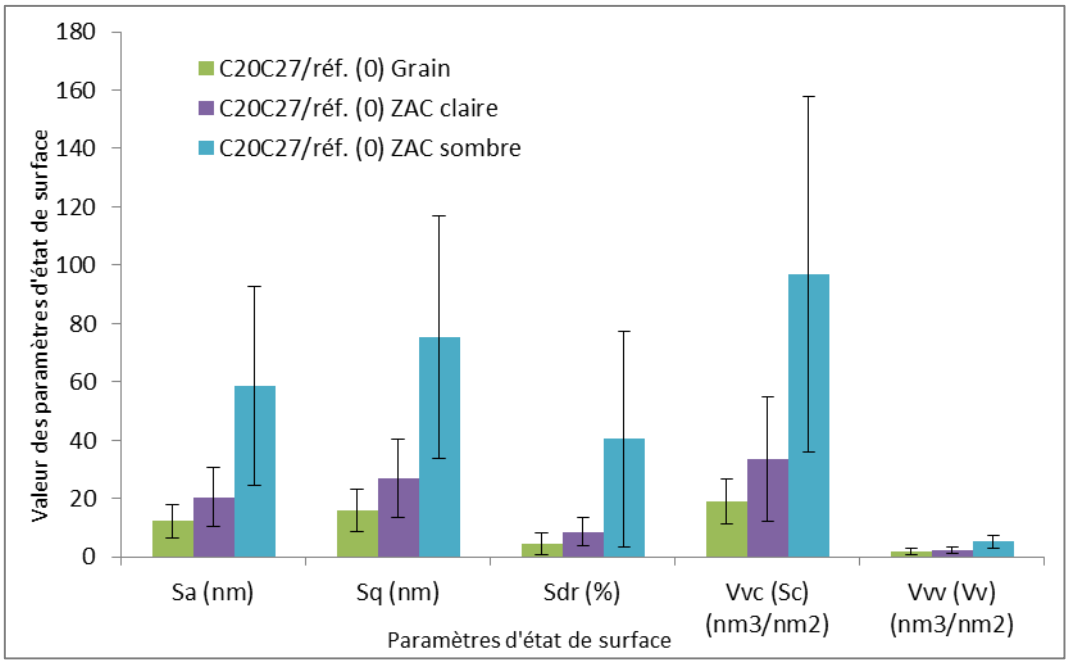


Figure 126 : Evolution des paramètres d'état de surface Sa, Sq, Sdr, Vvc et Vvv de la surface cimentaire après contact avec un coffrage C20C27

L'étude des cartographies et l'analyse des paramètres d'état de surface sont en accord. L'état de surface morphologique des ZAC claires tend à présenter des similitudes à la fois avec l'état de surface des grains et des ZAC sombres. Grains et ZAC sombres présentent respectivement des variations de hauteurs les moins et les plus importantes.

3.3 Influence de la surface de coffrage à l'échelle submicrométrique

3.3.1 Paramètres d'état de surface

D'après le Tableau 38, il n'y a pas de modification des valeurs de paramètre d'état de surface des grains selon le coffrage utilisé. De plus, les valeurs mesurées au niveau des ZAC dans le cas d'un coffrage F17 R et au niveau des ZAC sombres pour un coffrage C20C27 sont similaires (chevauchement des valeurs) : elles présentent les mêmes caractéristiques morphologiques.

Il peut être noté que pour tous les paramètres, les écarts-types sont élevés relativement à la valeur moyenne du paramètre. Les pourcentages de réduction moyens, minimaux et maximaux en témoignent Les écarts-types calculés pour le paramètre Sdr ne permettent pas de distinguer les valeurs de grain et de ZAC (Tableau 39 et Tableau 40).

Tableau 39 : Pourcentages moyens de réduction des paramètres d'état de surface des grains par rapport aux ZAC (valeurs moyennes) en fonction du type de coffrage

Surface cimentaire	% réduc. Sa	% réduc. Sq	% réduc. Sdr	% réduc. Vvc	% réduc. Vvv
F17 R/réf. (0) Grain /ZAC	-77,5	-77,1	-81,8	-77,7	-77,3
C20C27 /réf. (0) Grain /ZAC sombre	-79,0	-78,9	-88,4	-80,3	-66,9
C20C27 /réf. (0) Grain /ZAC claire	-39,9	-41,0	-45,7	-43,5	-18,6

Tableau 40 : Pourcentages de réduction minimal et maximal des paramètres d'état de surface des grains par rapport aux ZAC en fonction du type de coffrage

	Sa		Sq		Vvc		Vvv	
Surface cimentaire	% min	% max	% min	% max	% min	% max	% min	% max
F17 R/réf. (0) Grain /ZAC	-9,0	-97,1	-8,2	-96,7	23,9	-97,6	-14,5	-97,0
C20C27 /réf. (0) Grain /ZAC sombre	-26,9	-92,9	-31,6	-92,6	-24,9	-92,9	-12,8	-90,6

Quel que soit le coffrage utilisé, pour les paramètres Sa, Sq et Vvv, les valeurs mesurées sur grain sont systématiquement inférieures à celles mesurées sur ZAC et sur ZAC sombres (Tableau 39 et Tableau 40, Figure 127 et Figure 128). Il n'y a aucun chevauchement des valeurs. De plus, les valeurs moyennes de Sa, Sq et Vvc relevées au niveau des ZAC claires sont systématiquement supérieures à celles des grains et inférieures à celles sur ZAC et ZAC sombres (Tableau 39). Toutefois, les écarts-types induisent un chevauchement des valeurs des ZAC claires avec celles des grains et celles des ZAC et ZAC sombres.

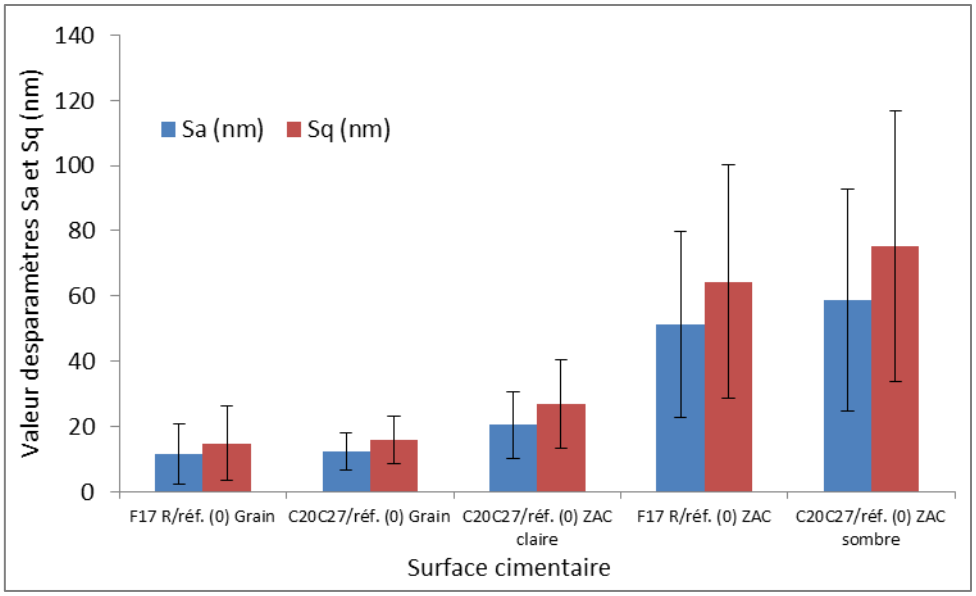


Figure 127 : Evolution des paramètres Sa et Sq des surfaces cimentaires selon le type de coffrage et de zone

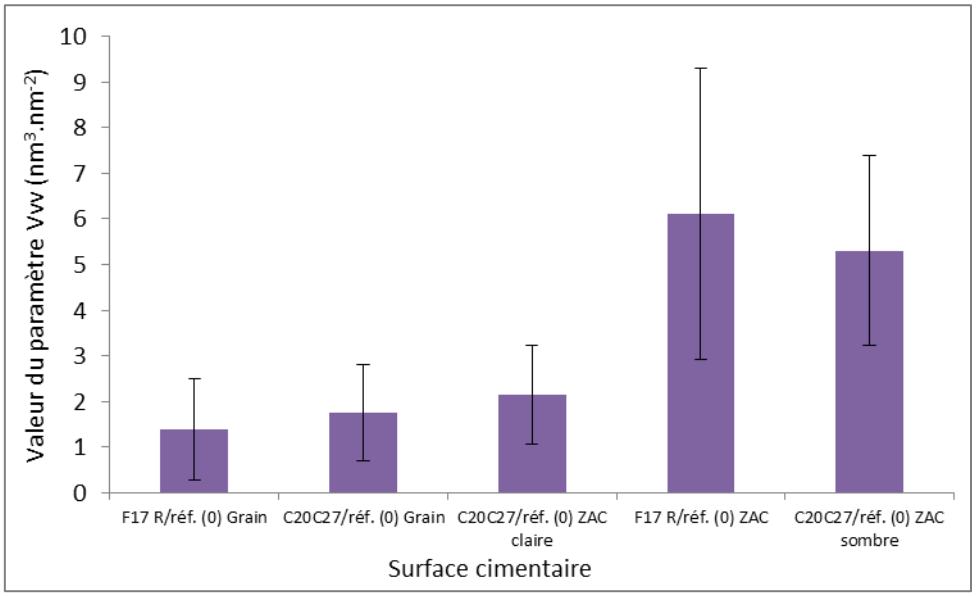


Figure 128 : Evolution du paramètre Vvv des surfaces cimentaires selon le type de coffrage et de zone

Dans le cas d'un contact avec un coffrage F17 R, les valeurs de Vvc sur grain et sur ZAC se chevauchent en raison d'un écart-type important au niveau des valeurs des ZAC. Pour un contact avec un coffrage C20C27, les valeurs de Vvc sur grain sont inférieures à celles des ZAC sombres, il n'y a pas de chevauchement de valeur. Les valeurs sur ZAC claires chevauchent celles des grains et des ZAC sombres. Les valeurs moyennes du paramètre Vvc conservent la tendance observée sur les autres paramètres : les valeurs moyennes sur grain sont inférieures aux valeurs sur ZAC Claires, et ZAC, ZAC sombres, les valeurs moyennes au niveau des ZAC claires sont comprises entre celles des grains et des ZAC, ZAC sombres (Tableau 38, Tableau 39 et Figure 129).

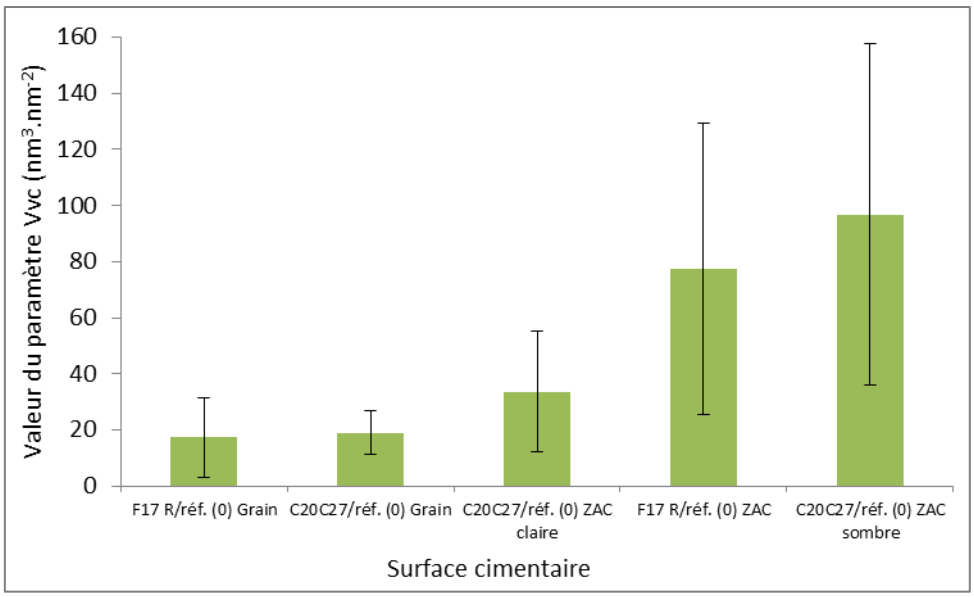


Figure 129 : Evolution du paramètre Vvc des surfaces cimentaires selon le type de coffrage et de zone.

Pour le paramètre, Sdr, le chevauchement des valeurs ne permet pas de distinguer les grains des ZAC quel que soit le coffrage utilisé. Malgré des écarts-types parfois importants induisant un chevauchement des valeurs, il peut être noté que les valeurs moyennes des paramètres Sdr et Vvc sont inférieures aux valeurs moyennes évaluées sur grain et supérieures à celles évaluées au niveau des ZAC et ZAC sombres (Tableau 38, Tableau 39 et Figure 130).

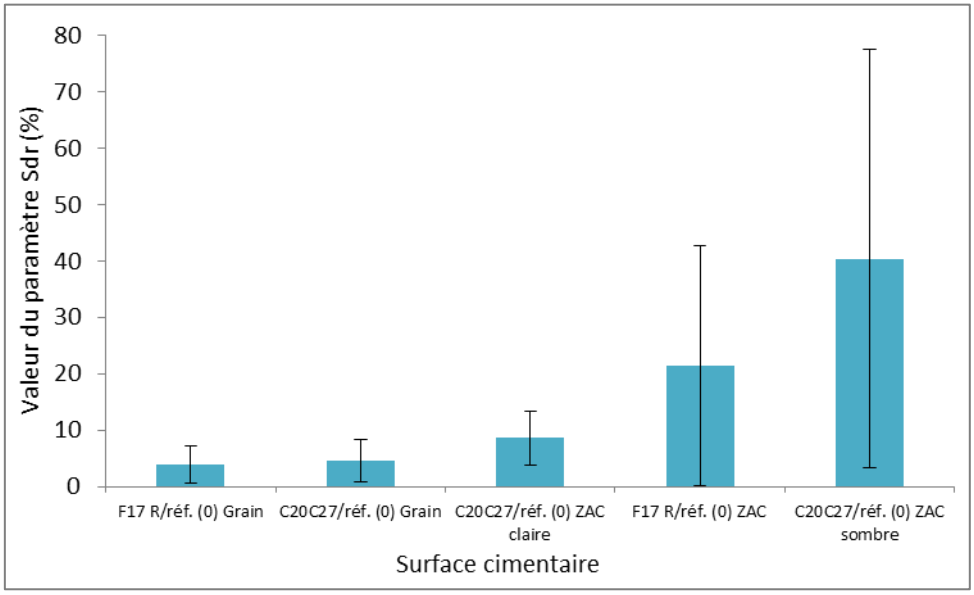


Figure 130 : Evolution du paramètre Sdr des surfaces cimentaires selon le type de coffrage et de zone.

3.3.2 Etat de surface morphologique et phase cimentaire

A l'échelle submicrométrique, la caractérisation morphologique de l'état de surface cimentaire ne met pas en évidence des différences entre les grains et les ZAC et ZAC sombres en fonction du coffrage. Les ZAC claires, qui ne sont présentes que pour un coffrage C20C27, présentent un état de surface morphologique particulier.

Les grains se caractérisent par une plus faible variation de hauteur relativement aux ZAC (Tableau 38). Les cartographies représentent des zones relativement planes sur lesquelles d'autres structures sont disposées aléatoirement. Les dimensions de ces structures sont de l'ordre de quelques dizaines de nm voire la centaine de nm lorsqu'elles se regroupent et forment des amas.

Au niveau des ZAC et des ZAC sombres, dont l'état de surface morphologique apparait proche, la valeur des paramètres d'état de surface atteint plusieurs dizaines de nm (Tableau 38). Les cartographies permettent d'observer des formes sphériques, de l'ordre de la centaine de nm voire plus, et constituant des amas.

L'état morphologique des ZAC claires semble se différencier de celui des grains et ZAC sombres par la valeur moyenne des paramètres d'état de surface. Les cartographies des ZAC claires révèlent différentes organisations : des structures sphériques, avec des dimensions de l'ordre de plusieurs centaines de nm, localisées au niveau de zones relativement planes ainsi que des structures sphériques de plusieurs centaines de nm formant des amas globulaires.

La surface de la pâte de ciment, en contact avec le coffrage, peut présenter des grains anhydres. En effet, lorsque la pâte est coulée et mise en contact avec le coffrage, des hydrates ont pu se développer à la surface des anhydres[67]. La pâte est vibrée et les échantillons placés en chambre de cure moins de 30 minutes après que les grains de ciment ont été mélangés à l'eau. Lors de la vibration et après, les anhydres partiellement hydratés, suivant leurs dimensions, peuvent être piégés dans les anfractuosités de la surface de coffrage voire bloqués par l'agencement avec d'autres phases cimentaires. Selon la nature des hydrates, la composition de la pâte et l'espace à disposition notamment, l'hydratation des anhydres et la croissance des hydrates varient. En effet, les CSH, par exemple, se développent à la surface des anhydres selon leur état de surface, l'espace disponible, la composition de la pâte (phases anhydres présentes comme l'alite, bélite, fines calcaire) et la quantité d'eau à disposition[78,95]. Les autres espèces présentes en solution, et l'espace disponible impactent également la croissance des CH ainsi que la présence plus ou moins proche des anhydres et de la surface de coffrage[55,78,108]. La croissance des hydrates au niveau de la surface des anhydres se poursuit avec le temps. La surface d'un anhydre comme l'alite par exemple, à 30 minutes, 1 heure d'hydratation ou 24h est recouverte en partie ou totalement d'hydrates[67,74,92].

La présence de grains de clinker partiellement hydratés est possible au décoffrage. De plus, le ciment utilisé est un ciment CEM II/B comportant des laitiers de haut fourneau. La réaction d'hydratation des grains de laitier est plus lente que celle des grains de clinker[67,82]. Il semble donc cohérent que des grains de laitier plus ou moins hydratés en surface puissent également être présents à la surface des pâtes décoffrées à 24 h, comme le sont les grains de clinker. La réaction d'hydratation des grains de laitier dépend en effet de plusieurs facteurs, mais à 20°C, elle débuterait généralement à 2 jours[67]. Ainsi, si les degrés d'hydratation des ciments à base de laitier sont observés, une différence de vitesse d'hydratation est constatée[82]. A 24 heures, pour un ciment CEM II/A, le degré d'hydratation est plus faible que celui d'un CEM I : respectivement 25 % et 40 %. De même, le degré d'hydratation est inférieur à 50 %, pour différents auteurs à 24h pour un ciment Portland classique et évalué à 22 % dans le cas d'un ciment CEM II /A sans fines calcaires. Il peut être précisé que le CEM II/A contient plus de clinker et moins de laitier qu'un CEM II/B, les degrés d'hydratation peuvent donc être différents. Par ailleurs, la présence de laitier améliore les réactions d'hydratation des grains de clinker[67]. Enfin, il peut être noté que les degrés d'hydratation ne sont pas évalués au niveau de la surface de la pâte de ciment. Or l'organisation de cette surface est différente : E/C plus élevé et réarrangement granulaire, impactent le degré d'hydratation de la surface. Ceci peut induire une concentration plus élevée d'éléments hydratés en surface qu'en cœur du matériau.

Des anhydres peuvent donc être localisés en surface de la pâte cimentaire à 24h après décoffrage, dans un état plus ou moins avancé d'hydratation. La couche d'hydrates enrobant les anhydres de surface peut être altérée par le décoffrage, partiellement ou totalement arrachée et laisser à découvert une surface anhydre. Ceci a été constaté par Horgnies *et al*.[34] .

Au regard des formes identifiées et des différences de valeur des paramètres d'état de surface, plusieurs hypothèses peuvent être formulées:

1. Les grains pourraient être des anhydres ou des anhydres partiellement hydratés
2. Les ZAC et ZAC sombres pourraient être constituées majoritairement par des CSH
3. Les ZAC claires pourraient être composées majoritairement par de la portlandite.

Ces hypothèses peuvent être proposées sur la base de plusieurs études[92,119,173,174,196,235,260] qui traitent de l'état de surface morphologique de surfaces anhydres et hydratées. Les conditions de mesures et les paramètres observés dans ces différentes études sont précisés dans le Tableau 41. Ces études utilisent différents types de ciment, différents rapports E/C, sont réalisées à des temps d'hydratation différents et les dimensions des surfaces analysées varient d'une étude à une autre, et parfois au sein d'une même étude. De plus, pour la caractérisation de l'état de surface morphologique, le paramètre appelé RMS ou des variations de hauteur peuvent être étudiés. Pour certains auteurs[260], le paramètre RMS est précisé comme étant un Rq (Rq : paramètre de profil d'après la norme NF EN ISO 4287) et pour d'autres[196] comme le paramètre surfacique Sq (Sq : paramètre de surface d'après la norme NF EN 25178-2), d'autres[173,174,235] encore n'explicitent pas l'expression de RMS comme étant Sq et précisent que ce paramètre est défini par rapport à un plan, l'image, la cartographie AFM.

Hypothèse 1 : grains : anhydres et/ou anhydres partiellement hydratés ?

Cette première hypothèse ne peut être confirmée par la seule comparaison entre valeurs des paramètres (Sq, Sa…) des surfaces F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0) et celles des résultats de la littérature traitant l'état morphologique des surfaces cimentaires. En effet, la grande variabilité des conditions de mesure (rapport E/C, âge de l'échantillon, dimension surface analysée) influence la valeur des paramètres. Au-delà de la comparaison quantitative, les résultats des travaux de la littérature montrent plusieurs tendances qui peuvent être observées sur les surfaces F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0).

En effet, les résultats de l'analyse des paramètres d'état de surface, brute de décoffrage à 24h, indiquent que les valeurs des paramètres sur les grains sont plus faibles que sur les ZAC. D'après les résultats de plusieurs études (Tableau 41), les valeurs du paramètre RMS obtenues sur des surfaces anhydres apparaissent moins élevées que celles obtenues sur les surfaces hydratées lorsque la surface analysée est de même dimension. Les grains des surfaces F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0) pourraient être alors des anhydres et les ZAC des hydrates. Par exemple[173], sur une surface de clinker de 5 µm², RMS est inférieure à 5 nm et augmente, après 18 heures d'hydratation dans l'eau du clinker, pour varier entre 5 et 10 nm (surface de 5 µm²). Sur une surface anhydre, Asgari *et al.*[174] évaluent un RMS de 10.4 nm sur une zone scannée de 10µm², après 60 minutes d'hydratation de cette même zone de 10 µm², RMS est égal à 18.1 nm.

Tableau 41 : Conditions de mesures et paramètres observés dans différentes études traitant de l'état de surface morphologique de surfaces cimentaires

Références	Type surface	E/C	Age	Dimension zone (µm²)	Paramètre observé	Valeur du paramètre (nm)
Garrault-Gauffinet, 2008[92]	alite	avant hydratation		5	variation de hauteur	4
	alite recouverte de CSH	immersion solution saturée d'hydroxyde de calcium	20 h	2	variation de hauteur	500
Asgari *et al.*, 2016[174]	anhydre, ciment type II Portland	avant hydratation		10	RMS	10,4
	anhydre, ciment type II Portland	avant hydratation		10	variation de hauteur	entre -54.5 et 47,2
	Ciment, type II Portland,	immersion eau	60 min	10	RMS	18,1
	Ciment, type II Portland,	Immersion eau	120 min	5	RMS	23,8
	Ciment, type II Portland,	Immersion eau	120 min	5	variation de hauteur	entre - 61,7 et 61,7
Ferrari *et al.*, 2012[173]	clinker	avant hydratation		5	RMS	< 5 nm
	clinker immergé	immersion eau	18 h	5	RMS	entre 5 et 10
Xu *et al.*, 2015[260]	grain anhydre, ciment type I Portland	avant hydratation		15	RMS	12.7 ± 7.3
	ciment type I Portland hydrates (en majorité CSH)	0,28	28 j	40	RMS	59.4 ± 17
Mondal, 2008[196]	ciment, type 1 Portland	0,5	10 j	50	RMS	200
	ciment, type 1 Portland	0,5	10 j	40	RMS	150
	ciment, type 1 Portland	0,5	10 j	20	RMS	50
	ciment, type 1 Portland	0,5	10 j	10	RMS	40
Trtik *et al.*, 2012[235]	Ciment portland (white)	05	21j	20	RMS	38,5
	Ciment portland (white)	05	21j	156.10^{-6}	RMS	entre 0,2 et 59,6 valeur moyenne : 5,3 valeur médiane : 3,3

Pour d'autres études[174,260], une augmentation de RMS est aussi constatée entre les surfaces anhydres et les surfaces cimentaires, mais la dimension des surfaces varie. Par exemple, Xu *et al.*[260] mesurent sur un grain anhydre de ciment un RMS de 12.7 ± 7.3 nm (surface de 15 µm²) et sur une zone hydratée composée principalement de CSH (surface de 40 µm²) RMS vaut 59.4 ± 17 nm. Pour l'étude des variations de hauteur[92,174], le même constat peut être fait (Tableau 41). Par exemple, Garrault-Gauffinet[92] observait à la surface d'anhydres une agglomération de particules de CSH de dimensions 60x50x5 nm. Ces particules s'organisent en amas de plus grande dimension avec la progression de l'hydratation formant alors des structures de l'ordre de 100nm. A la surface de cristaux d'alite avant hydratation, Garrault-Gauffinet[92] mesurait ainsi une variation de hauteur de 4 nm (surface de 5µm²). Après 20 h d'hydratation dans une solution de chaux, cette surface était recouverte de CSH et la variation de hauteur à la surface était de 500 nm (surface de 2 µm²).

Or, d'après le Tableau 41, le changement de dimension peut impacter la valeur du paramètre RMS. En effet, lorsque les dimensions de la zone analysée sont réduites, les valeurs des paramètres d'état de surface tendent également à l'être. Par exemple, sur une pâte de ciment hydratée à 10 jours, la valeur de RMS sur une zone scannée de 50 µm² est de 200 nm et chute à 40 nm pour une zone scannée de 10 µm² par exemple dans les travaux de Mondal[196]. Trtik *et al*.[235] précisent que la valeur de RMS sur une pâte de ciment âgée de 21 jours est de 38.5 nm pour une zone scannée de 20 µm². Pour des zones de 156 nm², RMS peut varier localement entre 0.2 et 59.6 nm, et les valeurs moyennes et médianes sont alors respectivement égales à 5.3 nm et 3.3 nm pour une zone de cette dimension[235]. De plus, à l'exception de Mondal[196] qui explicite clairement que RMS est Sq, les autres RMS ne sont pas définis comme étant égaux à Sq. C'est pourquoi la valeur des paramètres RMS des résultats des travaux de la littérature et les paramètres d'état de surface tels que Sq obtenus dans ce travail de thèse sont difficilement comparables.

Il peut toutefois être constaté que, toutes études de la littérature confondues, la valeur du paramètre appelé par les différents auteurs RMS, varie entre la dizaine à plusieurs dizaines de nm qu'il s'agisse de zones anhydres ou hydratées de plusieurs heures ou jours et pour des dimensions de surfaces analysées de l'unité du µm à quelques dizaines de µm (Tableau 41). Bien que les conditions de mesure soient différentes ainsi que les paramètres observés, l'ordre de grandeur des valeurs des paramètres d'état de surface F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0) est similaire : de la dizaine à plusieurs dizaines de nm pour Sa et Sq (Tableau 38). Par exemple, sur grain, Sq vaut 15 ± 11 et 16 ± 7 nm respectivement pour F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0), pour les ZAC et ZAC sombres respectivement, Sq vaut 64 ± 36 nm et 75 ± 42 nm, et pour les ZAC claires, Sq est égal à 27 ± 14 nm.

En outre, des structures de quelques dizaines à la centaine de nm apparaissent au niveau de la surface des grains (surfaces F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0)). Des hydrates, et en particulier des CSH, se forment au niveau de la surface des anhydres[67,92]. Leurs dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de nm à la centaine de nm[92]. Les grains pourraient donc être des anhydres partiellement hydratés ou bien même recouverts d'hydrates. Les zones analysées sur grain contiendraient alors des phases anhydres, partiellement hydratées voire totalement hydratées selon la localisation de la zone sur le grain.

Hypothèse 2 : ZAC et ZAC sombres : zone hydratée principalement composée de CSH ?

Les remarques, relatives à la comparaison des valeurs des paramètres, et abordées pour l'hypothèse 1, sont valables pour l'hypothèse 2. Les ZAC présentent des paramètres d'état de surface dont les valeurs sont plus élevées que celles des grains. La difficulté entrainée par la variabilité des conditions de mesure est également valable, de même, que la similitude des ordres de grandeur des valeurs des paramètres pour les surfaces F17 R /réf(0) et C20C27 /réf(0) (Tableau 38) et celles des résultats de la littérature (Tableau 41).

D'après les morphologies identifiées sur les cartographies AFM, les ZAC et ZAC sombres pourraient être des zones hydratées, principalement composées de CSH. En effet, les cartographies (Figure 131) révèlent la présence de formes arrondies, s'agrégeant, repérées au niveau des ZAC et ZAC sombres qui sont proches des structures composant les CSH, observées par AFM dans d'autres études[92,119,196,265] (Figure 132). Les dimensions de ces structures sont du même ordre de grandeur : plusieurs centaines de nm.

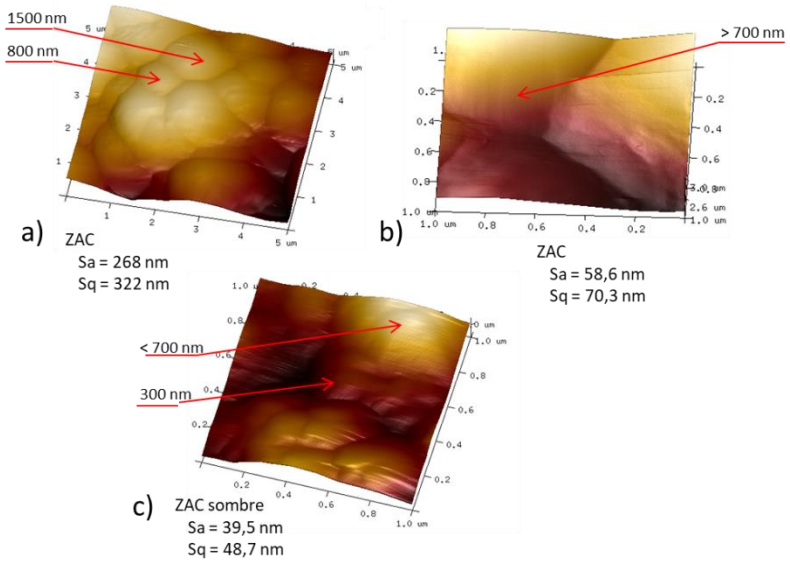


Figure 131 : Cartographies par AFM de l'état de surface (brut de décoffrage, âge 24h) et paramètres Sa, Sq : a) ZAC F17 R /réf(0) (5µm², b) ZAC F17 R /réf(0) surface 1 µm², c) ZAC sombre C20C27 /réf(0) surface 1 µm²

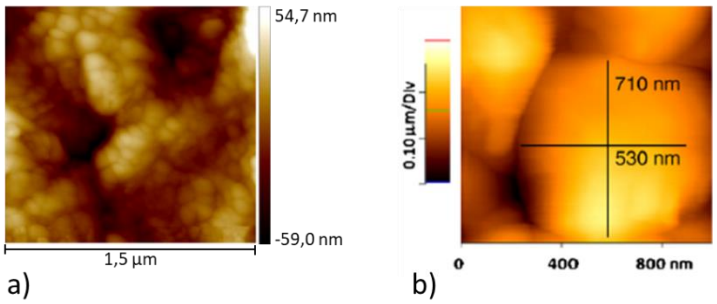


Figure 132 : Cartographies AFM de surfaces cimentaires assimilés à des CSH : a) Asgari *et al.*, 2016[174], 85 min d'hydratation, b) Peled *et al.*, 2013[119], 28 jours d'hydratation

Hypothèse 3 : ZAC claires : zone hydratée composée majoritairement de portlandite ?

Tout comme pour l'hypothèse 2, les remarques relatives à la comparaison des valeurs de paramètres d'état de surface et l'état hydraté des ZAC claires en raison de valeur relativement plus faibles en moyenne sont valables pour l'hypothèse 3. Ainsi, les ZAC claires pourraient être considérées comme des zones hydratées.

Les résultats de l'analyse morphologique à l'échelle micrométrique (par interférométrie) laissent envisager la formation favorisée de cristaux de portlandite en surface au niveau des zones planes repérées comme étant les ZAC claires.

Les cartographies sur ZAC claires montrent deux types d'état de surface : des zones relativement planes avec quelques structures éparses dont les dimensions sont de quelques dizaines de nm et des zones avec des formes arrondies, se regroupant en amas (Figure 133). D'après différentes études[119,198], au niveau d'une surface hydratée à 28 jours, la portlandite présente, tout comme les CSH, des formes sphériques mais de dimensions moindres, de plusieurs dizaines de nm alors qu'elles sont de l'ordre de la centaine à plusieurs centaines de nm pour les CSH (Figure 134).

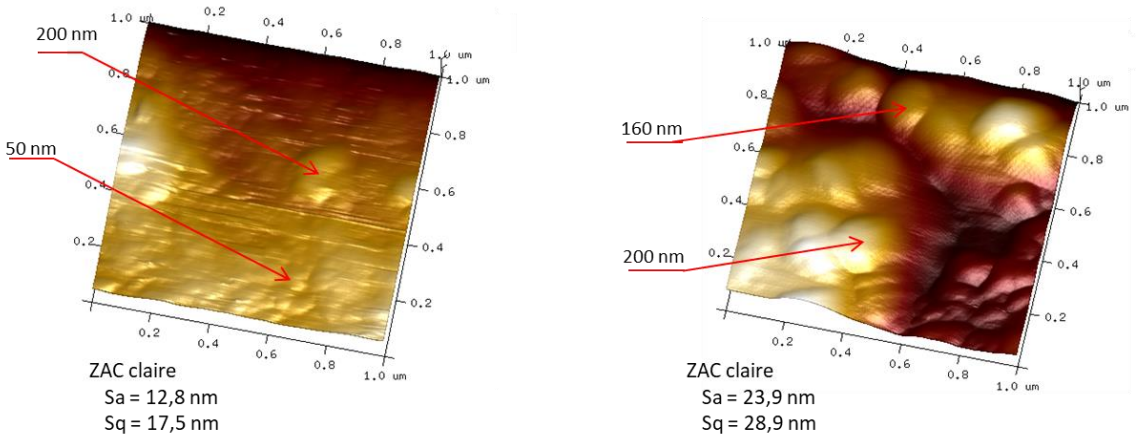


Figure 133 : Cartographies par AFM de l'état de surface de ZAC claires (deux zones AFM différentes) et paramètres Sa et Sq, sur C20C27 /réf. (0). Surface analysée : 1 µm².

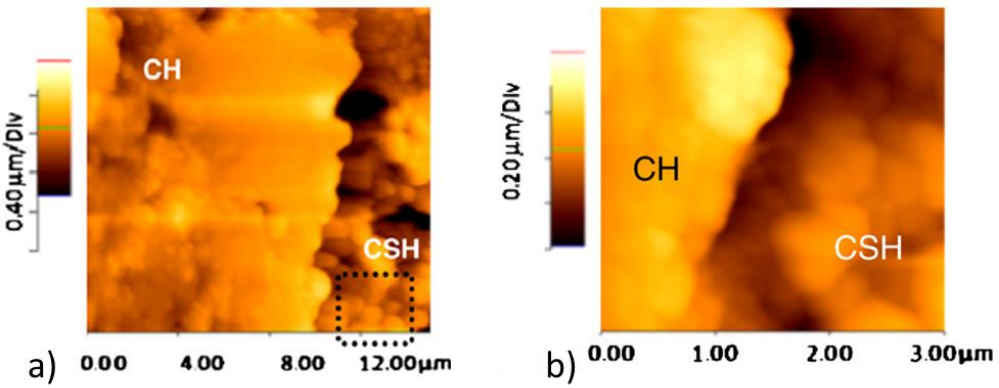


Figure 134 : Cartographies AFM représentant une surface cimentaire hydratée à 28 jours contenant de la portlandite et des CSH, a) surface analysée de 15 µm², b) surface analysée de 3 µm². Peled et al, 2013[119]

De plus, les paramètres d'état de surface, comme par exemple Sq, sont plus faibles en moyenne au niveau des ZAC claires que des ZAC sombres (Tableau 38). D'après leur étude, sans donner de valeurs de paramètres d'état de surface et pour une zone hydratée à 28 jours de 15 µm², pour Peled *et al*.[119] d'après leurs cartographies, les surfaces de CH apparaissaient plus lisses que celles des CSH. D'après cette étude, les variations de hauteurs seraient donc moindres sur les CH que sur les CSH et en cohérence avec les observations obtenues sur ZAC claires et ZAC sombres.

Ainsi, les ZAC claires pourraient être constituées principalement de portlandite ou d'un mélange de portlandite et de CSH selon la localisation des zones.

Des analyses morphologique et chimique par microscopie électronique à balayage, complétées par des essais de spectroscopie Raman doivent permettre de confirmer ses hypothèses.

4 Analyse morphologique et chimique par microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman

4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage

4.1.1 Analyse morphologique

Les surfaces cimentaires F17 R/réf. (0) (Figure 135) et C20C27/réf. (0) (Figure 136) sont observées au MEB. Pour chaque type de coffrage, les grains et ZAC repérés par AFM sont retrouvés au MEB.

Pour tous les types de coffrages, les dimensions des grains sont supérieures à 15 µm et ils sont entourés d'un halo sombre. Les grains ne semblent pas enchevêtrés dans d'autres structures.

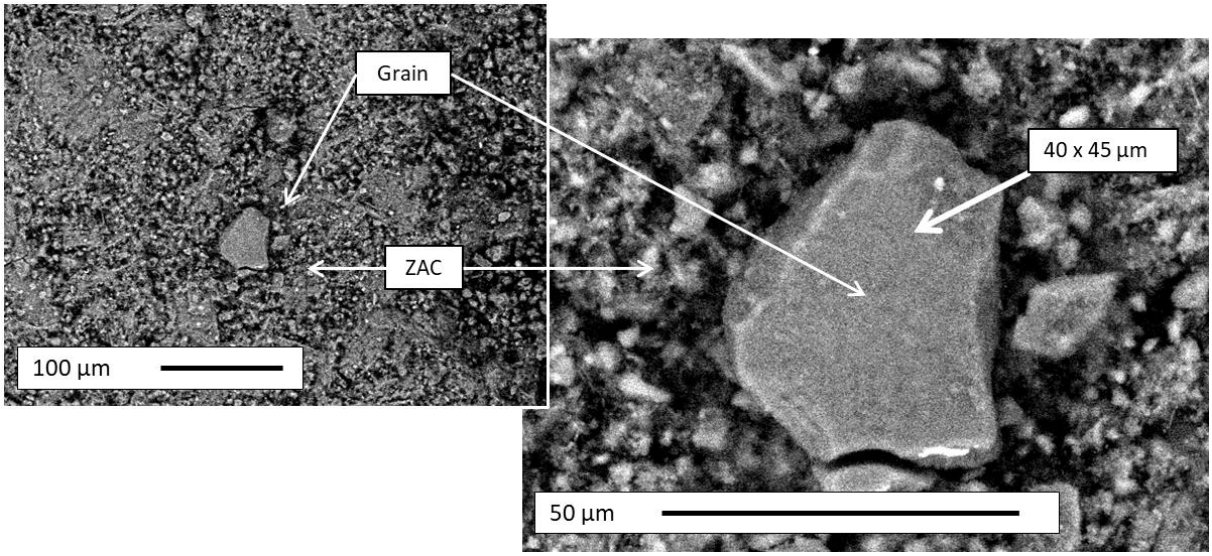


Figure 135 : Surface cimentaire F17 R/réf. (0) à 24 h : repérage au MEB d'un grain et de la ZAC

Pour une pâte F17 R/réf. (0) (Figure 135), les grains présentent une surface relativement lisse et les ZAC sont composées de structures plus petites. La surface des grains, dans le cas d'un coffrage C20C27 (Figure 136), montre un relief plus accidenté que pour un coffrage F17. Des structures aux faibles dimensions sont visibles à leur surface.

Les ZAC d'une surface F17 R/réf(0) et les ZAC sombres (Figure 136) sont constituées de structures similaires. Ces structures ont des dimensions relativement faibles par rapport à celles des grains : quelques µm à la dizaine de µm Dans le cas d'un coffrage C20C27, les ZAC claires sont facilement identifiables (Figure 136). Elles forment de larges plaques de plusieurs dizaines de µm aux contours nets.

Ces observations sont en accord avec les structures mises en évidence par les cartographies à l'échelle micrométrique (interféromètre) et similaires aux images MEB de l'étude de Martin[23] (Figure 137) sur les coffrages. Les plaques repérées à la surface de la pâte cimentaire étaient constituées de portlandite. Il peut être noté que, pour l'étude de Martin[23], les conditions de formulation, de cure et de décoffrage étaient différentes de celles appliquées pour les surfaces C20C27/réf(0) : ciment type 10, E/C égal à 0.4, décoffrage à 7 jours après placement sous toile humide en fibres naturelles, après décoffrage placement en chambre humide à 50 % HR et 23°C pendant 7 jours, puis après ces 7 jours, les échantillons étaient placés dans un dessiccateur sous vide pendant 3 jours avant les observations MEB. Néanmoins la similitude de forme au niveau des plaques observées sur les surfaces cimentaires en contact avec le C20C27 constitue une information suggérant la présence de portlandite au niveau des ZAC claires.

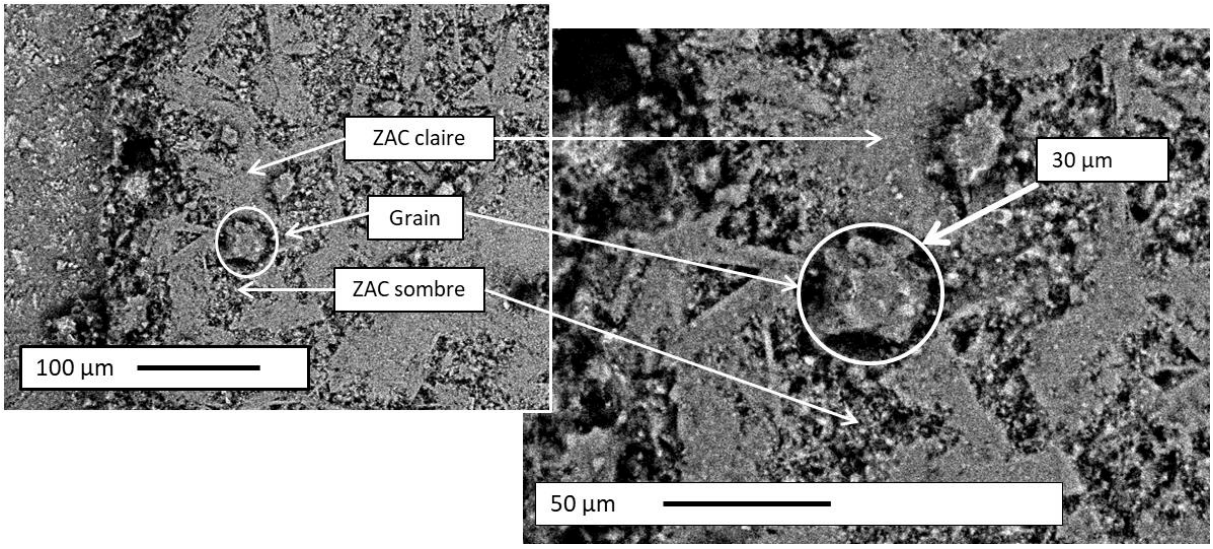


Figure 136 : Surface cimentaire C20C27/réf. (0) à 24 h : repérage au MEB d'un grain et des ZAC claires et sombres

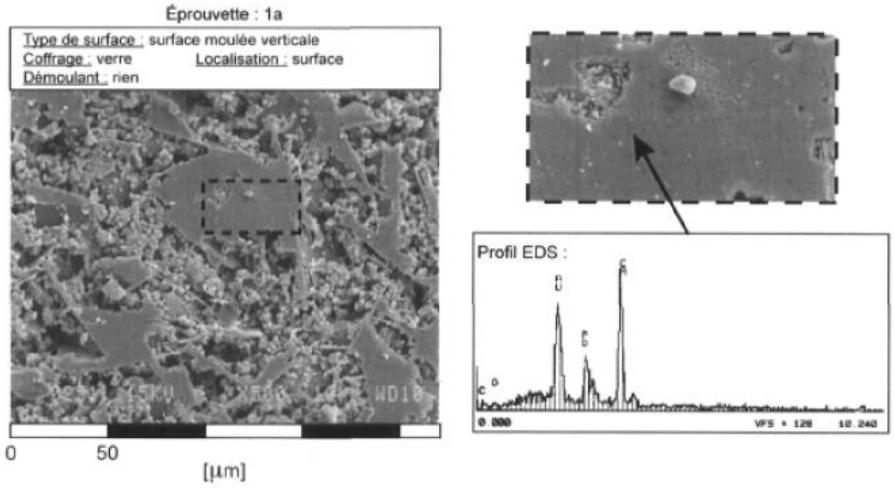


Figure 137 : Observation MEB avec profil EDS d'une surface cimentaire âgée de 18 jours, coffrage utilisé en verre non enduit d'huile de démoulage, Martin, 2007[23]

La simple observation visuelle de ces images MEB ne permet pas de déterminer la nature de la phase cimentaire : pour le grain et les ZAC. Les formes des phases cimentaires sont variables, dépendent de la composition de la pâte et de son âge en autres[78,106,291,292].

4.1.2 Analyses MEB et EDS

L'analyse MEB est généralement complétée par l'analyse EDS en vue d'identifier les éléments chimiques présents en surface. Ainsi, dans son étude sur l'influence de l'état de surface des coffrages sur le parement, Martin[23] indiquait que les plaques en surface étaient de la portlandite sur la base de ses observations MEB avec profil EDS (Figure 137). Toujours en lien avec les conditions physico-chimiques à l'interface coffrage/ciment, Gueit *et al.* [39] repéraient des modes de croissances spécifiques de la portlandite sur la base de la morphologie des cristaux observés avec les images MEB et des éléments chimiques présents repérés par l'analyse EDS (Figure 138).

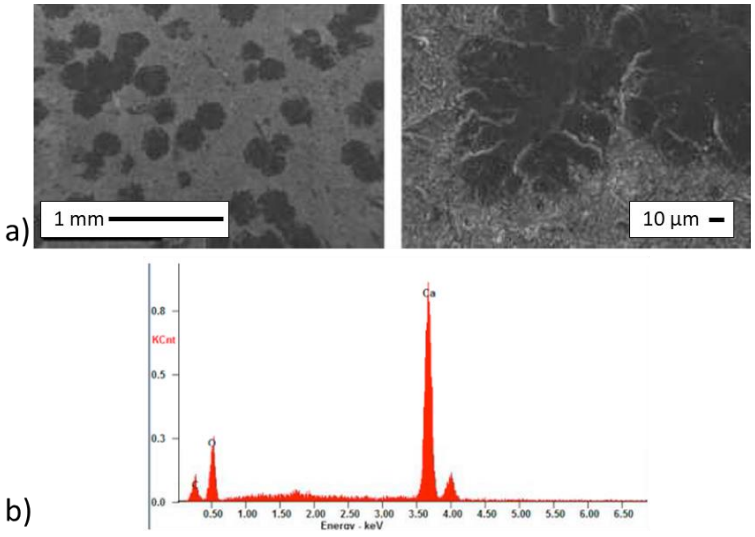


Figure 138 : Mode de croissance spécifique de la portlandite à la surface du béton après décoffrage : a) Observations MEB de la surface du béton – présence de zones sombres, b) Analyse EDS d'une zone sombre - identification de la zone sombre à de la portlandite Gueit *et al.*, 2010[39]

Les techniques MEB et EDS sont aussi employées en complément de mesures AFM[119,174,235]. Par exemple, dans leurs travaux, préalablement à des mesures AFM, Peled *et al.*[119] localisent différentes zones de pâte cimentaire par des observations MEB complétées par des analyses EDS (Figure 139). Dans cette étude, les auteurs associent les différentes zones à des phases cimentaires sur la base de la teneur (concentration massique en %) en éléments chimiques Ca, O, Si obtenues par analyse EDS pour chacune des zones.

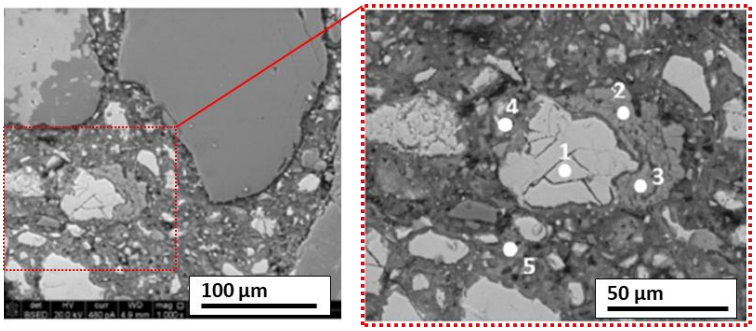


Figure 139 : Observation MEB d'une surface de ciment hydratée à 28 jours : 1 : zone associée à une particule non hydratée de ciment, 2 et 3 : zones associées à de la portlandite, 4 et 5 : zones associées à des CSH, Peled *et al*., 2013[119]. Illustration adaptée.

Par exemple, les zones 2 et 3, dont les teneurs en éléments chimiques suivantes étaient : Ca = 47.3 %, O = 50.0 % et Si = 2.7 %, sont identifiées par les auteurs comme étant de la portlandite. La zone 1, était associée à un anhydre par les auteurs, avec des teneurs suivantes : Ca = 53.3 %, Si = 12.5 %, O =34.2 % et les zones 4 et 5 associées à des CSH, avec des teneurs de Ca = 48.3 %, Si = 11.5 %, O = 40.2 %. Dans une autre étude[235], après des mesures par AFM, les informations obtenues par MEB ont été couplées à celles obtenues par EDS ainsi que par un autre mode de microscopie en électrons rétrodiffusés, pour repérer différents produits d'hydratation comme la portlandite.

Dans les études citées, les surfaces sont préparées avant les observations de microscopie MEB, MEB +EDS (polissage, imprégnation, métallisation…). Les surfaces F17 R/réf(0) et C20C7/réf(0) ne sont pas préparées afin de conserver les structures brutes de décoffrage, sans artéfacts de préparation : il n'y a ni polissage, ni enrobage, ni métallisation de la surface. C'est pourquoi les spectres d'analyses EDS ne sont pas exploités pour quantifier les éléments chimiques identifiés. Des exemples de spectres EDS obtenus pour les deux surfaces sont présentés en Figure 140 et Figure 141. Ils indiquent bien la présence des éléments recherchés (Ca, Si, O…) en surface des zones observées mais l'identification de phase cimentaire associée à chaque zone n'est pas possible. Par exemple en Figure 140, l'allure des spectres est identique quelle que soit la zone analysée (grain, ZAC claire, ZAC sombre).

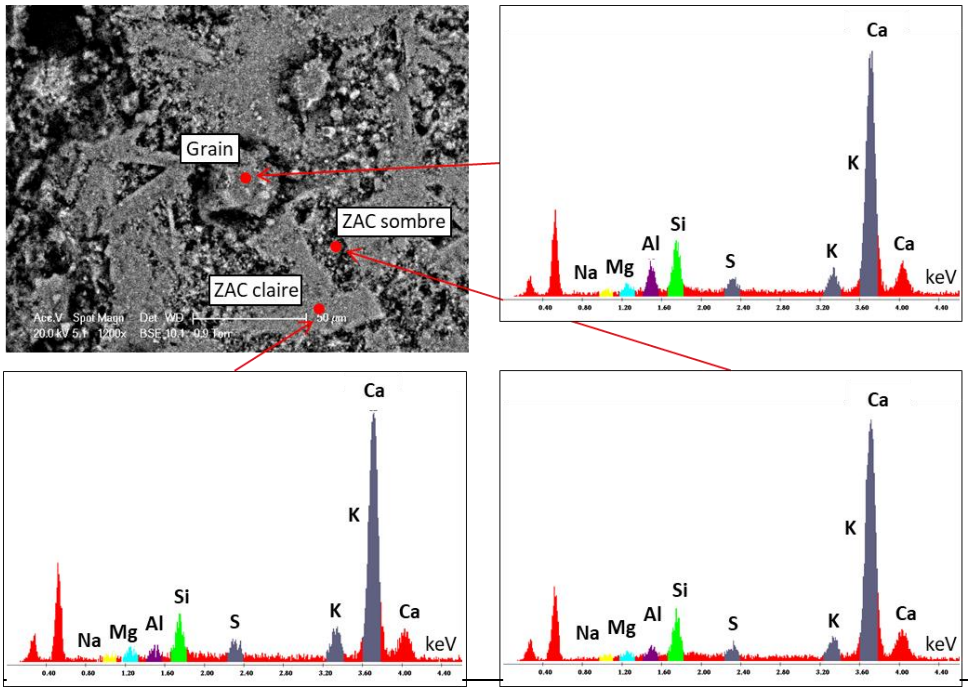


Figure 140 : Image MEB d'un grain et de ZAC claire et sombre et spectres EDS associés aux cibles localisées sur chaque zone

Les cartographies issues de l'analyse EDS, (mapping) indiquent une répartition d'éléments chimiques détectés au niveau des surfaces (Figure 142). Il est important de rappeler que le volume sondé de matériau (poire d'interaction) n'est pas maîtrisé dans un matériau poreux et multiphasé, dont la rugosité de surface ainsi que la présence de molécules d'eau dans la chambre de l'échantillon créent une déviation du chemin des électrons.

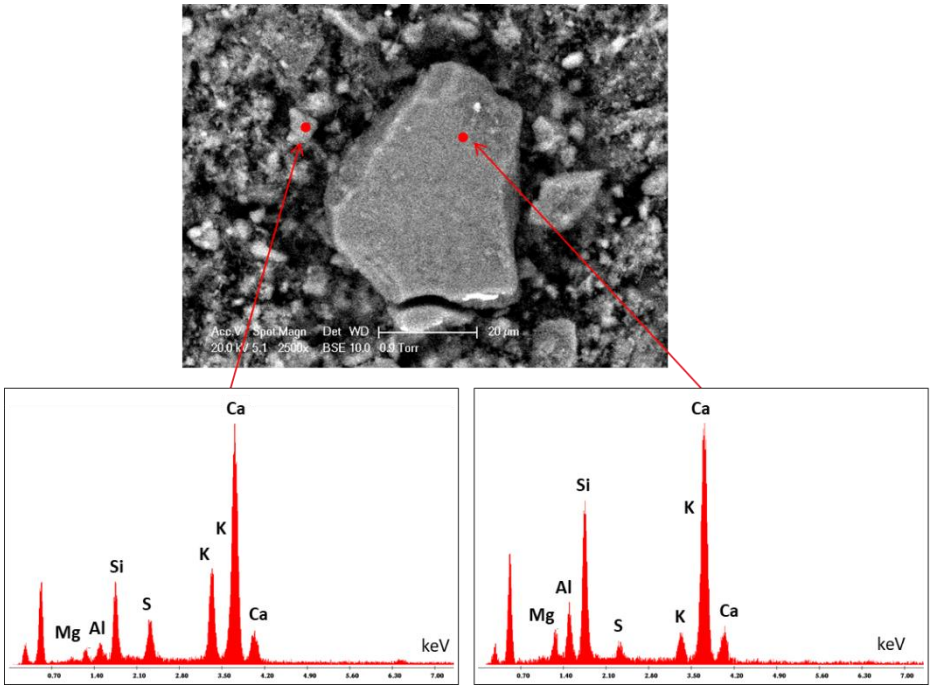


Figure 141 : Image MEB d'un grain et d'une ZAC et spectres EDS associés aux cibles localisées sur chaque zone

La cartographie du Silicium met en évidence une concentration de cet élément dans le grain visible en Figure 142.

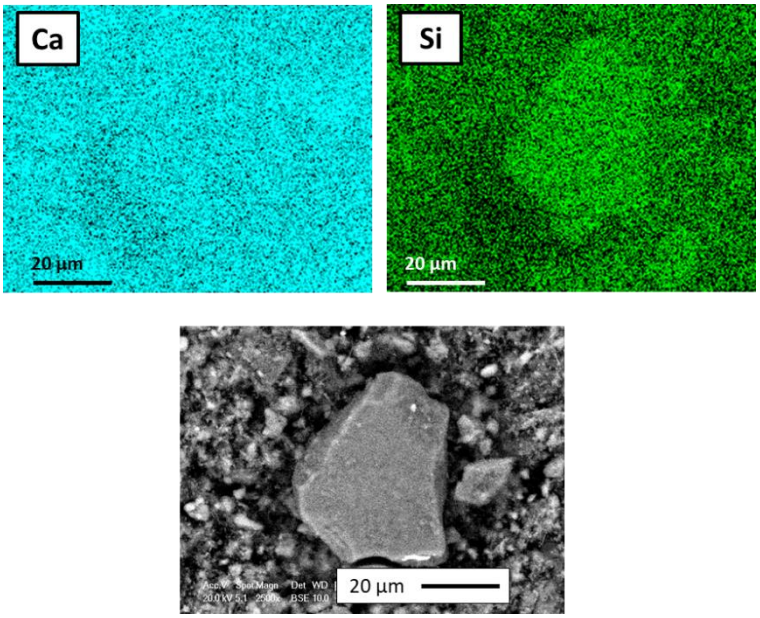


Figure 142 : Cartographies des éléments chimiques Ca et Si et image MEB des zones associées, grain et ZAC, localisées sur une surface F17 R/réf(0)

Dans le cas d'une surface C20C27 / réf(0), les cartographies du Silicium et du Calcium sont présentées en Figure 143. Une légère différence de concentration de l'élément Silicium apparait sur la cartographie de cet élément. D'après cette cartographie, la concentration en Silicium serait relativement moindre au niveau des ZAC claires que des ZAC sombres.

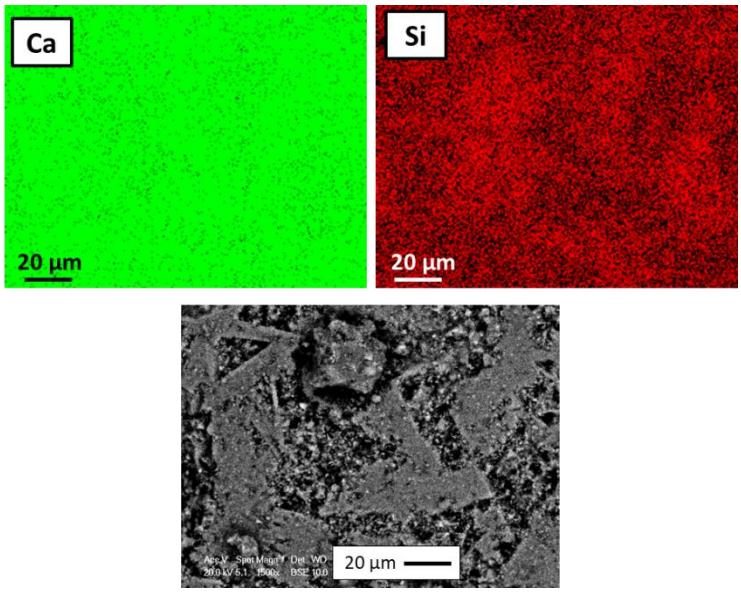


Figure 143 : Cartographies des éléments chimiques Ca et Si et image MEB des zones associées, grain, ZAC claires et ZAC sombres localisées sur une surface C20C27 / réf(0)

Les cartographies des éléments chimiques indiquent des différences de concentration en éléments Silicium entre les différentes zones grain ou ZAC claires par exemple. Lors de l'analyse EDS, le volume sondé (taille des poires) dépend de la tension d'accélération (identique pour toutes les analyses et égale à 20 kV) et du poids atomique des éléments présents sous le spot (spot size 5). Les dimensions des cristaux et leur orientation rendent possible la détection d'un signal des éléments chimiques présents sous le cristal. Ceci peut expliquer la présence de l'élément Si au niveau des ZAC claires.

4.2 Analyse par spectroscopie Raman

Afin de vérifier si les ZAC claires sont composées de Portlandite, des analyses par spectroscopie Raman sont réalisées au niveau des ZAC surfaces cimentaires C20C27 /réf. (0). Des mesures sont également effectuées au niveau des ZAC de la surface F17 R/réf. (0)

La Figure 144 représente les spectres Raman obtenus au niveau d'une ZAC claire sur une surface C20C27 /réf. (0). La présence de Portlandite est confirmée par la présence des deux pics caractéristiques repérés à 359 cm^{-1} et 3619 cm^{-1}. La légère différence avec les valeurs (354 cm^{-1}, 3616 cm^{-1}) d'autres travaux[186] peut être expliquée par des conditions de laboratoire différentes. Toutefois, un pic à 359 cm^{-1} est rapporté par Lui *et al.*[205].

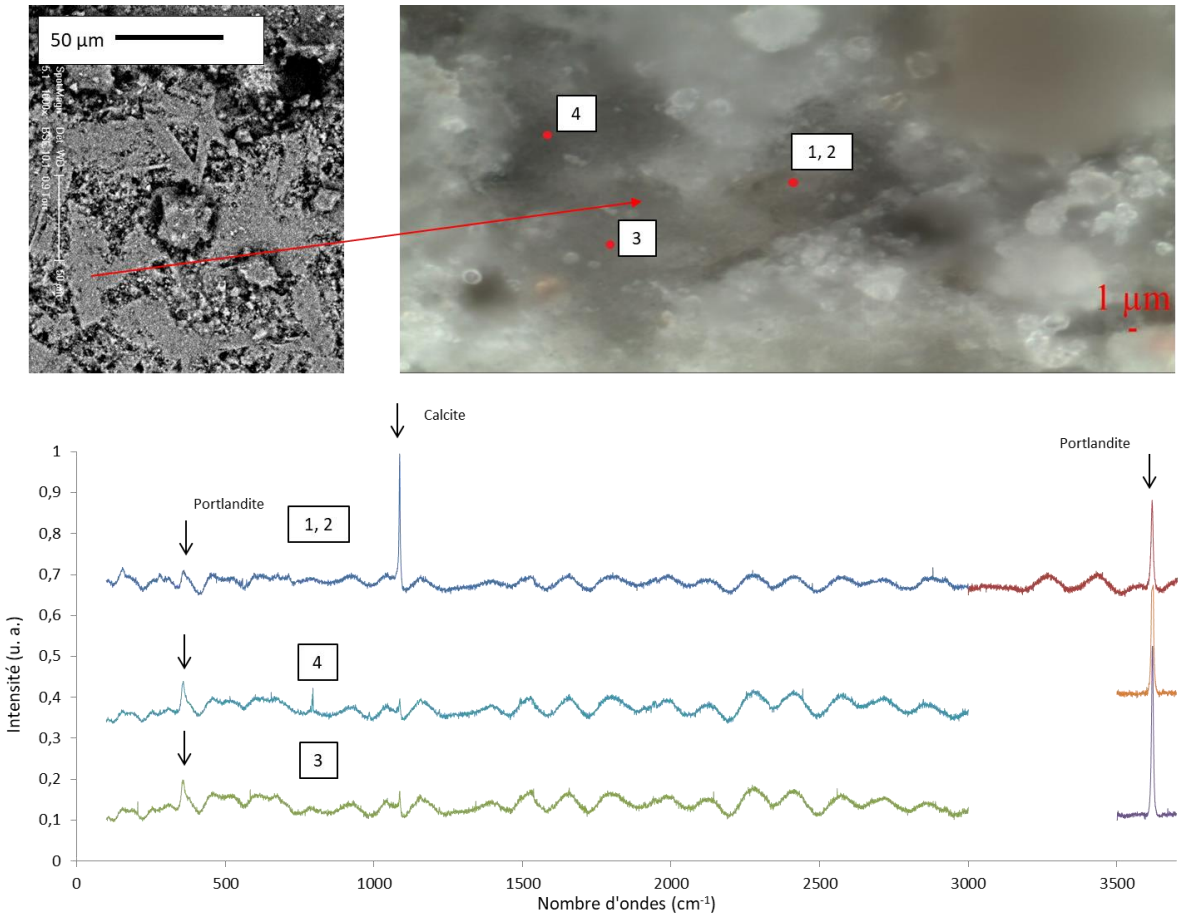


Figure 144 : Spectre Raman (1, 2, 3, 4) obtenus sur une surface et C20C27 /réf. (0) au niveau d'une ZAC claire

Un exemple de spectres Raman obtenus au niveau des ZAC sombres d'une surface C20C27 /réf. (0) est présenté en Figure 145. Un pic de Portlandite de faible intensité est repéré au niveau du nombre d'ondes 3619 cm^{-1} pour la mesure 7 et aucun pic n'est visible pour 6. La mesure 5 est réalisée sur une ZAC claire à proximité. Cette mesure montre bien la présence de Portlandite avec l'apparition des deux pics caractéristiques.

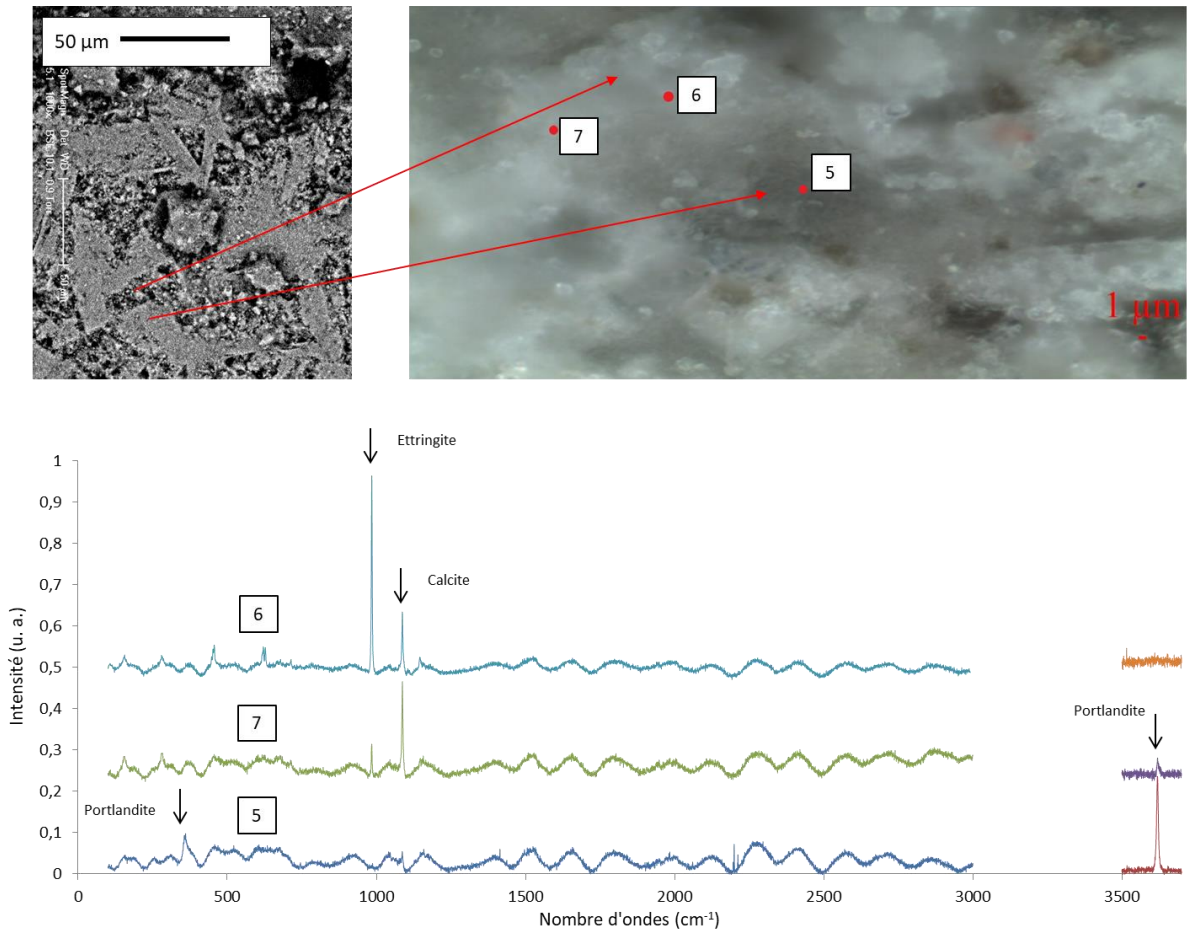


Figure 145 : Spectres Raman obtenus sur une surface et C20C27 /réf. (0) au niveau d'une ZAC claire (5) et d'une ZAc sombre (6 et 7)

La Figure 146 montre les spectres Raman extraits des mesures sur une surface F17 R/réf. (0) au niveau d'une ZAC. Comme dans le cas des mesures sur ZAC sombre, un pic de très faible intensité apparait au nombre d'onde 3619 cm^{-1} pouvant indiquer la présence de Portlandite.

Le Tableau 42 précise le nombre de zones analysées par spectroscopie Raman sur les différentes surfaces cimentaires ainsi que le nombre de fois où la présence de Portlandite est détectée.

Tableau 42 : Nombre de zones analysées par spectroscopie Raman et détection de la Portlandite au niveau des surface cimentaires F17 R/réf. (0) et C20C27/réf. (0)

Surface cimentaire	Nbre de zones analysées	Détection Portlandite/Nbre de zones analysées
F17 R/réf. (0) - ZAC	12	3 / 12
C20C27 /réf. (0) – ZAC Claire	11	11/11
C20C27 /réf. (0) – ZAC Sombre	7	2/7

Dans le cas des ZAC claires, les deux pics de portlandite apparaissent alors que ce n'est pas le cas pour les ZAC sombres et les ZAC des surfaces F17 R/réf. (0). En effet, comme le démontre les exemples des Figure 145 et Figure 146, sur ces zones, il n'est possible de repérer la présence de Portlandite que par de très faibles pics à 3619 cm^{-1}.

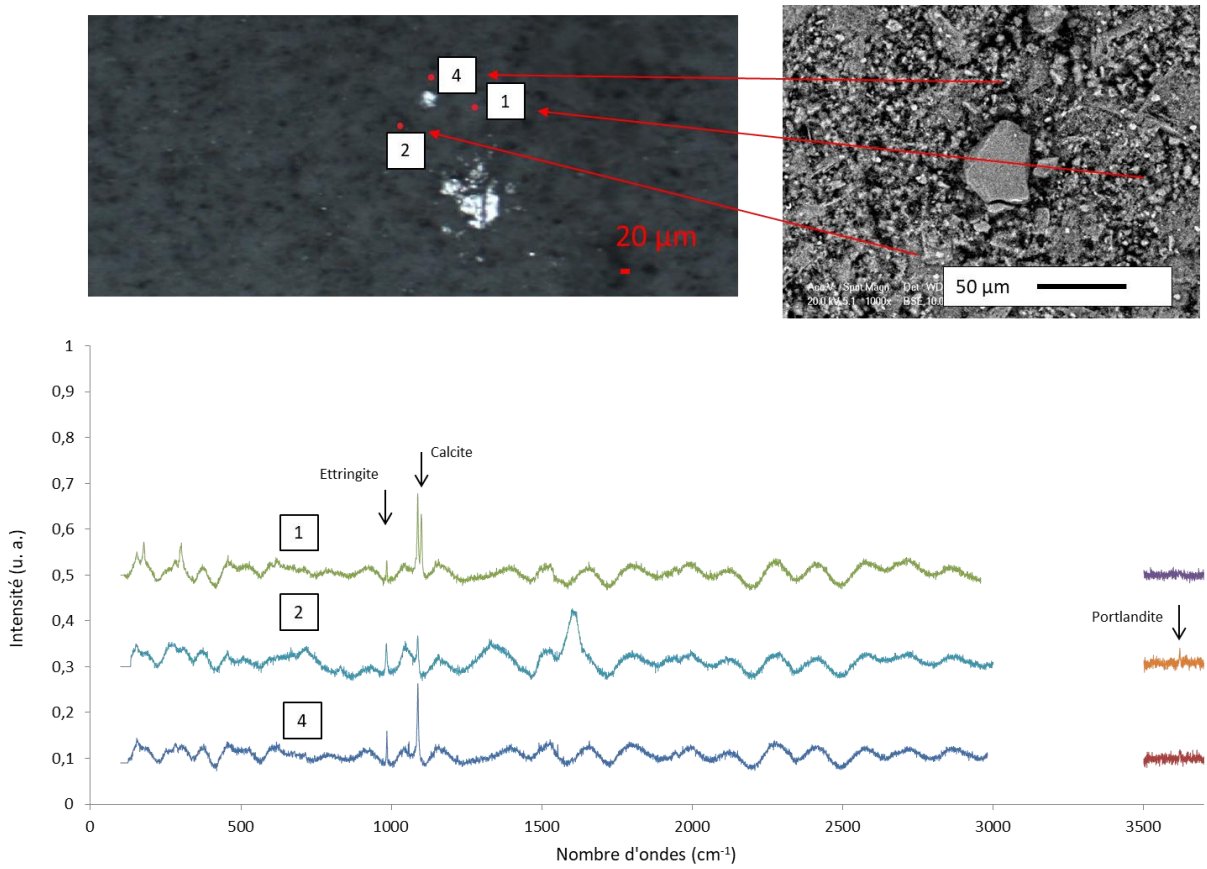


Figure 146 : Spectres Raman (1, 2, 4) obtenus sur une surface F17 R/réf. (0) au niveau d'une ZAC

Les Figure 147, Figure 148 et Figure 149 complètent le Tableau 42. Elles représentent les spectres Raman dans l'intervalle de nombres d'ondes 3545 cm^{-1} à 3705 cm^{-1}, pour cibler le pic de Portlandite à 3619 cm^{-1} pour les ZAC claires (Figure 147), les ZAC sombres (Figure 148) et les ZAC des surfaces cimentaires F17 R/réf. (0) (Figure 149).

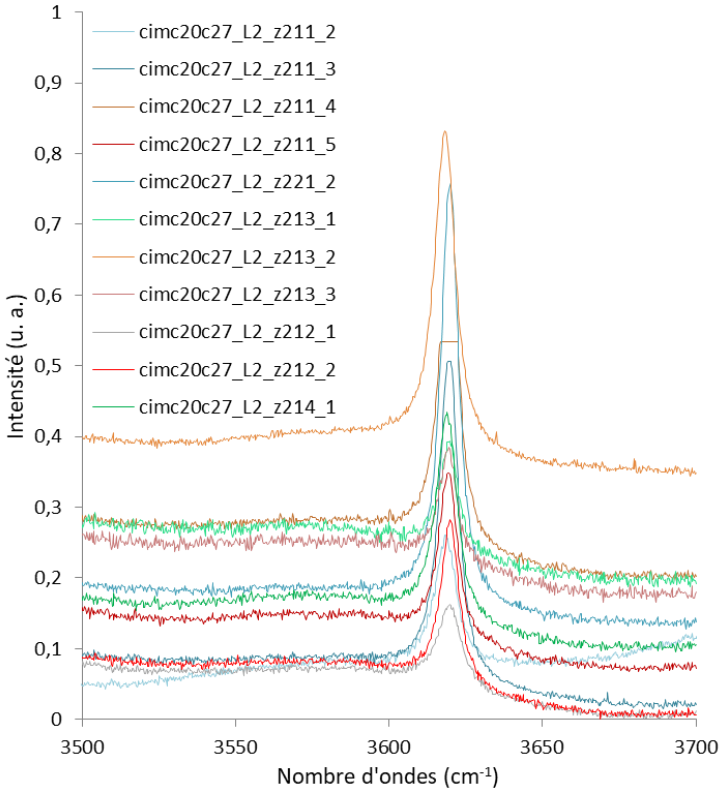


Figure 147 : Spectres Raman obtenus sur une surface C20C27 /réf. (0) au niveau d'une ZAC claire

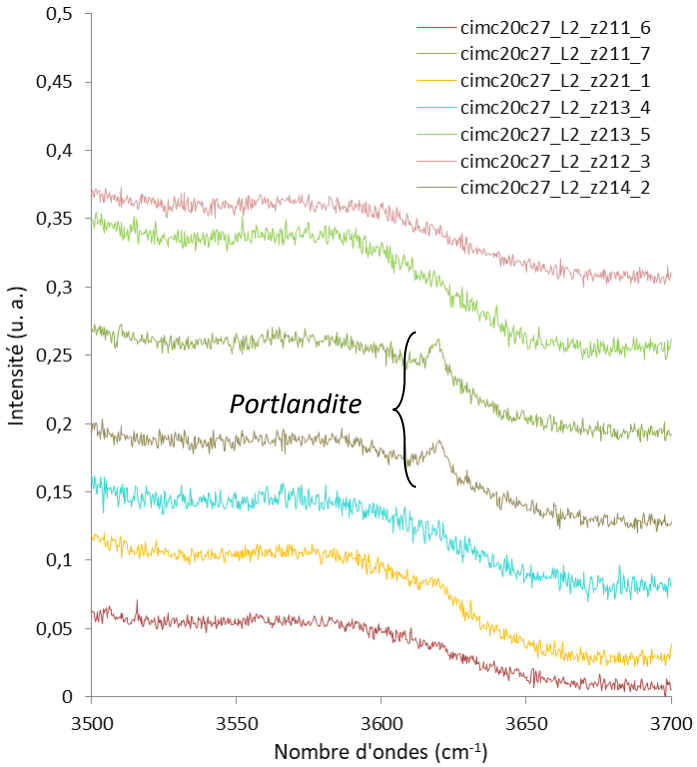


Figure 148 : Spectres Raman obtenus sur une surface C20C27 /réf. (0) au niveau d'une ZAC sombre

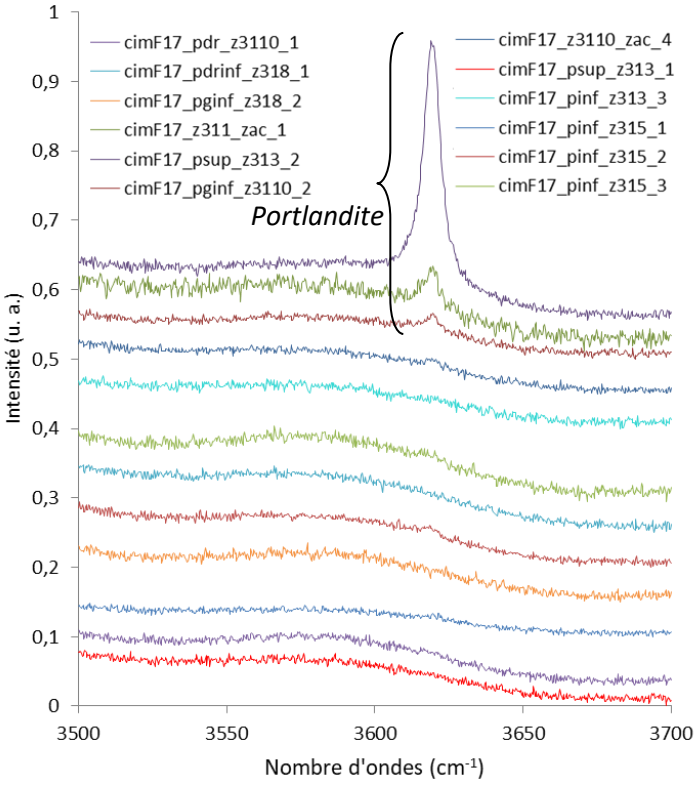


Figure 149 : Spectres Raman obtenus sur une surface F17 R/réf au niveau d'une ZAC

Les mesures Raman confirment ainsi que les ZAC claires sont constituées majoritairement de Portlandite. De plus, ces mesures montrent que la détection de Portlandite au niveau des autres ZAC n'est pas systématique. La Portlandite se développe dans les premières heures d'hydratation du clinker, sa présence sur une surface de pâte cimentaire âgée de 24h est cohérente. La répartition et l'organisation de ce type d'hydrates apparaissent donc dépendantes du type de coffrage utilisé.

Par ailleurs, il peut être noté que certains pics indiquent la présence d'autres phases cimentaires hydratées comme de l'ettringite et de la calcite (Figure 144, Figure 145, Figure 146). La présence d'ettringite en surface cimentaire à 24 h est normale, cet hydrate se développant dans les premières heures d'hydratation de la pâte.

La présence de calcite peut apparaître plus surprenante. Cependant, elle a également été repérée sur des grains anhydres localisés au niveau d'une surface cimentaire (CEM I 52.5 PMES, E/C = 0.4) décoffrée sans préparation et âgée de 20 h[186]. Dans cette étude[186], les pics Raman permettant d'identifier la calcite, ont été repérés sur des spectres obtenus sur des grains anhydres identifiés comme pouvant être de la bélite ou de l'aluminate tricalcique (célite). Sur les surfaces F17 R/réf. (0) et C20C27/réf. (0), la présence de calcite peut être due à la durée cumulée d'exposition à l'air libre de l'échantillon au moment de la mesure Raman. En effet, les essais Raman complémentaires de cette procédure ayant été les derniers à être effectués, la calcite a pu se développer en raison des expositions cumulées à l'air libre avant la fin du cycle complet d'arrêt d'hydratation, durant la procédure de caractérisation (interféromètre et AFM), et dans le MEB avec lequel les mesures sont réalisées sous pression partielle de vapeur d'eau.

5 Conclusion

Aux échelles micrométrique et submicrométrique, l'influence du coffrage sur la qualité du parement est démontrée par les analyses morphologiques et chimiques des surfaces cimentaires brutes de décoffrage âgées de 24h. Le contact avec le coffrage C20C27 induit une formation particulière des cristaux de portlandite au niveau du parement. La combinaison d'une rugosité faible, d'une mouillabilité élevée et d'une énergie de surface élevée relativement à la surface de référence F17 R peuvent favoriser la création d'un film d'eau à l'interface coffrage / pâte fraîche. Il y a ainsi une formation d'un gradient de rapport E/C avec la distance au coffrage. Il induit un gradient d'état d'hydratation des particules de ciment avec la distance au coffrage. Ces conditions à l'interface coffrage C20C27 et pâte de ciment peuvent alors créer des conditions favorables au transport des ions Ca^{2+} et OH^- et à la précipitation de la Portlandite en surface de pâte, comme cela a été mis en évidence dans le cas de différentes natures de coffrage[23,38].

Chapitre 6

CARACTERISATION PAR AFM DES PROPRIETES MECANIQUES DE SURFACES CIMENTAIRES A 24 HEURES

Les surfaces cimentaires ayant été caractérisées morphologiquement et chimiquement, il s'agit dans ce chapitre d'exploiter une technique récente en microscopie à force atomique permettant l'analyse de caractéristiques mécaniques de telles surfaces.

1 Méthodologie pour obtenir des courbes de force sur pâte cimentaire âgée de 24 h

Les courbes de force peuvent être obtenues avec la méthode Peak Force avec Scan Asyst. Dans ce cas, au préalable d'une série de mesures sur les pâtes cimentaires, une mesure AFM est réalisée sur un échantillon de module d'Young connu avec un contrôle de la force appliquée par Scan Asyst, et avec un rayon de pointe égal à celui évalué par le fabricant, l'objectif étant d'obtenir un « module d'Young » stable et une profondeur de pénétration autour de 2 nm. Le mode Scan Asyst appliqué sur un échantillon de module d'Young connu de Highly Oriented Pyrolitic Graphite (HOPG) permet d'obtenir des « modules d'Young » avec une profondeur de pénétration autour de 2 nm de l'ordre de celui attendu : 18 GPa. Alors que dans le cas d'une calibration relative sans indication du rayon de pointe et sans Scan Asyst, le rayon de contact est évalué grâce à une comparaison avec un échantillon de module d'Young connu (HOPG, Fused Silica). Pour déterminer le rayon de contact, il faut au préalable pénétrer l'échantillon de module d'Young connu et l'échantillon de module d'Young inconnu d'environ 2 nm selon les recommandations fabricant[221]. Dans cette méthode de calibration relative, tout comme dans la méthode Peak Force avec Scan Asyst, le « module d'Young » est évalué suivant le modèle de DMT ou le modèle de Sneddon uniquement. Dans la méthode de calibration relative, la force appliquée est modulée pour atteindre, lors de la mesure, une profondeur de pénétration (« deformation » selon la dénomination construction AFM) de 2 nm. Une fois cette profondeur de pénétration atteinte, la valeur du rayon de contact est modifiée pour que le « module d'Young » observé lors de la mesure corresponde au module d'Young connu de l'échantillon. En scannant la surface à étudier dont le module d'Young n'est pas connu, il faut conserver le rayon préalablement défini et moduler uniquement la force pour atteindre une profondeur de pénétration de 2 nm, lors de la mesure. La profondeur de pénétration observable en direct sur la chaine « deformation » est évaluée par le logiciel. Cette évaluation se fait sur la courbe d'approche : la profondeur de pénétration ne correspond pas à la position du saut-au-contact mais à une position qui est dite approximativement à l'intersection de la courbe de chargement et de la ligne de base jusqu'à la fin de la phase d'approche. Cette profondeur de pénétration est ensuite minorée par défaut de 15 %. Ainsi, la valeur en direct de la « deformation » est différente de la profondeur de pénétration réelle dans l'échantillon.

Sur pâtes cimentaires âgées de 24 heures et brutes de décoffrage, les mesures AFM sans Scan Asyst donnent des courbes inexploitables en raison de la profondeur de pénétration très variable qui empêche la stabilité du signal permettant de tracer les courbes de force. Les mesures avec Scan Asyst permettent d'obtenir des courbes exploitables qui ne sont considérées valables et enregistrées que lorsqu'une profondeur de pénétration autour de 2 nm est observable sur plus de 70% d'une surface de 1 µm². Il faut noter qu'à cause de l'hétérogénéité physique et chimique de la surface, l'analyse des courbes a posteriori montre que les pénétrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de nm (Figure 165).

2 Analyse des données de l'AFM

2.1 Fonctionnalités de l'appareil et modèles de contact

L'analyse du comportement mécanique de la surface cimentaire est basée sur le traitement des courbes de force AFM. Sur chacune des zones AFM de 1 µm x 1 µm, une courbe de force est obtenue par pixel. Pour une zone, il y a ainsi 65 536 courbes de force (256 x 256 pixels). Chaque pixel fait 0.004 µm de côté.

Le logiciel de l'AFM offre la possibilité d'appliquer à ces courbes différents modèles de contact comme par exemple le modèle de Hertz, Sneddon, JKR ou DMT. L'application de ces modèles permet d'extraire d'une courbe de force un module. Une cartographie des modules pour chaque pixel de la zone peut ainsi être dressée.

Lorsqu'un modèle de contact est choisi par l'opérateur et appliqué, on obtient une cartographie des modules calculés suivant ce modèle « sans filtre » sur les courbes de force. L'expression « sans filtre » exprime qu'en appliquant un modèle de mécanique du contact du logiciel fabricant, la cartographie des modules de la zone se fait sur toutes les courbes sans distinction de la cohérence mécanique de celle-ci : allure de courbe représentant la manifestation d'une hystérésis par exemple. Il est à noter qu'une absence de cohérence mécanique peut provenir par exemple de l'état de surface cimentaire ou encore de l'environnement de mesure (rugosité, pente, propreté, humidité..).

Lorsqu'on utilise la fonctionnalité du logiciel de détermination du module d'Young de l'AFM, le même modèle est appliqué sur toutes les courbes de force pour calculer le module sur la zone AFM. De plus, le choix du modèle est principalement fonction de l'allure de la courbe obtenue et repose sur l'hypothèse de l'utilisateur sur la nature du contact. La définition de la nature du contact est problématique pour nos surfaces.

Les modèles de contact proposés par le fabricant peuvent être classés en deux groupes :

- modèles non adhésifs : Hertz (contact élastique sphère/plan) et Sneddon (contact élastique cône/plan)
- modèles adhésifs (basés sur le modèle de Hertz et de Boussinesq): DMT (force d'attraction hors contact) et JKR (force d'adhésion sous le contact)

En première approche de l'analyse de propriétés mécaniques de surfaces cimentaires décoffrées, une étude comparative des cartographies obtenues suivant les différents modèles disponibles dans le logiciel du fabricant de l'AFM, est proposée.

2.2 Histogrammes et cartographies du « module d'Young »

Pour cette étude, trois zones (=zone AFM dans ce chapitre) (Figure 150) mesurées sur un grain et trois zones mesurées dans l'environnement proche d'un grain (ZAC) sont retenues.

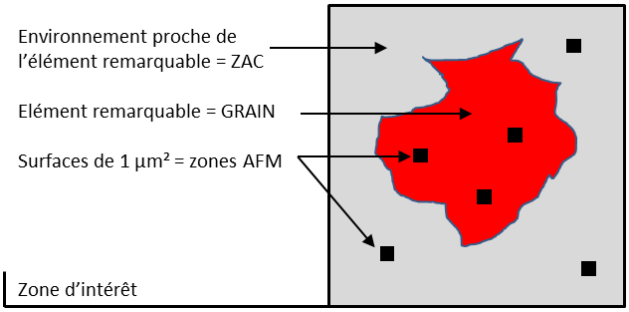


Figure 150 : Représentation de la localisation des zones (zones AFM) mesurées sur grain et dans l'environnement proche d'un grain (ZAC)

2.2.1 Différentes valeurs de modules pour une même zone

Pour chaque zone AFM, après application d'un modèle de contact, les 65536 valeurs de « modules d'Young » peuvent être représentées sous forme d'histogrammes de répartition des « modules d'Young » et de cartographies de « modules d'Young ».

L'histogramme représente en abscisses les valeurs de « modules d'Young » calculées suivant le modèle de contact qui apparaissent au niveau de la zone AFM et en ordonnées un pourcentage correspondant au nombre de pixels (occurrence), sur les 65536 pixels, qui présentent la valeur de « modules d'Young » en abscisse. Les histogrammes dressés, par exemple, dans le cas d'une mesure AFM sur grain et sur ZAC avec application des modèles de Hertz (Figure 151 et Figure 152) et DMT (Figure 153 et Figure 154) sont représentés ci-après.

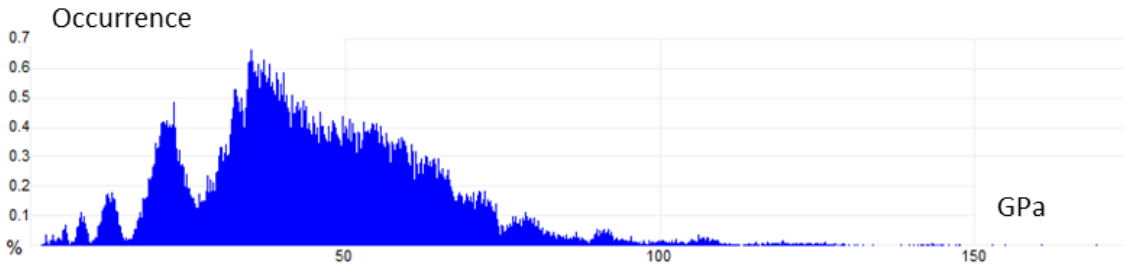


Figure 151 : Histogramme de la répartition des « modules d'Young » obtenus au niveau d'une zone AFM localisée sur un grain (G 2), application du modèle de contact de Hertz

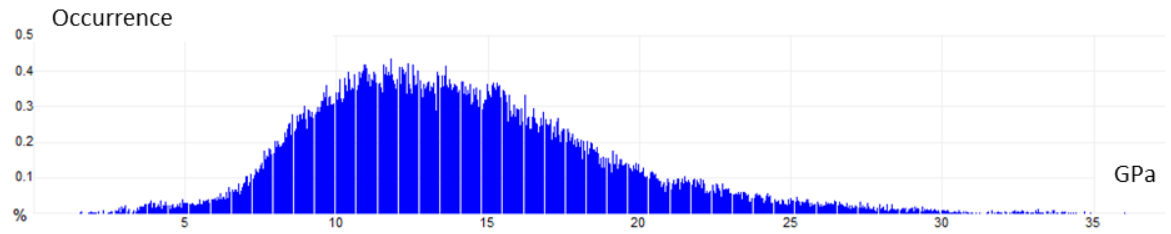


Figure 152 : Histogramme de la répartition des « modules d'Young » obtenus au niveau d'une zone AFM localisée sur une ZAC (ZAC 2), application du modèle de contact de Hertz

Les histogrammes de répartition des « modules d'Young » sur grain et sur ZAC sont différents : les intervalles au niveau des grains ont tendance à être plus larges avec de nombreux pics et tendent à être plus étroits avec un ou deux pics au niveau des ZAC comme l'illustrent les Figure 151 et Figure 152 par exemple. Selon le modèle de contact appliqué, les intervalles des mesures sur un même grain sont également différents comme le montrent les Figure 151 et Figure 153 par exemple.

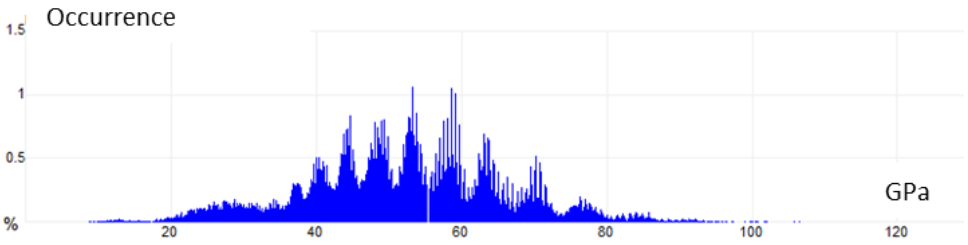


Figure 153 : Histogramme de la répartition des « modules d'Young » obtenus au niveau d'une zone AFM localisée sur un grain (G 2), application du modèle de contact DMT

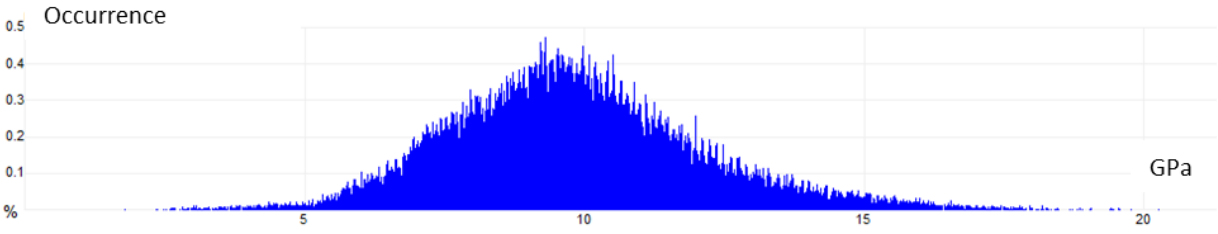


Figure 154 : Histogramme de la répartition des « modules d'Young » obtenus au niveau d'une zone AFM localisée sur une ZAC (ZAC 2), application du modèle de contact DMT

En définissant les bornes minimales et maximales des intervalles de « modules d'Young » à un pourcentage égal à 0.01 %, c'est-à-dire que la plus basse valeur de « modules d'Young » et la plus haute valeur de « modules d'Young » apparaissent pour au moins 7 pixels respectivement, le Tableau 43 rapporte les valeurs extrêmes des intervalles de « modules d'Young » calculés par le logiciel fabricant suivant les différents modèles de contact.

Comme le montrent les histogrammes, pour une même zone AFM, l'intervalle de modules (Tableau 43) peut être différent selon le modèle de contact choisi.

Tableau 43 : Valeurs minimales et maximales des intervalles de modules d'Young (GPa) calculés suivant différents modèles par le logiciel fabricant (pourcentage seuil fixé à 0.01%). Trois zones sur grain et trois zones dans l'environnement proche d'un grain (Zone A Côté du grain : ZAC) sont retenues

		Intervalles de "modules d'Young" - Logiciel fabricant Bruker, Nanoscope Analysis v9							
		MODELES NON ADHESIFS				MODELES ADHESIFS			
		HERTZ		SNEDDON		DMT		JKR	
Elément	Zone	"module d'Young" min (GPa)	"module d'Young" max (GPa)	"module d'Young" min (GPa)	"module d'Young" max (GPa)	"module d'Young" min (GPa)	"module d'Young" max (GPa)	"module d'Young" min (GPa)	"module d'Young" max (GPa)
grain - z315	G 1	13	124	25	611	14	67	14	69
grain - z314	G 2	2	126	2	381	11	95	2	93
grain - z3110	G 3	4	25	4	56	3	24	4	23
zac - z313	ZAC 1	2	23	2	31	3	24	2	22
zac - 3110	ZAC 2	3	29	1	81	4	18	3	19
zac - 316	ZAC 3	3	89	3	232	4	69	3	72

En effet, certaines valeurs minimales et maximales sont relativement éloignées, parfois très élevées. En prenant l'exemple de la zone AFM G 2, les modules varient entre 2 et 126 GPa avec Hertz, 2 et 381 GPa avec Sneddon, 11 et 95 GPa avec DMT et 2 et 93 GPa avec JKR (Tableau 43).

Les Figure 155 et Figure 156 représentent les cartographies sur grains et ZAC selon l'application de différents modèles de contact. Les cartographies des « modules d'Young » obtenues sont identiques : même si les histogrammes de répartition des « modules d'Young » sont différents, la représentation graphique de la localisation des « modules d'Young » les plus élevés et les plus bas reste la même quel que soit le modèle de contact.

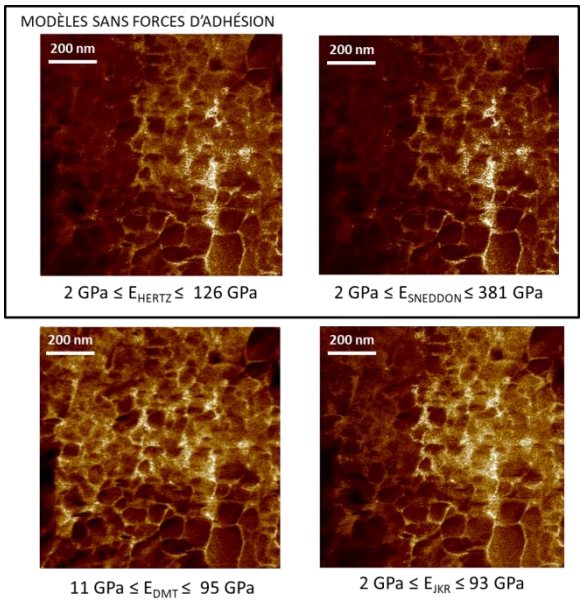


Figure 155 : Cartographies des valeurs de modules calculées suivant différents modèles de contact, à partir de mesures réalisées sur une zone AFM localisée au niveau d'un grain (G 2). Les intervalles de modules sont définis entre des valeurs minimales et maximales correspondant à 0.01 %, pourcentage représentant le nombre de pixels sur 65536 pixels présentant cette valeur de module.

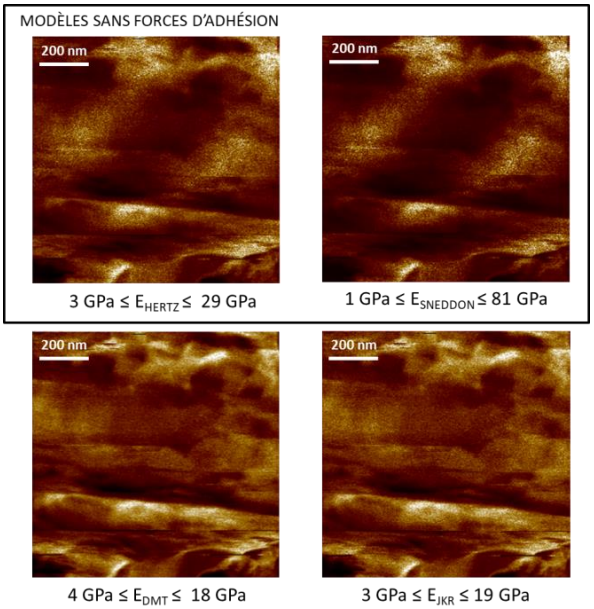


Figure 156 : Cartographies des valeurs de modules calculées suivant différents modèles de contact, à partir de mesures réalisées sur une zone AFM localisée au niveau d'une ZAC (ZAC 2). Les intervalles de modules sont définis entre des valeurs minimales et maximales correspondant à 0.01 %, pourcentage représentant le nombre de pixels sur 65536 pixels présentant cette valeur de module.

Par comparaison avec les « modules d'Young » cités dans la littérature, les valeurs de 25 GPa (Hertz sur grain G 3) et de 126 GPa (Hertz sur grain G 2), par exemple, peuvent être considérées comme cohérentes avec les valeurs de « module d'Young » des composants probables des ciments plus ou moins hydratés. La pointe peut avoir été en contact avec des phases hydratées plus moins cristallisées ou encore des zones anhydres donnant les valeurs les plus élevées du module. Par exemple, Plassard[86] a obtenu des valeurs de « module d'Young » de CSH, synthétisés à différentes concentrations d'hydroxyde de calcium, de l'ordre de 319 GPa.

Chaque zone de 1 µm² identifiée comme grain ou ZAC comprenant 65536 courbes est représentée par son « module d'Young » moyen sur la Figure 157.

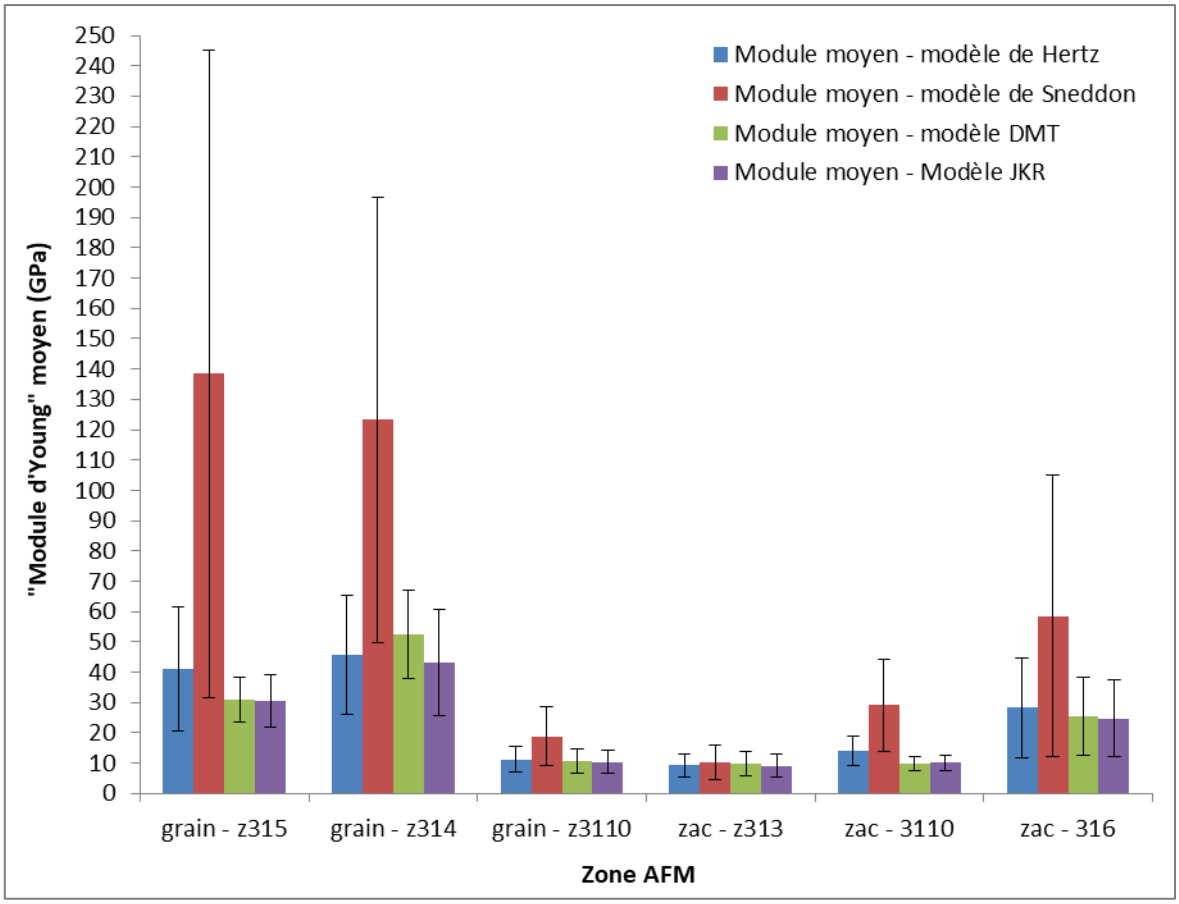


Figure 157 : Moyennes des «modules d'Young» par zone étudiée

Les écarts-types importants mettent en évidence l'hétérogénéité des valeurs de « module d'Young » sur ces zones. Les valeurs moyennes se situent entre 9 GPa et 138 GPa et sont comprises entre 11 GPa et 349 GPa, valeurs citées dans la littérature. Zhu *et al.*[243] ont obtenu une valeur moyenne de module des CSH LD et CSH HD de 24.4 GPa et 30.6 GPa respectivement. Jones[225] a donné une valeur de « module d'Young » de 118 GPa pour les grains anhydres. Velez *et al.*[167] ont trouvé une valeur de « module d'Young » de 145 GPa pour C_3A synthétisés. Les valeurs précédentes ont été évaluées à partir d'essai d'indentation par AFM ou avec d'autres types d'indenteurs. Avec l'AFM en mode Peak Force, Asgari *et al.*[174] ont obtenu des valeurs de « module d'Young » pour des CSH de 11 GPa. Zhu *et al.*[254] ont donné une valeur de « module d'Young » sur une zone hydratée de 25 GPa. La valeur du « module d'Young » obtenue par Li *et al.*[238] sur une pâte hydratée est de 25 GPa.

Les conditions d'essai (âges des échantillons, rapport E/C, AFM/indentation) dans les études citées sont différentes entre elles et avec celles de ce travail ce qui explique les valeurs assez différentes du « module d'Young » obtenues. Il est à noter que, dans la Figure 156, le modèle de Sneddon donne des valeurs nettement supérieures aux autres modèles avec un écart-type beaucoup plus important.

Que l'on observe la répartition des « modules d'Young » grâce aux histogrammes établis par le logiciel, les intervalles de « modules d'Young » ou les moyennes de ces « modules d'Young », une différence d'allures, de répartition des valeurs de « modules d'Young » apparaît entre les zones AFM sur grains et sur ZAC. Les valeurs de « module d'Young » obtenues sur grain ont tendance à être plus élevées que sur les ZAC et il semble qu'une plus grande hétérogénéité existe au niveau des grains qu'au niveau des ZAC. De plus, les valeurs de « module d'Young » et leur moyenne peuvent être différentes selon le modèle de contact choisi.

2.2.2 Modèles non adhésifs ou modèles adhésifs

A l'échelle de l'AFM, l'influence des forces d'adhésion sur le contact pointe surface doit être envisagée. Le choix du modèle adhésif ou non adhésif peut présenter un impact sur l'évaluation des propriétés mécaniques de surface et en particulier le « module d'Young ». Cela peut s'observer au niveau des histogrammes de répartition des « module d'Young » (Figure 151 à Figure 154) ainsi qu'au niveau du Tableau 43. En indentation ou en AFM, mode Peak Force par exemple, celui-ci se détermine à partir de la courbe de décharge en ajustant celle-ci à un modèle de contact et en relevant la profondeur de pénétration au niveau de la surface analysée. La définition de cette profondeur de pénétration se fait selon le modèle de contact considéré. Selon que celui-ci est adhésif ou non adhésif, la profondeur de pénétration est déterminée au niveau de la courbe de charge (saut au contact – Figure 158) ou de la courbe de décharge (intersection avec l'axe des abscisses –Figure 159) respectivement, pour des mesures AFM, en mode Peak Force[283] ou non[293].

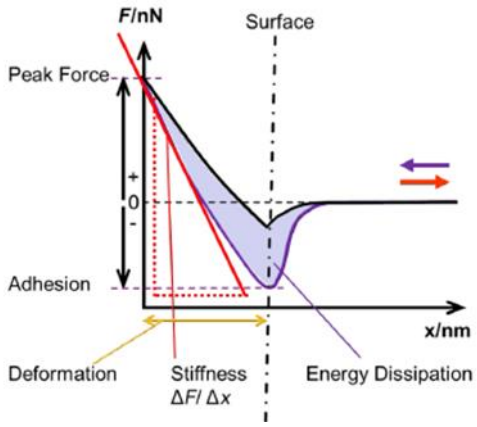


Figure 158 : Courbe « force-séparation » et évaluation des propriétés mécaniques. Définition de la profondeur de pénétration (appelée « deformation ») dans le cas d'une application du modèle DMT, Hiesgen *et al.*, 2013[283]. AFM, mode Peak Force QNM

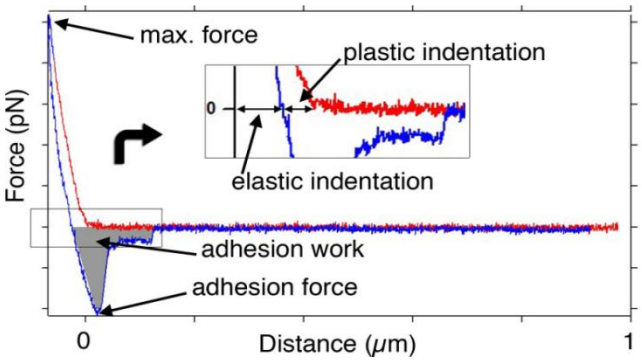


Figure 159 : Courbe « force distance » obtenue par AFM – Pénétrations élastique et plastique au niveau de l'échantillon. AFM, mode autre que Peak Force (Force Mapping). Hassenkam *et al.*, 2009[293]

D'après le Tableau 43, pour toutes les zones, les valeurs de « module d'Young » moyen sont nettement plus proches voire identiques pour les modèles de Hertz, DMT et JKR et très éloignées pour le modèle de Sneddon. Par exemple pour la zone AFM G 2 sur grain, l'écart relatif entre les valeurs de « module d'Young » moyen de Sneddon et de Hertz est de 63 %, il est de 18 % entre DMT et JKR, de 15% entre Hertz et DMT, de 5 % entre Hertz et JKR, et 65 % et 57 % entre Sneddon et DMT et entre Sneddon et JKR respectivement. Pour la zone AFM ZAC 2 au niveau de l'environnement proche d'un grain, l'écart relatif entre les valeurs de « module d'Young » moyen Sneddon et de Hertz est de 52 %, il est de 4 % entre DMT et JKR, de 30 % entre Hertz et DMT, de 27 % entre Hertz et JKR, et 65 % et 66 % entre Sneddon et DMT et entre Sneddon et JKR respectivement (Tableau 44).

Tableau 44 : Ecarts relatifs entre les valeurs de « modules d'Young » moyens calculés suivant les différents modèles de contact Hertz, Sneddon, DMT et JKR

		Ecart relatif (%) entre "modules d'Young" moyens évalués suivant différents modèles de contact					
Elément	Zone	Sneddon / Hertz	DMT / JKR	Hertz / DMT	Hertz / JKR	Sneddon / DMT	Sneddon / JKR
grain - z315	G 1	70	1	24	25	78	78
grain - z314	G 2	63	18	15	5	65	57
grain - z3110	G 3	40	1	6	7	44	44
zac - z313	ZAC 1	9	7	5	2	11	5
zac - 3110	ZAC 2	52	4	30	27	65	66
zac - 316	ZAC 3	52	2	10	12	58	56

L'effet des forces d'adhésion, de la détermination du point de contact et de la préparation des échantillons influent sur la dispersion des résultats[294], comme observé dans les Tableau 43 et Tableau 44.

Le choix entre les deux modèles adhésifs : DMT et JKR impacte faiblement les valeurs calculées de « module d'Young ». De plus, ces valeurs sont proches de celles obtenues avec le modèle de Hertz. Par contre, le modèle de Sneddon donne des valeurs très différentes de celles obtenues avec les modèles adhésifs. Il semble donc que les valeurs de « modules d'Young » dépendent plus fortement du choix des modèles non adhésifs dépendants de la forme de la sonde que des forces d'adhésion (Tableau 43 et Figure 157).

Les cartes des Figure 155 et Figure 156 se ressemblent, quel que soit le modèle. Le gradient de couleurs des cartes correspond à une échelle déterminée par les valeurs de « module d'Young » minimales et maximales. Les valeurs des « modules d'Young » ramenées aux valeurs extrêmes donnent des images semblables. Ces contrastes identiques sont probablement justifiés par des pentes identiques déterminées par le logiciel à partir de la courbe de force mais exploitées différemment.

Ainsi, pour aider au choix d'un modèle de contact, une étude de l'allure des courbes expérimentales de force obtenues, en particulier les courbes de charge, semble judicieuse.

2.3 Etude de la forme du contact pointe/surface

Les courbes de forces sont extraites de mesures réalisées sur deux types de zones : grain et ZAC.

2.3.1 Allures des courbes de force

Allures de courbe au niveau des grains

Trois types de courbes sont présents :

- Courbe dont la charge et la décharge sont superposées et pour lesquelles l'effet des forces d'adhésion n'est pas repéré (Figure 160)
- Courbes dont la charge et la décharge sont séparées (Figure 161)
- Courbe dont l'influence des forces d'adhésion est repérable, saut au retrait pointe/surface, sur la courbe de décharge (Figure 162)

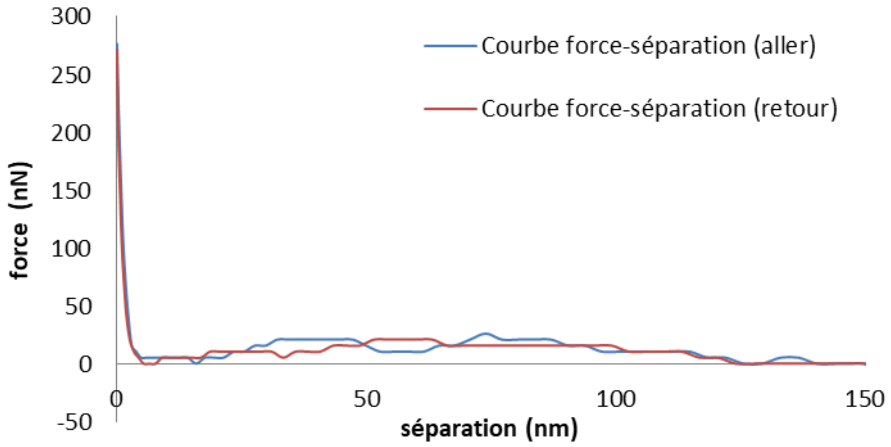


Figure 160 : Courbes force-séparation aller (bleue) et retour (rouge) obtenues au niveau d'un grain (courbe n°1)

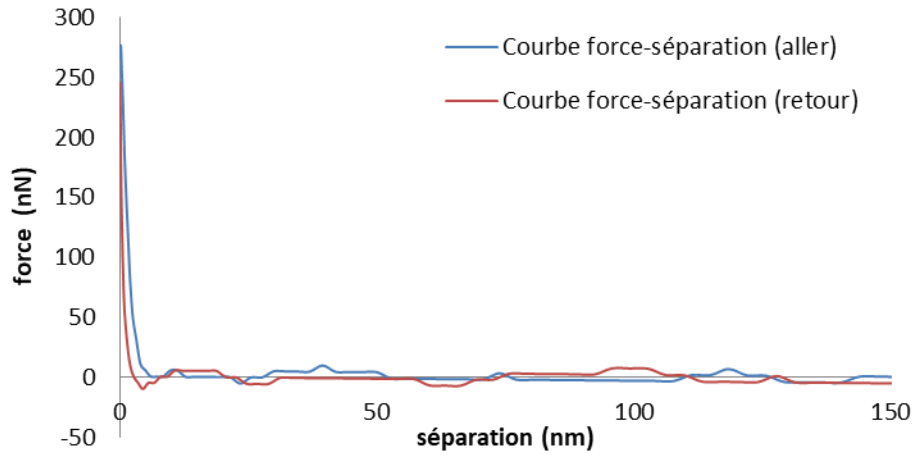


Figure 161 : Courbes force-séparation aller (bleue) et retour (rouge) obtenues au niveau d'un grain (courbe n°3)

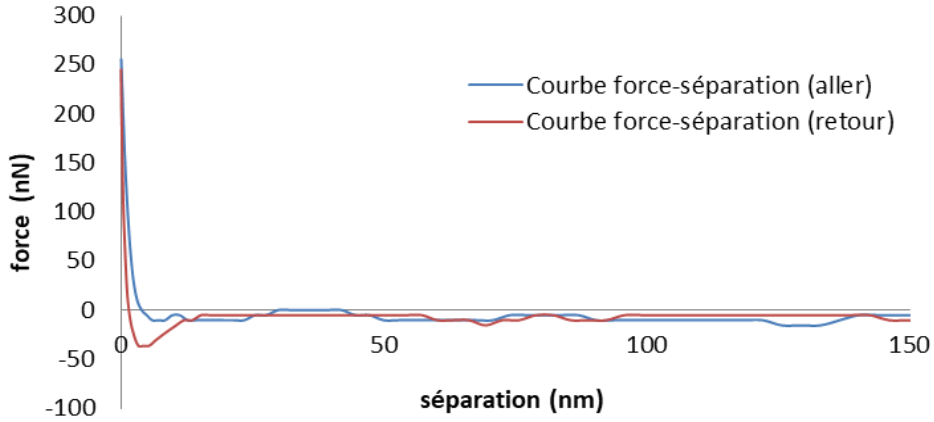


Figure 162 : Courbes force-séparation aller (bleue) et retour (rouge) obtenues au niveau d'un grain (courbe n°2)

Allures de courbe de force au niveau des ZAC

Quatre types de courbe sont repérés :

- Courbe dont la charge et la décharge sont séparées et pour lesquelles l'effet des forces d'adhésion n'est pas repéré (Figure 163)
- Courbe dont l'influence des forces d'adhésion est repérable, saut au retrait pointe/surface, sur la courbe de décharge (Figure 164)
- Courbe dont la charge et la décharge sont nettement séparées et pour lesquelles l'effet des forces d'adhésion n'est pas repéré (Figure 165)

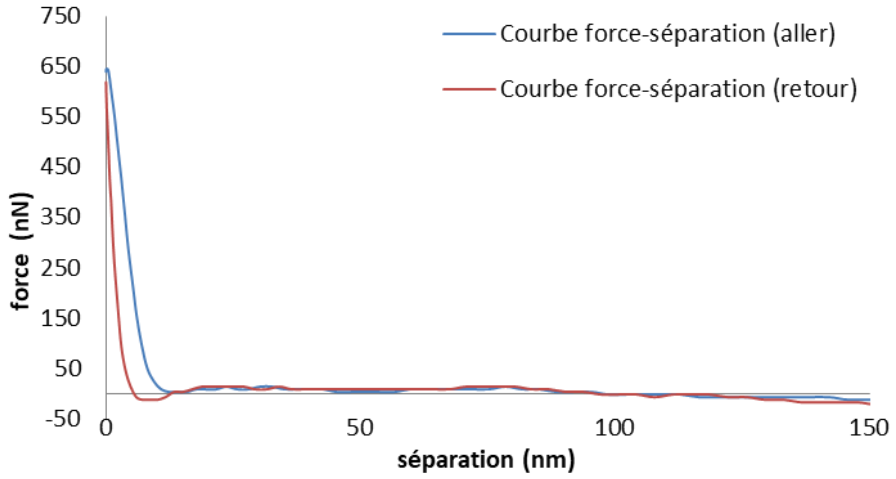


Figure 163 : Courbes force-séparation aller (bleue) et retour (rouge) obtenues au niveau d'une ZAC (courbe n°18)

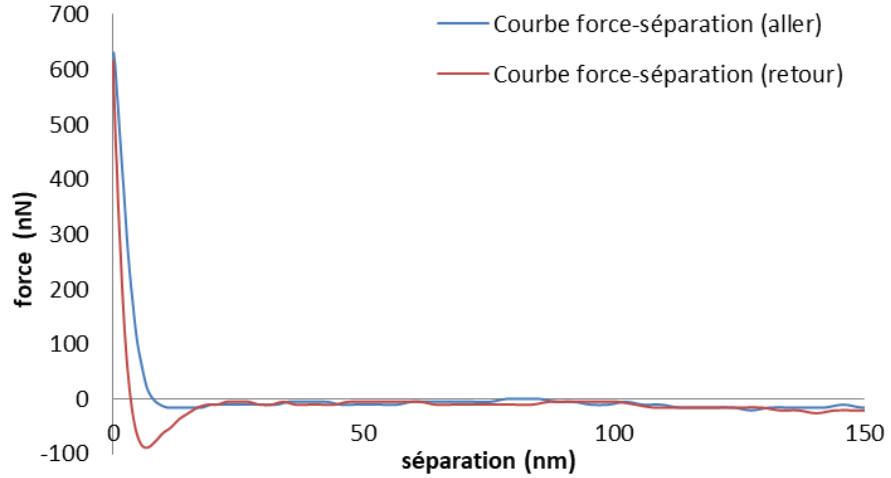


Figure 164 : Courbes force-séparation aller (bleue) et retour (rouge) obtenues au niveau d'une ZAC (courbe n°17)

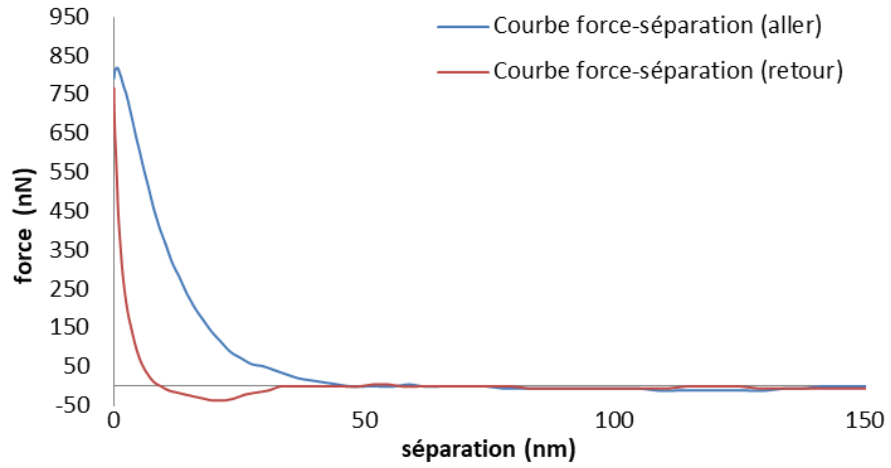


Figure 165 : Courbes force-séparation aller (bleue) et retour (rouge) obtenues au niveau d'une ZAC (courbe n°16)

Pour les portions de courbe avant le contact (phase aller) et après (phase retour), des variations de forces relativement à la ligne de base (Figure 161par exemple) peuvent être dues au codage logiciel (attribution d'une valeur de force en fonction des bits disponibles). En outre, l'amplitude de débattement du piézoélectrique est relativement grande (150 nm), afin de préserver l'intégrité physique du levier vis-à-vis des fortes variations de hauteur de la surface de l'échantillon. Ainsi, durant les phases d'approche et de retrait, le levier peut être soumis à une différence de pression, selon les lames d'air traversées. Cette différence peut induire un léger décalage par rapport à la ligne de base (Figure 160).

De plus, certaines courbes présentent des courbes de décharge à droite de la courbe de charge quelle que soit la zone analysée (Figure 166).Ce décalage illustre la manifestation d'un phénomène d'hystérésis. Il peut être dû à la non-linéarité de la réponse sous tension du piézo-électrique ou encore à la modification de la position du levier en contact avec la surface (forte variation de hauteur par exemple). Ce type de courbe est écarté de l'analyse.

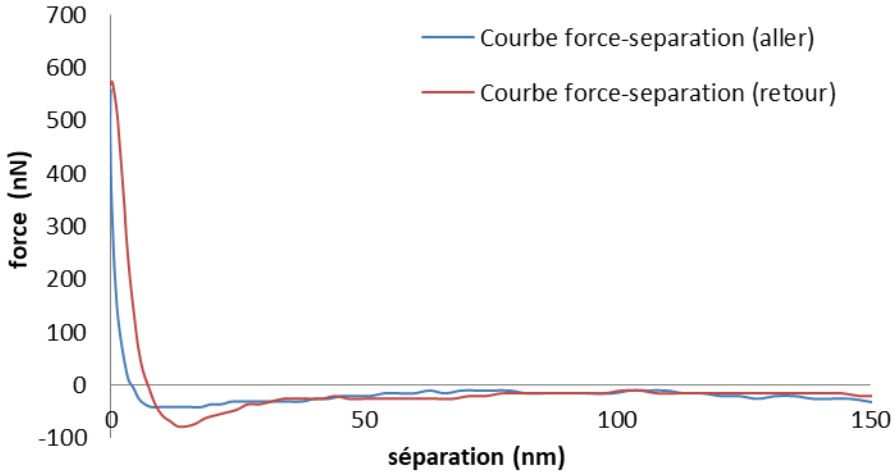


Figure 166 : Exemple de courbe de force écartée de l'analyse. Courbe extraite d'une mesure au niveau d'une ZAC

En les comparant à des courbes de charge-décharge obtenues dans le cas de la nanoindentation, les allures des courbes expérimentales AFM Peak Force obtenues au niveau d'un grain ou de son environnement proche signalent un comportement du matériau proche d'un comportement: élastique (Figure 160) avec un effet possible des forces d'adhésion à la séparation (Figure 162, Figure 164) voire dans certains cas un comportement avec de l'endommagement et avec de l'adhésion (Figure 163, Figure 165).

La procédure « fabriquant » implique le même traitement appliqué sur les 65536 courbes correspondant à la zone de 1µm^2 analysée. Pourtant, lorsqu'on observe leurs allures, une importante hétérogénéité est observée. Ces différences d'allure correspondent aux hétérogénéités chimiques, géométriques et mécaniques de la surface étudiée et constituent donc des informations significatives de la surface qui sont exploitables : un traitement spécifique en fonction de l'allure de la courbe pourrait être effectué et permettre de choisir d'intégrer ou non les forces d'adhésion, et le modèle de contact. Par exemple, Efremov *et al.*[229] ont exploité la méthodologie de Johnson et Greenwood[228] comme critère de choix de modèles adhésifs ou non.

A l'échelle de l'AFM, l'effet des forces d'adhésion peut être repéré et l'allure de la courbe de force en est impactée. Dans le cas des surfaces cimentaires brutes de décoffrage âgées de 24 heures, à l'échelle de la pointe AFM, l'état de surface morphologique peut être relativement accidenté. Des particules (poussières), des molécules d'eau peuvent également se trouver au niveau de la surface cimentaire. De même, l'utilisation répétée de la pointe peut entraîner une modification de sa forme initiale. Ces différentes considérations peuvent induire un changement de la forme du contact pointe/surface et donc des allures de courbe différentes. En indentation, la forme du contact peut être approchée grâce à l'étude de la courbe de charge. Cette méthodologie est donc appliquée afin d'appréhender la forme du contact dans le cas des mesures AFM Peak Force, bien que les deux techniques soient différentes.

2.3.2 Etude des courbes de charge en log-log

Lors du chargement en indentation, la relation entre la force et le déplacement au niveau de la surface peut être approchée par une relation de type puissance. La valeur de l'exposant donne une indication sur la forme du contact. Si celle-ci est proche de 1, l'indenteur est considéré comme un poinçon plat, pour une valeur de 1.5 il s'agit d'un contact sphère/plan, et pour une valeur de 2 d'un contact sphère/cône (Figure 167). Par exemple, Odoni[245] a effectué des mesures de nanoindentation par AFM sur du polystyrène (PS), et appliqué le modèle de Hertz pour des exposants compris entre 1,45 et 1,55 et le modèle de Sneddon pour des exposants entre 1,95 et 2,05. Il a précisé que les modules d'Young sont dispersés dans le cas de faibles profondeurs de pénétration.

Figure 167 : Valeur du coefficient directeur de la courbe log(F)-log(sep) (phase de charge) en fonction de la forme de l'indenteur.

Une analyse de 18 courbes de charge est donc réalisée en vue d'apprécier la forme du contact pointe/surface dans le cas des mesures AFM, en mode Peak Force.

<u>Choix du point initial de chargement</u>

Comme en indentation, la détermination du point de charge initial est délicate et cette définition impacte la valeur du coefficient directeur[222]. La Figure 168 représente la définition potentielle de deux points initiaux de chargement : h1 et h2.

Pour les 18 courbes considérées, l'hypothèse d'un point initial défini au niveau du dernier point du palier, avant chargement (suivant position h1 - Figure 168) est prise.

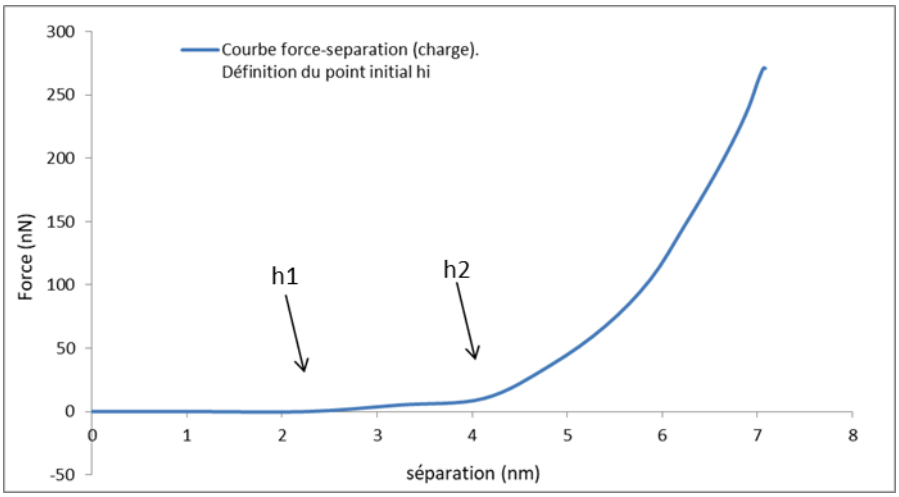


Figure 168 : Définition du point initial de chargement hi sur la courbe force-séparation (charge)

La différence entre les deux positions correspond à une variation de force de 5 nN soit environ 4% de la charge maximale et à une différence de pénétration de 2 nm, soit l'objectif de la pénétration au niveau du matériau, et dans cet exemple 40 % de la pénétration maximale (cas h1) et 60% de la pénétration maximale (cas h2).

Les deux positions du point initial de chargement h1 et h2 induisent des allures de courbe différentes. Selon la position du point initial de chargement, h1 ou h2, le coefficient directeur des courbes log(F)-log(sep) est différent (Figure 169).

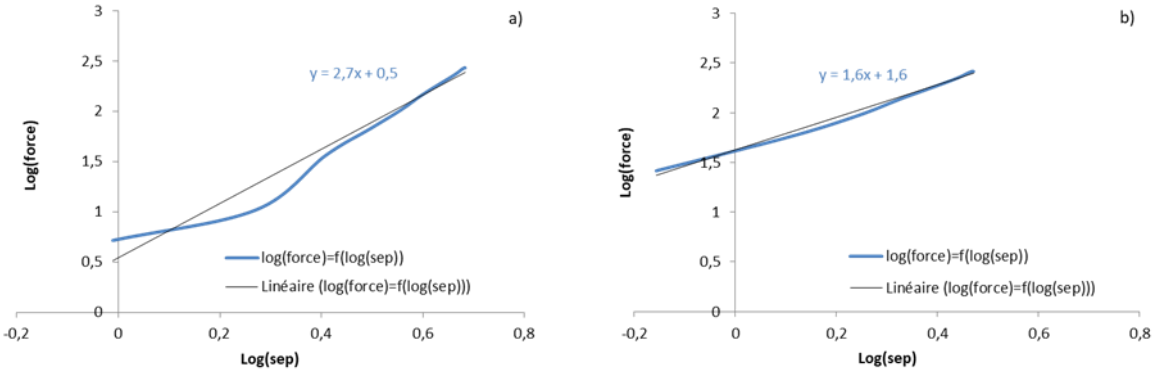


Figure 169 : Influence de la définition du point de chargement initial sur la valeur du coefficient directeur. a) position initiale de chargement h1. b) position initiale de chargement h2

Allure des courbes de force (charge) au niveau de grains

Les forces maximales atteintes pour les courbes au niveau des grains (Figure 170) sont de l'ordre de la centaine de nano Newtons (nN). Sur les 9 courbes considérées, différents comportements semblent se dessiner. Pour un groupe de courbes, toutes relevées sur un même grain : 4, 5 et 6, le comportement en force/déplacement est similaire. Ce n'est pas le cas des six autres courbes. Pour le groupe des courbes 1, 2 et 3 (même grain), pour une force maximale identique, le déplacement (séparation) est différent. On peut donc supposer un comportement différent au niveau de cette zone mesurée sur un même grain. Ceci laisse envisager l'existence d'un matériau différent au niveau du grain. Le même constat peut être établi pour le groupe de courbes : 7, 8 et 9.

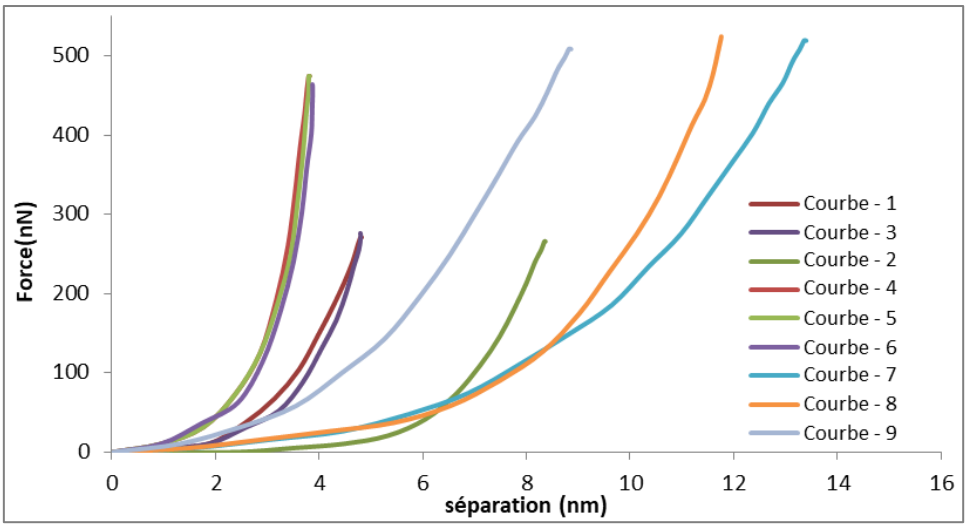


Figure 170 : Allures de courbes expérimentales force-séparation extraites de mesures au niveau de grains

Allure des courbes de force (charge) au niveau de ZAC

Contrairement aux courbes obtenues sur des grains, les courbes relevées au niveau des ZAC (Figure 171) semblent présenter un comportement plus hétérogène. Les forces maximales atteintes varient de la centaine de nN à l'unité du µN. L'augmentation de la force maximale relativement à des mesures sur grain peut indiquer une grande variation de la position du levier, pour ajuster et conserver les valeurs de consigne (couple charge maximale/profondeur de pénétration), le système augmente la charge en fonction des zones (1µm²) analysées. La phase de charge est particulièrement longue pour la courbe 16 comparé aux autres courbes. Le temps entre le point de contact et le point de chargement maximal est de 60 µs, pour une moyenne de 32 ± 9 µs évaluée pour toutes les autres courbes. Le groupe de courbes 10, 11 et 12 extraites d'une même zone mesurée ont un comportement proche. Les deux autres groupes 16, 17 et 18 (autre zone) présentent des allures différentes particulièrement la courbe 16. Enfin, les courbes 13, 14 et 15 (autre zone) montrent une valeur de charge maximale plus faible (400 nN).

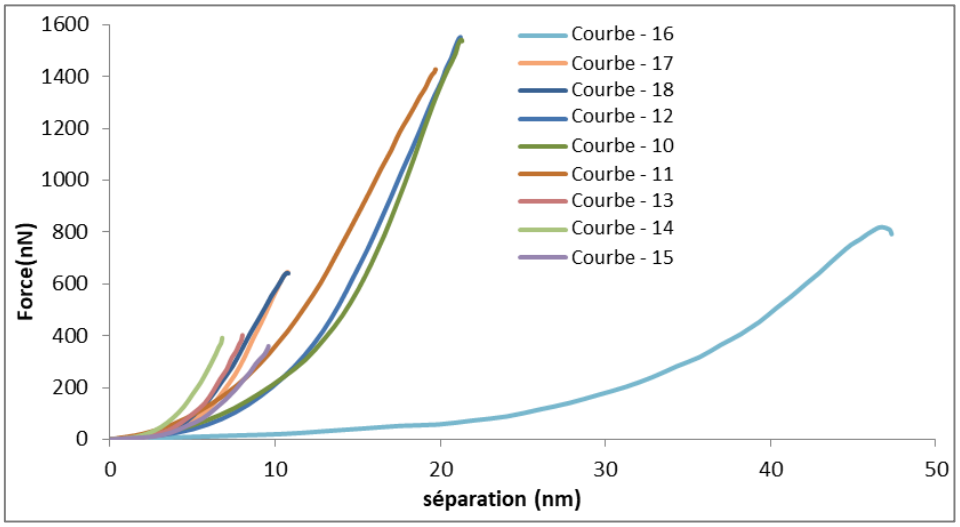


Figure 171 : Allures de courbes expérimentales force-séparation extraites de mesures au niveau de l'environnement proche d'un grain

Sur la base des observations réalisées sur très peu de courbes, associées soit à un grain soit à l'environnement proche d'un grain, la première conclusion est la grande hétérogénéité du comportement des matériaux de surface à l'échelle de l'AFM. Cette hétérogénéité peut être liée à l'hétérogénéité de nature chimique, mais aussi morphologique et mécanique des éléments/matériaux sondés soit au niveau des grains soit au niveau de leur environnement proche. Les dimensions des phases anhydres et hydratées sont de l'ordre micrométrique voire submicrométrique. Les mesures sont réalisées sur des surfaces non préparées, représentatives d'un état de décoffrage à 24 h. Pour aller au-delà du simple constat visuel de l'allure des courbes et pour chercher à évaluer la forme du contact pointe/surface, en s'inspirant des études d'essai d'indentation, une analyse log-log des courbes présentées en Figure 170 et Figure 171 est effectuée.

Etude log-log des courbes de force – phase de charge

Les valeurs des coefficients directeurs évalués par l'approche log-log des courbes de force (charge) sont rapportées dans le Tableau 45. La Figure 172 représente l'évaluation du coefficient directeur suivant une étude log-log de la courbe de force (charge). A l'exception d'une courbe : n°11, toutes les valeurs de coefficient directeur sont supérieures à 2.

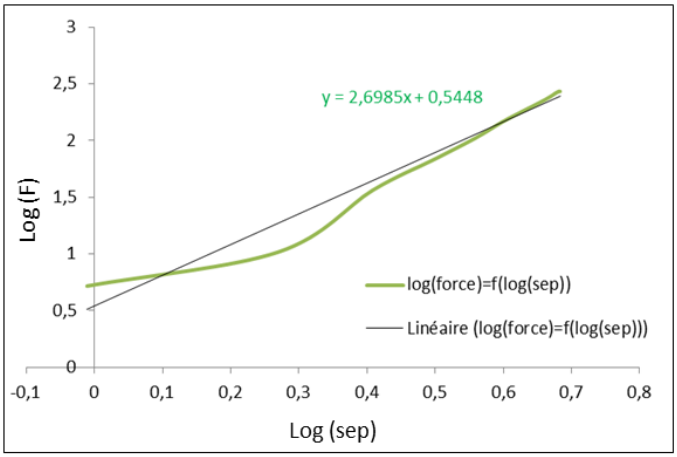


Figure 172 : Exemple de courbe log-log avec évaluation du coefficient directeur, à partir d'une courbe force-séparation sur grain (charge)

De plus, les courbes de force log-log au niveau du grain ou de son environnement proche semblent présenter en majorité une double pente. Le coefficient du premier régime est toujours inférieur à 2, alors que celui du second systématiquement supérieur à 2. Le coefficient du second régime est nettement supérieur à celui obtenu dans l'hypothèse d'un régime unique ; les pentes sont plus fortes. Sur les 18 courbes, 9 au niveau d'un grain et 9 au niveau de l'environnement proche, il semble que le coefficient directeur du deuxième régime ait tendance à être plus important au niveau des grains qu'au niveau de l'environnement proche.

Les valeurs des coefficients directeurs des courbes de charge en AFM Peak Force montrent un comportement non assimilable à un comportement suivant une loi puissance soit de type sphère/plan (coefficient directeur de 1.5) soit cône/plan (coefficient directeur de 2) sur le nombre de courbes (18) étudiées, présentant des allures fréquemment observées.

Tableau 45 : Synthèse des valeurs des coefficients directeurs évalués par une approche log-log des courbes de force (charge), localisées au niveau de grains et de ZAC

		Etude forme contact – Approche log-log courbe de charge			
Elément	Zone	courbe	coef dir // log-log	coef 1er régime	coef dir 2e régime
grain - z315	G 1	1	2,7	1,1	3,2
		2	2,6	1,7	3,1
		3	2,7	1,1	3,6
grain - z314	G 2	4	2,9	1,8	4,2
		5	2,8	1,8	4,1
		6	3,3	1,6	4,8
grain - z3110	G 3	7	2,3	1,6	2,9
		8	2,4	1,5	3,8
		9	2,1	pente unique	pente unique
zac - z313	ZAC 1	10	2,1	1,3	2,7
		11	1,9	pente unique	pente unique
		12	2,4	1,4	2,6
zac - 3110	ZAC 2	13	2,5	1,8	3
		14	2,5	pente unique	pente unique
		15	2,3	1	2,7
zac - 316	ZAC 3	16	2,1	1	2,8
		17	2,6	1,7	3
		18	2,5	pente unique	pente unique

L'étude du coefficient directeur des courbes log-log met en évidence que l'application des modèles classiques de la théorie du contact en mode Peak Force AFM doit être faite avec prudence. Entre les deux techniques : Peak Force et indentation, des différences de matériels de mesure, de procédures d'essai et d'échelles relatives des surfaces en contact (sonde/échantillon) existent. Il apparaît clairement que les modèles classiques de la théorie du contact (Hertz, Sneddon, DMT ou JKR) sont utilisés, en AFM Peak Force, dans des conditions qui ne respectent pas toujours leurs hypothèses. Les propriétés mécaniques, comme par exemple le « module d'Young », qui sont extraites de l'application de ces modèles sont donc à considérer avec circonspection.

Les différences entre ces deux techniques relèvent de leur principe de fonctionnement. C'est pourquoi les hypothèses expliquant les changements possibles des valeurs de coefficient directeur peuvent être liées notamment à :

- A la géométrie du système pointe + levier
- A la géométrie de la surface
- A un gradient de propriétés
- A la présence de forces d'adhésion attractives: forces électrostatiques, forces de Van der Waals et de capillarité

Géométrie du système pointe + levier

Si, comme en indentation, les coefficients directeurs proches de 1.5 et 2 correspondent respectivement à un contact sphère/plan et cône/plan, des valeurs de coefficient directeur supérieures à 2 pourraient signer une forme de pointe concave ou une forme de contact concave (Figure 167).

La forme de la pointe AFM peut être modifiée par son utilisation répétée. Des observations au MEB pourraient être pratiquées après chaque zone AFM mesurée pour s'assurer de la conservation de la forme de pointe ou non. L'ajout de cette étape alourdirait fortement le protocole de mesure. Durant, la thèse, différentes pointes AFM ont été utilisées pour scanner les surfaces cimentaires. Des observations au MEB d'une pointe (Figure 173) ont été réalisées après 225 mesures dont 113 sur pâte de ciment.

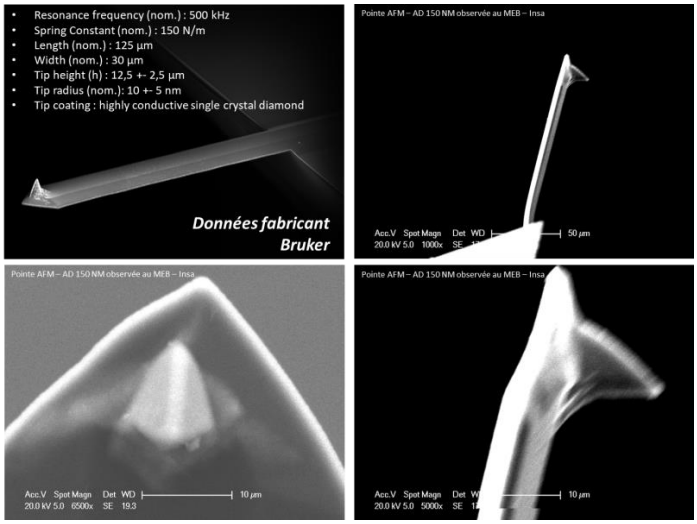


Figure 173 : Observations MEB d'une pointe après plusieurs utilisations

Les images MEB ne permettent pas de visualiser une modification de la géométrie de la pointe, après plus de 100 utilisations sur pâte cimentaire. Cependant, la géométrie de la pointe peut être aussi modifiée en raison d'un dépôt de matière sur la pointe, impossible à visualiser après chaque utilisation. Cette matière déposée est difficilement quantifiable en nature et dimension. En outre, cette matière peut être retirée avec les calibrations sur d'autres échantillons, les mesures sur la surface cimentaire ou la vérification de l'alignement avec la grille de calibration.

L'évaluation de la forme du contact par une étude log-log des courbes de charge et la détermination du coefficient directeur s'inspire des analyses d'essais d'indentation. En mode Peak Force, la sonde n'est pas censée laisser une empreinte résiduelle au niveau de la surface et le temps de contact entre la pointe et les surfaces AFM est faible. Dans cette thèse, il est en moyenne de 65 ± 21 µs (grains et ZAC confondus)**.** En mode Peak Force, le chargement de la surface se fait par application d'une tension à un tube piézoélectrique qui supporte un levier incliné d'environ 10°, lui-même portant une pointe fixée à son extrémité. La forme de la pointe est difficilement assimilable à une sphère ou à un cône parfait. Elle présente des dimensions de quelques unités ou une dizaine de nm. Le levier AFM possède une raideur relative et peut donc fléchir. Même si la pointe seule est supposée être en contact avec la surface, c'est le suivi du déplacement du système solidaire pointe-levier sous l'impulsion du piézoélectrique qui permet de scanner la surface. L'axe de chargement du

piézoélectrique est décalé par rapport au point de chargement pointe/surface. En raison de la raideur du levier, le système possède une capacité de déplacement interne. En indentation, la pointe, indenteur aux dimensions de quelques centaines de nm, est solidaire d'une colonne de chargement de même axe, vertical, au point de chargement de la surface. Ce système indenteur-colonne de même axe scanne la surface et ne présente pas de déplacement propre interne. Lors de la phase de chargement en mode Peak Force, le dépassement d'un coefficient 2 (courbe log-log) peut être en partie expliqué par cette raideur relative du levier et la non-linéaire de son comportement qui existe dans le système AFM pointe+levier et qui n'est pas présente dans le système de l'indentation. La Figure 174 montre l'évolution de la sensibilité de déflexion en fonction de la tension appliquée au piézoélectrique.

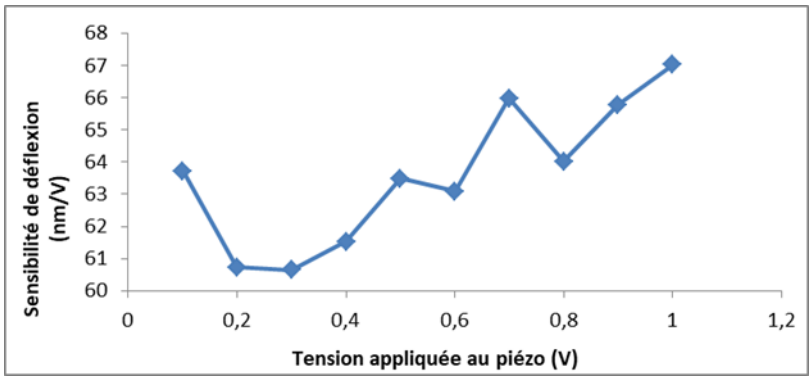


Figure 174 : Evolution de la sensibilité de déflexion du levier AFM en fonction de la tension appliquée au piézo.

La sensibilité de déflexion permet de convertir le signal de tension (V) en signal de déplacement (nm) du levier. Elle permet d'évaluer le déplacement du levier et donc de construire les courbes de force AFM. Les courbes forces-séparation à partir desquelles est réalisée l'étude log-log sont établies à partir des courbes forces-distance auxquelles est retirée la déflexion (déplacement mesuré par le système laser) du levier. Avec le système pointe-levier pour un contact avec un échantillon de saphir et pour une variation de tension de 0.1 V à 1 V, par exemple, la sensibilité de la déflexion varie de manière non linéaire selon la tension appliquée. Sa valeur moyenne est de 63.60 nm/V avec un écart-type de 2.21 nm/V, soit environ 3% de dispersion des valeurs de sensibilité de déflexion par rapport à la valeur moyenne. La sensibilité de déflexion tend à diminuer entre 0.1 V et 0.4 V puis à augmenter à partir de 0.4 V. Lors de la calibration du levier, la sensibilité de la déflexion est déterminée pour une valeur de tension qui peut ne pas correspondre exactement à la tension qui sera appliquée lors du scan de l'échantillon. L'évaluation du déplacement du levier lors du scan de l'échantillon peut ainsi être faussée. Le logiciel considère une relation linéaire de la sensibilité de la déflexion et de la tension, or la Figure 174 montre qu'il n'y a pas de relation linéaire. L'erreur, qui peut exister sur l'évaluation du déplacement du levier, se répercute lorsque ce déplacement du levier est retiré pour construire la courbe force-séparation.

Géométrie de la surface cimentaire

La géométrie particulière de la surface analysée est liée au fait que celle-ci est brute de décoffrage, âgée de 24h et non polie. Les mesures AFM sont réalisées sur des zones dont les variations de hauteurs restent inférieures au débattement du piézoélectrique (± 6µm). Malgré cela, les variations de hauteurs peuvent induire des pentes relativement importantes par rapport à la dimension de la pointe. Les CSH, par exemple, peuvent former des amas globulaires de l'ordre du µm[92,174,196,236] (Figure 175). Les dimensions des particules de CSH peuvent varier selon l'âge de l'échantillon. A 2h d'hydratation, sur une surface de 1.5 µm², des amas globulaires sont observables[174] et le delta de hauteurs est de 113.7 nm. A 20h d'hydratation, les CSH peuvent présenter[92] des dimensions supérieures à 100 nm ainsi que des formes arrondies sur une surface de 2µm². Des formes globulaires sont également observées[236] à trois jours d'hydratation et le delta de hauteur est de 0-100 nm sur une surface de 480 nm². Le même type de morphologie se retrouve sur des échantillons âgés de 10 jours au niveau desquels des particules sphériques de 200-700 nm sont observées[196].

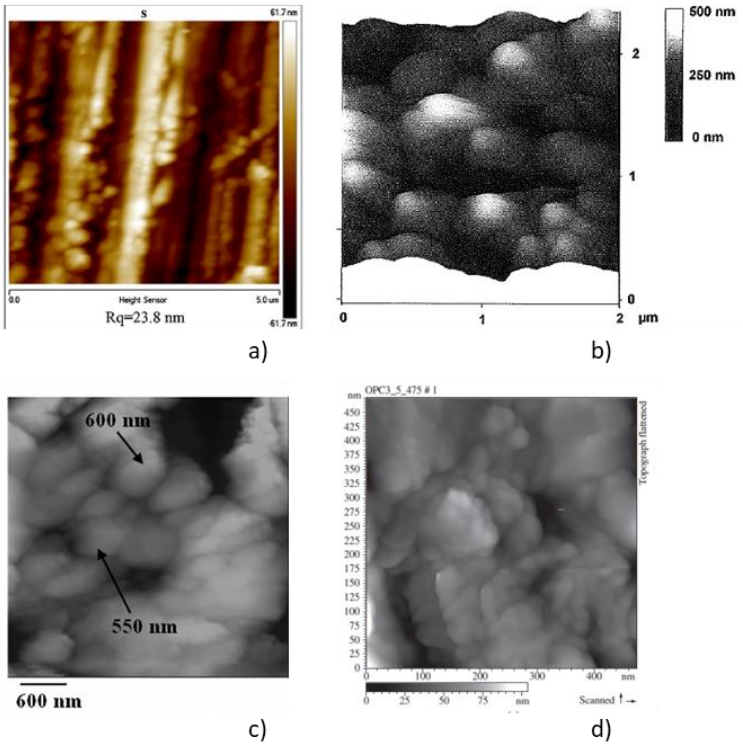


Figure 175 : Phases CSH observées à l'AFM à différents temps d'hydratation mise en évidence d'une forme globulaire et de dimensions de l'ordre de la centaine de nm : a) Asgari *et al.,* 2016[174], b) Garrault-Gauffinet, 1998[92], c) Mondal, 2008[196], d) Dwivedi *et al.*, 2008[236]

De plus, au niveau des grains anhydres observés, des hydrates peuvent aussi être présents[67,74,78,92]. Dans ce travail, la surface des échantillons est non polie, sans imprégnation ni enrobage. Lors de l'approche, la pointe peut venir en contact de CSH et de cristaux fragiles. La surface de la pointe ne serait alors pas entièrement en contact avec des matériaux mais progressivement en contact avec ceux-ci au fur et à mesure du chargement (Figure 176).

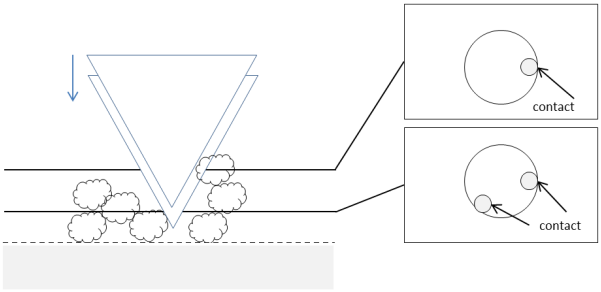


Figure 176 : Exemple simplifié d'une forme de contact progressive entre la pointe et la surface

En outre, le chargement progressif des éléments fragiles pourrait induire un tassement, une compaction de surface. Ce phénomène est en effet relevé lors des préparations de surface des échantillons comme le polissage[172,237,238]. Le comportement mécanique qui serait alors observé ne correspondrait plus à celui d'une phase cimentaire mais de cette structure de surface modifiée.

Gradient de propriétés

Les courbes log-log de force au niveau du grain ou de son environnement proche présentent des coefficients directeurs supérieurs à 2 et en majorité une double pente. Cette tendance peut être mise en parallèle avec une forme de contact progressive mais aussi une variation du comportement mécanique du point analysé. Une fois la pointe entrée en contact avec la matière, si le matériau plus en profondeur est de nature proche de celle en début de chargement (en début de contact), cette faible hétérogénéité induit un plus faible saut entre les pentes du premier régime et du second. Cela semble être le cas au niveau de l'environnement proche du grain. Dans cette logique, une variation plus importante du comportement (plus forte hétérogénéité) au fur et à mesure du chargement pourrait être représentée par la variation plus importante du coefficient directeur entre le premier régime et le second. Ce qui semble se produire au niveau du grain. Il pourrait donc exister un gradient de propriétés selon les différentes zones AFM mesurées. Cette hypothèse est cohérente avec la théorie de l'hydratation et la prise des ciments. Les grains observés peuvent être des anhydres ou des hydrates sous formes de cristaux importants sur lesquels se développent des hydrates : des CSH par exemple. L'épaisseur d'une couche de CSH sur un grain d'alite après 4h d'hydratation a ainsi été évaluée à 600 nm[74]. Sur une surface 15µmx15µm, la hauteur relative d'une couche de CSH peut passer de 100 nm à 5 h d'hydratation à 500 nm à 20h d'hydratation[92]. Sur les surfaces cimentaires brutes de décoffrage à 24h, l'épaisseur de la couche de CSH par rapport à un grain anhydre est délicate à évaluer. La croissance des CSH n'est pas homogène à la surface des anhydres, et même si à 24 h les grains anhydres peuvent être en majorité recouverts d'hydrates, de CSH, cette couche est fragilisée, voire arrachée par le décoffrage. Un dépôt (Figure 177) est en effet observable au niveau de la surface de coffrage.

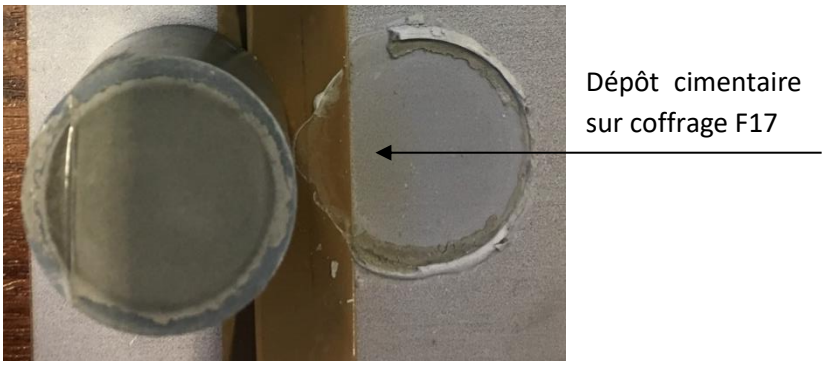


Figure 177 : Dépôt cimentaire sur une surface coffrage F17, après un décoffrage à 24 heures suivant l'essai de préfissuration

Une partie de la surface des anhydres peut ainsi être découverte. En outre, le contact avec le coffrage peut créer des conditions telles que la croissance d'hydrates à la surface d'un grain anhydre soit inhibée en fonction de la quantité d'eau à disposition par exemple[78,95]. Dans l'environnement proche des grains, les hydrates sont majoritairement des CSH.

Des modèles à gradient de propriétés, dans le cas d'essais d'indentation sur matériaux cimentaires ou d'autres matériaux existent[239,295]. En indentation sur matériaux cimentaires, l'effet de la porosité dans les modèles d'évaluation du module d'Young a été intégré[239,257]. Dans le cas d'exploitation de courbes obtenues avec le mode Peak Force, les volumes sollicités ainsi que les forces exercées sont beaucoup plus faibles et aucun modèle de la littérature, à notre connaissance, ne propose d'intégrer l'effet de porosité dans le volume sollicité sous la pointe ou même un gradient de propriété. La définition du volume d'interaction, du volume sondé est complexe à l'échelle de l'AFM. En effet, à l'échelle de la zone d'intérêt mesurée, les dimensions de la pointe (quelques nanomètres) et celles des plus petites hétérogénéités peuvent être relativement proches. Les nanoparticules de CSH qui s'agrègent ont été décrites[92,95] comme des particules de dimensions 5 nm x 30 nm x 60 nm. Ces nanoparticules s'associent pour former des flocs de plus ou moins grandes dimensions (dizaines de nm au µm). Ainsi, la distinction et l'attribution de la réponse d'une phase unique sont extrêmement complexes à déterminer.

Présence de forces attractives : forces électrostatiques, forces de Van der Waals et de capillarité

Les forces électrostatiques apparaissent lorsque les surfaces échantillon – pointe sont conductrices ou chargées ou que la différence de potentiel est non nulle. Elles peuvent être évaluées à - 0.2 nN dans certaines conditions[135]. Dans l'étude des forces interparticulaires entre CSH, avec un autre mode que le Peak Force et un autre type de pointe que celle de cette thèse, les forces électrostatiques n'ont pas été considérées lors de mesures dans l'air[86]. Bien que certaines pointes diamant puissent être conductrices, celle utilisée pour les essais de cette thèse, en interaction avec des matériaux cimentaires non conducteurs, ne l'est pas. Outre les forces électrostatiques, les forces d'adhésion détectables peuvent être des forces de Van der Waals et/ou des forces capillaires, nommées forces de Laplace[86], dans le cas de mesures effectuées dans l'air. En mode Peak Force QNM et avec des matériaux cimentaires, l'effet des forces électrostatiques a été mentionné dans le cas de mesures en environnement liquide : solution de nano-silice[174] ou solutions aqueuse/sulfatée[201].

Il est rappelé que pour conserver les échantillons de pâte cimentaire à 24h d'hydratation, ceux-ci sont totalement immergés dans l'acétone et sortis 10 minutes avant les mesures qui sont réalisées à l'air libre. L'acétone est très volatil[296]. Le taux d'humidité relative dans le laboratoire est de 30 % ± 3% et la température de 25 °C ± 1°C. La surface des échantillons et celle de la pointe peuvent ainsi adsorber des molécules d'eau contenues dans l'air ambiant. Un ménisque de condensation peut donc se former et générer des forces capillaires à la surface de la pointe en contact avec l'échantillon. D'après Mege[134], l'effet des forces de capillarité n'est pas négligeable lorsque l'humidité relative est supérieure à 10 %. Pour Brogly *et al.*[215], l'effet des forces de capillarité sur des surfaces de différents polymères est à considérer pour une humidité relative de 30%. Plassard[86] a étudié les forces d'interaction entre CSH lors de la cohésion du ciment, et indiqué qu'un ménisque d'eau se forme autour de 32 % d'humidité relative.

Plassard[86] a évalué les forces de Van der Waals entre une pointe de silice et un plan recristallisé de CSH à 39,4 ± 1,8 nN à 0% d'humidité relative. Il a montré que les valeurs des forces d'adhérence varient selon l'humidité relative et la nature de la pointe (Figure 178).

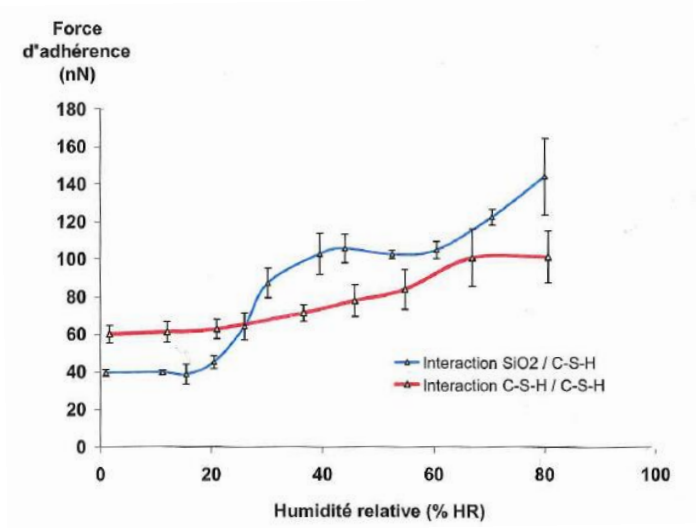


Figure 178 : Forces de Van der Waals mesurées entre une pointe de silice et des CSH (bleu) et une pointe recouverte de CSH et des CSH (rouge), Plassard, 2005[86]

Il a mesuré ainsi les forces de capillarité à 104.7 ± 8.4 nN entre une pointe de silice et des CSH, à 80 % d'humidité relative.

Dans ce travail de thèse, les surfaces cimentaires brutes de décoffrage et âgées de 24h sont hétérogènes, rugueuses et non totalement hydratées. Une différence d'énergie de surface existe entre anhydres et hydrates qui sont présents au niveau de telles surfaces. L'angle de contact formé entre l'eau et ces surfaces est complexe à mesurer. L'orientation et la morphologie de surface des phases anhydres ou hydratées impactent l'énergie de surface. Par conséquence, la formation du ménisque de condensation et la contribution des forces de Laplace sont susceptibles d'être différentes d'un point à analyser à un autre : de 40 à 140 nN environ dans le cas d'une pointe de silice sur des CSH[86]. A 30 % d'humidité relative, la valeur des forces d'adhérence est proche de 70 nN. Ceci explique que les 18 courbes sélectionnées (exemples Figure 160 à Figure 165) montrent peu ou pas de saut au contact et/ou retrait.

2.4 Conclusion

L'étude approfondie au cas par cas de courbes de force obtenues par AFM sur pâte cimentaire âgée de 24h et brute de décoffrage démontre qu'il est extrêmement complexe de définir une forme de contact unique et pérenne pour une zone AFM analysée. Pour appliquer les modèles de mécanique du contact et extraire des propriétés mécaniques comme le « module d'Young » d'une phase de ciment, il est nécessaire de recourir à des hypothèses sur la forme du contact, les propriétés de la pointe mais également sur la forme et les propriétés de la surface du matériau sondé. Un certain nombre d'auteurs ont effectué des mesures du comportement mécanique de surfaces cimentaires par nanoindentation par AFM et par AFM Peak Force. Ils mettent tous en évidence la difficulté de détermination des valeurs telles que le « module d'Young » au regard de l'hétérogénéité à l'échelle nanométrique de ce type de matériau. C'est pourquoi l'analyse et le traitement des courbes de force AFM sont extrêmement dépendants des hypothèses choisies. L'étude comparative des histogrammes de distribution des « modules d'Young », de la moyenne de ces « modules d'Young », des intervalles de distribution ainsi que des cartographies obtenues grâce au logiciel « fabricant » permet de déterminer des modules cohérents avec ceux trouver dans la littérature. Il existe de plus une cohérence entre les cartographies selon les modèles de contact employés : les zones de « module d'Young » plus élevés avec un modèle de contact le restent en changeant de modèle. Les valeurs moyennes et les intervalles de « modules d'Young » peuvent par contre être modifiés. La différence est importante entre les deux modèles non adhésifs, Hertz et Sneddon et signe l'influence non négligeable de la forme du contact pointe/surface considérée. Cette influence semble en outre être plus importante que celle de l'intégration des forces d'adhésion dans les modèles de contact. Effectivement, la différence de valeur de « module d'Young » entre les modèles de Hertz et les modèles adhésifs DMT et JKR est faible. En indentation, le « module d'Young » des matériaux est calculé sur la courbe de décharge en connaissant la forme de contact pointe/surface. En s'inspirant de l'analyse log-log des courbes de charge, telle qu'elle est effectuée en indentation, différentes hypothèses émergent pour expliquer qu'en AFM Peak Force, les coefficients directeurs sont éloignés de 1.5 ou 2 par exemple. Ces hypothèses sont liées notamment à la géométrie du système pointe-levier, à la présence de forces d'adhésion, à la géométrie et à la présence d'un gradient de propriétés de la surface de l'échantillon. Dans ces conditions et à partir des essais expérimentaux en AFM Peak Force, avancer qu'il est possible de calculer une valeur de module d'Young « réelle » pour une phase cimentaire (anhydre ou hydrates) apparaît incohérent.

Néanmoins, l'analyse comparative des données extraites du logiciel (répartition des valeurs et moyennes de « modules d'Young ») permet de constater une différence de comportement entre les zones AFM mesurées sur un grain et celles mesurées sur l'environnement proche du grain (ZAC). En effet, au niveau des grains, les valeurs de « module d'Young » tendent à être plus élevées que sur les ZAC et il semble qu'une plus grande hétérogénéité existe au niveau des grains qu'au niveau des ZAC. Une caractéristique mécanique différente entre ces deux zones (grain et ZAC) semble alors pouvoir être observée grâce à une étude comparative des valeurs de « module d'Young ». Etudier la répartition de ces valeurs de « module d'Young » et leur moyenne sur des surfaces cimentaires en contact avec différents types de coffrage peut ainsi permettre de comprendre comment l'état de surface du coffrage peut impacter celui du parement, notamment sur la présence en surface de grains plus ou moins hydratés.

Dans le but d'affiner l'analyse des courbes obtenues grâce au mode Peak Force, il apparaît nécessaire d'élaborer un programme pour extraire les données brutes de l'AFM et reconstruire les courbes de force. Il est tout à fait possible d'analyser les informations obtenues par l'étude des valeurs de « module d'Young », et de s'intéresser à la raideur de contact, caractéristique exploitée en indentation. Cette raideur de contact est calculée sur la courbe de décharge et au niveau de surfaces en contact avec différents types de coffrage. L'un des intérêts majeurs de l'étude de la raideur de contact est qu'elle ne fait pas intervenir de modèle de contact, seule la pente à la décharge est considérée.

Dans la suite de ce chapitre, deux études comparatives sont réalisées : la première s'intéresse aux raideurs de contact (fréquences et moyennes) qui sont associées aux surfaces cimentaires en contact avec différents types de coffrage, la seconde considère ces mêmes surfaces mais concerne les valeurs de « module d'Young » (fréquences et moyennes) qui y sont associées.

3 Etude de la raideur de contact

3.1 Raideur de contact : Exploitation des données brutes AFM

En indentation, la raideur de contact permet d'extraire des informations sur le comportement mécanique du matériau. En supposant un début de décharge élastique, la raideur de contact peut être évaluée à partir des courbes de force. Sans connaissance de la forme du contact pointe/surface durant les essais AFM, sans choisir un modèle de contact, cette raideur de contact peut permettre d'observer des différences de comportement mécanique entre les zones testées.

3.1.1 Construction des courbes de force

A partir des courbes de forces reconstruites grâce au programme Python (Annexe IV), la raideur peut être calculée sur les courbes de décharge. Afin que les deux courbes d'approche et de retrait possèdent des points aux abscisses identiques, une interpolation linéaire est réalisée entre les points de la courbe d'approche et ceux de la courbe de retrait (Figure 179).

Ces interpolations linéaires sont réalisées tant que l'ordonnée (force) des points des deux courbes reste supérieure ou égale à un seuil de force programmable. Ce seuil de force est exprimé par un pourcentage de la force maximale atteinte. Il est défini à 30 % de la force maximale atteinte.

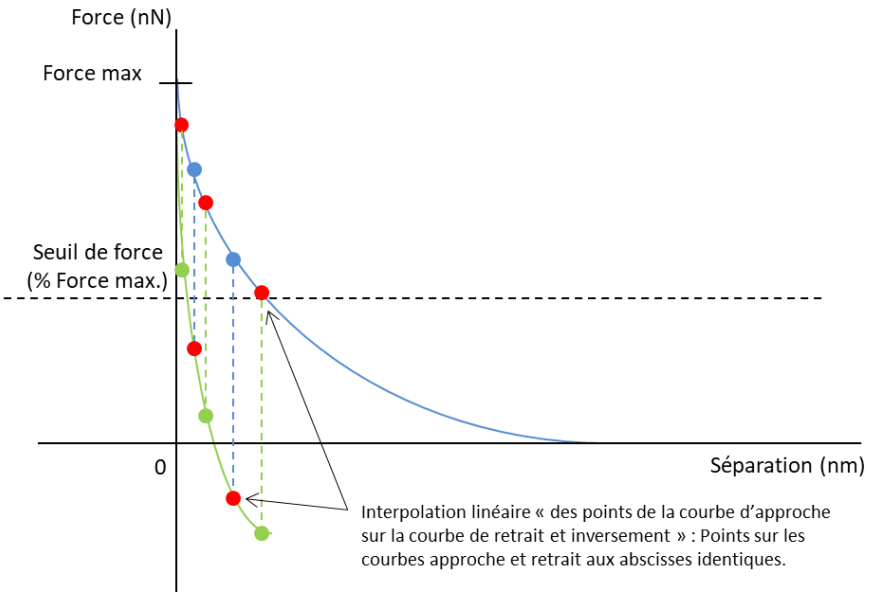


Figure 179 : Représentation schématique de l'interpolation linéaire des points de la courbe d'approche sur la courbe de retrait et inversement.

3.1.2 Manifestation d'un phénomène d'hystérésis : critère d'exclusion des courbes de force

Certaines allures de courbes montrent un phénomène d'hystérésis : la courbe d'approche est « en-dessous » de la courbe de retrait (Figure 166). En mode AFM Peak Force, l'aire comprise entre les deux courbes approche et retrait est appelée « énergie de dissipation »[235,283] (Figure 158). Pour filtrer les courbes de force dont l'allure présente une hystérésis, l'aire (en nN.nm) entre les deux courbes est évaluée puis comparée à une valeur seuil appelée « valeur de seuil d'énergie ». Un critère d'exclusion des courbes de force est ainsi établi sur la base de l'évaluation de l' « énergie de dissipation ». Si cette aire est supérieure ou égale à la valeur de seuil, les courbes approche-retrait sont conservées.

L'intégrale $\int_0^{S_{seuil}}(F_A(x) - F_R(x))\,.\,dx$ permet de calculer l'aire comprise entre les deux courbes (Figure 180). Le seuil de force, préalablement défini et programmable, permet de définir l'intervalle de la variable x.

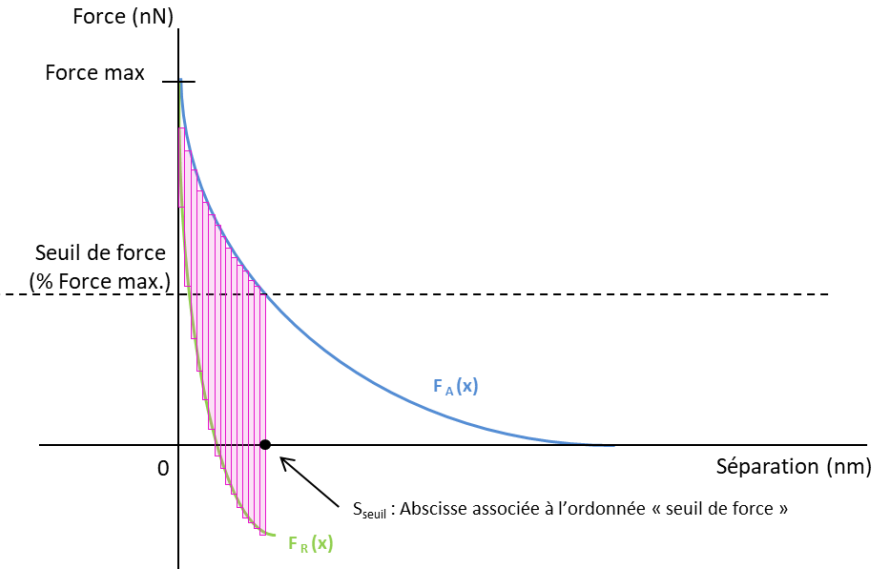


Figure 180 : Représentation schématique globale de l'aire comprise entre les courbes d'approche et de retrait

Le calcul de l'intégrale utilise la méthode des rectangles. L'aire de ces rectangles, égale à (F_{Ai} – F_{Ri}) x (S_i – S_{i-1}) (Figure 181) s'exprime ainsi en nN.nm (N.m : unité égale à une joule, unité d'énergie). Par définition, la différence S_i – S_{i-1} ne peut être négative. Tant que la courbe d'approche est au-dessus de la courbe de retrait, la différence de force, $F_{A\ i}$ – $F_{R\ i}$ n'est pas négative, la valeur de l'aire du rectangle est donc positive. Lorsque la courbe de retrait se positionne « au-dessus » de la courbe d'approche, alors la différence de force est négative et l'aire du rectangle l'est également.

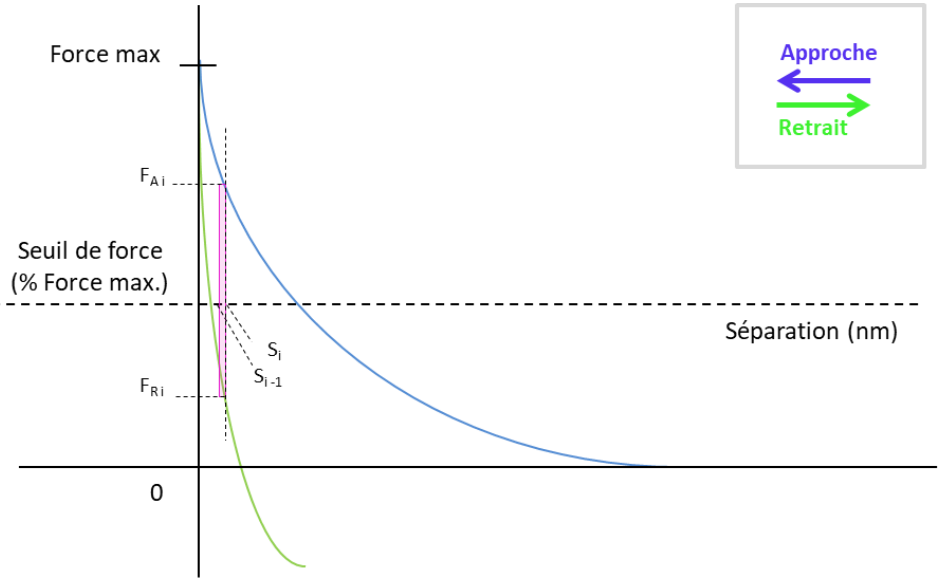


Figure 181 : Représentation schématique de l'aire d'un rectangle composant l'aire totale comprise entre les courbes approche et retrait

3.1.3 Impact des paramètres du critère d'exclusion

Une valeur de seuil d'énergie fixée à 0 nN.nm est considérée en phase de test du programme. Cette valeur nulle exclut les courbes de force pour lesquelles le passage de la phase de chargement (approche) à la phase de déchargement (retrait) se produit avec une inversion de la position des courbes. La Figure 182 illustre une telle courbe : le premier point de la phase de déchargement est localisé à droite de la courbe de chargement, le point d'abscisse identique mais localisé sur la courbe de chargement présente une ordonnée inférieure.

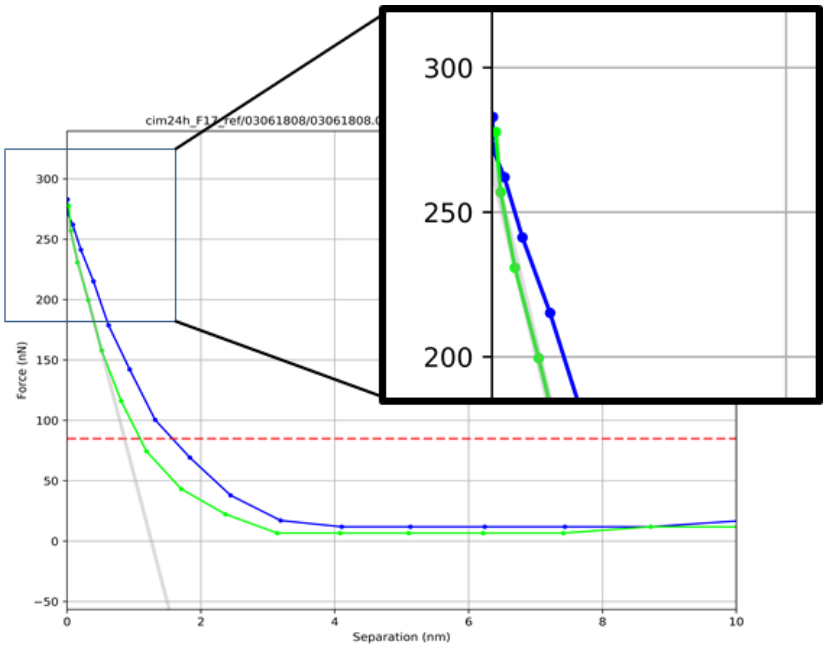


Figure 182 : Courbe de force qui est exclue lorsque la valeur de seuil d'énergie est fixée à 0 nN.nm : le premier point de la phase de décharge (verte) est à gauche de la phase de charge (bleue).

Ce passage du chargement maximal au déchargement progressif est critique et la détermination de la position du levier et de la force appliquée à cet équilibre est délicate. Une valeur de seuil d'énergie égale à 0 nN.nm est ainsi restrictive et exclut de nombreuses courbes de l'analyse. Une valeur de seuil différente et strictement inférieure à 0 doit donc être définie.

Afin d'étudier l'effet de la valeur de seuil d'énergie, les fréquences de raideur de contact associées aux courbes qui sont exclues sont préalablement calculées pour trois valeurs de seuil d'énergie différentes: 0 nN.nm, - 5 nN.nm et - 10 nN.nm, pour une même zone AFM. Les courbes obtenues au niveau de cette zone AFM présentent les deux types d'allure : manifestation d'un phénomène d'hystérésis ou non. L'effet de la valeur du seuil d'énergie peut être observé par la variation de la fréquence des raideurs de contact associées aux courbes exclues : plus la fréquence diminue, plus le nombre de courbes exclues diminue.

L'exclusion ou la conservation des courbes de force est impactée par la valeur du seuil d'énergie définie (Tableau 46). Plus la valeur du seuil d'énergie diminue, plus la fréquence des raideurs de contact associées aux courbes exclues diminue : moins de courbes sont exclues. En effet, l'écart relatif entre les fréquences des raideurs nulles pour une valeur de seuil d'énergie à -5 nN.nm par rapport à une valeur de seuil à 0 nN.nm est de 19 %. Il est de 22% pour une valeur de seuil d'énergie

égale à -10 nN.nm. Dans le cas d'une valeur de seuil d'énergie fixé à -5 nN.nm, l'écart relatif reste inférieur à 20 % sur un total de 65536 courbes.

La valeur de seuil d'énergie pour le critère d'exclusion est donc fixée à -5 nN.nm.

Tableau 46 : Influence de la valeur de seuil d'énergie sur la fréquence des raideurs de contact associées aux courbes exclues et écarts relatifs entre les fréquences des valeurs de seuil d'énergie fixées à – 5 nN.nm et à – 10 nN.nm par rapport à une valeur de seuil d'énergie égale à 0 nN.nm

	Valeur du seuil d'énergie			Ecart relatif des fréquences des raideurs de contact associées aux courbes exclues	
	0 nN.nm	- 5 nN.nm	- 10 nN.nm	seuils d'énergie - 5 nN.nm / 0nN.nm	seuils d'énergie - 10 nN.nm / 0nN.nm
Fréquence (%) des raideurs de contact associées aux courbes exclues	74,7	60,7	57,9	0,19	0,22

3.2 Evaluation de la raideur de contact

3.2.1 Nombre de points pour le calcul de la raideur

La raideur de contact peut être obtenue à partir de l'évaluation de la pente de la droite tangente au sommet de la courbe de décharge (Figure 183), en considérant le début de décharge élastique linéaire.

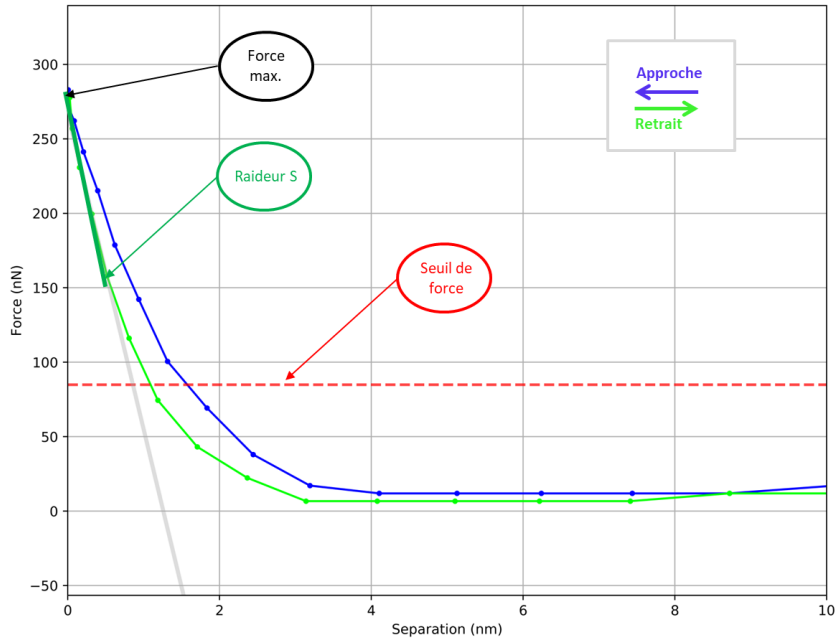


Figure 183 : Evaluation de la raideur à partir de la courbe force – séparation en décharge (retrait)

La pente de cette droite est calculée grâce au programme Python par régression linéaire. Le nombre de points utilisés pour la régression linéaire est configurable. En référence à Oumarou[222] ; les quatre premiers points sont utilisés pour le calcul de la pente, ce qui représente au maximum 31 %, un tiers, du début de la courbe de décharge.

3.2.2 Définition des intervalles de fréquences de raideur

Grâce au programme Python, pour chaque zone étudiée (grain ou ZAC), 65536 raideurs peuvent être évaluées à partir des courbes de force. Afin d'analyser la répartition des raideurs au niveau de chaque zone, les fréquences des raideurs sont étudiées. Les intervalles de fréquence de raideurs sont donc définis entre 0 et 1 nN/nm, puis à partir de 1 nN/nm par pas de 50 nN/nm. La valeur 0 est attribuée aux raideurs associées aux courbes exclues sur la base du critère d'énergie. Pour l'ensemble des zones de même type (grain ou ZAC), la valeur de raideur la plus élevée avec une fréquence supérieure à 5 %, toutes zones confondues, constitue la borne supérieure de l'intervalle de fréquence de ce type de zone.

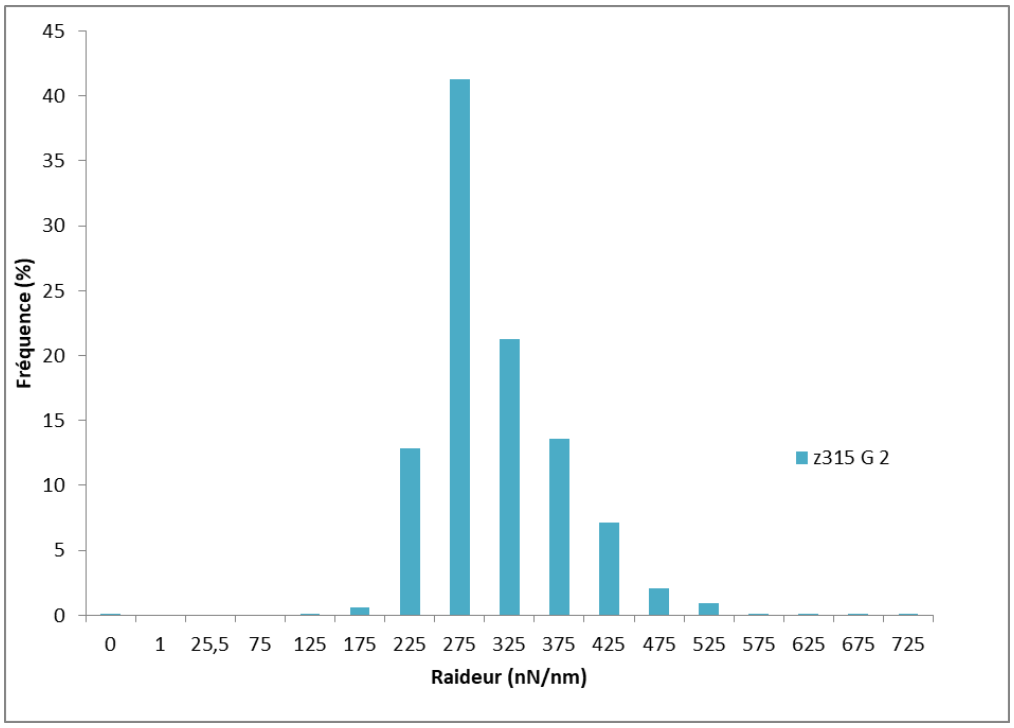


Figure 184 : Représentation graphique de la fréquence des raideurs évaluées pour une zone localisée au niveau d'un grain (pâte de ciment en contact avec un coffrage F17)

Lorsque les fréquences de raideurs sont calculées pour une zone, la distribution de ces dernières est représentée graphiquement (Figure 184). Les raideurs sont données à ± 25 nN/nm. La distribution des raideurs semble suivre une loi normale pour chaque zone.

Sur l'exemple de la Figure 184, la distribution des raideurs s'étend de 125 ± 25 nN/nm à 725 ± 25 nN/nm et tend à être centrée au niveau de la raideur 275 ± 25 nN/nm. En considérant les raideurs dont les fréquences sont supérieures ou égales à 5%, l'intervalle de raideur se réduit et est compris entre les raideurs 225 ± 25 nN/nm et 425 ± 25 nN/nm.

3.3 Influence du type de coffrage sur les raideurs de la surface cimentaire

3.3.1 Etude comparative des fréquences de raideurs

L'influence de deux types de coffrage sur les valeurs de raideur de surfaces cimentaires âgées de 24h et brutes de décoffrage est étudiée. Les surfaces cimentaires analysées sont de deux types : l'une a été en contact avec un coffrage F17, l'autre a été en contact avec un revêtement de coffrage C20C27.

Fréquence des raideurs au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage F17

La raideur de la surface cimentaire en contact avec un coffrage F17 est évaluée sur 20 zones différentes : 15 sur grains et 5 sur de ZAC.

- **Raideur au niveau des grains**

Les Figure 185 et Figure 186 représentent la distribution des raideurs associées à deux zones différentes mais localisées au niveau d'un même grain z315. Pour ces deux zones, la distribution a tendance à suivre une loi normale.

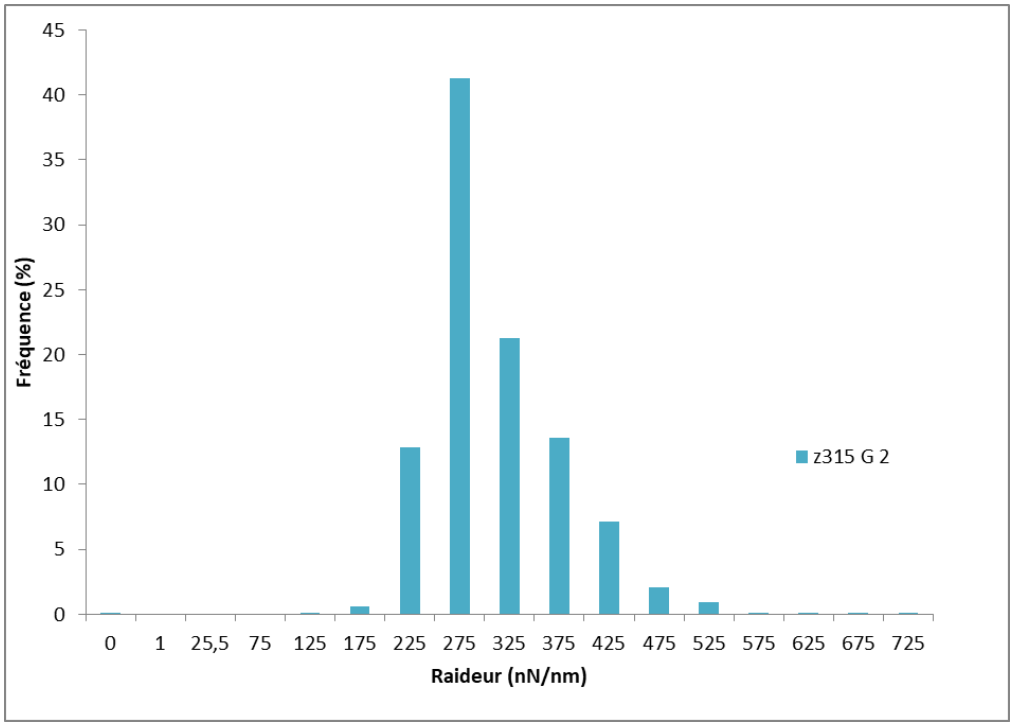


Figure 185 : Distribution des raideurs d'un grain (z315 G 2) localisé sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Les intervalles de définition sont différents 125 ± 25 nN/nm à 725 ± 25 nN/nm pour la Figure 185 et 125 ± 25 nN/nm à 1275 ± 25 nN/nm pour la Figure 186.

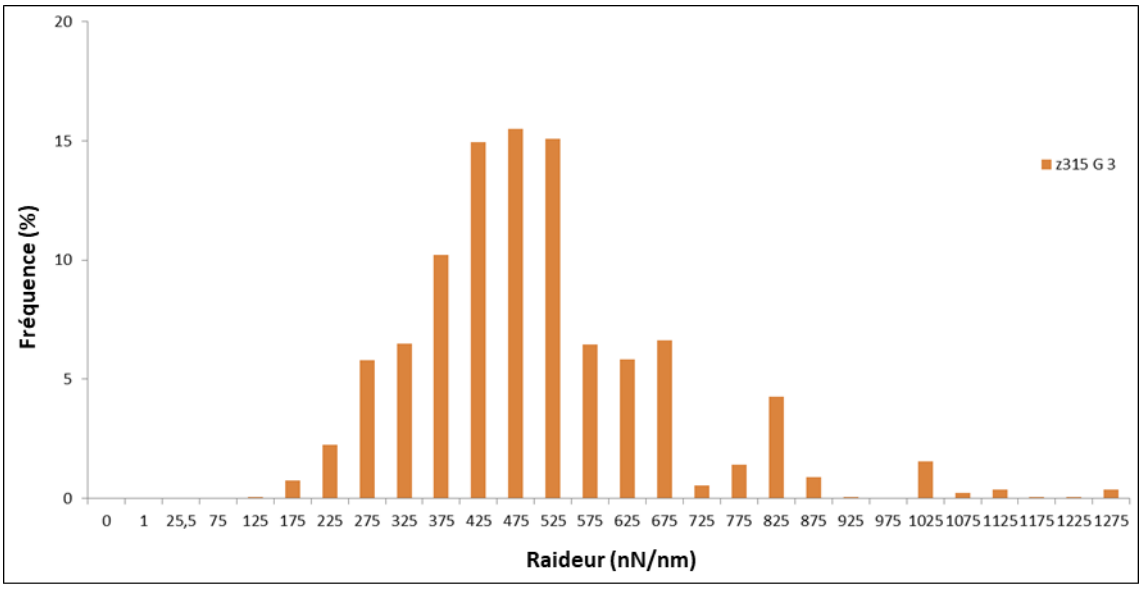


Figure 186 : Distribution des raideurs d'un grain (z315 G 3) localisé sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Pour ces deux exemples, l'intervalle de distribution des raideurs est réduit lorsque sont considérées uniquement les raideurs supérieures à 5 %. Des différences apparaissent :

- les intervalles réduits sont différents : 225 ± 25 nN/nm à 425 ± 25 nN/nm pour la première zone, et 275 ± 25 nN/nm à 675 ± 25 nN/nm pour la seconde zone.
- les valeurs de raideurs avec les fréquences les plus importantes (intervalle centré au niveau de cette raideur) sont 275 ± 25 nN/nm pour la Figure 185 et 475 ± 25 nN/nm pour la Figure 186.

La Figure 187 représente la distribution des raideurs de toutes les zones localisées au niveau des grains dans le cas d'un contact contre un coffrage F17.

Lorsque la distribution des raideurs est représentée sur une même graphique pour tous les grains, des cas particuliers apparaissent :

- Pour la zone z311 G2 (en vert), la majorité des raideurs apparaît comme « nulle », la fréquence atteint même 99.8 %, cela est dû au critère d'exclusion basé sur l'énergie. Il s'agit des raideurs associées aux courbes exclues. Pour la majorité des zones, les raideurs associées aux courbes exclues (raideurs « nulles ») ne dépassent pas 10 %.
- Pour la zone z311 G1 (en rouge), les raideurs sont toutes égales à 275 ± 25 nN/nm (pas de distribution suivant une loi normale)
- pour certaines zones, l'intervalle comprenant toutes les raideurs s'étend sur une gamme relativement large de raideurs (z314 G2 en orange – détail Figure 187) même si la raideur la plus élevée (1275 ± 25 nN/nm) présente une fréquence égale à 9 %.

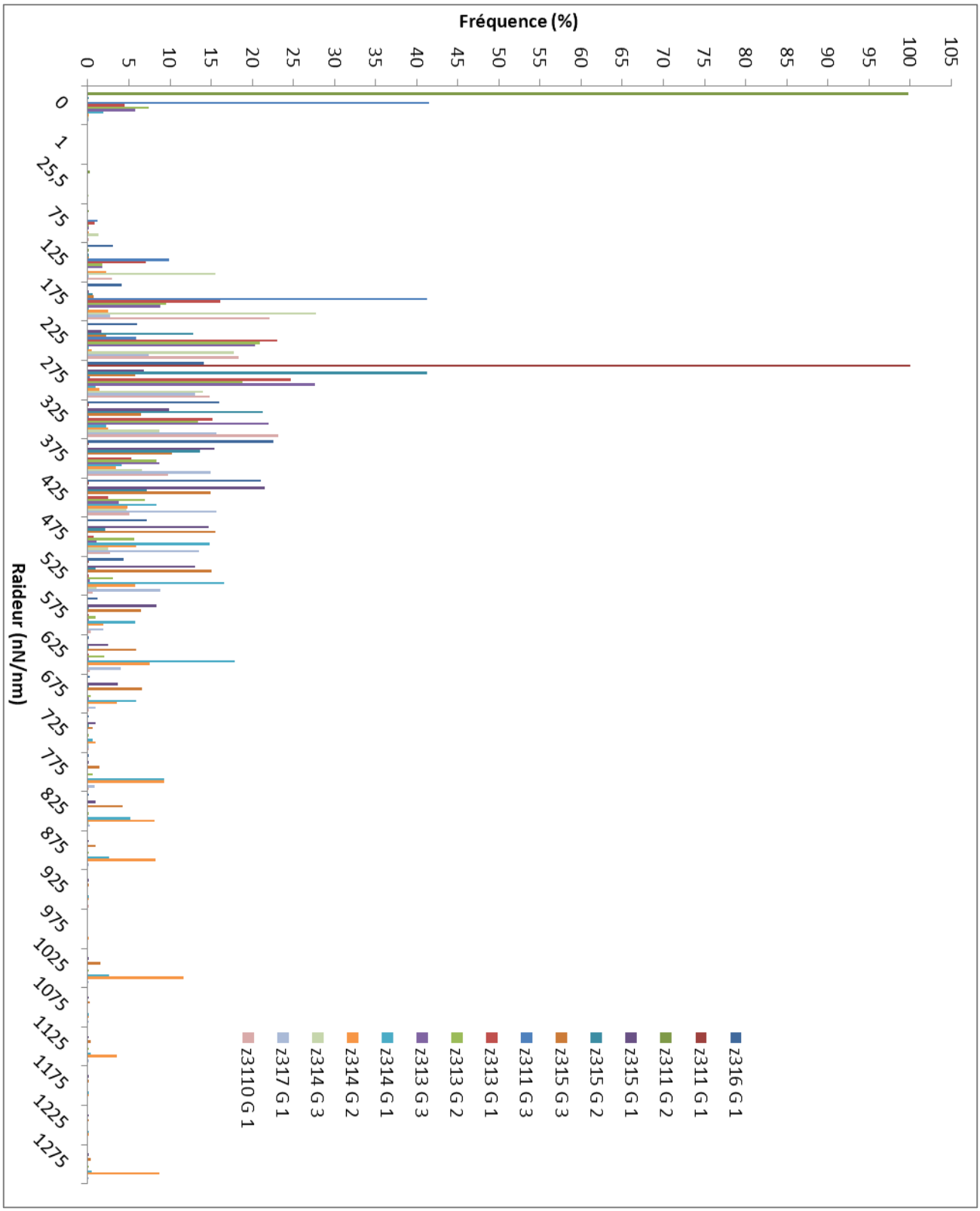


Figure 187 : Distribution des raideurs des grains repérés et scannés, localisés sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Si les cas particuliers avec des raideurs les plus importantes (1275± 25 nN/nm par exemple) sont écartés (Figure 188), pour la majorité zones, les raideurs se concentrent sur un intervalle de raideur de 225 ± 25 nN/nm à 425 ± 25 nN/nm (fréquence supérieure à 5 %). La raideur 275 ± 25 nN/nm correspond à la raideur la plus représentée au niveau du grain.

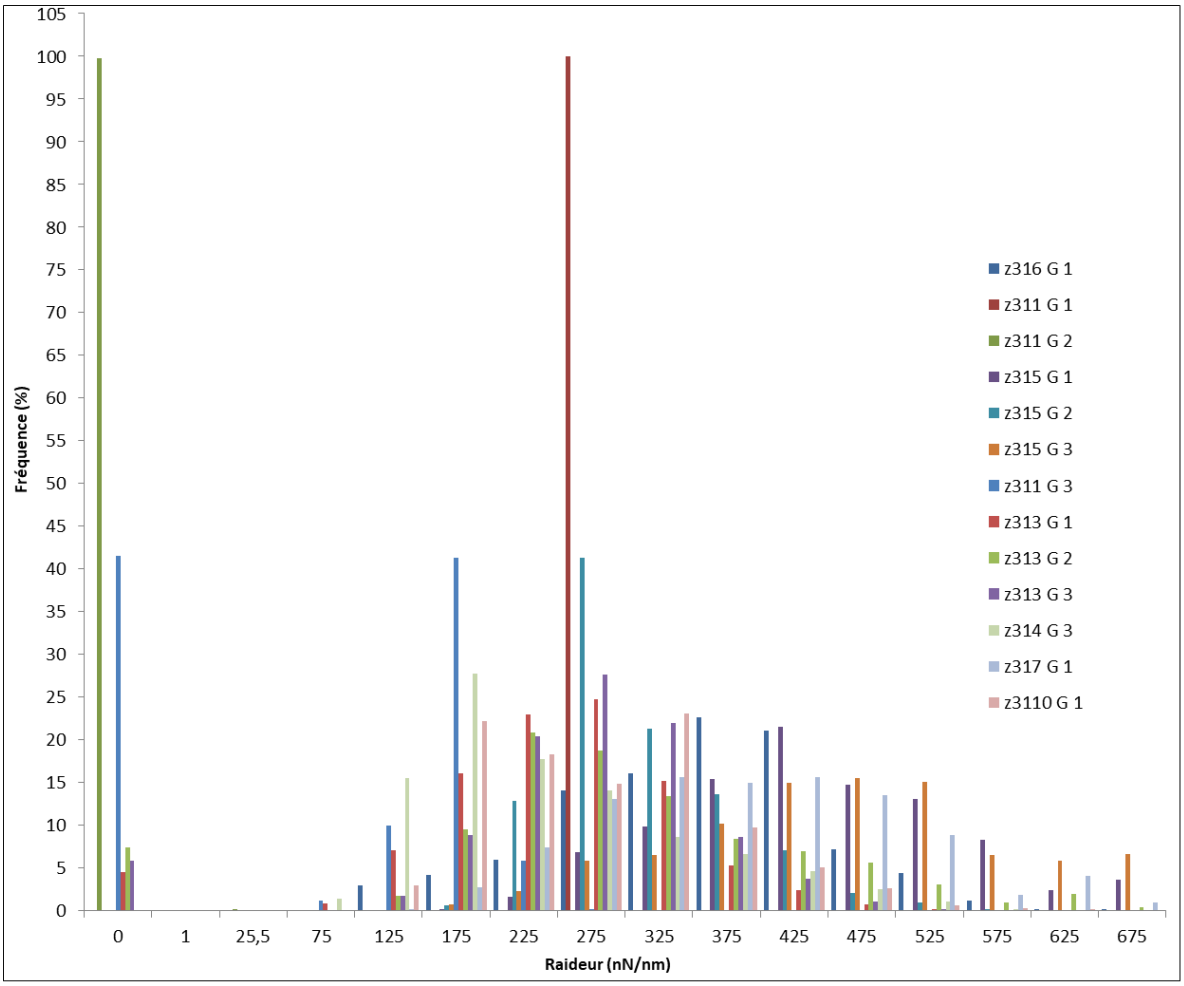


Figure 188 : Distribution des raideurs des grains repérés et scannés, localisés sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17 – Concentration des raideurs sur l'intervalle de raideur 125 ± 25 nN/nm à 675 ± 25 nN/nm

- **Raideur au niveau de la ZAC**

La distribution des raideurs au niveau des ZAC suit une loi normale (Figure 189).Comme dans le cas des zones localisées au niveau des grains, des raideurs « nulles » apparaissent lorsque les courbes sont exclues suivant le critère d'énergie. Dans l'exemple de la Figure 189, la raideur 225 ± 25 nN/nm présente la fréquence la plus importante.

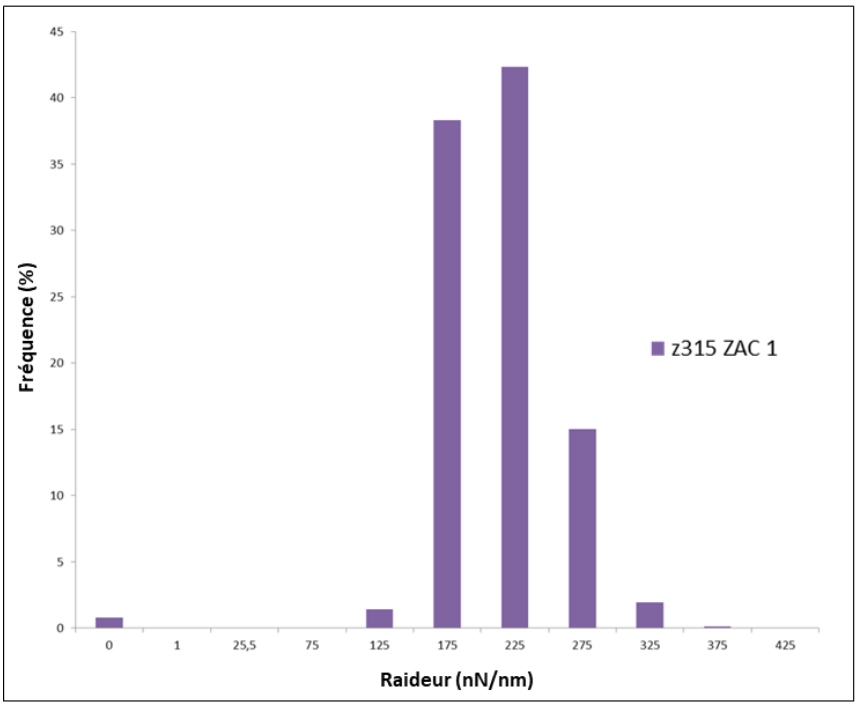


Figure 189 : Distribution des raideurs d'une ZAC repérée et scannée, localisée sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Lorsque les raideurs évaluées au niveau de toutes les ZAC sont représentées graphiquement, les distributions suivent une loi normale à l'exception des mesures de la zone z316 ZAC 1 (en bleu) (Figure 190).

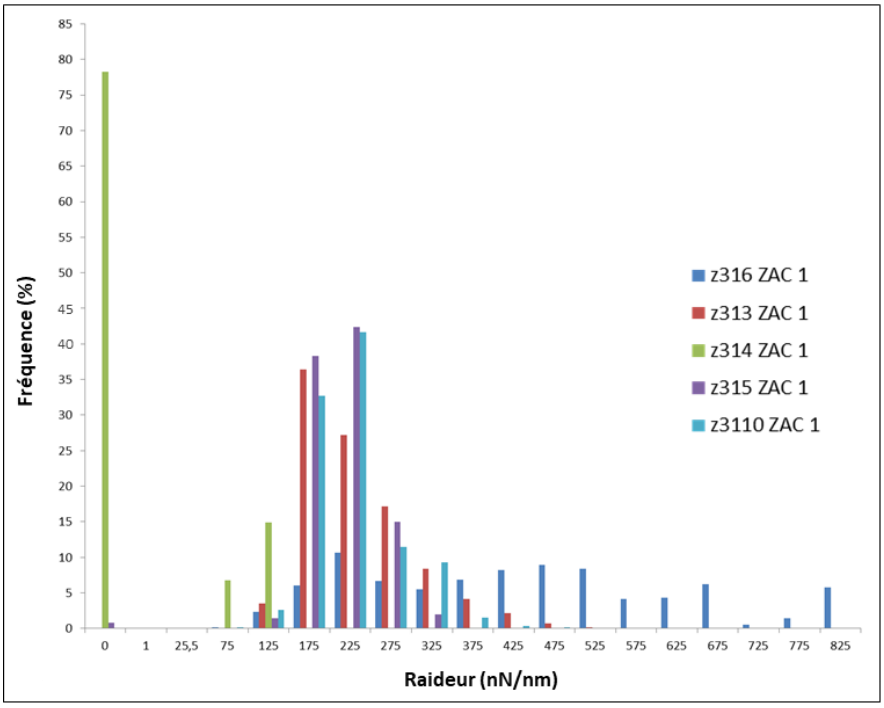


Figure 190 : Distribution des raideurs au niveau des ZAC repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Pour la zone z316 ZAC 1, les raideurs s'étendent sur un intervalle de raideur de 75 ± 25 nN/nm à 825 ± 25 nN/nm. La fréquence de ces raideurs reste inférieure ou égale à 10 %. Ainsi, pour toutes les autres zones AFM sur ZAC considérées, et pour la majorité de ces zones, les raideurs sont comprises dans l'intervalle 175 ± 25 nN/nm à 275 ± 25 nN/nm (fréquence supérieure à 5 %) (Figure 191). La raideur 225 ± 25 nN/nm correspond à la raideur la plus représentée au niveau des ZAC.

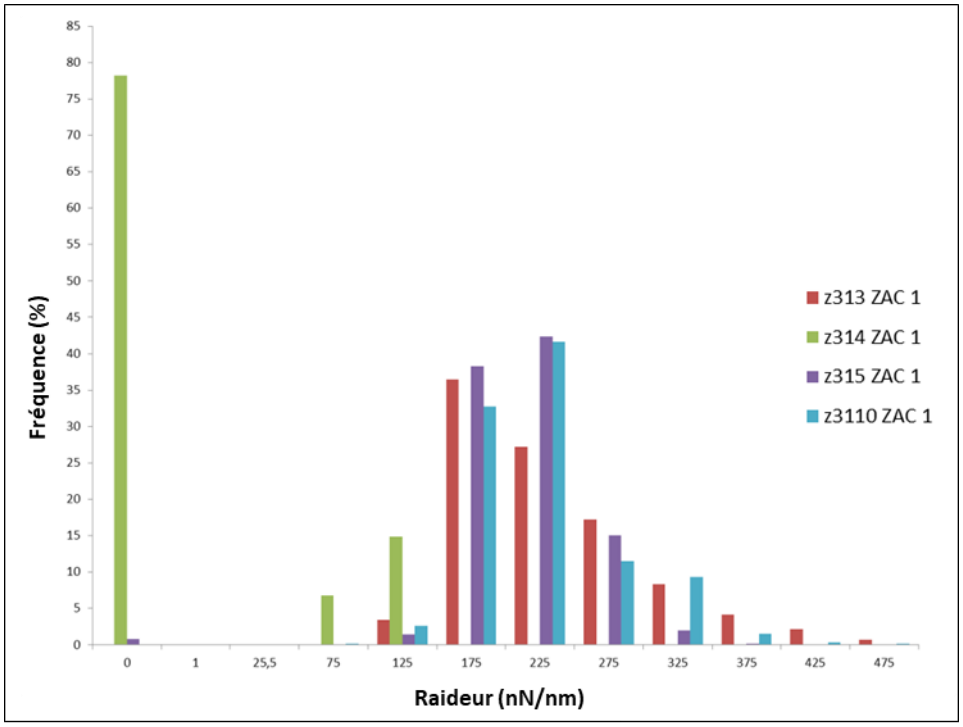


Figure 191 : Distribution des raideurs au niveau des ZAC repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17 – Concentration des raideurs sur l'intervalle de raideur 125 ± 25 nN/nm à 325 ± 25 nN/nm

- **Comparaison des raideurs au niveau des grains et des ZAC – Coffrage F17**

Au niveau des grains, pour la majorité des zones, les raideurs sont incluses dans l'intervalle de raideur 225 ± 25 nN/nm à 425 ± 25 nN/nm (fréquence supérieure à 5 %). Dans cet intervalle, la raideur 275 ± 25 nN/nm correspond à la raideur la plus représentée au niveau des grains. Au niveau des ZAC, pour la majorité des zones, les raideurs sont comprises dans l'intervalle de raideur 175 ± 25 nN/nm à 275 ± 25 nN/nm. La raideur 225 ± 25 nN/nm correspond à la raideur la plus représentée au niveau des ZAC. Les intervalles comportant les raideurs les plus fréquentes au niveau des grains et des ZAC se chevauchent. L'intervalle des grains comprend une partie de celui des ZAC. Les raideurs les plus élevées qui peuvent être atteintes au niveau des grains sont supérieures à celles qui peuvent être atteintes au maximum au niveau des ZAC (Figure 187 et Figure 190). Les grains semblent donc présenter des raideurs, en partie, plus importantes que les ZAC lors d'un contact avec un coffrage F17.

Fréquences des raideurs au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les raideurs sont évaluées sur 24 zones différentes : 7 sur grains, 11 sur de ZAC claire et 6 sur ZAC sombres.

- **Raideur au niveau des grains**

La Figure 192 représente la distribution des raideurs obtenues au niveau d'un grain. Cette distribution tend à suivre une loi normale. Des raideurs « nulles » apparaissent en raison du critère d'exclusion associé au seuil d'énergie. L'intervalle de raideur, pour cet exemple, est compris entre 175 ± 25 nN/nm et 325 ± 25 nN/nm (fréquences supérieures à 5 %).

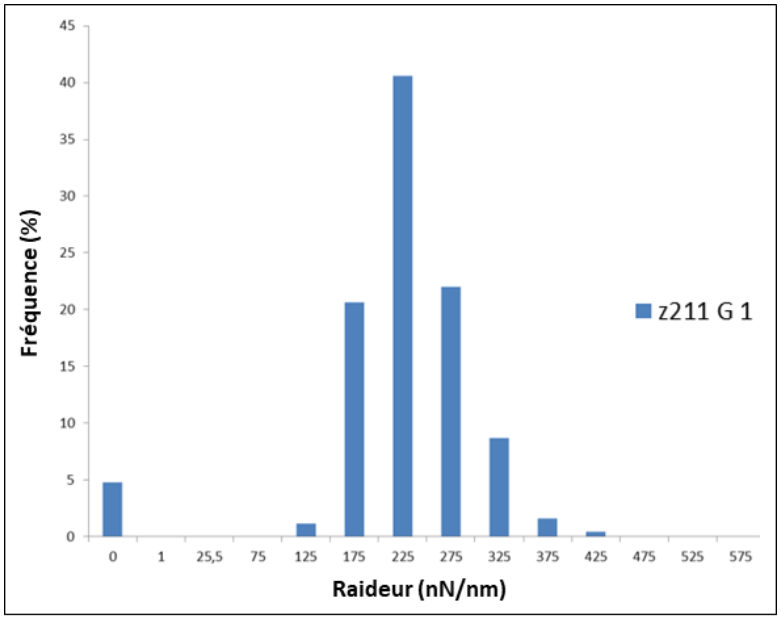


Figure 192 : Distribution des raideurs d'un grain (z211 G1) localisé sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

La distribution des raideurs suit, pour toutes les zones localisées au niveau d'un grain, une loi normale (Figure 193). Ponctuellement, pour les zones z214 G1 et z214 G2 (même grain), la distribution des raideurs est dispersée. Les raideurs maximales peuvent atteindre 1825 ± 25 nN/nm (zone z214 G2). En majorité pour ces deux zones, les fréquences des raideurs ne dépassent pas 10 %.

Si les raideurs de ces zones (z214 G1 et z214 G2) sont écartées, pour la majorité des zones, l'intervalle de distribution des raideurs (fréquences supérieures à 5 %) est réduit et s'étend de 175 ± 25 nN/nm à 375 ± 25 nN/nm (Figure 194). La raideur 250 ± 25 nN/nm correspond à la raideur la plus représentée au niveau des grains.

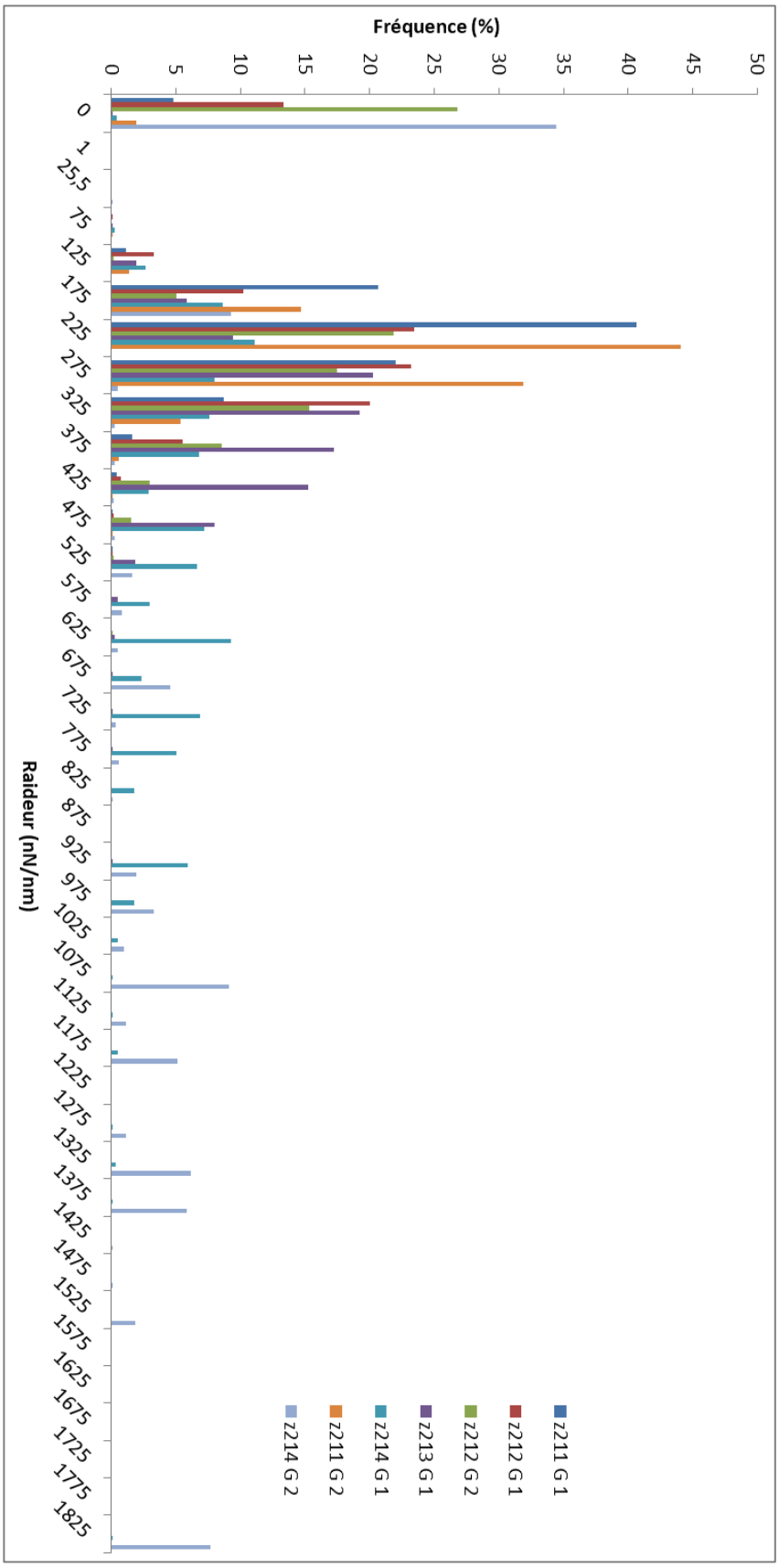


Figure 193 : Distribution des raideurs des grains repérés et scannés, localisés sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

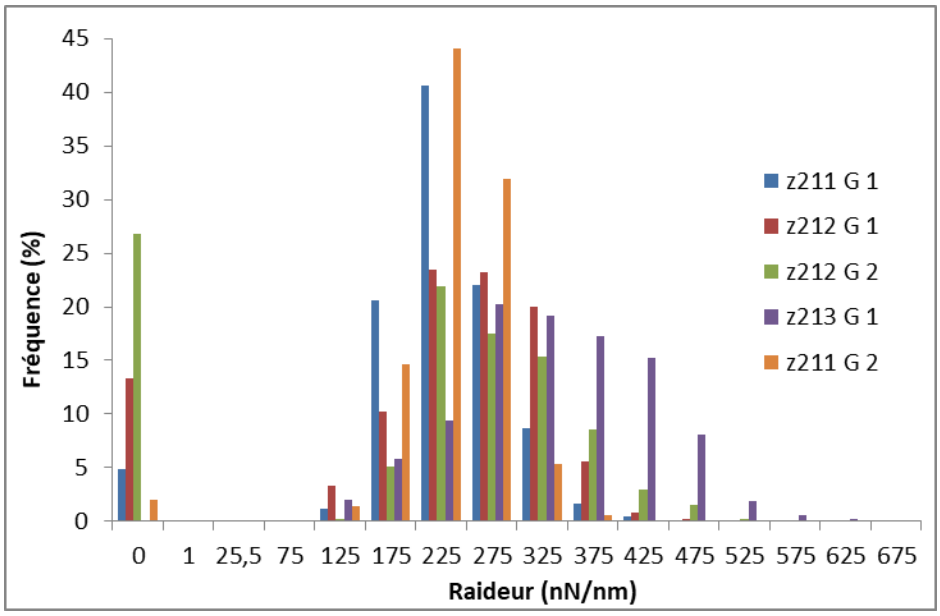


Figure 194 : Distribution des raideurs des grains repérés et scannés, localisés sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

- **Raideur au niveau de la ZAC claire**

Au niveau des ZAC Claires, la distribution des raideurs tend à suivre une loi normale (Figure 195). Les intervalles de raideurs définis au niveau des différentes zones localisées sur ZAC claires peuvent être différents (Figure 195). Sur la zone z313 ZAC claire 2, l'intervalle comprend des raideurs de 175 ± 25 nN/nm à 375 ± 25 nN/nm (fréquences supérieures à 5 %) alors qu'il rassemble des raideurs allant de 175 ± 25 nN/nm à 725 ± 25 nN/nm (fréquences supérieures à 5 %) sur la zone z221 ZAC claire 1.

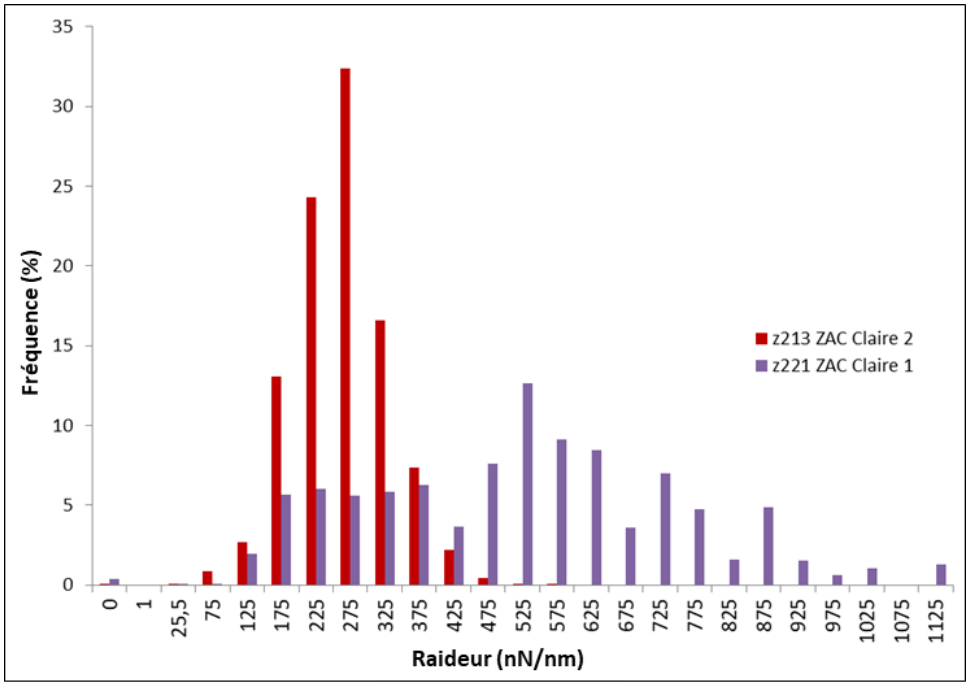


Figure 195 : Distribution des raideurs de deux ZAC claires repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Au niveau des ZAC claires, une majorité des zones (7/11) présentent une distribution des raideurs avec un intervalle proche voire identique à la zone z313 ZAC claire 2 (intervalle « étroit ») (Figure 196). Dans ce cas, pour la majorité des zones, l'intervalle s'étend de 125 ± 25 nN/nm à 375 ± 25 nN/nm (fréquences supérieures à 5%). La raideur 225 ± 25 nN/nm présente une fréquence d'apparition la plus importante, toutes zones confondues.

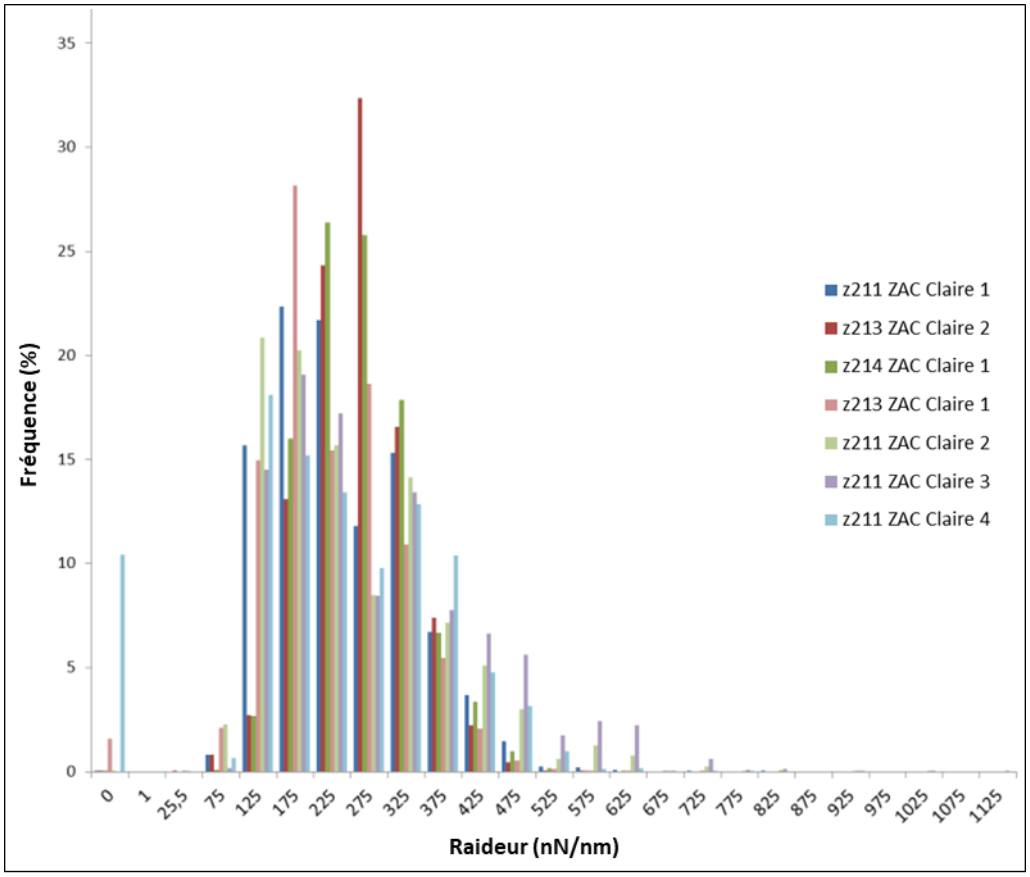


Figure 196 : Distribution des raideurs des ZAC claires repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27 – Intervalle de distribution des raideurs « étroit »

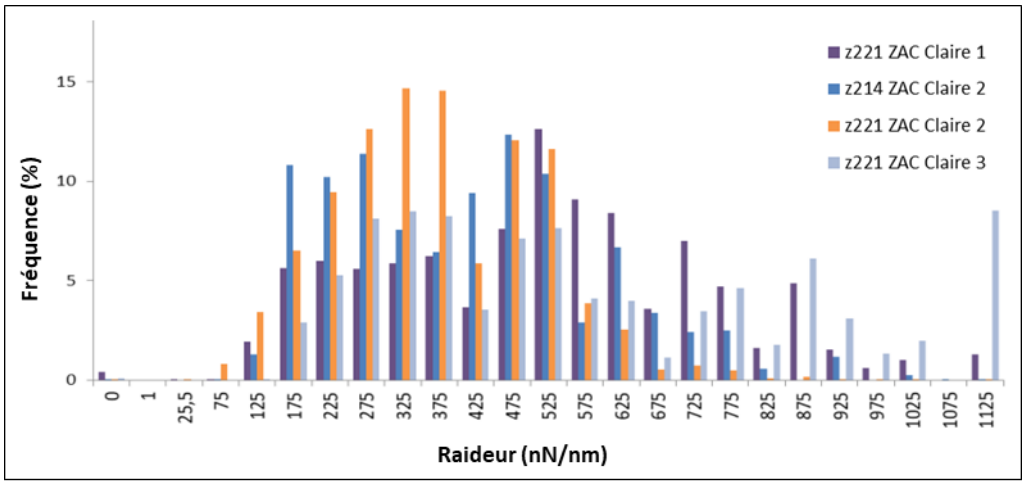


Figure 197 : Distribution des raideurs des ZAC claires repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27 - Intervalle de distribution des raideurs « large »

Les autres zones AFM (4/11) affichent des distributions de raideurs proches de celles de la zone AFM z221 ZAC claire 1 (intervalle « large ») (Figure 197). Pour celles-ci, l'intervalle comprend des raideurs allant de 175 ± 25 nN/nm à 1125 ± 25 nN/nm (fréquences supérieures à 5 %). La raideur la plus élevée 1125 ± 25 nN/nm, de fréquence supérieure à 5%, apparaît ponctuellement pour une zone AFM. Si cette zone est écartée, l'intervalle initialement défini de 175 ± 25 nN/nm à 1125 ± 25 nN/nm, se réduit à l'intervalle de raideur 175 ± 25 nN/nm à 625 ± 25 nN/nm pour la majorité des zones (fréquences supérieures à 5 %) (Figure 198). Pour ces quatre zones AFM, l'intervalle, qu'il soit réduit ou non, est plus étendu que celui des zones de la Figure 196 mais les raideurs apparaissent avec de faibles fréquences, majoritairement inférieures à 10 %.

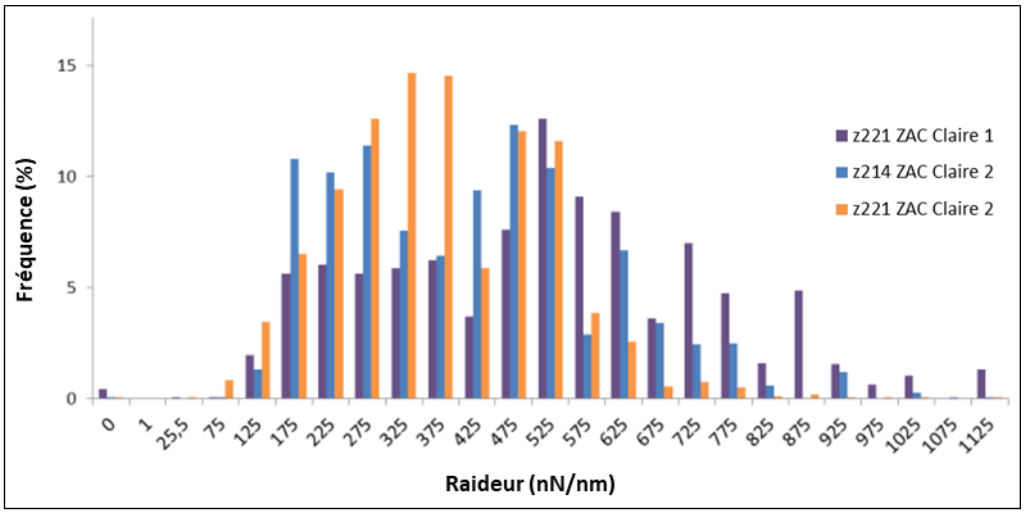


Figure 198 : Distribution des raideurs des ZAC claires repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27 – Intervalle de distribution des raideurs large avec des fréquences majoritairement inférieures à 10 %

La Figure 199 représente la distribution de toutes les zones AFM localisées au niveau des ZAC claires. Pour la majorité des zones, les raideurs sont comprises dans l'intervalle 175 ± 25 nN/nm à 375 ± 25 nN/nm (fréquence supérieure à 5 %). Bien que ce dernier intervalle concentre la majorité des raideurs, au niveau des ZAC claires, un second intervalle centré à une raideur de 525 nN/nm semble se dessiner.

- **Raideur au niveau de la ZAC sombre**

Les intervalles de raideur obtenus au niveau des ZAC sombres tendent à suivre une loi normale (Figure 200) avec des valeurs de raideur allant de 125 ± 25 nN/nm à 425 ± 25 nN/nm dans l'exemple de la Figure 200, zone AFM z211 ZAC sombre 2, (fréquence supérieure à 5 %). Pour la seconde zone AFM, z211 ZAC sombre 3, l'intervalle est plus large, décalé et s'étend de 325 ± 25 nN/nm à 725 ± 25 nN/nm (fréquence supérieure à 5 %).

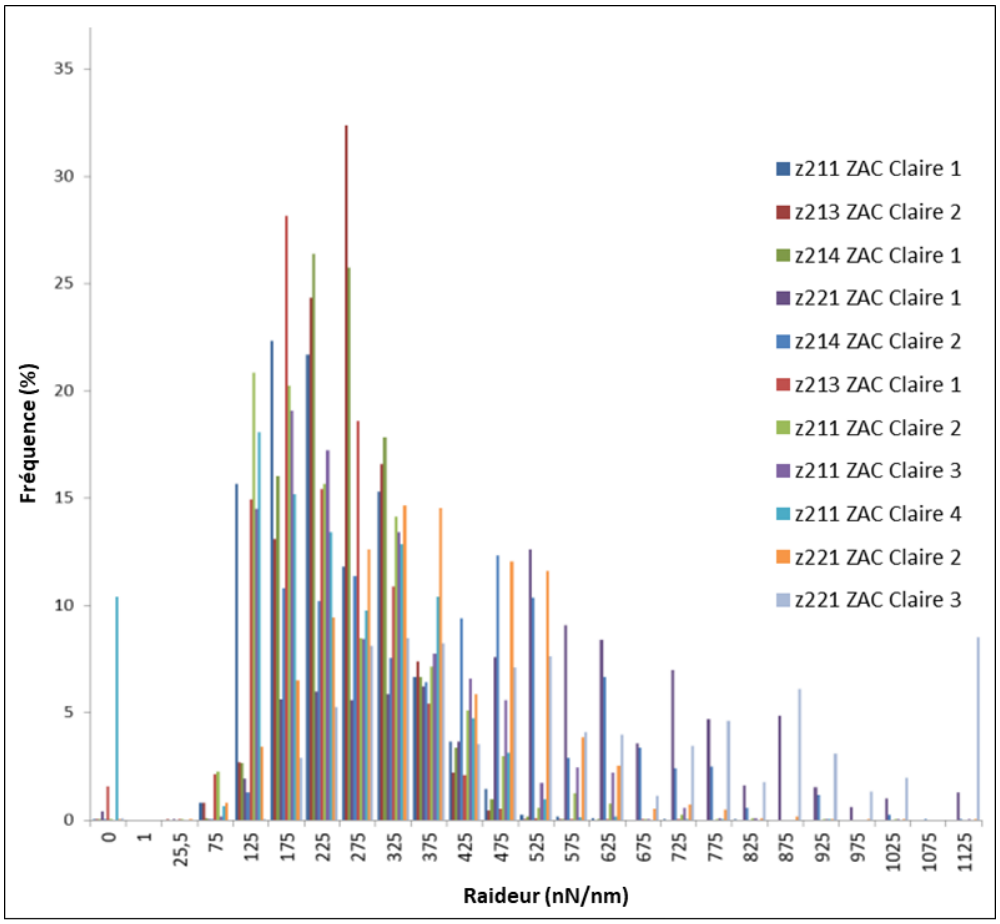


Figure 199 : Distribution des raideurs des ZAC claires repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

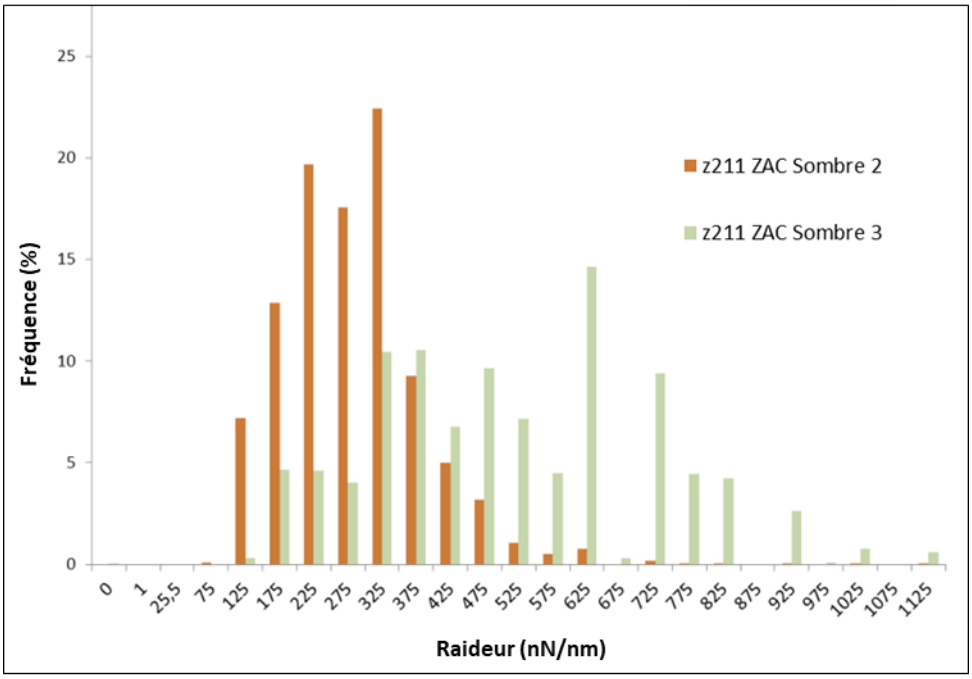


Figure 200 : Distribution des raideurs de deux ZAC sombres repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Au niveau des ZAC sombres, pour la majorité des zones, les raideurs sont comprises dans l'intervalle de raideur 225 ± 25 nN/nm à 475 ± 25 nN/nm (fréquence supérieure à 5 %) (Figure 201).

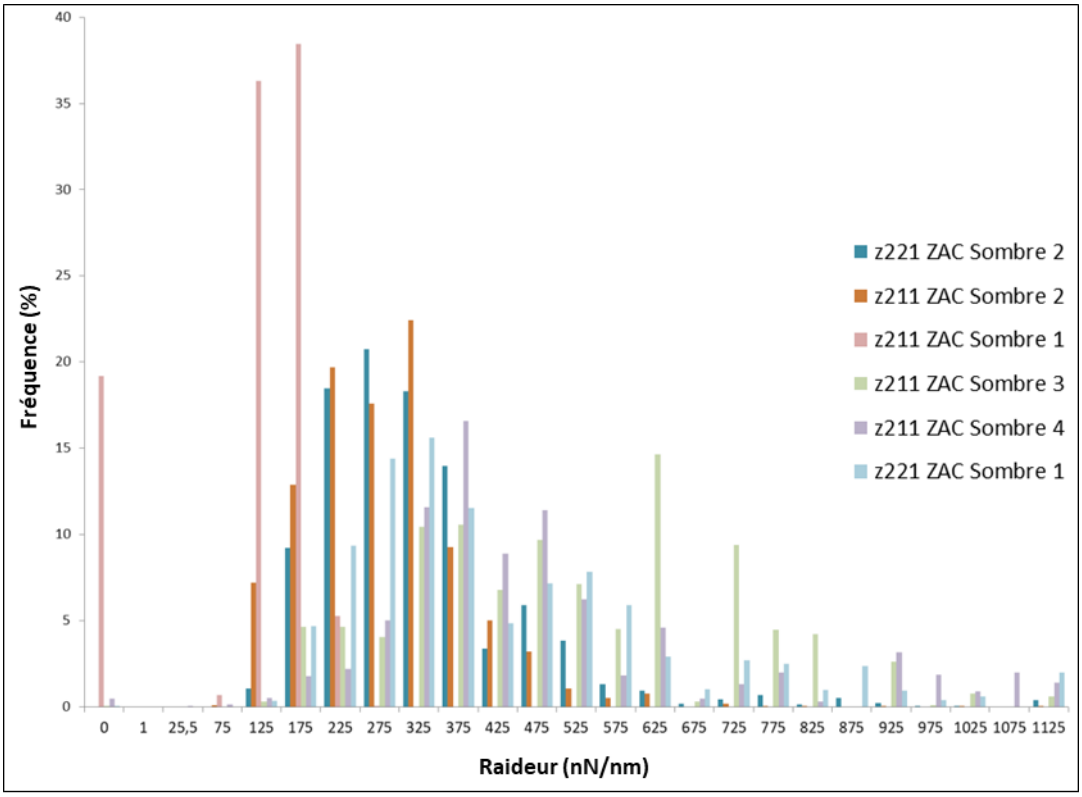


Figure 201 : Distribution des raideurs des ZAC sombres repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Au niveau de cet intervalle et pour toutes les zones confondues, la raideur 325 ± 25 nN/nm présente une fréquence d'apparition la plus importante, malgré les fréquences importantes à 175 ± 25 nN/nm et 125 ± 25 nN/nm. Deux intervalles pourraient être distingués. Le premier (Figure 202), pour la majorité des zones (fréquence supérieure à 5%), comprendrait des raideurs entre 125 ± 25 nN/nm et 375 ± 25 nN/nm. L'apparition de raideurs élevées avec de faibles fréquences pourrait définir un second intervalle comme repéré au niveau des ZAC claires. Le second intervalle (Figure 203), pour la majorité des zones, comprend les raideurs entre 325 ± 25 nN/nm et 525 ± 25 nN/nm. Ponctuellement pour la zone z211 ZAC Sombre 3 (en vert), des raideurs plus élevées (725 ± 25 nN/nm) apparaissent avec une fréquence supérieure à 5 %.

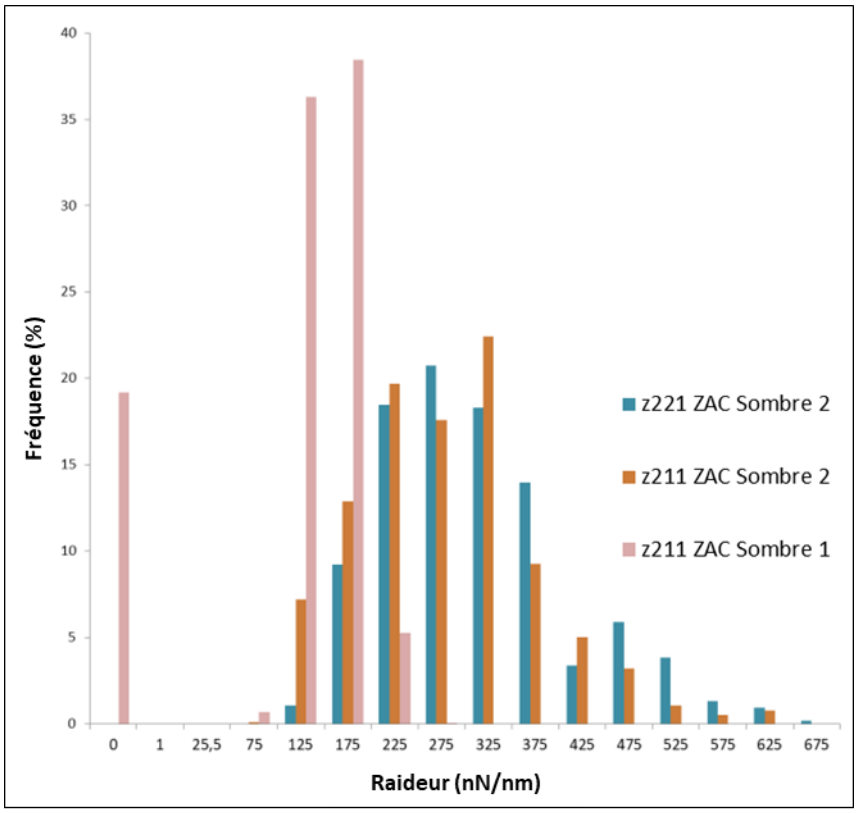


Figure 202 : Définition du premier intervalle de raideurs des ZAC sombres repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

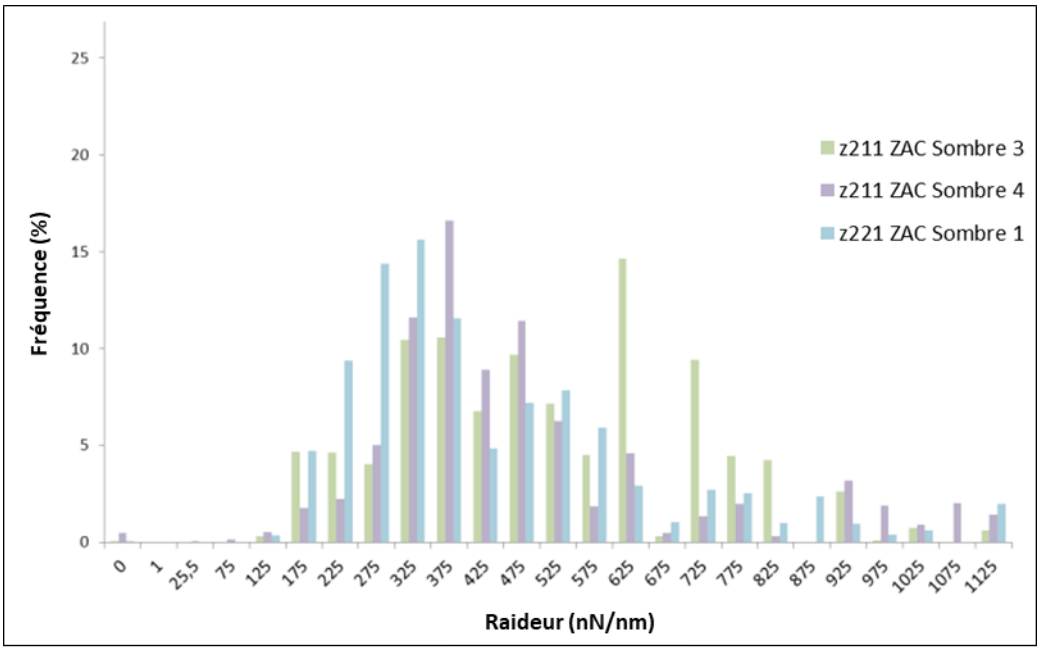


Figure 203 : Définition du second intervalle de raideurs des ZAC sombres repérées et scannées, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

- **Comparaison ZAC claires – sombres**

Pour la majorité des zones, les raideurs sont comprises entre 175 ± 25 nN/nm et 375 ± 25 nN/nm dans le cas des ZAC claires et 225 ± 25 nN/nm et 475 ± 25 nN/nm dans le cas des ZAC sombres. Ces deux intervalles se chevauchent, mais il peut être noté que pour les ZAC sombres, des raideurs plus importantes peuvent être atteintes, et des raideurs plus faibles pour les ZAC claires. Les raideurs ne semblent donc pas permettre de distinguer strictement les ZAC claires des ZAC sombres.

- **Comparaison des raideurs au niveau des grains et des ZAC – Coffrage C20C27**

Au niveau des grains, l'intervalle 175 ± 25 nN/nm à 375 ± 25 nN/nm concentre la majorité des raideurs. Cet intervalle est confondu avec celui rassemblant la majorité des raideurs au niveau des ZAC claires. Il y a chevauchement avec l'intervalle des ZAC sombres dans les deux cas : l'intervalle s'étend de 225 ± 25 nN/nm à 475 ± 25 nN/nm. Deux intervalles semblent se dessiner au niveau des ZAC sans que les intervalles de raideurs comprennent les raideurs de la majorité des zones. Les seconds intervalles des ZAC rassemblent majoritairement des raideurs avec de faibles fréquences (inférieures à 10 %). En considérant ces seconds intervalles, les raideurs au niveau des ZAC peuvent atteindre des valeurs plus importantes qu'au niveau des grains, et les raideurs maximales des ZAC claires sont plus élevées que celles des ZAC sombres.

3.3.2 Influence de la surface de coffrage sur les fréquences des raideurs de la surface cimentaire

La distribution des raideurs, au niveau des grains et des ZAC et quel que soit le type de coffrage tend à suivre une loi normale. Des raideurs à valeur « nulle », raideurs associées aux courbes exclues, apparaissent pour les deux types de coffrage en raison du critère d'énergie. Au niveau des grains et des ZAC et pour les deux types de coffrage, certaines zones peuvent présenter des distributions dont l'allure et la gamme de raideurs s'éloignent du comportement majoritaire (Figure 193 – zone z214 G2 en bleu). Ceci signe une hétérogénéité des propriétés de surface des grains et des ZAC, présente pour les deux types de coffrage.

Le Tableau 47 synthétise les intervalles de raideur définis pour chaque type de zone et chaque type de coffrage, en définissant les bornes inférieures et supérieures pour des fréquences de raideur supérieures à 5 % pour la majorité des zones

Tableau 47 : Intervalles des raideurs, bornes supérieures et inférieures, selon le type de coffrage et le type de zone

Type de coffrage	Type de zone	Raideur (nN/nm) Borne inférieure	Raideur (nN/nm) Borne supérieure
F17	Grain	225	425
	ZAC	175	275
C20C27	Grain	175	375
	ZAC Claire	175	375
	ZAC Sombre	225	475

D'après le Tableau 47, quels que soient le coffrage et la zone (grain ou ZAC), les intervalles des raideurs des grains et des ZAC se chevauchent. La définition de la localisation d'une zone par les raideurs uniquement n'est pas évidente. Dans le cas d'un coffrage F17, l'intervalle de raideurs au niveau des grains apparait plus étendu qu'au niveau des ZAC. Certaines surfaces de grains peuvent donc présenter une raideur supérieure à celle des ZAC. Par contre, dans le cas d'un coffrage C20C27, certaines parties des ZAC affichent une raideur supérieure à celle des grains (cas des ZAC sombres).

L'analyse des intervalles de valeurs des raideurs ainsi que leurs fréquences sur les différentes zones analysées ne permet donc pas de mettre en évidence l'influence des types de coffrage (F17 ou C20C27) sur les surfaces cimentaires décoffrées. Il n'est pas non plus possible de différencier les grains des ZAC avec ce type d'analyse.

3.3.3 Etude comparative des moyennes des raideurs de la surface cimentaire

Moyennes des raideurs au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage F17

Une dispersion importante des raideurs est observée tant au niveau des grains que des ZAC. En s'intéressant à la fréquence d'apparition des raideurs, des intervalles concentrant une majorité de celles-ci suivant les zones peuvent être définis. Evaluer la moyenne des raideurs sur les grains et sur les ZAC peut permettre de compléter l'analyse.

Pour chaque zone, la moyenne des 65536 valeurs de raideur peut être calculée. Les Figure 204 et Figure 205 représentent les moyennes des raideurs pour les différentes zones sur grains et sur ZAC respectivement.

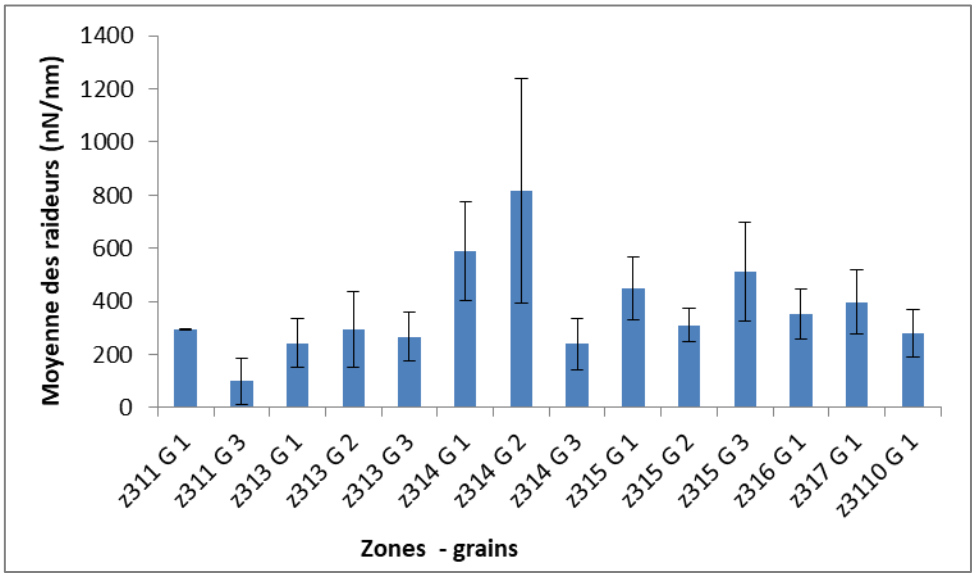


Figure 204 : Moyennes des raideurs évaluées pour chaque zone localisée au niveau des grains sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

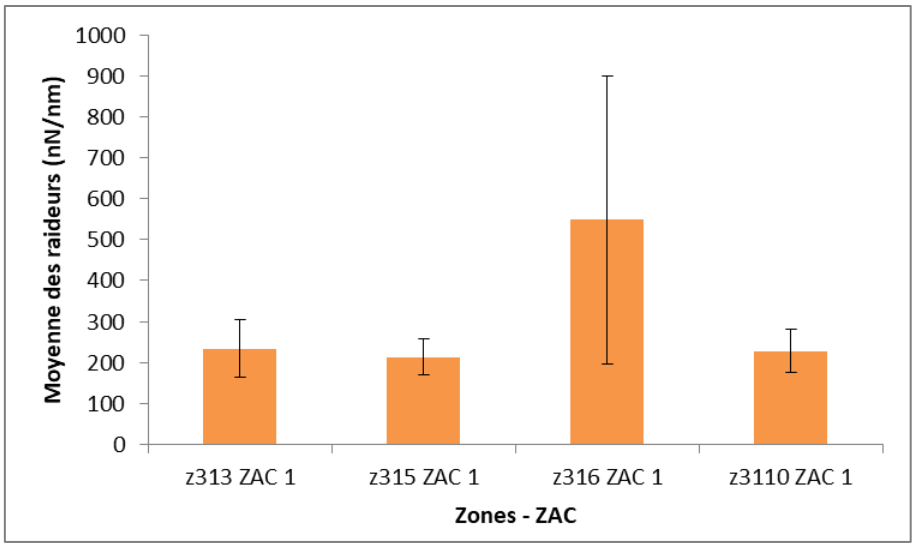


Figure 205 : Moyennes des raideurs évaluées pour chaque zone localisée au niveau des ZAC sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Les moyennes de raideur sur grains varient de 99 nN/nm (z311 G 3) à 812 nN/nm (z314 G 2), avec des écarts-types respectifs de 87 nN/nm et 424 nN/nm.

Au niveau des ZAC, les raideurs sont comprises entre 214 nN/nm (z315 ZAC 1) et 549 nN/nm (z316 ZAC 1), avec des écarts-types respectifs de 43 nN/nm et 352 nN/nm. Les écarts-types peuvent donc être importants.

Les moyennes des raideurs toutes zones confondues sont illustrées en Figure 206. Il semble que les moyennes de raideur obtenues sur grains tendent à être plus élevées que celles évaluées sur ZAC. Cependant, certaines raideurs sur grain et sur ZAC sont proches : 239 ± 98 nN/nm (z314 G 3) et 234 ± 70 nN/nm (z313 ZAC 1). Ce constat sur la moyenne des raideurs rejoint celui sur l'évolution des fréquences.

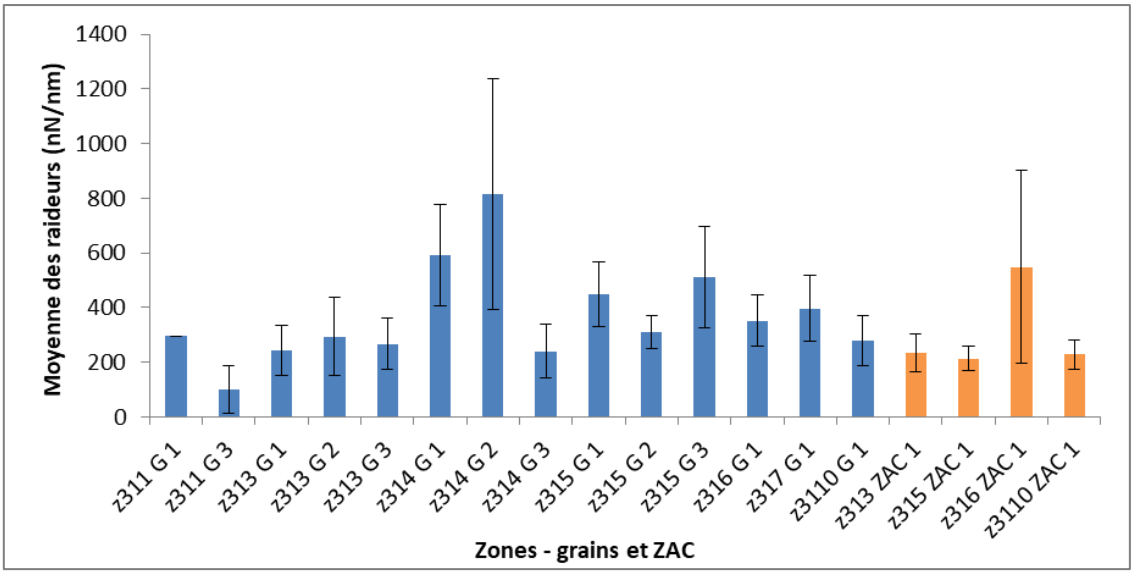


Figure 206 : Moyennes des raideurs toutes zones confondues, grains et ZAC, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Moyennes des raideurs au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de raideurs obtenues sont dispersées et peuvent présentées des écarts-types importants. Ces moyennes de raideurs sur les grains (Figure 207) varient de 210 ± 140 nN/nm (z212 G 2) à 690 ± 662 nN/nm (z214 G 2).

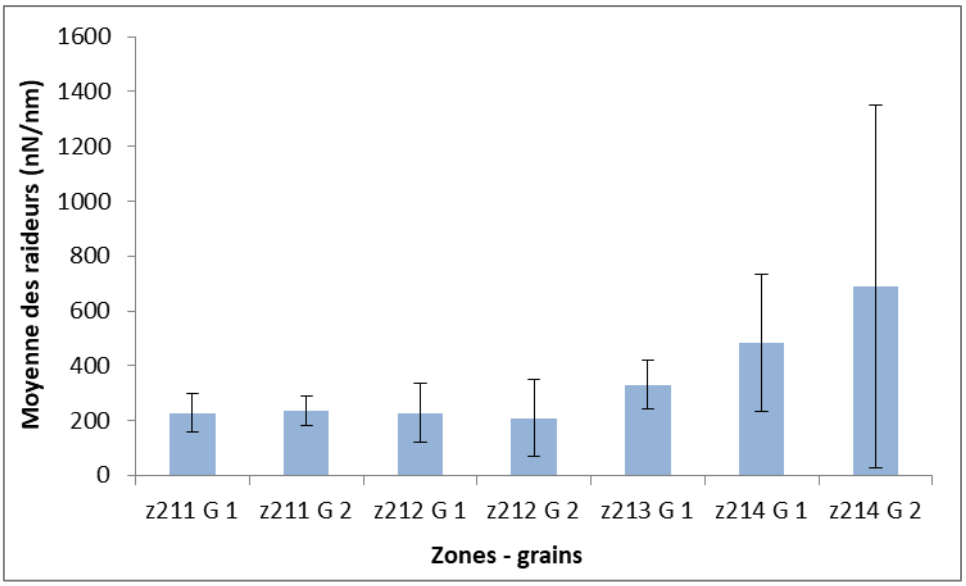


Figure 207 : Moyennes des raideurs évaluées pour chaque zone localisée au niveau des grains sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de raideurs évaluées au niveau des ZAC claires (Figure 208) sont également dispersées avec parfois des écarts-types importants. Elles varient de 223 ± 65 nN/nm (z213 ZAC claire 1) à 655 ± 373 nN/nm (z221 ZAC claire 3).

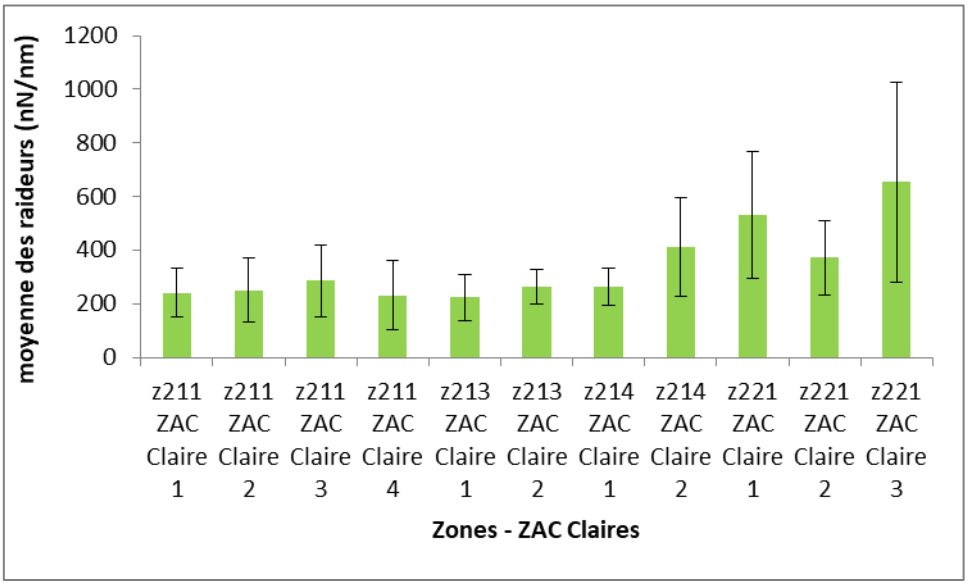


Figure 208 : Moyennes des raideurs évaluées pour chaque zone localisée au niveau des ZAC claires sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de raideurs évaluées au niveau des ZAC sombres (Figure 209) sont, tout comme au niveau des ZAC claires, dispersées et peuvent présenter des écarts-types importants. Elles varient de 127 ± 67 nN/nm (z211 ZAC sombre 1) à 629 ± 412 nN/nm (z211 ZAC sombre 4).

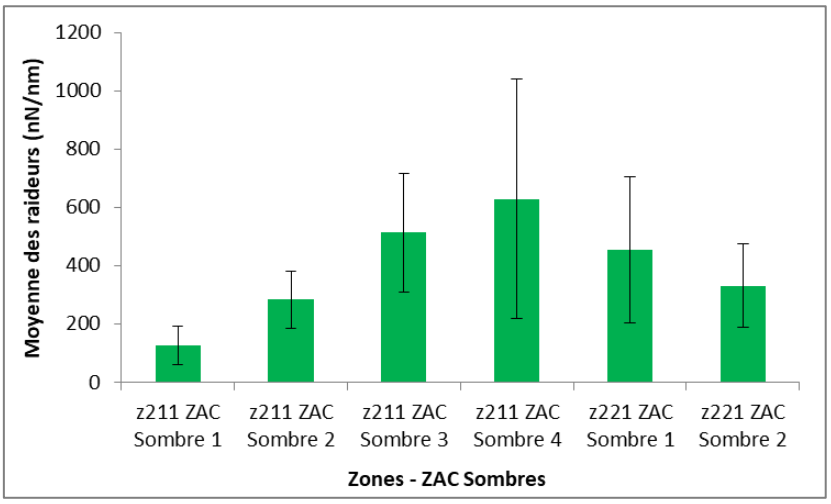


Figure 209 : Moyennes des raideurs évaluées pour chaque zone localisée au niveau des ZAC sombres sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

La Figure 210 représente les moyennes des raideurs obtenues sur grains et ZAC claires et sombres. Une dispersion et des écarts-types importants apparaissent quelle que soit la zone. Aucune tendance n'apparait clairement pour les zones sur grains, et sur ZAC claires et sombres. Comme pour l'analyse des fréquences des raideurs, pour laquelle les intervalles concentrant la majorité des raideurs sont confondus pour les trois types de zones, l'analyse des moyennes semble indiquer que les zones sur grains, sur ZAC claires et sombres sont difficiles à distinguer uniquement sur la base des valeurs moyennes des raideurs.

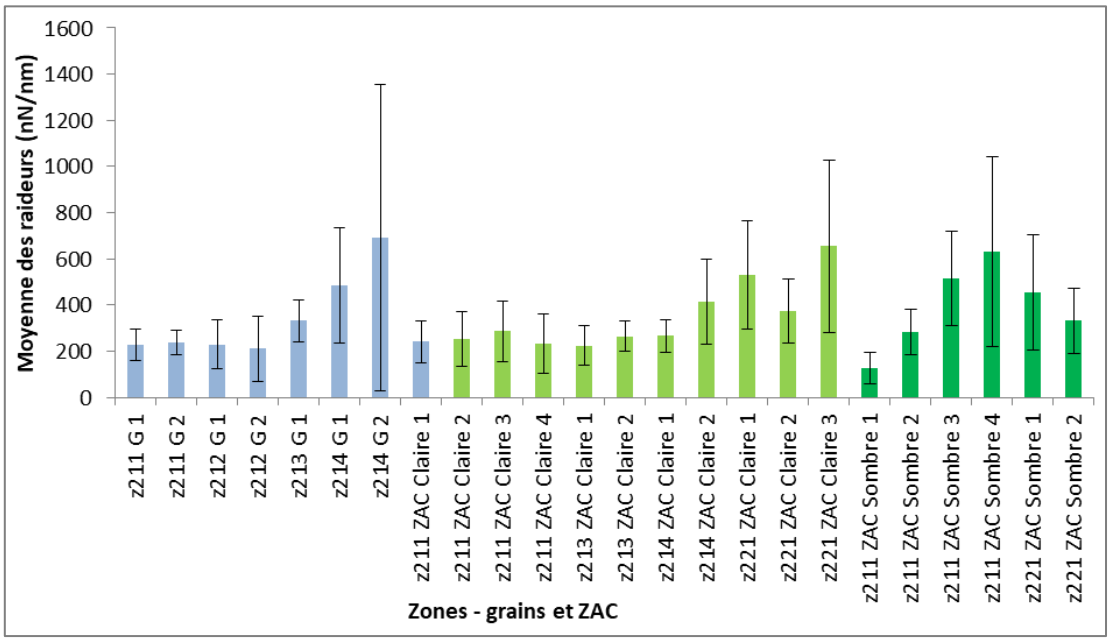


Figure 210 : Moyennes des raideurs toutes zones confondues, grains et ZAC, localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

3.3.4 Influence de la surface de coffrage sur les moyennes des raideurs de la surface cimentaire

L'analyse des moyennes des raideurs suivant le type de coffrage semble indiquer que les moyennes des raideurs ont tendance à être plus élevées au niveau des grains qu'au niveau des ZAC dans le cas d'un contact avec un coffrage F17. Pour un contact avec un coffrage C20C27, aucune tendance de différence de comportement ne semble se dégager entre les moyennes de raideurs au niveau des grains et au niveau des ZAC claires et sombres. Quel que soit le type de coffrage, les moyennes des raideurs des zones sont dispersées et présentent parfois des écarts-types importants. Les conclusions tirées de l'analyse des fréquences de raideurs rejoignent celles de l'analyse des moyennes de raideur pour les deux types de coffrage.

La Figure 211 représente les moyennes des moyennes des raideurs pour les différents types de zones AFM et pour les deux types de coffrage. Les tendances observées sur les moyennes des moyennes des raideurs suivent celles des moyennes des raideurs.

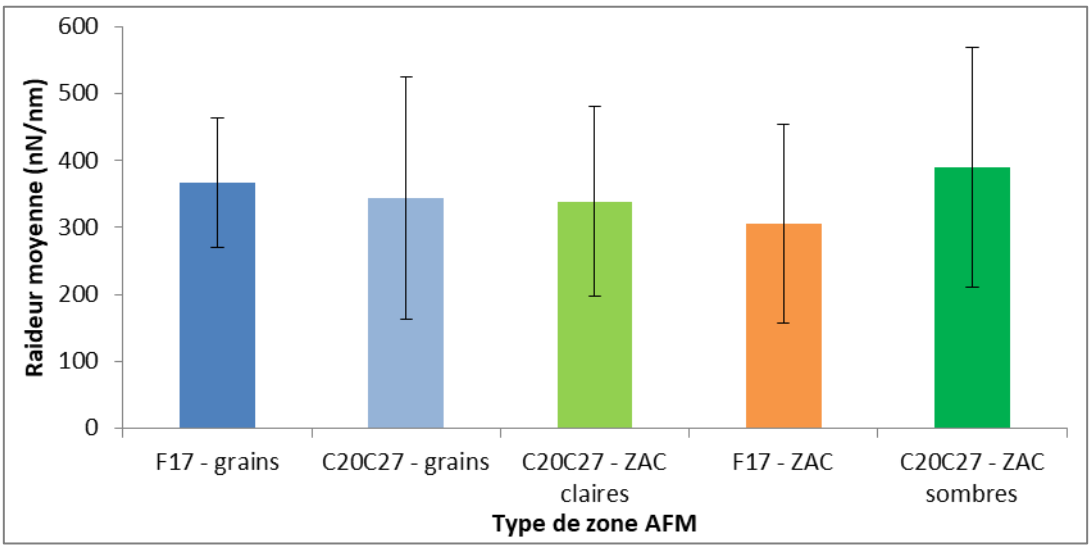


Figure 211 : Moyennes des moyennes des raideurs évaluées pour les différentes zones et types de coffrage

Pour un coffrage F17, une légère différence se profile entre les moyennes des moyennes des raideurs évaluées sur grains et sur ZAC, de même pour le coffrage C20C27. Cependant, les tendances sont contraires. Pour un coffrage F17, la moyenne des moyennes des raideurs tend à être plus élevée sur grain que sur ZAC. Pour un coffrage C20C27, le moyennes des moyennes sur grains et sur ZAC claires sont quasiment identiques, 344 ± 181 et 339 ± 141 nN/nm respectivement. Ces valeurs sont plus importantes que celle relevées pour les ZAC d'un coffrage F17 : 306 ± 149 nN/nm. La moyenne des moyennes des raideurs évaluées sur ZAC sombre est supérieure à toutes les moyennes de moyennes quel que soit le coffrage. Il n'y a pas de tendance nette de comportement qui puisse permettre de différencier les types de zone AFM suivant les moyennes de moyennes de raideur. De plus, l'influence du type de coffrage n'est pas constatée.

La proximité des valeurs de raideurs mesurées au niveau des différentes zones peut être liée à la raideur du levier. En effet, la raideur étant calculée à partir de la courbe de décharge des courbes force-séparation, celles-ci peuvent ne pas être totalement exemptes du signal du déplacement du levier. Elles sont construites en retirant la déflexion du levier pour ne conserver que les informations de déplacements associés à la surface sondée. La sensibilité de déflexion du levier ne suit pas un comportement linéaire, comme illustré à la Figure 174, alors qu'une linéarité est supposée dans l'établissement des courbes de force. Ainsi, la raideur calculée sur la courbe force-séparation peut inclure une valeur du déplacement du levier.

3.4 Conclusion : Etude comparative des raideurs de la surface cimentaire

L'analyse des raideurs des zones permet de s'affranchir des modèles de contact, l'évaluation de la raideur étant réalisée à partir de la pente de la courbe de décharge. Les raideurs tendent à être plus importantes sur grains que sur ZAC pour les surfaces ayant été coffrées avec du F17. Il n'y a pas de différence entre les raideurs sur grains et sur ZAC dans le cas d'un coffrage C20C27. L'influence du coffrage sur les raideurs n'est pas mise en évidence, les valeurs moyennes des raideurs sont plus dépendantes des zones identifiées « grains » ou « ZAC » que du type de coffrage.

L'évaluation de la raideur pour les différentes zones intègre des hypothèses de calcul qui peuvent introduire des biais :

- le nombre de points choisis pour évaluer la raideur sur la courbe de décharge impacte la valeur de raideur (pente),
- l'évaluation de la sensibilité de déflexion du levier, liée au comportement non linéaire du levier
- physiquement, l'effet adhésif est « ignoré » alors que les courbes sélectionnées présentent des sauts au retrait

Malgré les biais liés à la technique Peak Force et explicités au paragraphe 2.3.2, l'analyse des valeurs de « modules d'Young » peut être effectuée dans le but de comparer l'influence du coffrage.

4 Etude des « modules d'Young » de la surface cimentaire

4.1 Evaluation des « modules d'Young » de la surface cimentaire

4.1.1 Choix du modèle de contact

L'analyse des données de l'AFM de six zones sur grains et ZAC permet de constater que les deux types de zone tendent à présenter des valeurs de « modules d'Young », calculées à l'aide du logiciel fabricant, différentes. Les résultats obtenus suivant le modèle de contact indiquent que la différence de valeur de « module d'Young » en appliquant les modèles de Hertz et les modèles adhésifs DMT et JKR est faible voire inexistante. De plus, l'allure de certaines courbes de force est représentative de l'action de forces d'adhésion attractives: un saut au retrait existe (Figure 162).

Sur la base des 18 courbes extraites, dans le cas de 4 courbes de force (3 sur ZAC et 1 sur grain), la valeur des forces d'adhésion attractives peut représenter plus de 10 % de la valeur de la force de chargement maximale sans dépasser 28 %. En effet, la valeur des forces d'adhésion attractives atteint 10 % (grain), 14 % pour deux courbes de force (ZAC) et au maximum 28 % (ZAC). Pour les 14 autres courbes de force, la valeur des forces d'adhésion attractives ne dépasse pas 5 % de la force de chargement maximale, grains et ZAC confondues.

En se référant à plusieurs études[135,139,140,229], pour les matériaux considérés les plus raides avec des forces d'adhésion attractives relativement faibles et des pointes de rayon relativement faible, le modèle DMT serait à privilégier. Notre matériau d'étude, la pâte de ciment, peut être considéré comme relativement « raide ». En effet, la pâte de ciment comporte des phases anhydres et hydratées, dont les modules d'Young mesurés à partir d'essais de nanoindentation par exemple, sont de l'ordre de plusieurs dizaines de GPa et pouvant atteindre plus de 100 GPa. Dans les travaux[174,235,254,269] utilisant l'AFM en mode Peak Force pour l'analyse des propriétés mécaniques de surfaces cimentaires comme le « module d'Young », le modèle DMT a également été choisi.

C'est pourquoi, afin de comparer l'influence du type de surface de coffrage sur les valeurs des « modules d'Young » pour les différentes zones, le modèle de contact choisi est le modèle DMT.

Avec le modèle DMT, le « module d'Young » de l'échantillon E_s est évalué sur la courbe de décharge, à partir de l'expression suivante :

$$F = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R d^3} \; + \; F_{adh}$$

avec E^*module d'Young réduit, R, la rayon de la pointe et *d* la profondeur de pénétration.

Cette équation est linéarisée. Le module d'élasticité réduit E^* est alors calculé à partir de la pente de la droite calculée par la méthode des moindres carrées. Pour mesurer la qualité du modèle, le carré du coefficient de corrélation linéaire, R^2, est évalué sur une portion de la courbe de décharge définie entre deux pourcentages, minimal $\%_{min}$ et maximal $\%_{max}$, de force :

$$\%_{min} = \frac{(Force\ d'ajustement\ limite\ Minimale - Force\ Minimale)}{(Force\ Maximale - Force\ Minimale)}$$

$$\%_{max} = \frac{(Force\ d'ajustement\ limite\ Maximale - Force\ Minimale)}{(Force\ Maximale - Force\ Minimale)}$$

Dans ce travail, les pourcentages sont définis pour la valeur minimale à 30% et pour la valeur maximale 90%, exemple Figure 212 :

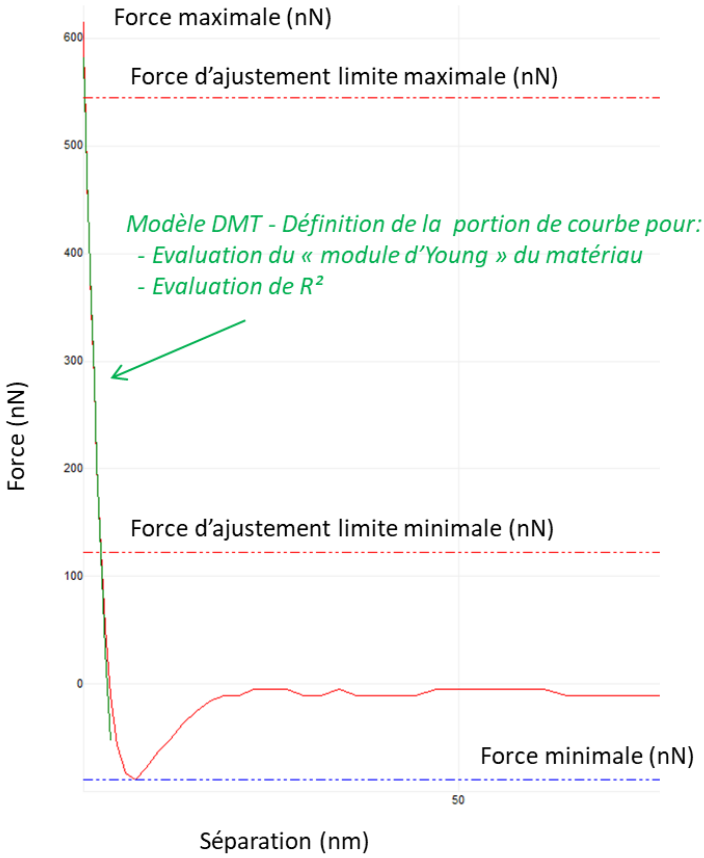


Figure 212 : Représentation schématique de la portion de courbe de décharge utilisée pour évaluer le module d'Young du matériau suivant le modèle DMT du logiciel fabricant

Le « module d'Young » de l'échantillon E_s et le module d'élasticité réduit E^* sont liés par la relation suivante :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_p^2}{E_p}$$

La valeur du coefficient de Poisson du matériau ν_s est considérée égale à 0.3 et la pointe est considérée infiniment raide : E_p tend ver l'infini.

4.1.2 Définition des intervalles de fréquence des « modules d'Young »

Pour chaque zone, 65536 valeurs de « modules d'Young » peuvent être calculées à partir des courbes de force après application du modèle de contact choisi. Dans le but d'analyser la répartition des « modules d'Young » au niveau de chaque zone, les fréquences de ceux-ci sont calculées. Les intervalles de fréquence des « modules d'Young » sont définis entre 0 et 1 GPa, puis à partir de 1 GPa par pas de 10 GPa. Une valeur nulle de « module d'Young » indiquerait une impossibilité de calcul du paramètre par le logiciel : ce qui n'est pas repéré pour nos essais. Pour l'ensemble des zones de même type (grain ou ZAC), la valeur de « module d'Young » la plus élevée avec une fréquence supérieure à 5 %, toutes zones confondues, constitue la borne supérieure de l'intervalle de fréquence ce type de zone.

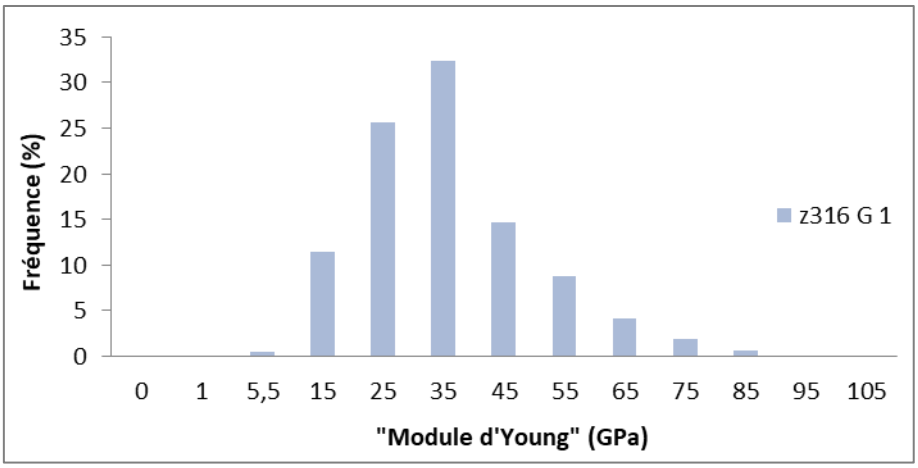


Figure 213 : Représentation graphique de la fréquence des « modules d'Young » évalués pour une zone localisée au niveau d'un grain (pâte de ciment en contact avec un coffrage F17)

Les fréquences des « modules d'Young » sont représentées graphiquement pour chaque zone (Figure 213) et pour chaque type de surface de coffrage. Pour une valeur de « modules d'Young », celle-ci est donnée à ± 5 GPa. La distribution des « modules d'Young » semble suivre une loi normale pour chaque zone. Par exemple, sur la Figure 213 qui représente la distribution des « modules d'Young » pour une seule zone (65536 valeurs de « modules d'Young »), les « modules d'Young » s'étendent de 15 ± 5 GPa à 55 ± 5 GPa (fréquence supérieure à 5 %) et la distribution tend à être centrée à 35 ± 5 GPa.

4.2 Influence du type de coffrage sur les « modules d'Young » de la surface cimentaire

4.2.1 Etude comparative des fréquences des « modules d'Young » de la surface cimentaire

Fréquences des « modules d'Young » au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage F17

Les « modules d'Young » sont évaluées sur 20 zones AFM différentes : 15 sur grains et 5 sur de ZAC.

- **« Modules d'Young » au niveau des grains**

La Figure 214 montre les fréquences des « modules d'Young » pour l'ensemble des mesures obtenues au niveau d'un grain.

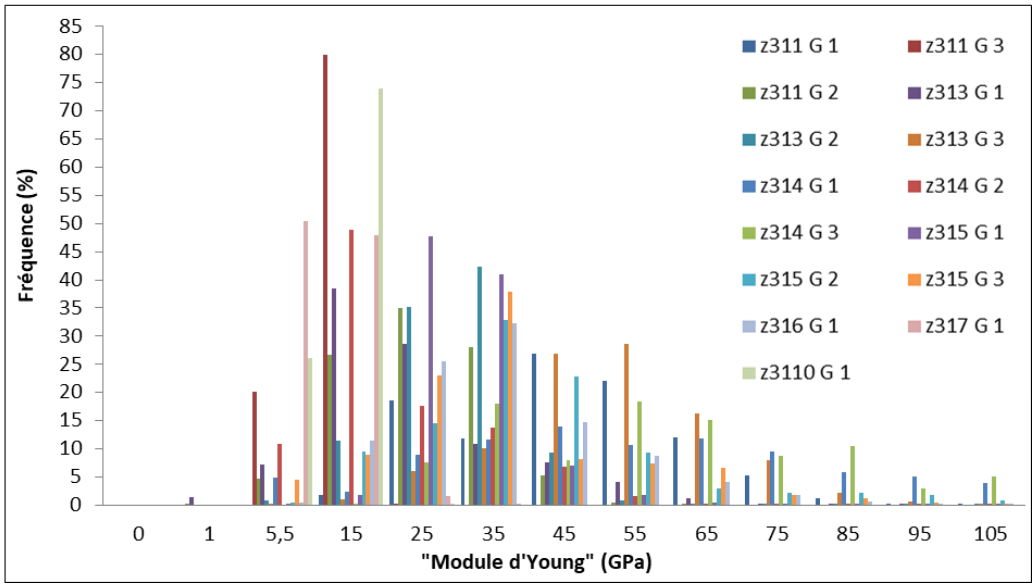


Figure 214 : Distribution des « modules d'Young » des grains localisés sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Les valeurs de « modules d'Young » relevés au niveau des grains s'étendent de 5.5 ± 5 GPa à 105 ± 5 GPa, fréquence supérieure à 5 % toutes zones confondues. Les valeurs des « modules d'Young » évalués au niveau des grains se concentrent entre 15 ± 5 GPa et 45 ± 5 GPa pour la majorité des zones (fréquence supérieure à 5%).

- **« Modules d'Young » au niveau des ZAC**

La Figure 215 représente les fréquences des « modules d'Young » relevés au niveau des ZAC. Les « modules d'Young » s'étendent de 5.5 ± 5 GPa à 45 ± 5 GPa, fréquence supérieure à 5 % toutes zones confondues. Pour la majorité des zones, les « modules d'Young » sont concentrés entre 5.5 ± 5 GPa et 15 ± 5 GPa (fréquences supérieures à 5%). La distribution des fréquences ne suit pas une loi normale.

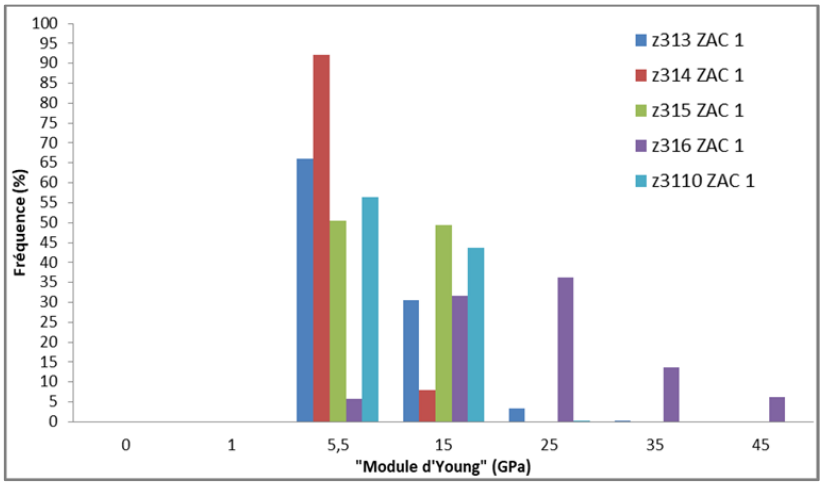


Figure 215 : Distribution des « modules d'Young » des ZAC localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

- **Comparaison des « modules d'Young » au niveau des grains et des ZAC**

Au niveau des grains, pour la majorité des zones, les « modules d'Young » se concentrent dans l'intervalle 15 ± 5 GPa et 45 ± 5 GPa. Au niveau des ZAC, il s'agit de l'intervalle de « module d'Young » 5.5 ± 5 GPa et 15 ± 5 GPa. Les « modules d'Young » des grains couvrent donc un intervalle de « modules d'Young » supérieur à celui des ZAC. Les grains semblent donc présenter des « modules d'Young » plus importants que les ZAC, lors d'un contact avec un coffrage F17.

Fréquences des « modules d'Young » au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les « modules d'Young » sont évalués sur 24 zones AFM différentes : 7 sur grains, 11 sur de ZAC claire et 6 sur ZAC sombre.

- **« Modules d'Young » au niveau des grains**

La Figure 216 représente les fréquences de « module d'Young » relevés au niveau des grains. Les « modules d'Young » s'étendent sur un intervalle de 5.5 ± 5 GPa à 135 ± 5 GPa, fréquences supérieures à 5 % toutes zones confondues. Pour la majorité des zones AFM, les « modules d'Young » se concentrent sur un intervalle de 15 ± 5 GPa à 65 ± 5 GPa, fréquences supérieures à 5 %.

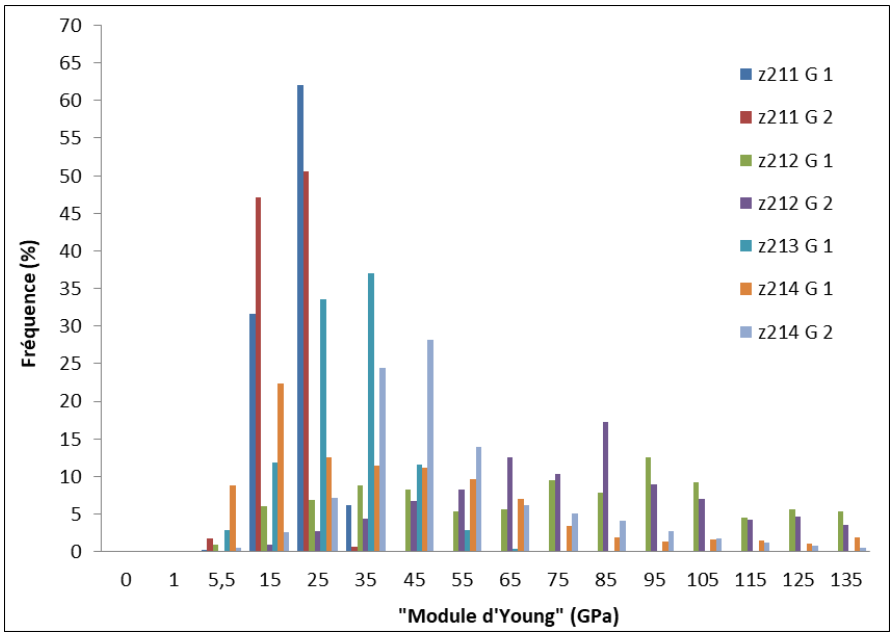


Figure 216 : Distribution des « modules d'Young » des grains localisés sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

- **« Modules d'Young » au niveau des ZAC claires**

La Figure 217 représente les fréquences de « module d'Young » relevés au niveau des ZAC Claires. Les « modules d'Young » s'étendent sur un intervalle de 5.5 ± 5 GPa et 55 ± 5 GPa, fréquence supérieure à 5 % toutes zones confondues. Pour la majorité des zones, les « modules d'Young » se concentrent entre 5.5 ± 5 GPa et 35 ± 5 GPa, fréquences supérieures à 5 %. La distribution des fréquences est centrée à un « module d'Young » de 15 ± 5 GPa.

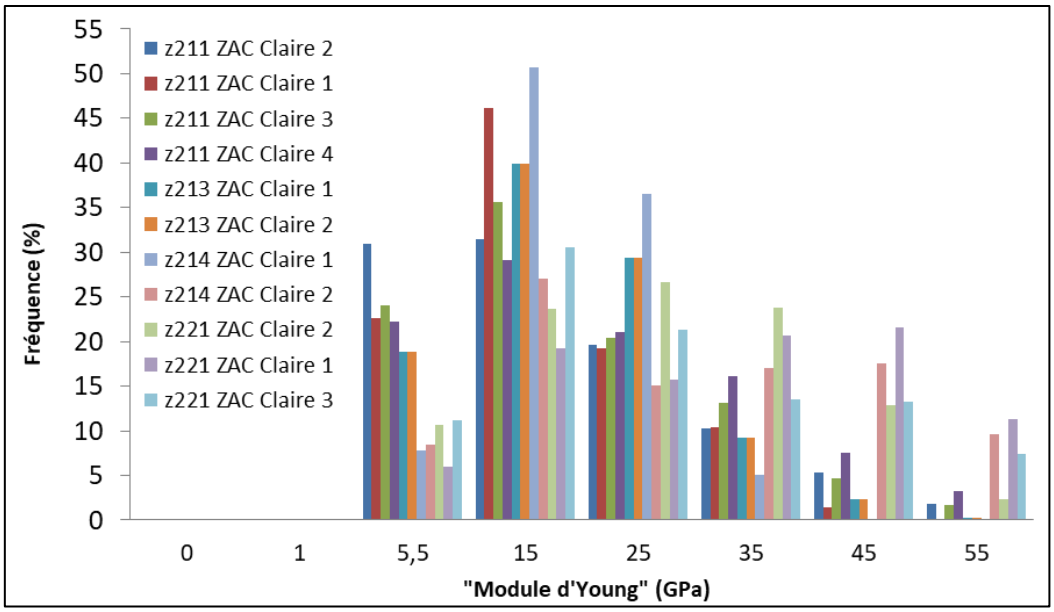


Figure 217 : Distribution des « modules d'Young » des ZAC claires localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

- **« Modules d'Young » au niveau des ZAC sombres**

La Figure 218 représente les fréquences des« modules d'Young » évalués au niveau des ZAC sombres. Les « modules d'Young » s'étendent sur un intervalle de 5.5 ± 5 GPa à 45 ± 5 GPa, fréquence supérieure à 5 % toutes zones confondues. Pour la majorité des zones AFM, les « modules d'Young » se concentrent dans l'intervalle de 5.5 ± 5 GPa à 15 ± 5 GPa, fréquences supérieures à 5 %.

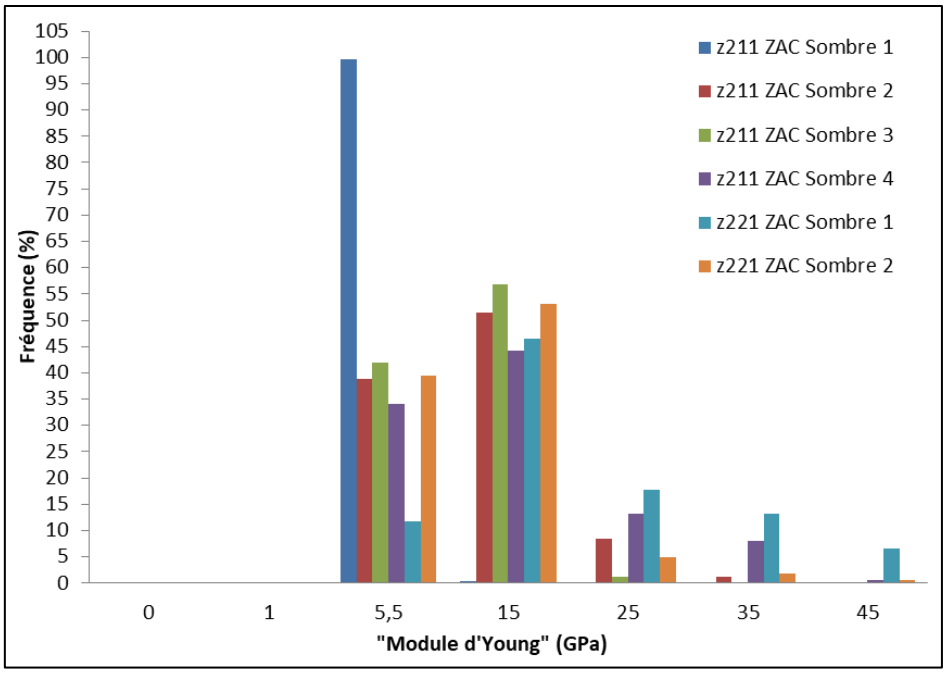


Figure 218 : Distribution des « modules d'Young » des ZAC sombres localisées sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

- **Comparaison ZAC Claires – Sombres**

Toutes zones confondues, les « modules d'Young » au niveau des grains s'étendent sur un intervalle relativement large par comparaison à ceux des ZAC claires et sombres : de 5.5 ± 5 GPa à 135 ± 5 GPa, de 5.5 ± 5 GPa à 55 ± 5 GPa et de 5.5 ± 5 GPa à 45 ± 5 GPa respectivement (fréquences supérieures à 5 %). Pour la majorité des zones localisées soit au niveau des grains, des ZAC claires ou sombres, les « modules d'Young » se concentrent sur des intervalles bien plus proches : 15 ± 5 GPa à 65 ± 5 GPa, 5.5 ± 5 GPa à 35 ± 5 GPa et 5.5 ± 5 GPa à 15 ± 5 GPa (fréquences supérieures à 5 %) respectivement. Il semble que les ZAC sombres présentent, en partie, des « modules d'Young » moins élevés que les grains et les ZAC claires, et que les « modules d'Young » sur ZAC claires peuvent, en partie, être plus faibles que sur les grains.

La comparaison des fréquences de « modules d'Young » au niveau des grains et des ZAC claires et sombres montre qu'il peut y avoir des « modules d'Young » différents entre les ZAC et les grains et que ceux-ci peuvent avoir des « modules d'Young » plus élevés.

4.2.2 Influence de la surface de coffrage sur les fréquences de « modules d'Young » de la surface cimentaire

Pour les deux types de surface de coffrage, les « modules d'Young » obtenus sur grain s'étendent sur des intervalles plus larges que ceux des mesures sur ZAC. En effet, les « modules d'Young » peuvent atteindre des valeurs supérieures à 100 GPa au niveau des grains quel que soit le coffrage, ce qui n'est pas le cas au niveau des ZAC.

Le Tableau 48 synthétise les intervalles de « modules d'Young » définis pour chaque type de zone et chaque type de coffrage, en définissant les bornes inférieures et supérieures pour des fréquences de « module d'Young » supérieures à 5 % pour la majorité des zones AFM.

Tableau 48 : Intervalles des « modules d'Young », bornes supérieures et inférieures, selon le type de coffrage et le type de zone

Type de coffrage	Type de zone	« Module d'Young » (GPa) Borne inférieure	« Module d'Young » (GPa) Borne supérieure
F17	Grain	15	45
	ZAC	5.5	15
C20C27	Grain	15	65
	ZAC Claire	5.5	35
	ZAC Sombre	5.5	15

D'après Tableau 48, pour les deux types de surface de coffrage, les intervalles de « modules d'Young » pour la majorité des zones AFM sur grains sont proches : de 15 ± 5 GPa à 45 ± 5 GPa pour un contact F17 et de 15 ± 5 GPa à 65 ± 5 GPa pour un contact C20C27. Pour la majorité des zones, les intervalles de « modules d'Young » au niveau des ZAC pour un contact F17 et au niveau des ZAC sombres pour un contact C20C27 sont les mêmes : de 5.5 ± 5 GPa à 15 ± 5 GPa. Pour la majorité des zones sur ZAC claires, l'intervalle de « modules d'Young » est différent des ZAC sombres : de 5.5 ± 5 GPa à 35 ± 5 GPa. Cet intervalle comprend des « modules d'Young » dont les valeurs les plus élevées sont proches des valeurs les plus élevées obtenues au niveau des grains pour un coffrage F17 : 35 ± 5 GPa et 45 ± 5 GPa (bornes supérieures) respectivement.

Ainsi, il semble que les « modules d'Young » obtenus sur grains soient plus élevés, en partie, que sur les ZAC. De plus, il semble que les surfaces de coffrage ne modifient pas les valeurs de « modules d'Young » des grains et que les « modules d'Young » obtenus au niveau des ZAC pour un contact F17 et des ZAC sombres pour un contact C20C27 soient proches voire identiques. Le coffrage C20C27 semble induire une modification des « modules d'Young » localisée au niveau des ZAC claires.

Dans cette étude comparative des « modules d'Young », ce sont les fréquences des 655536 « modules d'Young » qui sont analysées. La dispersion des valeurs de « modules d'Young » peut notamment être expliquée par l'hétérogénéité des zones grains et ZAC.

Plusieurs études utilisant l'AFM Peak Force[238,254,269,270], ont donné des modules d'Young, sur des pâtes de ciment hydratées, variant dans des intervalles proches des intervalles de « modules d'Young » obtenus au niveau des ZAC claires (Tableau 48). De même, les intervalles de « modules d'Young » des ZAC et ZAC sombres présentent des valeurs pouvant être similaires à celles de la littérature (borne supérieure) (Tableau 48). En effet, Zhu *et al.*[254] ont évalué sur une pâte hydratée à 15 jours, des modules variant de 15 à 35 GPa, avec une occurrence forte à 24-25 GPa. Sur pâte hydratée à 90 jours, l'intervalle des modules variait de 20 à 25 GPa, avec une occurrence forte à 25.2 ± 6.6 GPa dans l'étude de Li *et al.*[238]. L'intervalle de module, sur pâte de ciment âgée de 28 jours, variait de 15 à 35 GPa dans l'étude de Ren *et al.*[269]. De plus, les intervalles des différentes études[238,254,269,270] sont compris dans l'intervalle de « modules d'Young » évalué pour les grains, ceux-ci intégrant des valeurs de « modules d'Young » plus élevées: de 15 GPa à 45 GPa et de 15 GPa à 65 GPa, pour les grains – coffrage F17, et les grains – coffrage C20C27 respectivement (Tableau 48).

Par ailleurs, bien que le mode Peak Force ne permette pas de déterminer le module d'Young évalué avec des essais de nanoindentation, il apparait une similitude des ordres de grandeur entre les techniques. En effet, les valeurs de « module d'Young » obtenues sur grains et ZAC, quel que soit le coffrage, avec Peak Force sont du même ordre de grandeur que ceux évalués dans des travaux utilisant la nanoindentation par AFM[172,266]. Par exemple, sur une pâte de ciment hydratée à 90 jours, Jones *et al.*[172] ont mesuré des modules d'Young dans un intervalle de valeurs comprises entre 15 GPa et 80 GPa, avec deux pics à 20-25 GPa et 45-55 GPa. Saéz de Ibarra *et al*.[266] ont évalué des modules de CSH LD et HD, compris entre 10 et 40 GPa avec un pic à 23 GPa pour les CSH LD et 33 GPa pour les CSH HD.

La méthodologie employée pour réaliser les essais AFM et le traitement des résultats permettent d'observer une influence du coffrage sur les propriétés mécaniques de la surface cimentaire. C'est-à-dire qu'il semble possible de repérer une valeur ou une gamme de « modules d'Young » pour un type de zone selon le coffrage.

4.2.3 Etude comparative des moyennes des « modules d'Young » de la surface cimentaire

Moyennes des « modules d'Young » au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage F17

La Figure 219 montre la dispersion des moyennes et des écarts-types des « modules d'Young » mesurés au niveau des grains. Les moyennes des « modules d'Young » varient de 11 GPa (z317 G 1) à 63 GPa (z314 G 1) avec un écart-type respectivement de 4 GPa et 36 GPa.

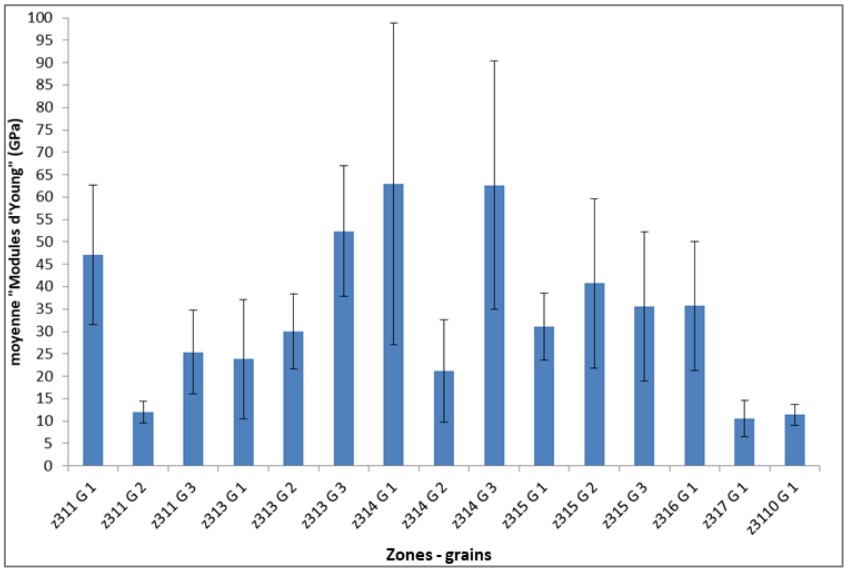


Figure 219 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées pour chaque zone localisée au niveau des grains sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

La Figure 220 représente les moyennes des « modules d'Young » mesurés au niveau des ZAC. Elles varient de 7 GPa (z314 ZAC 1) à 26 GPa (z316 ZAC 1), avec un écart-type respectif de 2 GPa et 13 GPa. A l'exception d'une zone, pour les autres zones, les moyennes des « modules d'Young » et leurs écarts-types sont proches.

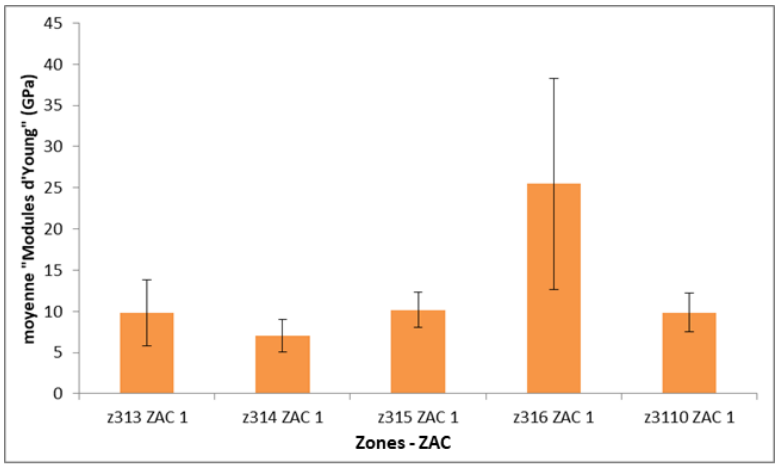


Figure 220 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées pour chaque zone AFM localisée au niveau des ZAC sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Les moyennes de « modules d'Young » obtenues au niveau des grains tendent à être plus élevées et plus dispersées que celles obtenues au niveau des ZAC (Figure 221). Certaines moyennes de « modules d'Young » des grains sont proches de celles des ZAC comme par exemple z317 G1 : 11 ± 4 GPa et z313 ZAC 1 : 10 ± 4 GPa.

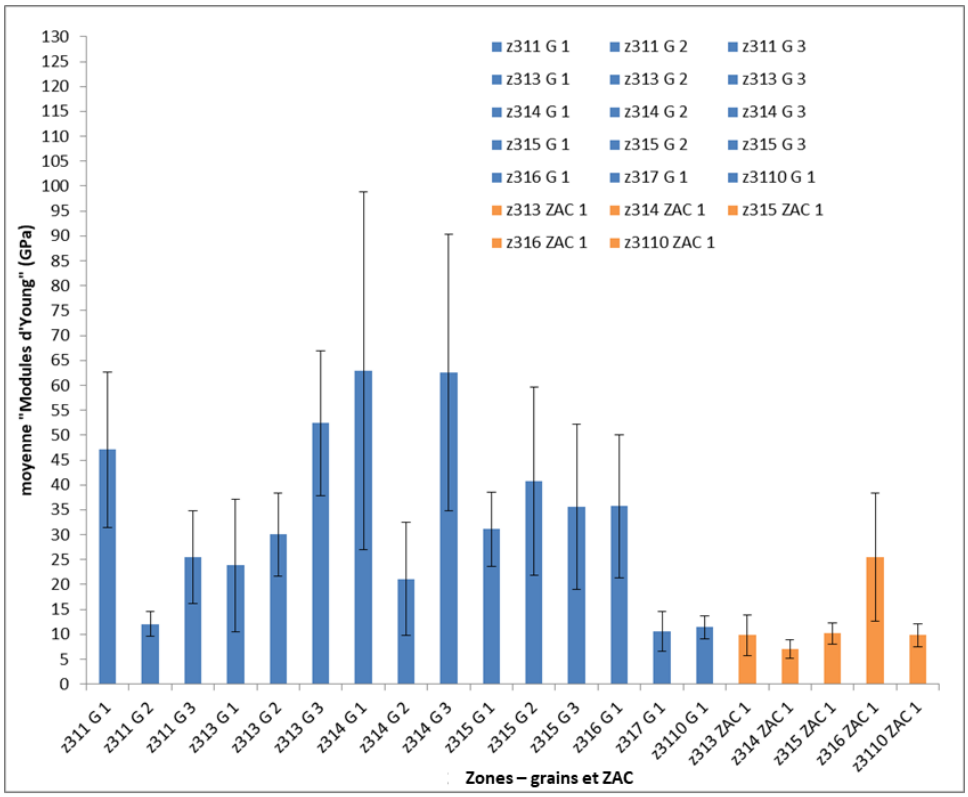


Figure 221 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées au niveau des grains et des ZAC sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage F17

Moyennes des « modules d'Young » au niveau de la surface cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de « modules d'Young » obtenus sur les grains (Figure 222) sont dispersées et présentent des écarts-types importants variant de 87 ± 39 GPa (z212 G 2) à 22 ± 4 GPa (z211 G 2).

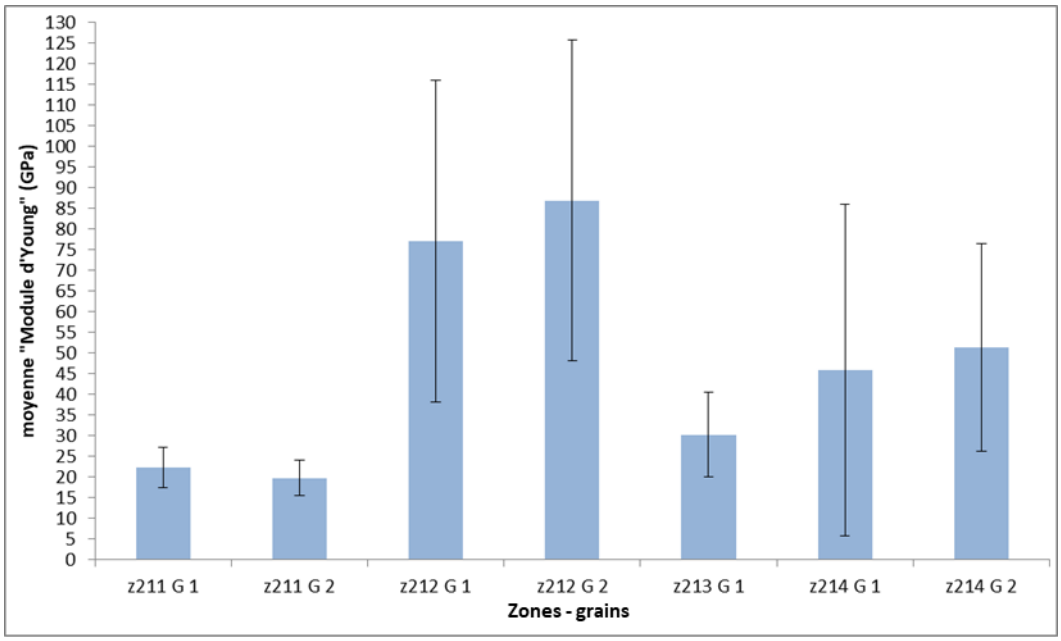


Figure 222 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées pour chaque zone localisée au niveau des grains sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de « modules d'Young » obtenus au niveau des ZAC claires (Figure 223) sont moins dispersées mais présentent des écarts-types qui restent importants variant de 34 ± 16 GPa (z221 ZAC Claire 2) à 17 ± 9 GPa (z211 ZAC Claire 2).

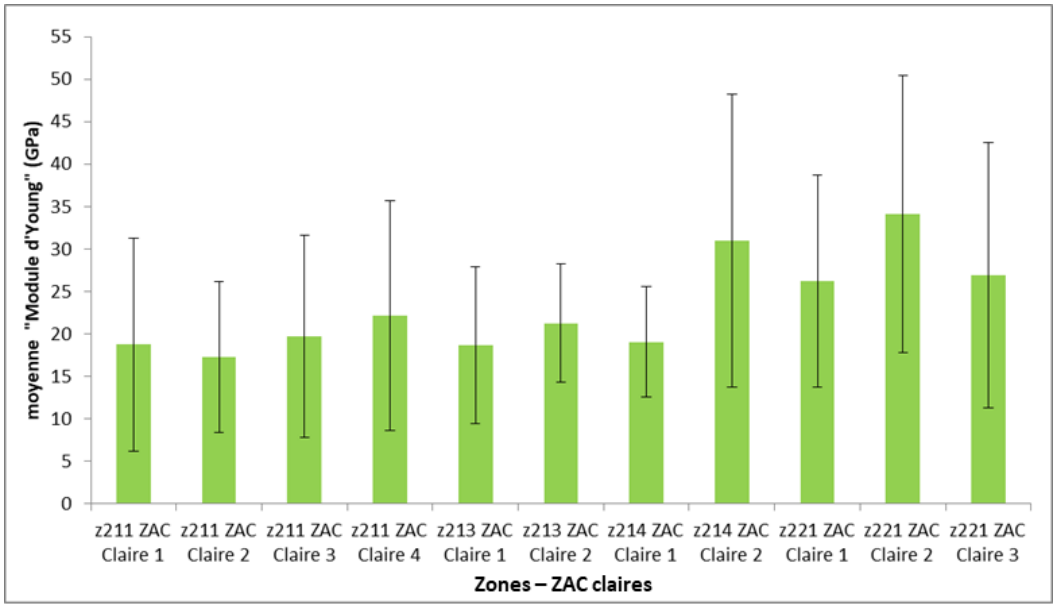


Figure 223 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées pour chaque zone localisée au niveau des ZAC claires sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de « modules d'Young » obtenus au niveau des ZAC sombres (Figure 224) sont plus dispersées que celles des ZAC claires et présentent des écarts-types plus ou moins importants variant de 6 ± 1 GPa (z211 ZAC Sombre 1) à 22 ± 13 GPa (z221 ZAC Sombre 1).

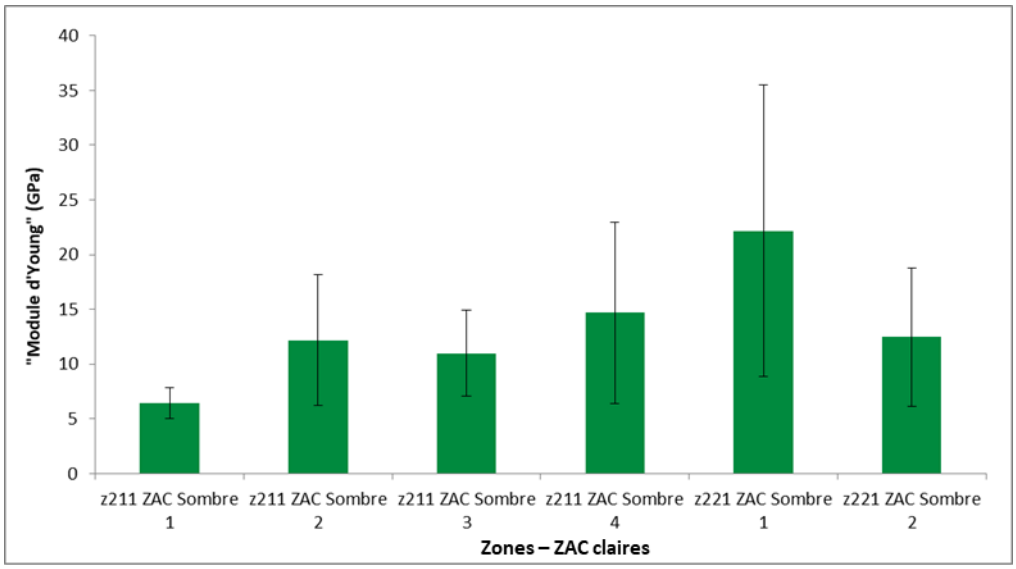


Figure 224 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées pour chaque zone localisée au niveau des ZAC sombres sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

La Figure 225 représente les moyennes des « modules d'Young » obtenues sur grains et ZAC claires et sombres.

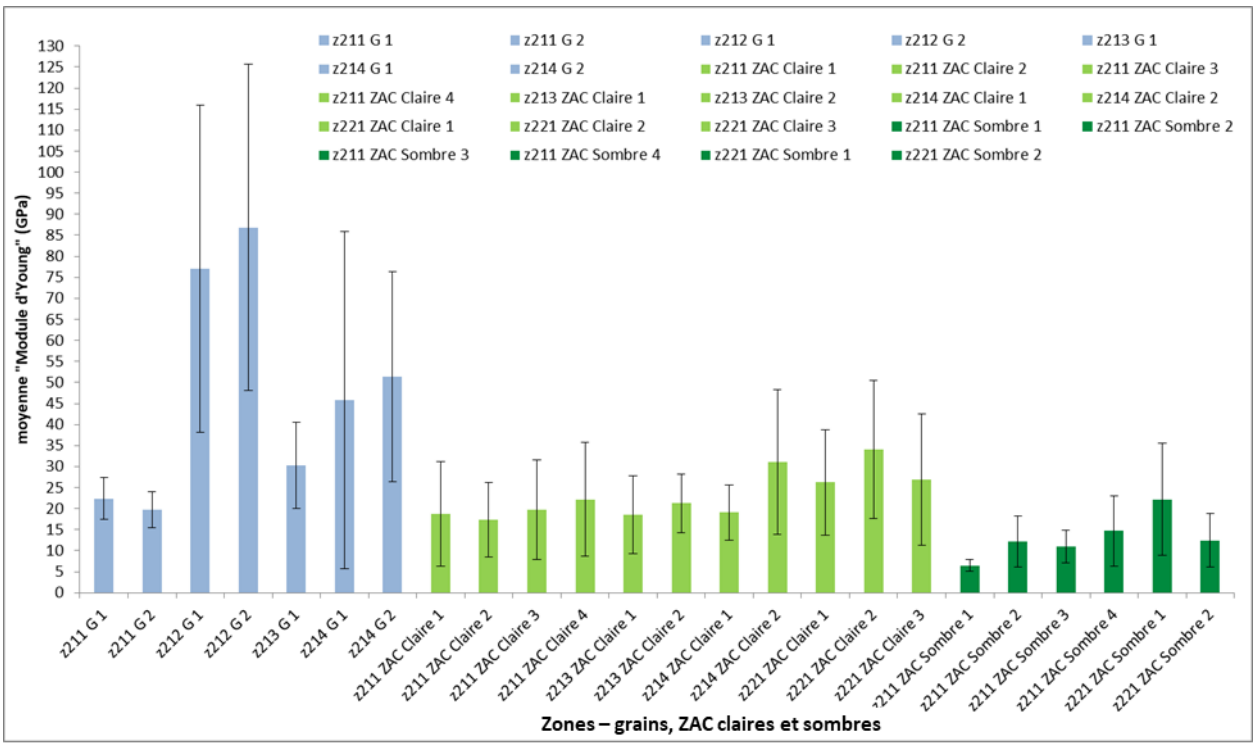


Figure 225 : Moyennes des « modules d'Young » évaluées au niveau des grains et des ZAC sur une pâte cimentaire en contact avec un coffrage C20C27

Les moyennes de « modules d'Young » obtenues sur grains tendent à être plus dispersées et plus élevées que celles obtenues au niveau des ZAC que celles-ci soient claires ou sombres. De plus, il semble que les moyennes sur ZAC claires soient plus élevées que celles sur ZAC sombres, en restant inférieures à celles obtenues sur grains. Cependant, il peut être noté que certaines moyennes obtenues sur grain, sur ZAC claire et ZAC sombre sont identiques : 22 ± 4 GPa (z211 G 2), 22 ± 14 (z211 ZAC Claire 4), 22 ± 13 GPa (z221 ZAC Sombre 1) respectivement.

4.2.4 Influence de la surface de coffrage sur les moyennes des « modules d'Young » de la surface cimentaire

Quelle que soit la surface de coffrage, les moyennes de « modules d'Young » sur grains sont dispersées avec des écarts-types importants, indiquant l'hétérogénéité de surface des grains. Les moyennes de « modules d'Young » obtenues au niveau des ZAC pour un contact F17 se rapprochent de celles obtenues au niveau des ZAC sombres pour un contact C20C27. Avec ce type de coffrage, des ZAC claires apparaissent et les moyennes des « modules d'Young » semblent être plus élevées que sur les ZAC sombres et donc que sur les ZAC contact F17 et moins élevées que sur les grains. Une modification des propriétés mécaniques des ZAC des surfaces cimentaires apparaît pour un contact C20C27. Ces conclusions rejoignent celles de l'étude des fréquences des « modules d'Young ».

Les moyennes des « modules d'Young » sont calculées pour chaque zone pour les deux types de surface de coffrage F17 et C20C27. Une moyenne, pour toutes les zones des grains et toutes les zones des ZAC pour les deux surfaces de coffrage, peut être évaluée à partir des moyennes de « modules d'Young » de chacune des zones (Figure 226 et Tableau 49).

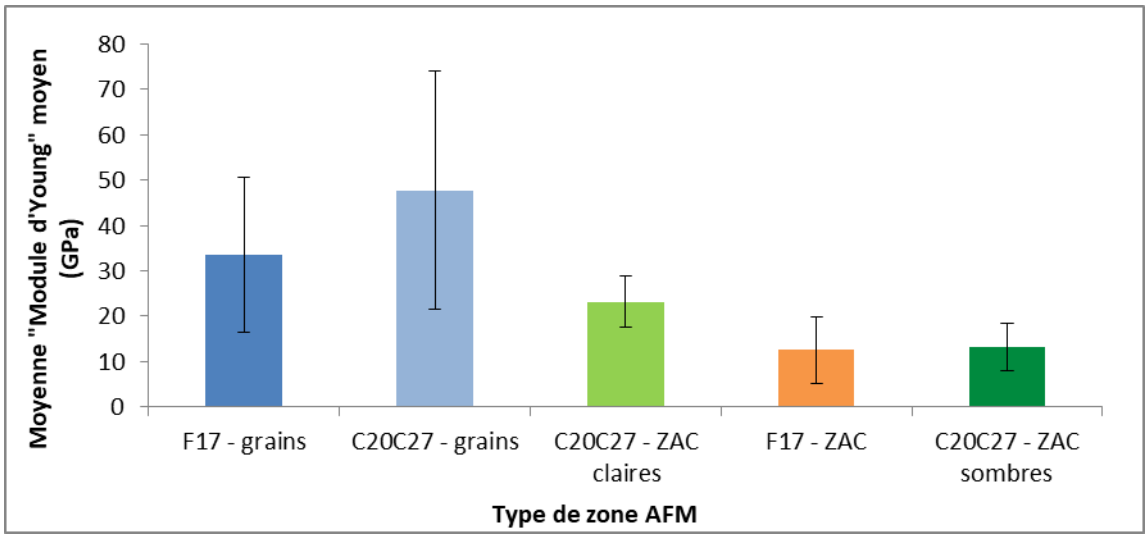


Figure 226 : Moyenne des moyennes de « module d'Young » de toutes les zones localisées sur grains et ZAC pour les deux types de surface de coffrage F17 et C20C27

Tableau 49 : Moyenne des moyennes de « module d'Young » et écarts-types de toutes les zones localisées sur grains et ZAC pour les deux types de surface de coffrage F17 et C20C27

Type de coffrage	Type de zone	Moyenne « Module d'Young » (GPa)	Ecart-type « Module d'Young » (GPa)
F17	Grain	34	17
	ZAC	12	7
C20C27	Grain	48	26
	ZAC claire	23	6
	ZAC sombre	13	5

Les moyennes de « modules d'Young » sur grains sont plus élevées que sur les ZAC et dispersées comme l'indique les moyennes assez différentes avec des écarts-types importants (Figure 226 et Tableau 49). Une similitude des moyennes de « modules d'Young » entre les ZAC pour un contact F17 et les ZAC sombres pour un contact C20C27 apparaît : elles sont respectivement de 12 ± 7 GPa et 13 ± 5 GPa (Tableau 49). Ces deux zones semblent présenter des moyennes de « modules d'Young » très proches et à tendance plus faible que celles des grains : moyenne de 34 ± 17 GPa et 48 ± 26 GPa pour un coffrage F17 et C20C27 respectivement. Enfin, le Tableau 49 et la Figure 226 montrent que les moyennes de « modules d'Young » au niveau des ZAC claires pour un contact C20C27 tendent bien à être plus élevées qu'au niveau des ZAC sombres ou des ZAC contact F17 tout en restant inférieures à celles des grains quel que soit le coffrage.

Les moyennes des moyennes de « modules d'Young » évaluées sur ZAC claires, ainsi que sur ZAC sombres et ZAC pour un contact F17, sont proches des valeurs de module d'Young moyen précisées dans différents travaux employant le mode Peak Force[235,238,254,269,270]. Par exemple, Ren *et al.*[269] ont évalué, sur une pâte de ciment âgée de 28 jours, un module d'Young moyen de 24.10 ± 3.35 GPa. Sur pâte de ciment âgée de 21 jours, Trtik *et al.*[235] ont obtenu des valeurs proches pour les phases hydratées : 25.25 ± 8.6 GPa et les modules élastiques associés à la phase CH ont été évalués à 33.5 ± 9.1 GPa. Sur mortier de 15 jours, un module d'Young moyen de 24.14 Gpa a été indiqué par Zhu *et al*.[270]. De plus, dans leurs travaux, Trtik *et al.*[235] ont évalué un module élastique moyen de 58.7 ± 11.4 GPa pour des résidus de clinker partiellement hydratés. Cette valeur est relativement proche des moyennes de moyennes de « module d'Young » obtenus au niveau des grains pour le coffrage F17 et le coffrage C20C27 : 34 ± 17 GPa et 48 ± 26 GPa respectivement (Tableau 49).

De manière analogue à l'étude des fréquences de « modules d'Young », une similitude des ordres de grandeur de « modules d'Young » moyens avec les valeurs moyennes obtenues par nanoindentation est relevée, le mode Peak Force ne permettant pas de déterminer le module d'Young évalué par des essais de nanoindentation. Par exemple, Hughes and Trtik[259] ont évalué des modules d'Young par nanoindentation de 45.32 ± 30.12 GPa pour le clinker, 46.07 ± 33.58 GPa au niveau d'un mélange de CSH et de clinker, 26.61 ± 10.86 GPa pour un mélange de CH et de clinker, 29.05 ± 9.95 GPa pour CH. Les valeurs obtenues sur le clinker sont éloignées de celles mentionnées dans d'autres travaux : 122.2 ± 7.85 GPa sur anhydres[261], 120 GPa sur anhydres[249], 135 ± 7 GPa pour C_3S [167] ou encore 145 ± 10 GPa pour C_3A [167]. Les moyennes de moyennes de « module d'Young » les plus élevées, obtenues sur grain et évaluées par AFM mode Peak Force, n'atteignent pas non plus les valeurs relevées pour les anhydres dépassant les 100 GPa et mesurés par nanoindentation.

4.3 Conclusion : Etude comparative des « modules d'Young » de la surface cimentaire

L'analyse des fréquences des « modules d'Young » indique que les valeurs du paramètre tendent à être plus élevées au niveau des grains qu'au niveau des ZAC, et ceci quel que soit le type de coffrage. De plus, une modification des valeurs de « modules d'Young » pour les ZAC claire semble apparaître. L'analyse des fréquences met en évidence l'hétérogénéité de la propriété mécanique « module d'Young », les valeurs de « modules d'Young » peuvent être éloignées, allant de la dizaine à la centaine de GPa.

Les différents types de zones tendent à se distinguer par la valeur de la moyenne des « modules d'Young ». Il peut être noté que l'hétérogénéité de la surface induit une dispersion des « modules d'Young » qui est mise en évidence par les valeurs parfois importantes des écarts-types. Une similitude des intervalles de « modules d'Young » et des moyennes de moyennes avec des résultats de la littérature est constatée.

Ainsi, les « modules d'Young » tendent à être plus importantes sur grains que sur ZAC pour les surfaces ayant été coffrées avec les deux types de coffrage. Il n'y a pas de différence entre les moyennes des moyennes des modules ZAC/ZAC sombres pour les différents coffrages. Les valeurs de module sont plus élevées pour les ZAC claires visibles uniquement sur surfaces décoffrées du C20C27.

5 Conclusion

Dans le cadre de l'étude de l'influence du type de coffrage sur l'état de surface cimentaire, une méthodologie de mesure par AFM en mode Peak a été appliquée et un traitement des mesures a été proposé pour la caractérisation mécanique de l'état de surface de pâtes cimentaires âgées de 24 h et sans préparation de surface (polissage, enrobage…).

L'analyse des données de l'AFM montre la difficulté d'évaluer le contact pointe AFM/surface cimentaire. L'hétérogénéité physico-chimique d'une surface brute de décoffrage âgée de 24 h induit une variabilité importante de ce contact difficile à quantifier. De plus, l'effet des forces d'adhésion et sa quantification impactent l'évaluation des propriétés mécaniques de surface. L'étude des courbes de force a permis de mettre en évidence l'action des forces d'adhésion et la difficulté de l'évaluation de la part quantifiée de celles-ci.

L'analyse des mesures AFM obtenues sur une surface de 1 µm² met en évidence la grande hétérogénéité des raideurs de contact et des « modules d'Young » d'une surface cimentaire brute de décoffrage et âgée de 24h à une telle échelle. L'analyse des raideurs permet d'étudier le comportement du matériau grâce à l'analyse des courbes de force sans intégration de modèle de contact. Appliquée aux surfaces cimentaires décoffrées, l'analyse des raideurs ne permet pas de distinguer l'influence du coffrage sur la surface cimentaire. Les raideurs semblent plutôt dépendantes de la zone grain ou ZAC analysées. Néanmoins, il n'y a pas de tendance nette. Des biais dans le calcul des raideurs peuvent apparaître comme par exemple le nombre de points considérés

pour le calcul de la raideur, la non-linéarité de la sensibilité de déflexion du levier ou encore l'effet adhésif « ignoré ».

L'évaluation du module d'Young est dépendante du modèle de contact considéré. L'étude des « modules d'Young » montre que ceux-ci peuvent permettre de distinguer les ZAC claires, observables uniquement avec le coffrage C20C27. De plus, les « modules d'Young » sur grain ont tendance à être plus importants que sur ZAC, quel que soit le coffrage. Il semble donc possible de repérer une gamme de « modules d'Young » pour un type de zone en fonction du coffrage.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude est liée au projet ERGOFORM dont l'un des objectifs est d'offrir une alternative aux agents démoulants par l'application d'un revêtement polymère sur les surfaces coffrantes. En plus de la réduction des efforts de décoffrage, le revêtement doit permettre une qualité de parement respectant les exigences normatives mais également protéger les surfaces de coffrage pour garantir leurs performances pendant une durée minimale d'utilisation.

Il s'agit donc d'étudier l'interaction entre un matériau cimentaire et différents types de surface coffrante par des analyses de l'état de surface de la pâte cimentaire brute de décoffrage âgée de 24 heures ainsi que de celui des surfaces coffrantes à différentes échelles. Leurs performances au décoffrage sont évaluées grâce à une procédure spécifique effectuée 24 heures après moulage. Ces surfaces de coffrage sont métalliques, issues d'un coffrage industriel de référence, dont l'état de surface est modifié par polissage (Intermédiaire ou miroir) ou par application d'un agent démoulant ou d'un revêtement polymère.

Au préalable, les surfaces de coffrage sont caractérisées à l'échelle microscopique. Leurs paramètres d'état de surface (rugosité), leur mouillabilité et leur énergie de surface sont évalués par interférométrie et analyse de l'angle de contact respectivement. Les paramètres de surface ont été évalués en fonction des états de surface : le polissage, qu'il soit miroir ou intermédiaire, ainsi que le revêtement polymère les réduisent. L'étude des angles de contact et de l'énergie démontre que les états de surface thermodynamiques des quatre états de coffrage sont relativement proches. Seule la surface de coffrage polie miroir se distingue des surfaces polies intermédiaires par sa valeur d'angle de contact et d'énergie de surface. L'adhérence entre béton, ciment et coffrage est induite par l'ancrage mécanique, par les forces capillaires ainsi que les réactions chimiques entre ciment et coffrage. Il apparaît que le polissage miroir par ses faibles paramètres d'état de surface, sa mouillabilité plus élevée et son énergie de surface crée les conditions les plus favorables pour réduire les forces de décoffrage relativement à tous les autres types de coffrage. Cette solution ne semble cependant pas pouvoir être proposée à l'échelle d'une banche (2,40 * 2,80 m^2) pour des raisons de mise en œuvre et d'évolution inévitable des surfaces rayées par l'usage. La solution polymère proposée permet un décoffrage aisé en réduisant l'adhérence avec le ciment et constitue une piste prometteuse pour faciliter le décoffrage. Malheureusement, l'étude de l'évolution de cette adhérence en fonction du nombre d'essais montre une faiblesse du polymère qui a tendance à se détacher du support métallique avant 10 utilisations.

Dans le but d'analyser, immédiatement après décoffrage, l'impact de la surface de coffrage sur l'état de surface cimentaire aux différentes échelles, des procédures d'analyse de la surface cimentaire brute de décoffrage, sans préparation et âgée de 24 heures sont mises en œuvre. Une procédure alliant l'utilisation des différents microscopes permet de différencier morphologiquement des éléments sur la surface appelés grains ou zones à côté (ZAC) des grains. L'enjeu étant de pouvoir identifier leur nature chimique. Aux échelles micrométrique et submicrométrique, une procédure de caractérisation de l'état morphologique, chimique et mécanique de la surface cimentaire est développée par association de différentes techniques de microscopie : la microscopie

interférométrique, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique. A l'échelle micrométrique, une modification des paramètres d'état de surface de la pâte cimentaire apparaît en fonction du type de coffrage : les surfaces cimentaires ayant été en contact avec le coffrage poli miroir et le coffrage polymère présentent une réduction nette de leurs paramètres d'état de surface. De plus, les mesures par microscopie optique et interférométrique montrent un état de surface spécifique avec la présence de zones claires et planes pour le coffrage polymère. L'influence du coffrage sur la qualité du parement est confirmée par les analyses morphologiques et chimiques des surfaces cimentaires brutes de décoffrage âgées de 24 heures à ces échelles. Le contact avec le coffrage polymère induit une formation particulière des cristaux de portlandite au niveau du parement.

Enfin, les caractéristiques mécaniques, à l'échelle micrométrique et submicrométrique sont étudiées par Microscopie à Force Atomique (AFM). Une technique innovante : l'AFM Peak Force, est utilisée pour évaluer les caractéristiques mécaniques et obtenir des cartographies de modules sur des surfaces d'un micromètre carré. Cette technique apparaît très intéressante pour comparer les impacts des différents coffrages. Les valeurs des modules obtenus sont discutées et comparées avec les modules déterminés grâce aux techniques de nanoindentation afin de permettre une meilleure compréhension des limites de chaque technique employée. L'analyse des courbes de forces met en évidence la difficulté d'évaluer le contact pointe AFM sur surface cimentaire. L'hétérogénéité physico-chimique d'une surface brute de décoffrage âgée de 24 heures induit une variabilité importante de ce contact difficile à quantifier. De plus, l'effet des forces d'adhésion et sa quantification impactent l'évaluation des propriétés mécaniques de surface. L'analyse des mesures obtenues sur une surface de 1 μm^2 met en évidence la grande hétérogénéité des raideurs de contact et des « modules d'Young » à une telle échelle. L'analyse des raideurs ne permet pas de distinguer l'influence du coffrage sur la surface cimentaire.

L'évaluation du module d'Young est dépendante du modèle de contact considéré. L'étude des « modules d'Young » montre que ceux-ci peuvent permettre de distinguer les ZAC claires observables avec le coffrage polymère. De plus, les « modules d'Young » sur grain ont tendance à être plus importants que sur les zones proches de ceux-ci (ZAC), quel que soit le coffrage. Il semble donc possible de repérer une gamme de « modules d'Young » pour un type de zone en fonction du coffrage et de préciser ainsi que les grains correspondent à des grains anhydres du ciment dont la surface présente des petites zones constituées de CSH. Les ZAC sont constituées de petits cristaux (CSH) hydratés ainsi que de portlandite (CH) dont la présence plus importante est concentrée sur des zones plus planes (ZAC claires) qui apparaissent uniquement après décoffrage avec la surface polymère.

Ce travail permet ainsi la mise en évidence de l'impact des propriétés physicochimiques des surfaces coffrantes sur les surfaces cimentaires à différentes échelles ainsi que l'analyse de leur influence sur l'adhésion aux coffrages. L'enjeu de ce travail est double puisqu'il s'agit d'approfondir les connaissances et l'identification à des échelles différentes des structures cimentaires à 24 heures et de valider un type de coffrage permettant d'éviter l'usage d'agents démoulants.

Les résultats permettent de mettre en évidence les influences de la géométrie de surface et l'énergie de surface des surfaces coffrantes sur :

- la géométrie de surface des parements
- leurs caractéristiques morphologiques et chimiques
- leurs caractéristiques mécaniques

L'application de la technologie AFM Peak Force sur des surfaces brutes de décoffrage et âgées de 24 heures est originale et permet l'analyse de caractéristiques mécaniques comme la raideur ou un « module d'Young » à une échelle très fine. Il apparaît toutefois difficile de comparer les résultats, notamment les « modules d'Young », avec les valeurs obtenues avec des techniques de nanoindentation par AFM. En effet, ce travail met en évidence que des paramètres comme la forme du contact sonde sur surface cimentaire ou la valeur des forces d'adhésion et la préparation des surfaces influencent les choix des modèles à appliquer pour le calcul des modules. Le développement de techniques AFM telles que le mode Peak Force ouvre ainsi des perspectives intéressantes à développer pour approfondir les connaissances des matériaux cimentaires, en étudiant leur surface sans préparation et de manière non destructive à des échelles submicrométriques.

PERSPECTIVES

AFM

Si les mesures AFM sur surfaces cimentaires se sont beaucoup développées ses 20 dernières années, il n'en reste pas moins que beaucoup de paramètres de surface, notamment les paramètres mécaniques, restent encore à explorer sur de telles surfaces hétérogènes et poreuses. Dans ce travail, le choix a été fait d'analyser les surfaces brutes de décoffrage afin d'éviter les artefacts de préparation qui ne permettraient pas d'identifier l'état réel des composants du ciment immédiatement après décoffrage. Il serait intéressant de modifier les techniques de préparation des mêmes surfaces (polissage, enrobage dans la résine par exemple) pour analyser l'influence du contact de différentes formes de pointe AFM sur ces surfaces.

De plus, la technique Peak Force employée est plus récente ce qui explique le peu de résultats exploitables actuellement concernant les valeurs de modules des composants plus ou moins hydratés d'une pâte cimentaire. Il serait judicieux de continuer à explorer les surfaces cimentaires avec cette technique pour enrichir la bibliographie de résultats sur les caractéristiques mécaniques des matériaux cimentaires à l'échelle nanométrique.

ERGOFORM

Si le coffrage avec revêtement polymère a donné des résultats satisfaisants après une utilisation, il a montré très rapidement sa faiblesse en termes de durabilité. Il faudra donc continuer à exploiter les techniques mises au point dans ce travail pour analyser d'autres solutions de revêtement.

De plus, comme la synthèse bibliographique l'a mis en évidence, les paramètres influençant l'adhésion entre coffrage et béton sont nombreux. Parmi ceux-ci, l'influence de la composition du béton, de son ciment, devra être explorée.

Enfin, des essais à l'échelle réelle sont menés en parallèle de ce travail avec les mêmes types de coffrages et l'exploitation de l'ensemble des résultats permettra de mettre en évidence des corrélations entre les comportements et propriétés mis en évidence aux différentes échelles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Hawkins, W. J., Herrmann, M., Ibell, T. J., et al. “Flexible formwork technologies - a state of the art review,” *Structural Concrete*, V. 17, No. 6, 2016, pp. 911–35.
2. Gueit, E. “Coloration superficielle du béton frais via l’agent de décoffrage : comparaison avec la technique de peinture à fresque.” Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
3. Bouharoun, S. “Comportement tribologique des huiles de décoffrage à l’interface béton/coffrage : influence de la formulation du béton.” Thèse de Doctorat, Université d’Artois, 2011.
4. De Brito, J., Dos Santos, R., and Branco, F. A. “Evaluation of the technical performance of concrete vegetable oil based release agents,” *Materials and Structures*, V. 33, No. 4, 2000, pp. 262–269.
5. Courard, L., Michel, F., and Martin, M. “The evaluation of the surface free energy of liquids and solids in concrete technology,” *Construction and Building Materials*, V. 25, No. 1, 2011, pp. 260–6.
6. Libessart, L., de Caro, P., Djelal, C., et al. “Correlation between adhesion energy of release agents on the formwork and demoulding performances,” *Construction and Building Materials*, V. 76, 2015, pp. 130–9.
7. Rubin, A. “Cours Master Sciences et Génie des Matériaux - Parcours 3: Design des surfaces et matériaux innovants (DSMI),” 2016.
8. Cognard, J. “Science et technologie du collage,” 1ere édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000, 322 pp.
9. Courard, L. “Contribution à l’analyse des paramètres influençant la création de l’interface entre un béton et un système de réparation. Appétence et adhérence: cause et effet d’une liaison.” Thèse de Doctorat, Université de Liège, Belgique, 1998.
10. INRS. “TutoPrév’ Pédagogie BTP 2018 - 4459,” 2018.
11. Veenendaal, D., West, M., and Block, P. “History and overview of fabric formwork: using fabrics for concrete casting,” *Structural Concrete*, V. 12, No. 3, 2011, pp. 164–77.
12. Locke Scherer, A. “Concrete Form[ing]work : Integrating patterns in flexible formwork for cast concrete,” *archiDoct*, V. 5(1), No. 102, 2017, pp. 27–39.
13. Syndicat français de l’échafaudage, du coffrage et de l’étaiement. “Parements de qualité des parois en béton.,” 2004.
14. Cimbéton. “La maîtrise esthétique des parements en béton. Bétons et Ouvrages d’art.,” Paris, Cimbéton - Syndicat National du Béton Prêt à l’Emploi, 2005.
15. Blin-Lacroix, J.-L., and Roy, J.-P. “Le dictionnaire professionnel du BTP,” v. vol. 1, Eyrolles, Paris, 2011.
16. AFNOR. “Norme française NF EN 13670/CN - Exécution des strcutres en béton - Complément national à la NF EN 13670:2013,” 2013.
17. IREX. “Projet National CALIBE. La maîtrise de la qualité des bétons.,” 2001.
18. Amziane, S., and Baudeau, P. “Influence de la concentration et de la dimension des granulats vis-à-vis de la poussée, du béton frais sur une paroi coffrante,” *Materials and structures*, V. 33, No. 1, 2000, pp. 50–58.
19. Andriamanantsilavo, N. R., and Amziane, S. “Maturation of fresh cement paste within 1- to 10-m-large formworks,” *Cement and Concrete Research*, V. 34, No. 11, 2004, pp. 2141–52.
20. Amziane, S. “Contribution à l’étude des matériaux cimentaires à l’état frais.” Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Sud, 2005.

21. Amziane, S., and Ferraris, C. F. “Cementitious paste setting using rheological and pressure measurements,” *ACI materials journal*, V. 104, No. 2, 2007, p. 137.
22. Lemaire, G., Escadeillas, G., and Ringot, E. “Evaluating concrete surfaces using an image analysis process,” *Construction and Building Materials*, V. 19, No. 8, 2005, pp. 604–11.
23. Martin, M. “Etude de la texture de la surface coffrée des parements verticaux en béton.” Thèse de Doctorat, Université de Laval - Québec, 2007.
24. Vanhove, Y. “Contribution à l’étude du frottement d’un béton autoplaçant contre une surface métallique-Application aux poussées contre les coffrages.” Thèse de Doctorat, Université d’Artois, 2001.
25. Djelal, C., de Caro, P., Libessart, L., et al. “Comprehension of demoulding mechanisms at the formwork/oil/concrete interface,” *Materials and Structures*, V. 41, No. 3, 2008, pp. 571–81.
26. Goudjil, N. “Développement d’un nouveau procédé de décoffrage basé sur la polarisation du béton: Etude de l’aspect des parements en béton.” Thèse de Doctorat, Université d’Artois, 2012.
27. AFNOR. “Norme Française NF DTU 21 P1-1 - Travaux de bâtiment - Exécution des ouvrages en béton - Partie 1-1 : Cahier des clauses techniques types,” 2017.
28. D’Aloia Schwartzentruber, L., and Torrenti, J. M. “Le grand livre des bétons,” EDITIONS LE MONITEUR, 2014, 453p pp.
29. AFNOR. “Norme Française NF P 93-350 - Equipement de chantier - Banches industrialisées pour ouvrages en béton,” 1995.
30. Andriamanantsilavo, N. R., Amziane, S., and Baudeau, P. “Étude expérimentale sur l’évolution de la pression exercée par une pâte de ciment contre un coffrage pendant la prise,” *Rhéologie*, V. 3, 2003, pp. 12–21.
31. Horgnies, M., Willieme, P., Gabet, O., et al. “Characterization of the influence of the casting mould on the surface properties of concrete and on the adhesion of a protective coating.” 2011. pp. 27–38.
32. El Cheikh, K. “Etude de l’interface milieu granulaire: paroi rugueuse par approches expérimentale et numérique: application aux bétons.” Thèse de Doctorat, Université d’Artois et Ecole Nationale Supérieure des Mines Douai, 2015.
33. Libessart, L., Djelal, C., De Caro, P., et al. “Influence des énergies de surfaces des huiles de démoulage sur les performances de décoffrage,” *Recueil des résumés des 24èmes Rencontres Universitaires de Génie Civil, La Grande Motte*, 2006.
34. Horgnies, M., Willieme, P., and Gabet, O. “Influence of the surface properties of concrete on the adhesion of coating: Characterization of the interface by peel test and FT-IR spectroscopy,” *Progress in Organic Coatings*, V. 72, No. 3, 2011, pp. 360–79.
35. Spitz, N., Coniglio, N., El Mansori, M., et al. “Quantitative and representative adherence assessment of coated and uncoated concrete-formwork,” *Surface and Coatings Technology*, V. 352, 2018, pp. 247–56.
36. Junior, G. K. “Comportement d’interface des matériaux granulaires.” Thèse de Doctorat, Ecole des Ponts ParisTech, 2008.
37. Cheikh, K. E. “Comportement d’un milieu granulaire à l’interface avec une paroi - Influence de la rugosité.” 2015.
38. Horgnies, M., and Chen, J. J. “Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture,” *Cement and Concrete Composites*, V. 52, 2014, p. 10.
39. Gueit, E., Darque-Ceretti, E., Tintillier, P., et al. “Influence de tensioactifs sur l’hydratation du ciment à l’interface béton/coffrage.” Matériaux 2010. 2010. pp. 9–pages.
40. Libessart, L., Djelal, C., and de Caro, P. “Influence of the type of release oil on steel formwork corrosion and facing aesthetics,” *Construction and Building Materials*, V. 68, 2014, pp. 391–401.
41. Bouharoun, S., de Caro, P., Dubois, I., et al. “Effect of a superplasticizer on the properties of the concrete/oil/formwork interface,” *Construction and Building Materials*, V. 47, 2013, pp. 1137–44.
42. Kreijger, P. C. “The skin of concrete composition and properties,” *Matériaux et Construction*, V. 17, No. 4, 1984, pp. 275–283.

43. BETOCIB (Paris). “Peaux de béton : 65 architectures contemporaines,” Dunod, 2013, 192 pp.
44. Perraton., and Aïtcin. “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*, No. 232, 2001, pp. 59–72.
45. Bur, N. “Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l’environnement dans le cadre du développement durable.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg - INSA de Strasbourg, Strasbourg, 2012.
46. Courard, L., Goffinet, C., Migeotte, N., et al. “Influence of the reuse of OSB and marine plywood formworks on concrete surface aesthetics,” *Materials and Structures*, V. 45, No. 9, 2012, pp. 1331–43.
47. Sadowski, Ł., and Stefaniuk, D. “The effect of surface treatment on the microstructure of the skin of concrete,” *Applied Surface Science*, V. 427, 2018, pp. 934–41.
48. Teixeira, S., Puente, I., and Santilli, A. “Statistical model for predicting the maximum lateral pressure exerted by self-consolidating concrete on vertical formwork,” *Journal of Building Engineering*, V. 12, 2017, pp. 77–86.
49. Grampeix, G. “Vibration des bétons.” Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2013.
50. AFNOR. “Fascicule de documentation P 18-503 - Surfaces et parements de béton - Elements d’identification,” 1989.
51. He, H. “Analyse de l’effet d’un adjuvant biosourcé pour élaborer des matériaux cimentaires plus éco-respectueux.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2015.
52. Munzer, C. “Etude de l’action d’un bioadjuvant aux substances extracellulaires sur la microstructure et les caractéristiques de surface de pâtes cimentaires pour des bétons plus éco-respectueux.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2016.
53. Ben Ahmed, K. “Etude de l’encrassement biologique de matériaux cimentaires en eau de rivière - Analyse de l’influence des paramètres de surface des pâtes cimentaires.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2016.
54. Martin, M., Migeotte, N., Goffinet, C., et al. “Le béton apparent: influence de l’état du moule sur l’aspect des surfaces.” Compte-rendu des Journées Scientifiques du (RF) 2B. Cachan, Benboudjema, Farid, 2009.
55. Nguyen, T. D. “Étude de la zone d’interphase `` granulats calcaires poreux-pâte de ciment’’: Influence des propriétés physico-mécaniques des granulats; Conséquence sur les propriétés mécaniques du mortier.” Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2013.
56. Lemaire, G. “Contribution à la maîtrise de la qualité des parements de béton.” Thèse de Doctorat, Université de Toulouse 3, 2003.
57. AFNOR. “Norme française NF EN 206, Béton - Spécification, performances, production et conformité,” 2016.
58. AFNOR. “Norme française NF EN 197-1, Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants,” 2012.
59. Infociments. “Clinker : définition - Glossaire Infociments.” Available at: https://www.infociments.fr/glossaire/clinker. Accessed March 19, 2020.
60. Baroghel-Bouny, V. “Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances.” Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
61. Ylmén, R. “Early Hydration of Portland Cement.” Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, Gothenburg, Sweden, 2013.
62. Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., et al. “Mechanisms of cement hydration,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 12, 2011, pp. 1208–23.
63. Biernacki, J. J. “International Summit on Cement Hydration Kinetics and Modeling Special Edition Québec City, July 27, 28 and 29, 2009,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 12, 2011, pp. 1206–7.

64. Scrivener, K. L., John, V. M., and Gartner, E. M. “Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry,” *Cement and Concrete Research*, 2018.
65. Kong, D., Huang, S., Corr, D., et al. “Whether do nano-particles act as nucleation sites for C-S-H gel growth during cement hydration?,” *Cement and Concrete Composites*, V. 87, 2017, pp. 98–109.
66. Conte, T. “Impact des nano-particules sur le comportement au jeune âge et à l’état frais des matériaux à base de ciment.” Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure Paris Saclay, Cachan, 2017.
67. Berodier, E. M. J. “Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration.” Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2015.
68. Hou, P., Kawashima, S., Kong, D., et al. “Modification effects of colloidal nanoSiO2 on cement hydration and its gel property,” *Composites Part B: Engineering*, V. 45, No. 1, 2012, pp. 440–8.
69. Scrivener, K. L., Juilland, P., and Monteiro, P. J. M. “Advances in understanding hydration of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, V. 78, Part A, 2015, pp. 38–56.
70. Wang, X.-Y. “Modeling of Hydration, Compressive Strength, and Carbonation of Portland-Limestone Cement (PLC) Concrete,” *Materials*, V. 10, No. 2, 2017, p. 115.
71. Rahimi-Aghdam, S., Bažant, Z. P., and Abdolhosseini Qomi, M. J. “Cement hydration from hours to centuries controlled by diffusion through barrier shells of C-S-H,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, V. 99, 2017, pp. 211–24.
72. Nguyen, M. D. “Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l’issue du décoffrage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert.” Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2009.
73. Scrivener, K. L., and Nonat, A. “Hydration of cementitious materials, present and future,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 7, 2011, pp. 651–65.
74. Nicoleau, L., and Nonat, A. “A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration,” *Cement and Concrete Research*, V. 86, 2016, pp. 1–11.
75. Bellmann, F., Sowoidnich, T., Ludwig, H.-M., et al. “Dissolution rates during the early hydration of tricalcium silicate,” *Cement and Concrete Research*, V. 72, 2015, pp. 108–16.
76. Gartner, E. “Discussion of the paper ‘A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration,’ by L. Nicoleau and A. Nonat, Cem. Concr. Res. 86 (2016) 1–11,” *Cement and Concrete Research*, V. 104, 2018, pp. 114–7.
77. Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., et al. “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration,” *Cement and Concrete Research*, V. 40, No. 6, 2010, pp. 831–44.
78. Bazzoni, A. “Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy.” Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.
79. Gartner, E., Maruyama, I., and Chen, J. “A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements,” *Cement and Concrete Research*, V. 97, 2017, pp. 95–106.
80. Aydin Gunay, S. “Influence de la cinétique d’hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates. Conséquences sur l’Optimum de sulfatage des ciments.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
81. Bach, T. T. H. “Evolution physico-chimique des liants bas PH hydratés: influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2010.
82. Stephant, S. “Etude de l’influence de l’hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
83. Labbez, C., Pochard, I., Jönsson, B., et al. “C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 2, 2011, pp. 161–8.
84. Richardson, I. G. “The calcium silicate hydrates,” *Cement and Concrete Research*, V. 38, No. 2, 2008, pp. 137–58.

85. Alkhateb, H., Al-Ostaz, A., Cheng, A. H.-D., et al. “Materials Genome for Graphene-Cement Nanocomposite,” *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, V. 3, No. 3, 2013, pp. 67–77.
86. Plassard, C. “Etude fondamentale des mécanismes à l’origine de la cohésion des nanoparticules de silicates de calcium hydratés par microscopie à force atomique.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2005.
87. Haas, J. “Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO2-(Al2O3)-H2O.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
88. Gassó, M. “Impact of alkali salts on the kinetics and microstructural development of cementitious systems.” Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2015.
89. Lothenbach, B., and Nonat, A. “Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition,” *Cement and Concrete Research*, V. 78, 2015, pp. 57–70.
90. Plusquellec, G. “Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté : application aux interactions ioniques à la surface des particules.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2014.
91. Jennings, H. “The Colloid/Nanogranular Nature of Cement Paste and Properties.” In: Bittnar, Z., Bartos, P. J. M., Němeček, J. et al., eds. Nanotechnology in Construction 3. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2009. pp. 27–36.
92. Garrault-Gauffinet, S. “Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d’hydratation des silicates tricalcique et dicalcique.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 1998.
93. Plassais, A. “Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments.” Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.
94. Constantinides, G., and Ulm, F.-J. “The nanogranular nature of C–S–H,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, V. 55, No. 1, 2007, pp. 64–90.
95. Jennings, H. M. “Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II,” *Cement and Concrete Research*, V. 38, No. 3, 2008, pp. 275–89.
96. Powers, T. C. “Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste,” *Journal of the American Ceramic Society*, V. 41, No. 1, 1958, pp. 1–6.
97. Feldman, R. F., and Sereda, P. J. “A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties,” *Matériaux et Constructions*, V. 1, No. 6, 1968, pp. 509–20.
98. Daimon, M., Abo-El-Enein, S. A., Rosara, G., et al. “Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate,” *Journal of the American Ceramic Society*, V. 60, Nos. 3–4, 1977, pp. 110–4.
99. Jennings, H. M. “A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,” *Cement and Concrete Research*, V. 30, No. 1, 2000, pp. 101–16.
100. Jennings, H. M. “Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage,” 2004, p. 12.
101. Etzold, M. A., McDonald, P. J., and Routh, A. F. “Growth of sheets in 3D confinements — a model for the C–S–H meso structure,” *Cement and Concrete Research*, V. 63, 2014, pp. 137–42.
102. Constantinides, G., and Ulm, F.-J. “The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling,” *Cement and Concrete Research*, V. 34, No. 1, 2004, pp. 67–80.
103. Jennings, H. M., Bullard, J. W., Thomas, J. J., et al. “Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste: Correlations to Processing and Properties,” V. 6, No. 1, 2008, pp. 5–29.
104. Morandeau, A. “Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite.” Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2013.
105. Hajilar, S., and Shafei, B. “Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations,” *Journal of Solid State Chemistry*, V. 244, 2016, pp. 164–74.

106. Gallucci, E., and Scrivener, K. “Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems,” *Cement and Concrete Research*, V. 37, No. 4, 2007, pp. 492–501.
107. Galmarini, S., Aimable, A., Ruffray, N., et al. “Changes in portlandite morphology with solvent composition: Atomistic simulations and experiment,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 12, 2011, pp. 1330–8.
108. Galmarini, S. “Atomistic Simulation of Cementitious Systems.” Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013.
109. Hernandez, N., Lizarazo-Marriaga, J., and Rivas, M. A. “Petrographic characterization of Portlandite crystal sizes in cement pastes affected by different hydration environments,” *Construction and Building Materials*, V. 182, 2018, pp. 541–9.
110. Bouasker, M., Mounanga, P., Turcry, P., et al. “Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions,” *Cement and Concrete Composites*, V. 30, No. 1, 2008, pp. 13–22.
111. Bonavetti, V., Donza, H., Menéndez, G., et al. “Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy,” *Cement and Concrete Research*, V. 33, No. 6, 2003, pp. 865–71.
112. Guénot-Delahaie, I. “Contribution à l’analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton.” Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1996.
113. Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., et al. “The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, V. 38, No. 6, 2008, pp. 737–44.
114. Hot, J. “Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraineurs d’air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires.” Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, 2013.
115. Bordy, A. “Influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l’hydratation de matériaux cimentaires à base d’une fine recyclée.” Thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2016.
116. Zhang, J., and Scherer, G. W. “Comparison of methods for arresting hydration of cement,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 10, 2011, pp. 1024–36.
117. Ioannidou, K., Krakowiak, K. J., Bauchy, M., et al. “Mesoscale texture of cement hydrates,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, V. 113, No. 8, 2016, pp. 2029–34.
118. Bresciani, C. “Simulation numérique de l’hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d’une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux.” Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
119. Peled, A., Castro, J., and Weiss, W. J. “Atomic force and lateral force microscopy (AFM and LFM) examinations of cement and cement hydration products,” *Cement and Concrete Composites*, V. 36, 2013, pp. 48–55.
120. Courard, L. “Durabilité des réparations de béton : entre théorie et pratique.” Toulouse, 2006. pp. 31–9.
121. Courard, L., Piotrowski, T., and Garbacz, A. “Near-to-surface properties affecting bond strength in concrete repair,” *Cement and Concrete Composites*, V. 46, 2014, pp. 73–80.
122. Backelandt, A. “Etude des mécanismes d’adhésion à l’interface résine/ciment en vue de la réparation des ouvrages de génie civil.” Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2005.
123. Thomann, M. “Connexions par adhérence pour les ponts mixtes acier-béton.” Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
124. Garbacz, A., Courard, L., and Kostana, K. “Characterization of concrete surface roughness and its relation to adhesion in repair systems,” *Materials Characterization*, V. 56, Nos. 4–5, 2006, pp. 281–9.
125. Mauroux, T. “Impact du séchage sur les propriétés d’adhérence entre un mortier et un support: influence de l’adjuvantation par des éthers cellulose.” Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2011.
126. Bissonnette, B., Courard, L., Jolin, M., et al. “Adhérence des réparations en béton: évaluation et facteurs d’influence.” Actes de la 15ème édition des journées scientifiques. 2014.

127. Francius, G., El Zein, R., Mathieu, L., et al. “Nano-exploration of organic conditioning film formed on polymeric surfaces exposed to drinking water,” *Water Research*, V. 109, 2017, pp. 155–63.
128. Clavel, M., and Bompard, P. “Endommagement et rupture des matériaux. 2 - Matériaux non métalliques et biomatériaux, assemblages et problèmes industriels,” v. vol. 2, Hermès-Lavoisier, Paris, Hermès science, 2009, 224-VI p pp.
129. Maugis, D. “4 - Adhesion of Solids: Mechanical Aspects.” Modern Tribology Handbook, Two Volume Set, vol. 5. CRC Press, 2000.
130. Qhach, T. H. Y. “Etude de la durabilité d’un primaire epoxy anticorrosion: rôle de l’interphase polymère/métal et conséquence sur l’adhérence.” Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon Var, 2011.
131. Israelachvili, J. N. “Intermolecular and surface forces,” 3. ed, Amsterdam, Elsevier, Acad. Press, 2011, 676 pp.
132. Gerschel, A. “Liaisons intermoléculaires. Les forces en jeu dans la matière condensée.,” InterEditions-CNRS Editions, EDP Sciences, 1995, 285 pp.
133. Gruber, C., and Martin, P.-A. “De l’atome antique à l’atome quantique,” 2013.
134. Mege, F. “AFM à contact résonant: développement et modélisation.” Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
135. Sicard, D. “Caractérisation par microscopie à force atomique des arrangements protéine/sucre impliquant la lectine PA-IL de la bactérie Pseudomonas aeruginosa.” Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2012.
136. Zuttion, F. “Effet inhibiteur des glycoclusters dans l’adhésion bactérienne de Pseudomonas aeruginosacaractérisé par Microscopie à Force Atomique: de la molécule à la cellule.” Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon - Université de Lyon, 2016.
137. Detrez, F. “Microscopie à force atomique,” 2010.
138. Sarrazin, B. “Propriétés mécaniques de bicouches et de capsules polymères résolues à l’échelle nanométrique. Etude par microscopie à force atomique.” Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
139. Pietrement, O. “Imagerie et caractérisation nanomécanique des surfaces par microscopie à force atomique.” Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2000.
140. Alvo, S. “Étude, modélisation et mesure des forces d’adhésion à l’échelle microscopique.” Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
141. Lesko, S. “Mesure des forces interparticulaires par microscopie à force atomique - Application à la cohésion du ciment.” Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2005.
142. Béranger, G., and Mazille, H. “Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés,” *Techniques de l’ingénieur Surfaces*, V. base documentaire : TIB463DUO., No. ref. article : m1425, 2005.
143. Young, T. “An Essay on the Cohesion of Fluids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, V. 95, 1805, pp. 65–87.
144. Owens, D. K., and Wendt, R. C. “Estimation of the surface free energy of polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, V. 13, No. 8, 1969, pp. 1741–7.
145. AFNOR. “Norme française NF EN 828 - Adhésifs - Mouillabilité - Détermination par mesurage de l’angle de contact et de l’énergie superficielle libre de la surface solide,” 2013.
146. Coutelier, D. “Contribution à l’amélioration des lois de comportement pour la simulation numérique du choc sur les structures composites du domaine des transports,” *Recherche - Transports - Sécurité*, V. 23, No. 90, 2006, pp. 29–40.
147. Mittal, K. L., and Ahsan, T., eds. “Adhesion in microelectronics,” Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
148. Rao, G. A., Sultana, F., Pandurangan, K., et al. “Studies on the pull-out strength of ribbed bars in high-strength concrete.” proceeding, FraMCos-6 conference. International Association of Fracture Mechanics for Concrete and Concrete Structures. Part, vol. 5. 2004. pp. 05–17.

149. AFNOR. “Norme française NF EN ISO 10365 - Adhésifs - Désignation des principaux faciès de rupture,” 1995.
150. AFNOR. “NF EN ISO 4624 - Peintures et vernis - Essai de traction,” 2016.
151. AFNOR. “NF EN 1542 - Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d’essais - Mesurage de l’adhérence par traction directe,” 1999.
152. AFNOR. “Norme française NF P 98-282 - Essais relatifs aux chaussées - Produits d’étanchéité pour ouvrages d’art - Mesure d’adhérence des produits au support,” 2007.
153. ASTM. “ASTM D 4541 - Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers,” 2017.
154. Aguiar, J. L. B. “Essais d’adhérence des époxydes au béton hydraulique (Tests on bonding between epoxies and hydraulic concrete),” *Materials and Structures*, V. 26, No. 2, 1993, pp. 90–97.
155. Courard, L., and Bissonnette, B. “Essai dérivé de l’essai d’adhérence pour la caractérisation de la cohésion superficielle des supports en béton dans les travaux de réparation: analyse des paramètres d’essai,” *Matériaux et Constructions*, V. 37, 2004, pp. 342–350.
156. Tixier, A. “Analyse du comportement de l’interface acier-béton pas essai push-in: mesures par fibres optiques et modélisation par éléments finis.” Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.
157. Dominguez Ramirez, N. “Etude de la liaison acier-béton : de la modélisation du phénomène à la formulation d’un élément fini enrichi ”béton armé”.” Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2005.
158. Chiriatti, L. “Etude de l’adhérence armature-béton, influence des granulats de béton recyclé et apport des mesures acoustiques.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2018.
159. AFNOR. “Norme française NF EN ISO 8510-2 - Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide - Partie 2 : Pelage à 180 degrés,” 2011.
160. AFNOR. “Norme française NF EN 1464 - Adhésifs - Détermination de la résistance au pelage des assemblages - Méthode des galets mobiles,” 2010.
161. Lee, J., and Lopez, M. M. “An Experimental Study on Fracture Energy of Plain Concrete,” *International Journal of Concrete Structures and Materials*, V. 8, No. 2, 2014, pp. 129–39.
162. Gilabert, F. A., Van Tittelboom, K., Tsangouri, E., et al. “Determination of strength and debonding energy of a glass-concrete interface for encapsulation-based self-healing concrete,” *Cement and Concrete Composites*, V. 79, 2017, pp. 76–93.
163. Benayoun, S., and Hantzpergue, J.-J. “Les tests d’adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique,” *Matériaux & Techniques*, V. 92, Nos. 10-11–12, 2004, pp. 23–32.
164. Leforestier, E., Costini, J.-M., Darque-Ceretti, E., et al. “ADAPTATION D’UN ESSAI DE MÉCANIQUE DE LA RUPTURE À L’ODONTOLOGIE : LE PELAGE APPLICATION À UN ADHÉSIF DE CINQUIÈME GÉNÉRATION. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE,” *Lebanese Science Journal*, V. 2, No. 1, 2001, p. 25.
165. Sauvage, J.-B. “Caractérisation et modélisation de l’adhérence dans les assemblages collés.” Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2016.
166. Papadakis, V. G., Pedersen, E. J., and Lindgreen, H. “An AFM-SEM investigation of the effect of silica fume and fly ash on cement paste microstructure,” *Journal of Materials Science*, V. 34, No. 4, 1999, pp. 683–690.
167. Velez, K., Maximilien, S., Damidot, D., et al. “Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker,” *Cement and Concrete Research*, V. 31, No. 4, 2001, pp. 555–561.
168. Constantinides, G., Ulm, F.-J., and Van Vliet, K. “On the use of nanoindentation for cementitious materials,” *Materials and structures*, V. 36, No. 3, 2003, pp. 191–196.
169. Ulm, F.-J., Vandamme, M., Bobko, C., et al. “Statistical Indentation Techniques for Hydrated Nanocomposites: Concrete, Bone, and Shale,” *Journal of the American Ceramic Society*, V. 90, No. 9, 2007, pp. 2677–92.

170. Howind, T., Hughes, J. J., Zhu, W., et al. “Mapping of mechanical properties of cement paste microstructures,” 2011.
171. Trtik, P., MüNch, B., Gasser, P., et al. “Focussed ion beam nanotomography reveals the 3D morphology of different solid phases in hardened cement pastes: FIB-nt REVEALS 3D MORPHOLOGY OF DIFFERENT SOLID PHASES,” *Journal of Microscopy*, V. 241, No. 3, 2011, pp. 234–42.
172. Jones, C. A., Grasley, Z. C., and Ohlhausen, J. A. “Measurement of elastic properties of calcium silicate hydrate with atomic force microscopy,” *Cement and Concrete Composites*, V. 34, No. 4, 2012, pp. 468–77.
173. Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., et al. “Reaction of clinker surfaces investigated with atomic force microscopy,” *Construction and Building Materials*, V. 35, 2012, pp. 92–6.
174. Asgari, H., Ramezanianpour, A., and Butt, H.-J. “Effect of water and nano-silica solution on the early stages cement hydration,” *Construction and Building Materials*, V. 129, 2016, pp. 11–24.
175. Asgari, H., Ramezanianpour, A. A., and Butt, H. J. “Nano-mechanical Behavior of Calcium Silicate Hydrate and Calcium Hydroxide in Cement Paste: Elevated Peak-Force Study,” *International Journal of Civil Engineering*, 2016.
176. Khawaja, Z. “Analyse des états de surfaces en science des matériaux : Caractérisation multi-échelles par ondelette et détermination de l’anisotropie des surfaces.” Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2014.
177. AFNOR. “Norme française NF EN ISO 4287 - Spécification géométrique des produits (GPS) - Etat de surface : Méthode du profil - Termes, définitions et paramètres d’état de surface,” 1998.
178. AFNOR. “Norme française NF EN 17450-1 - Spécification géométrique des produits (GPS) - Concepts généraux - Partie 1 : modèle pour la spécification et la vérification géométriques,” 2012.
179. Holze, R. “Surface and interface analysis: an electrochemists toolbox,” Berlin, Springer, 2009, 300 pp.
180. Brogly, M., Awada, H., and Noel, O. “Contact atomic force microscopy: a powerful tool in adhesion science.” Applied Scanning Probe Methods XI. Springer, 2009. pp. 73–95.
181. Brogly, M. “Adhésifs polymères : mécanismes et propriétés d’adhésion,” 2010.
182. Werner, S., Neumann, I., Thienel, K.-C., et al. “A fractal-based approach for the determination of concrete surfaces using laser scanning techniques: a comparison of two different measuring systems,” *Materials and Structures*, V. 46, Nos. 1–2, 2013, pp. 245–54.
183. AFNOR. “Norme européenne NF EN ISO 25178-2 - Spécification géométrique des produits (GPS) - État de surface : surfacique - Partie 2 : termes, définitions et paramètres d’états de surface,” 2012.
184. Sadowski, Ł., Żak, A., and Hoła, J. “Multi-sensor evaluation of the concrete within the interlayer bond with regard to pull-off adhesion,” *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, V. 18, No. 2, 2018, pp. 573–82.
185. Trtik, P., Dual, J., Muench, B., et al. “Limitation in obtainable surface roughness of hardened cement paste: ‘virtual’ topographic experiment based on focussed ion beam nanotomography datasets,” *Journal of Microscopy*, V. 232, No. 2, 2008, pp. 200–6.
186. Chollet, M., and Horgnies, M. “Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment,” *Surface and Interface Analysis*, V. 43, No. 3, 2011, pp. 714–25.
187. Roux, S. “Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg - INSA de Strasbourg, 2008.
188. Maslova, O. A. “Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes.” Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, 2014.
189. Kim, D., Kim, J. G., and Chu, C. N. “Aging effect on the wettability of stainless steel,” *Materials Letters*, V. 170, 2016, pp. 18–20.

190. Hedberg, Y., Karlsson, M.-E., Blomberg, E., et al. “Correlation between surface physicochemical properties and the release of iron from stainless steel AISI 304 in biological media,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V. 122, 2014, pp. 216–22.
191. Mantel, M., and Wightman, J. P. “Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel,” *Surface and Interface Analysis*, V. 21, No. 9, 1994, pp. 595–605.
192. Benatmane, A. “Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semiconducteurs et optiques.” Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2003.
193. Apedo, K. L., Munzer, C., He, H., et al. “Cement paste surface roughness analysis using coherence scanning interferometry and confocal microscopy,” *Materials Characterization*, V. 100, 2015, pp. 108–19.
194. Claveau, R., Montgomery, P., and Flury, M. “Coherence scanning interferometry allows accurate characterization of micrometric spherical particles contained in complex media,” *Ultramicroscopy*, V. 208, 2020, p. 112859.
195. Apedo, K. L., Montgomery, P., Serres, N., et al. “Geometrical roughness analysis of cement paste surfaces using coherence scanning interferometry and confocal microscopy,” *Materials Characterization*, V. 118, 2016, pp. 212–24.
196. Mondal, P. “Nanomechanical Properties of Cementitious Materials.” Thèse de Doctorat, Northwestern University, Illinois, USA, Evanston, Illinois, 2008.
197. Roux, S., Feugeas, F., and Cornet, A. “Biodeterioration of Mortars and Cement Paste studied using ESEM, STEM and EDS,” *Microscopy and Analysis*, 2006, pp. 19–21.
198. Peled, A., and Weiss, J. “Hydrated cement paste constituents observed with Atomic Force and Lateral Force Microscopy,” *Construction and Building Materials*, V. 25, No. 11, 2011, pp. 4299–302.
199. Kaufmann, J., Winnefeld, F., and Zurbriggen, R. “Polymer dispersions and their interaction with mortar constituents and ceramic tile surfaces studied by zeta-potential measurements and atomic force microscopy,” *Cement and Concrete Composites*, V. 34, No. 5, 2012, pp. 604–11.
200. Bajja, Z. “Influence de la microstructure sur le transport diffusif des pâtes, mortiers et bétons à base de CEM I avec ajout de fumée de silice.” Thèse de Doctorat, Université Paris Saclay - ENS, 2016.
201. Ortega, E., Rodríguez-Martínez, O., Figueroa-Labastida, M., et al. “Long-term influence of chitin concentration on the resistance of cement pastes determined by atomic force microscopy,” *physica status solidi (a)*, V. 213, No. 12, 2016, pp. 3110–6.
202. Kirkpatrick, R. J., Yarger, J. L., McMillan, P. F., et al. “Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite,” *Advanced Cement Based Materials*, V. 5, Nos. 3–4, 1997, pp. 93–9.
203. Black, L., Breen, C., Yarwood, J., et al. “Hydration of tricalcium aluminate (C3A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction,” *Journal of Materials Chemistry*, V. 16, No. 13, 2006, p. 1263.
204. Renaudin, G., Segni, R., Mentel, D., et al. “A Raman Study of the Sulfated Cement Hydrates: Ettringite and Monosulfoaluminate,” *Journal of Advanced Concrete Technology*, V. 5, No. 3, 2007, pp. 299–312.
205. Liu, F., Sun, Z., and Qi, C. “Raman Spectroscopy Study on the Hydration Behaviors of Portland Cement Pastes during Setting,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, V. 27, No. 8, 2015, p. 04014223.
206. Liu, F., and Sun, Z. “Chemical mapping of cement pastes by using confocal Raman spectroscopy,” *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, V. 10, No. 2, 2016, pp. 168–73.
207. Szcześ, A., Czemierska, M., and Jarosz-Wilkołazka, A. “Calcium carbonate formation on mica supported extracellular polymeric substance produced by Rhodococcus opacus,” *Journal of Solid State Chemistry*, V. 242, 2016, pp. 212–21.
208. Frías, M., de la Villa, R., García, R., et al. “Carbonation-Induced Mineralogical Changes in Coal Mining Waste Blended Cement Pastes and Their Influence on Mechanical and Microporosity Properties,” *Minerals*, V. 8, No. 4, 2018, p. 169.

209. Torres-Carrasco, M., Campo, A. del., Rubia, M. A. de la., et al. “In situ full view of the Portland cement hydration by confocal Raman microscopy,” *Journal of Raman Spectroscopy*, V. 50, No. 5, 2019, pp. 720–30.
210. Spitz, N., Coniglio, N., El Mansori, M., et al. “On functional signatures of bare and coated formwork skin surfaces,” *Construction and Building Materials*, V. 189, 2018, pp. 560–7.
211. Choi, W. T., Oh, K., Singh, P. M., et al. “Wettability control of stainless steel surfaces via evolution of intrinsic grain structures,” *Journal of Materials Science*, V. 51, No. 11, 2016, pp. 5196–206.
212. Goossens, F. “Modélisation du processus de polissage: identification des effets et des phénoménologies induits par l’usinage abrasif.” Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
213. Virgilio, C. “Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence: application aux traitements humides dans l’industrie de la microélectronique.” Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2017.
214. Awada, H., Castelein, G., and Brogly, M. “Quantitative determination of surface energy using atomic force microscopy: the case of hydrophobic/hydrophobic contact and hydrophilic/hydrophilic contact,” *Surface and Interface Analysis*, V. 37, No. 9, 2005, pp. 755–64.
215. Brogly, M., Noel, O., Awada, H., et al. “A nanoscale study of the adhesive contact,” *Comptes Rendus Chimie*, V. 9, No. 1, 2006, pp. 99–110.
216. Oliver, W. C., and Pharr, G. M. “An improved technique for determining hardness and elastic modulus,” *Journal of Materials Research*, V. 7, No. 6, 1992, pp. 1564–83.
217. Garcia, P. D., and Garcia, R. “Determination of the Elastic Moduli of a Single Cell Cultured on a Rigid Support by Force Microscopy,” *Biophysical Journal*, V. 114, No. 12, 2018, pp. 2923–32.
218. O’Rorke, R. D., Steele, T. W. J., and Taylor, H. K. “Bioinspired fibrillar adhesives: a review of analytical models and experimental evidence for adhesion enhancement by surface patterns,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, V. 30, No. 4, 2016, pp. 362–91.
219. Maugis, D. “Adhesion of Solids: Mechanical Aspects.” 2001. p. 41.
220. Guillonneau, G. “Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles: très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température.” Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon membre de l’Université de Lyon, 2012.
221. Young, T. J., Monclus, M. A., Burnett, T. L., et al. “The use of the Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping AFM-based method for high-resolution Young’s modulus measurement of polymers,” *Measurement Science and Technology*, V. 22, No. 12, 2011.
222. Oumarou, N. “Caractérisation mécanique de systèmes film-substrat par indentation instrumentée (nanoindentation) en géométrie sphère-plan.” Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
223. François, D., Pineau, A., and Zaoui, A. “Comportement mécanique des matériaux. Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact,” Hermès, Paris, Edition Hermès, 1993, 494 pp.
224. Barthel, E. “Adhesive elastic contacts: JKR and more,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 41, No. 16, 2008, p. 163001.
225. Jones, C. A. “Contact mechanics based mechanical characterization of Portland cement paste.” Thèse de Doctorat, Texas A&M University, 2011.
226. da Silva, L. F. M., Öchsner, A., and Adams, R. D., eds. “Handbook of Adhesion Technology,” Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
227. Ciavarella, M., Joe, J., Papangelo, A., et al. “The role of adhesion in contact mechanics,” *Journal of The Royal Society Interface*, V. 16, No. 151, 2019, p. 20180738.
228. Johnson, K. L., and Greenwood, J. A. “An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres,” *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 192, No. 2, 1997, pp. 326–33.

229. Efremov, Yu. M., Bagrov, D. V., Kirpichnikov, M. P., et al. “Application of the Johnson–Kendall–Roberts model in AFM-based mechanical measurements on cells and gel.,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V. 134, 2015, pp. 131–9.
230. Anselme, K., Davidson, P., Popa, A. M., et al. “The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale,” *Acta Biomaterialia*, V. 6, No. 10, 2010, pp. 3824–46.
231. Butt, H.-J., Cappella, B., and Kappl, M. “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications,” *Surface Science Reports*, V. 59, Nos. 1–6, 2005, pp. 1–152.
232. Stutzman, P. E., and Clifton, J. R. “Specimen preparation for scanning electron microscopy.” Proceedings of the international conference on cement microscopy, vol. 21. INTERNATIONAL CEMENT MICROSCOPY ASSOCIATION, 1999. pp. 10–22.
233. Kjellsen, K. O., Monsøy, A., Isachsen, K., et al. “Preparation of flat-polished specimens for SEM-backscattered electron imaging and X-ray microanalysis—importance of epoxy impregnation,” *Cement and concrete research*, V. 33, No. 4, 2003, pp. 611–616.
234. Miller, M., Bobko, C., Vandamme, M., et al. “Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation,” *Cement and Concrete Research*, V. 38, No. 4, 2008, pp. 467–76.
235. Trtik, P., Kaufmann, J., and Volz, U. “On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste,” *Cement and Concrete Research*, V. 42, No. 1, 2012, pp. 215–21.
236. Dwivedi, V. N., Das, S. S., Singh, N. B., et al. “Portland cement hydration in the presence of admixtures: black gram pulse and superplasticizer,” *Materials Research*, V. 11, No. 4, 2008, pp. 427–31.
237. Nguyen, D. L. “Nouvelle méthodologie d’identification des propriétés mécaniques locales d’un matériau hétérogène par nanoindentation: application aux matériaux du génie civil.” Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2017.
238. Li, W., Kawashima, S., Xiao, J., et al. “Comparative investigation on nanomechanical properties of hardened cement paste,” *Materials and Structures*, V. 49, No. 5, 2016, pp. 1591–604.
239. Trtik, P., Münch, B., and Lura, P. “A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments,” *Cement and Concrete Composites*, V. 31, No. 10, 2009, pp. 705–14.
240. Lomboy, G., Sundararajan, S., Wang, K., et al. “A test method for determining adhesion forces and Hamaker constants of cementitious materials using atomic force microscopy,” *Cement and Concrete Research*, V. 41, No. 11, 2011, pp. 1157–66.
241. Stutzman, P., and Leigh, S. “Phase composition analysis of the NIST reference clinkers by optical microscopy and X-ray powder diffraction,” *NIST technical note*, V. 1441, 2002, p. 44.
242. Struble, L., and Stutzman, P. “Epoxy impregnation of hardened cement for microstructural characterization,” *Journal of Materials Science Letters*, V. 8, No. 6, 1989, pp. 632–634.
243. Zhu, W., Fonteyn, M. T. J., Hughes, J., et al. “Nanoindentation study of resin impregnated sandstone and early-age cement paste specimens,” *Nanotechnology in Construction 3*, 2009, pp. 403–408.
244. AFNOR. “Norme française NF EN ISO 6506-1 Matériaux métalliques - Essai de dureté Brinell - Partie 1 : Méthode d’essai,” 2014.
245. Odoni, L. “Propriétés mécaniques et effets d’échelle.” Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1999.
246. Charleux, L. “Micromécanique de l’essai d’indentation : expériences et simulations.” Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
247. Renner, E. “Vers l’identification d’une loi de plasticité monocristalline par analyse topographique d’empreintes de nanoindentation Berkovich.” Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2016.
248. Hin, R. “Comportement à l’indentation et à la rayure de verres métalliques et silicatés.” Thèse de Doctorat, Université Bretagne Loire, 2017.

249. Chen, J. J., Sorelli, L., Vandamme, M., et al. “A Coupled Nanoindentation/SEM-EDS Study on Low Water/Cement Ratio Portland Cement Paste: Evidence for C-S-H/Ca(OH) $_2$ Nanocomposites,” *Journal of the American Ceramic Society*, 2010.
250. Loubet, J.-L. “Courbes d’indentation et effet d’échelle : Quelques cas expérimentaux.” Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, 1986.
251. Antunes, J. M., Menezes, L. F., and Fernandes, J. V. “Three-dimensional numerical simulation of Vickers indentation tests,” *International Journal of Solids and Structures*, V. 43, No. 3, 2006, pp. 784–806.
252. Hu, C., and Li, Z. “Micromechanical investigation of Portland cement paste,” *Construction and Building Materials*, V. 71, 2014, pp. 44–52.
253. Zhu, W., Hughes, J. J., Bicanic, N., et al. “Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks,” *Materials Characterization*, V. 58, Nos. 11–12, 2007, pp. 1189–98.
254. Zhu, W., Howind, T., Barbhuiya, S., et al. “Nanomechanical study of cement pastes by statistical nanoindentation and PeakForce QNM,” 2012, p. 8.
255. Xu, J., Corr, D. J., and Shah, S. P. “Nanomechanical investigation of the effects of nanoSiO2 on C–S–H gel/cement grain interfaces,” *Cement and Concrete Composites*, V. 61, 2015, pp. 7–17.
256. Liu, Q., Tong, T., Liu, S., et al. “Investigation of using hybrid recycled powder from demolished concrete solids and clay bricks as a pozzolanic supplement for cement,” *Construction and Building Materials*, V. 73, 2014, pp. 754–63.
257. Ulm, F.-J., Vandamme, M., Jennings, H. M., et al. “Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques?,” *Cement and Concrete Composites*, V. 32, No. 1, 2010, pp. 92–99.
258. Vandamme, M. “The Nanogranular Origin of Concrete Creep: A Nanoindentation Investigation of Microstructure and Fundamental Properties of Calcium-Silicate-Hydrates.” Thèse de Doctorat, Massachusetts Institute of Technology, USA, 2008.
259. Hughes, J. J., and Trtik, P. “Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type,” *Materials Characterization*, V. 53, Nos. 2–4, 2004, pp. 223–31.
260. Xu, J., Corr, D. J., and Shah, S. P. “Nanomechanical properties of C-S-H gel/cement grain interface by using nanoindentation and modulus mapping,” *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, V. 16, No. 1, 2015, pp. 38–46.
261. Mondal, P., Shah, S. P., and Marks, L. “A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials,” *Cement and Concrete Research*, V. 37, No. 10, 2007, pp. 1440–4.
262. Acker, P. “Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms.” Cambridge, Elsevier, 2001. pp. 15–21.
263. Bruker. “Application Note 128 - Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM,” 2012.
264. Mitchell, L. D., Prica, M., and Birchall, J. D. “Aspects of Portland cement hydration studied using atomic force microscopy,” *Journal of Materials Science*, V. 31, No. 16, 1996, pp. 4207–12.
265. Yang, T., Keller, B., and Magyari, E. “AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 35, No. 8, 2002, p. L25.
266. Sáez de Ibarra, Y., Gaitero, J. J., Erkizia, E., et al. “Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions,” *physica status solidi (a)*, V. 203, No. 6, 2006, pp. 1076–81.
267. Kamali, M., and Ghahremaninezhad, A. “A Study of Calcium-Silicate-Hydrate/Polymer Nanocomposites Fabricated Using the Layer-By-Layer Method,” *Materials*, V. 11, No. 4, 2018, p. 527.
268. Horszczaruk, E., Mijowska, E., Kalenczuk, R. J., et al. “Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young’s modulus,” *Construction and Building Materials*, V. 78, 2015, pp. 234–42.

269. Ren, M., Shi, T., Corr, D. J., et al. “Mechanical Properties of Micro-regions in Cement-based Material based on the PeakForce QNM Mode of AFM,” *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, V. 34, No. 4, 2019, pp. 893–9.
270. Zhu, X., Gao, Y., Dai, Z., et al. “Effect of interfacial transition zone on the Young’s modulus of carbon nanofiber reinforced cement concrete,” *Cement and Concrete Research*, V. 107, 2018, pp. 49–63.
271. Caër, C. “Caractérisation par nanoindentation et modélisation micromécanique de l’activation de mécanismes inélastiques: plasticité cristalline et transformation martensitique.” Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.
272. Leuvrey, J.-P. “La nouvelle norme des bétons NF EN 206 - La_nouvelle_norme_des_bétons_NF_EN_206.pdf,” Insa de Strasbourg, 2006.
273. Cimbéton. “Ciments et bétons. L’essentiel.,” Cimbéton, 2005.
274. AFNOR. “Norme française NF EN 196-3 - Méthodes d’essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité,” 2017.
275. Rannée, A. “Développement de revêtements photopolymères pour le démoulage de coffrages de béton.” Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2018.
276. AFNOR. “Norme française NF EN ISO 3274 - Spécification géométrique des produits (GPS) - État de surface : méthode du profil - Caractéristiques nominales des appareils à contact (palpeur),” 1998.
277. Leach, R., Brown, L., Jiang, J., et al. “Guide to the measurement of smooth surface topography using coherence scanning interferometry,” *National Physical Laboratory*, No. 108, 2008.
278. Reolon, D. “Interférométrie spectrale pour la mesure de dispersion et la géométrie de surface.” Thèse de Doctorat, Université de Saint Etienne, 2006.
279. Petzing, J., Coupland, J., and Leach, R. “The Measurement of Rough Surface Topography using Coherence Scanning Interferometry,” *National Physical Laboratory*, No. 116, 2010, p. 131.
280. Poon, C. Y., and Bhushan, B. “Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler,” *Wear*, V. 190, No. 1, 1995, pp. 76–88.
281. Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, Ch. “Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, V. 56, No. 9, 1986, pp. 930–3.
282. Ricci, D., and Braga, P. C. “Recognizing and Avoiding Artifacts in AFM Imaging.” Atomic Force Microscopy, vol. 242. New Jersey, Humana Press, 2003. pp. 25–38.
283. Hiesgen, R., Sörgel, S., Costa, R., et al. “AFM as an analysis tool for high-capacity sulfur cathodes for Li–S batteries,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, V. 4, 2013, pp. 611–24.
284. Kauffmann, T. H. “Étude métrologique de solutions ioniques par spectrométrie Raman et analyses statistiques.” Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2016.
285. Lambert, D. “Apport de la spectroscopie Raman dans l’analyse de peintures automobiles – Etude de comparabilité inter-laboratoires et combinaison de données spectroscopiques.” Thèse de Doctorat, Université de Lausanne - Ecole des Sciences Criminelles, 2017.
286. INRS. “Fiche toxicologique n°25 - Ethylène-glycol,” 2016.
287. Deltombe, R., Kubiak, K. J., and Bigerelle, M. “How to select the most relevant 3D roughness parameters of a surface: Relevance of 3D roughness parameters,” *Scanning*, V. 36, No. 1, 2014, pp. 150–60.
288. Blateyron, F. “Mesures Mécaniques. Etats de surface : la norme.,” *Mesures*, No. 787, 2006.
289. Magnoni, F., Rannée, A., Marasinghe, L., et al. “Correlation between the scratch resistance of UV-cured PUA-based coatings and the structure and functionality of reactive diluents,” *Progress in Organic Coatings*, V. 124, 2018, pp. 193–9.
290. Mazkewitsch, A., and Jaworski, A. “The Adhesion between Concrete and Formwork.” In: Sasse, H. R., ed. Adhesion between polymers and concrete / Adhésion entre polymères et béton: Bonding · Protection · Repair / Revêtement · Protection · Réparation. Boston, MA, Springer US, 1986. pp. 67–72.

291. Oral, Ç. M., and Ercan, B. “Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles,” *Powder Technology*, V. 339, 2018, pp. 781–8.
292. Shahsavari, R., and Hwang, S. H. “Morphogenesis of Cement Hydrate: From Natural C-S-H to Synthetic C-S-H,” *Cement Based Materials*, 2018.
293. Hassenkam, T., Skovbjerg, L. L., and Stipp, S. L. S. “Probing the intrinsically oil-wet surfaces of pores in North Sea chalk at subpore resolution,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, V. 106, No. 15, 2009, pp. 6071–6.
294. Marteau, J. “Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d’indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécanioques et thermochimiques de traitement de surface.” Thèse de Doctorat, Université Technologique de Compiègne, 2013.
295. Giannakopoulos, A. E., and Suresh, S. “Indentation of solids with gradients in elastic properties: Part II. axisymmetric indentors,” *International Journal of Solids and Structures*, V. 34, No. 19, 1997, pp. 2393–428.
296. INRS. “Fiche toxicologique n°3 - Acétone,” 2018.

PUBLICATION ET COMMUNICATIONS

Publication dans revue nationale avec comité de lecture

- 2019 - C. Chadfeau, S. H. Mohseni, S. Omary, V. Steiner, E. Belhaj, C. Fond, F. Feugeas, *Influence d'un bioadjuvant sur l'adhésion du ciment sur parois coffrantes et évaluation de l'effet de la rugosité des parois coffrantes*, Matériaux & Techniques, numéro spécial à paraître 2019-2020, Article à paraître.

Communication internationale avec comité de lecture

- 2019 - C. Chadfeau, S. Omary, E. Belhaj, C. Fond, F. Feugeas, *Influence of a bioadmixture on adhesion phenomena between concrete and formwork*. 3rd International Conference on Bio-Based Building Materials, Belfast, UK, du 26 au 28 juin 2019, Résumé étendu et présentation orale. Proceedings à paraître.

Communications nationales avec comité de lecture

- 2019 - C. Chadfeau, S. Omary, E. Belhaj, C. Fond, F. Feugeas, *Influence d'un bioadjuvant sur l'adhésion béton-coffrage*, XVe Forum Jeunes Chercheurs, Commission Biodétérioration des Matériaux, Champs-sur-Marne, Ifsttar, 14 mai 2019. Résumé, poster et présentation orale.
- 2018 - C. Chadfeau, S. Omary, E. Belhaj, C. Fond, F. Feugeas, *Caractérisation multiéchelle morphologique et chimique des surfaces cimentaires hydratées à 24 heures*. Conférence MATERIAUX 2018, Fédération Française des Matériaux, Strasbourg, du 19 au 23 novembre 2018. Résumé étendu et présentation orale.
- 2017 - C. Chadfeau, E. Belhaj, C. Fond, F. Feugeas, *Caractérisation d'un revêtement de coffrage. Influence sur la qualité du parement en béton*. XIVe Forum Jeunes Chercheurs, Commission Biodétérioration des Matériaux, Nancy, 30 novembre au 1er décembre 2017. Résumé, poster et présentation orale.
- 2017 - C. Chadfeau, E. Belhaj, C. Fond, F. Feugeas, *Caractérisation de la surface de coffrage par microscopie interférométrique. Evaluation des efforts mis en jeu au décoffrage*. 35e Rencontres Universitaires de Génie Civil, Ecole Centrale de Nantes / Université de Nantes, 22 au 24 mai 2017. Résumé étendu et présentation orale.

Communications orales : présentations orales et affiches

- 2019 - 8e Journée du Département Mécanique ICube, Strasbourg, 23 mai 2019 (présentation orale)
- 2018 - 7e Journée du Département Mécanique ICube, Strasbourg, 24 mai 2018.
- 2018 - Journée Formation Recherche Insa de Strasbourg, 9 mai 2018. Distinction : 1er prix.
- 2017 - Journée Portes Ouvertes de l'INSA de Strasbourg, 4 février 2017.
- 2017 - Journée Poster Ecole Doctorale MSII, 9 octobre 2017.
- 2017 - XIVe Forum Jeunes Chercheurs, Commission Biodétérioration des Matériaux, Nancy, 30 novembre au 1er décembre 2017.

Communications de projet FUI ERGOFORM

- 2016 – 2020 : 14 réunions d'avancement de projet FUI ERGOFORM
- 2017 – 2020 : 4 réunions plénières de projet FUI ERGOFORM

ANNEXES

Annexe I

Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (MFA, acronyme français, ou AFM, Atomic Force Microscopy en anglais) a été développée au milieu des années 1980 par les chercheurs Gerd Binnig, Calvin Quate et Christopher Gerber, de la société IBM Zurich [Binnig et al, 1986]. Elle tire ses origines de la microscopie par effet tunnel (aussi appelée STM, Scanning Tunneling Microscopy) mise au point par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer qui pour cette invention ont reçu le prix Nobel de physique en 1986.

Les composants

Pour construire l'image des propriétés d'une surface, la sonde parcourt la surface en x et y sous la direction du scanner, qui est contrôlé par un système d'asservissement grâce aux informations récoltées par un détecteur optique (Figure 227).Les composants principaux de l'AFM sont donc la sonde, le scanner, le détecteur optique et la boucle d'asservissement.

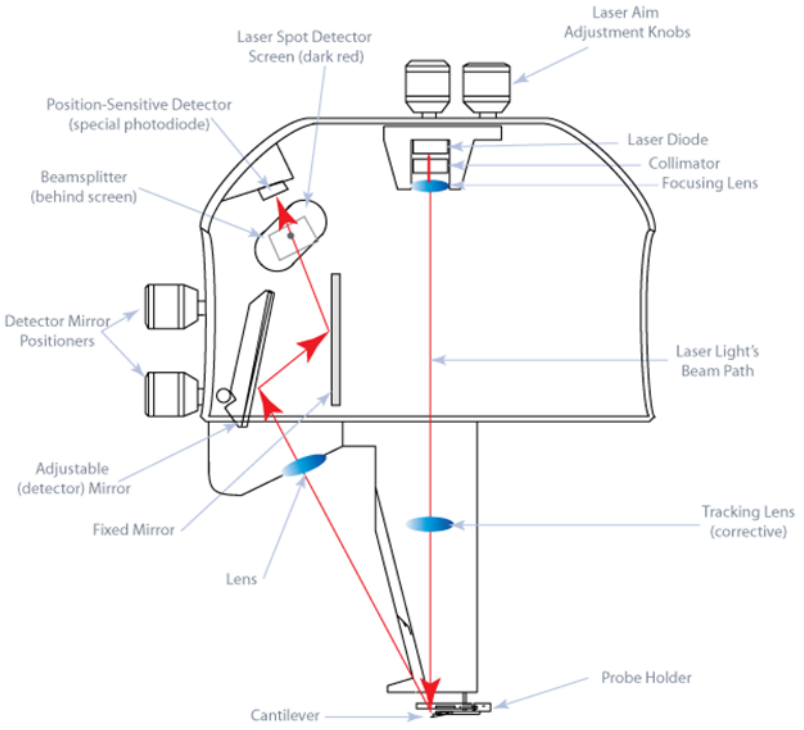


Figure 227 : Schéma des composants de la tête de l'AFM : levier, scanner, détecteur optique. Bruker®

Sonde

La sonde est composée d'une pointe de taille adaptée à l'échelle d'observation dont la hauteur est en général de l'ordre de 5 µm et le diamètre de contact de l'ordre de 10 nm. Les pointes courantes sont faites de silicium Si ou de nitrure de silicium Si_3N_4. Elle peut être fonctionnalisée afin de la rendre sensible à un type d'interaction [Plassard, 2005]. Dans le cas particulier des pointes

comme les pointes diamant, utilisées pour la nanoindentation ou des essais de dureté, la pointe est entièrement constituée de diamant. La pointe est positionnée à l'extrémité d'un levier lui-même fixé à un substrat déposé sur un porte-levier comme l'illustre la Figure 228.

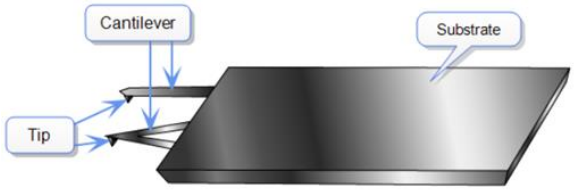


Figure 228 : Schéma de la sonde composée d'une pointe (tip), d'un levier (cantilever) et d'un substrat (substrate) installé sur un porte-levier (probe-holder). Bruker®

Dans le cas d'une étude des propriétés mécaniques de la surface, des pointes adaptées aux matériaux auscultés sont choisies. Le Tableau 50 récapitule les types de pointes à sélectionner selon le matériau d'étude.

Tableau 50 : Types de pointe et raideurs de levier à sélectionner selon l'échantillon à analyser. Bruker®

Module échantillon	Pointes	Raideur (k)
1 MPa < E < 20 MPa	Scan Asyst Air	0.5 N/m
5 MPa < E < 500 MPa	TAP150A, P/N MPP -12120-10	5 N/m
200 MPa < E < 2000 MPa	TAP300A (RTESPA), P/N MPP -11120-10	40 N/m
1 GPa < E < 20 GPa	TAP525A, P/N MPP -13120-10	200 N/m
10 GPa < E < 100 GPa	DNISP-HS	350 N/m

La forme de la pointe est généralement de forme conique ou pyramidale (Figure 229).

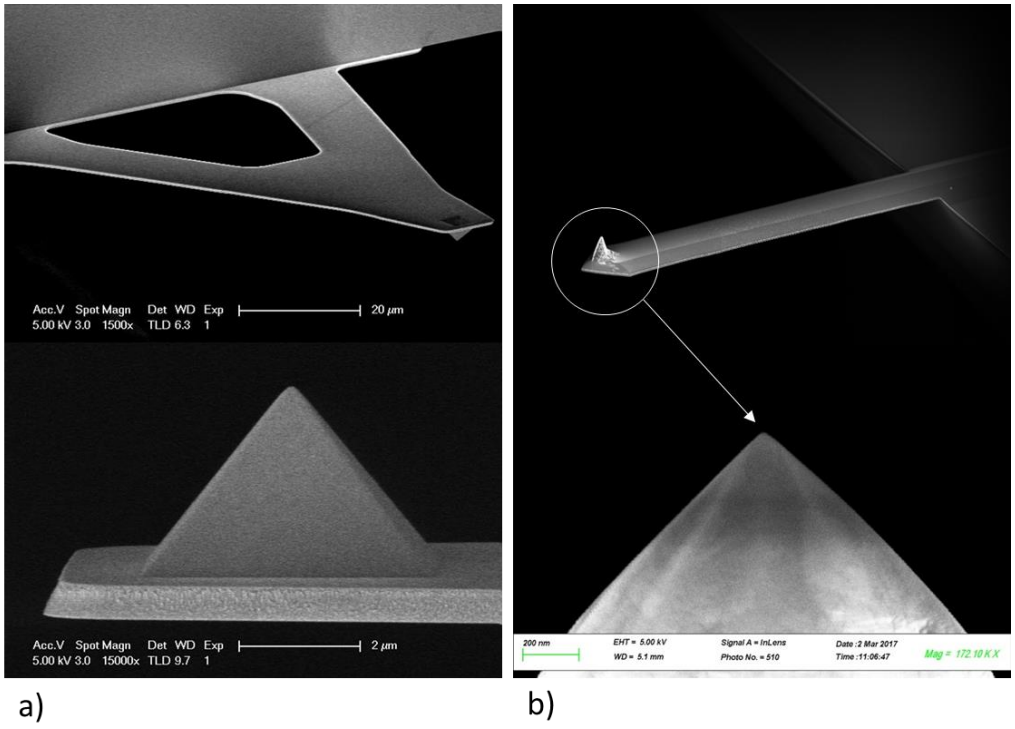


Figure 229 : Exemples de sondes du commerce observées au MEB, Bruker® : a) Pointe MLCT - BIO (en bas) montée sur un levier triangulaire (en haut), b) Pointe AD - 150 - NM (en bas) montée sur un levier rectangulaire (en haut) (longueur nominale du levier : 125 µm

Une des principales caractéristiques de la pointe est son rayon de courbure, qui est de l'ordre de la dizaine de nanomètre en général. La pointe est l'élément qui vient au contact de la surface de l'échantillon. La nature de ce contact va dépendre en partie des morphologies de la pointe et de la surface. L'image construite de la surface lors d'un scan est obtenue grâce à ce que « voit » la pointe. Les dimensions, la forme de la pointe déterminent ce qui peut être détectable de la surface.

L'autre partie constitutive de la sonde, le levier est généralement de forme rectangulaire ou triangulaire. Les deux caractéristiques principales du levier sont sa raideur et sa fréquence de résonance qui vont permettre de définir son domaine d'utilisation. Pour de l'imagerie des leviers souples qui suivent les aspérités de surface sont adaptés, si les propriétés mécaniques de la surface sont recherchées, un levier à la raideur cohérente avec les propriétés du matériau de surface est sélectionné (Figure 229).

Scanner

Le scanner contrôle la position du levier qui est installé sur le scanner par l'intermédiaire du porte-levier. Le scanner permet de balayer la surface de l'échantillon, c'est-à-dire de déplacer la pointe suivant les directions latérales X et Y, de réaliser « l'aller-retour » au niveau de la surface de l'échantillon. Afin de suivre la topographie de la surface, le scanner assure également le contrôle de la position du levier selon la direction verticale (Z) à la surface de l'échantillon. Le levier se contracte ou se détend selon la tension qui lui est appliquée. Lorsqu'aucune tension est appliquée (0V), il est en position initiale, libre. Quand une tension positive est appliquée, il se détend. Au contraire, quand une tension négative lui est appliquée il se contracte.

Le scanner est un tube composé de trois éléments: un cœur, entouré d'un matériau piézoélectrique (en céramique), enrobé par une électrode en métal (Figure 230).

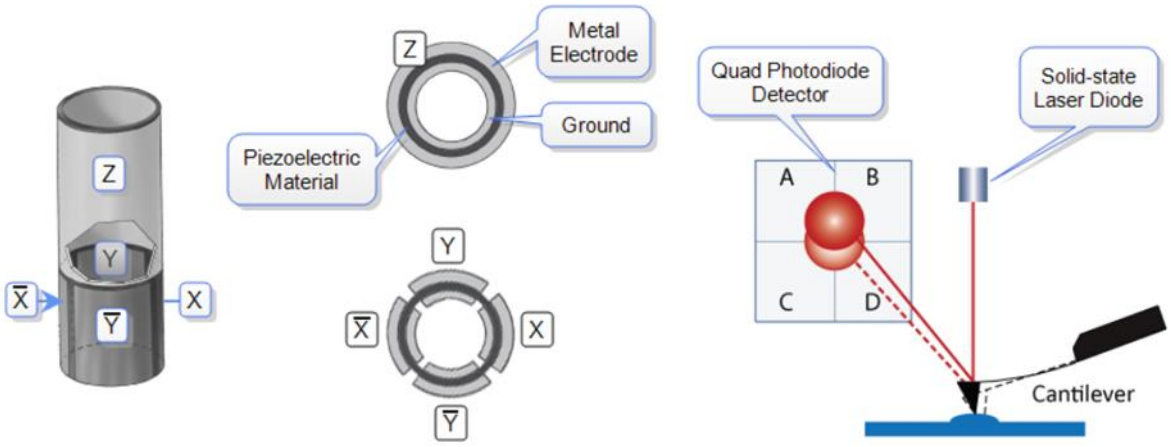


Figure 230 : Schéma de la structure du tube piézoélectrique. Bruker®

La section du tube est divisée suivant deux axes : X et Y, l'axe Z correspondant à l'axe longitudinal du tube. X et Y ont des sections conjuguées sur chaque face du tube : un côté se contracte et un autre côté se détend ; d'où une possibilité de déplacement dans les deux directions perpendiculaires à l'axe Z. Les déplacements en XY définissent la dimension de la zone scannée par la pointe, l'axe selon lequel la pointe balaye la surface (axe fast scan) c'est-à-dire selon lequel se fait « l'aller-retour » et si un angle est appliqué. Le scanner peut se déplacer d'environ 90 µm suivant les axes X et Y, dans notre cas.

Simultanément aux déplacements latéraux, le scanner peut déplacer le levier suivant l'axe Z. La course de la partie du tube piézoélectrique dédiée aux déplacements verticaux est de ± 6 µm suivant l'axe Z. Cette partie fait osciller le levier.

La collecte des informations en chaque point de la surface lors d'un scan est assurée par l'association des déplacements latéraux et verticaux. Sur une surface aux dimensions définies en X et Y, le scanner impose le déplacement du levier suivant ces directions et simultanément fait vibrer le levier suivant la direction Z. Le contrôle des déplacements suivant Z est réalisé par l'association d'un système de détection optique et d'un système d'asservissement. Le système de détection optique repère la position du levier suivant Z et transmet cette information au système d'asservissement qui la compare à une consigne appelée aussi Setpoint. Les écarts vis-à-vis de cette consigne peuvent être dus à des modifications de hauteur de la surface de l'échantillon ou des changements de propriétés.

Système de détection : laser + photodétecteur

La déformation du levier, ses mouvements verticaux et latéraux, sont repérés grâce à un laser et un photodétecteur à quatre quadrants (Figure 231).

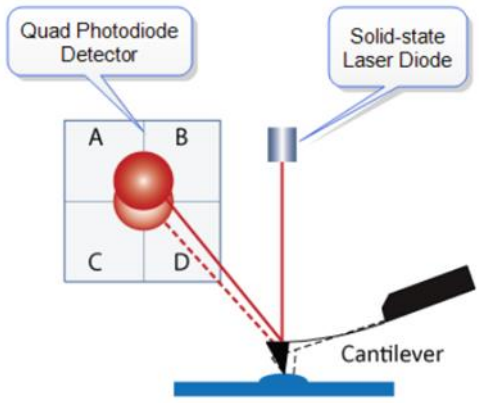


Figure 231 : Schéma de principe du système de détection de l'AFM. Bruker®

Le faisceau laser est focalisé en extrémité de levier et centré au niveau de la pointe grâce à un photodétecteur à quatre quadrants. La position du laser est définie grâce au signal d'intensité lumineuse : la position initiale du levier est celle pour laquelle le signal est maximal. Ces quatre quadrants qui récoltent l'énergie lumineuse, indépendants les uns des autres, permettent de traduire les déplacements du levier en un signal électrique: la différence entre les signaux supérieurs (A+B) et les signaux inférieurs (C+D) divisée par la somme des quatre signaux correspond à la déformation verticale, et la différence entre les signaux de gauche et les signaux de droite divisée par la somme correspond à la déformation latérale. Ce système peut atteindre un niveau de détection des mouvements de l'ordre de l'angström [Lesko, 2005]. Le suivi des déplacements du levier est associé à un système d'asservissement dont la consigne varie selon le mode utilisé : contact, non-contact par exemple. Le tube piézoélectrique est à une position de référence, repérée par la valeur du signal électrique, liée à la valeur de consigne de la boucle d'asservissement.

Boucle d'asservissement

A l'exception du mode Tapping, pour lequel la consigne est l'amplitude du levier, les consignes correspondent à la déflexion du levier, soit absolue soit relative (Tableau 51).

Tableau 51 : Consignes et spécificités des modes de l'AFM. D'après Bruker®

Modes	Consigne	Spécificités
Contact	Déflexion absolue levier	Forces de frottement / Friction
Tapping	Amplitude du levier	Contraste phases
PF Tapping	Déflexion relative/ligne de base	Topographie classique
PF Tapping - QNM	Déflexion relative/ligne de base	Caractéristiques mécaniques

Cette consigne est définie avant d'effectuer la mesure. Pour cette consigne, le levier adopte une position/une déflexion mesurable par un photodétecteur à quatre quadrants. Lorsque la distance pointe - surface varie, la déflexion du levier est modifiée. Les informations d'écart, par rapport à la consigne, relevées au niveau des quadrants du photodétecteur sont traduites par le système de contrôle de la boucle d'asservissement et transmises au niveau du tube piézoélectrique comme signal que celui-ci doit se déplacer pour revenir à la consigne. Grâce à cette boucle de contrôle, les déplacements du tube piézoélectrique sont repérés, traduits en signaux électriques, ajustés à la valeur de consigne pour construire une image de la surface au fur et à mesure du balayage (Figure 232).

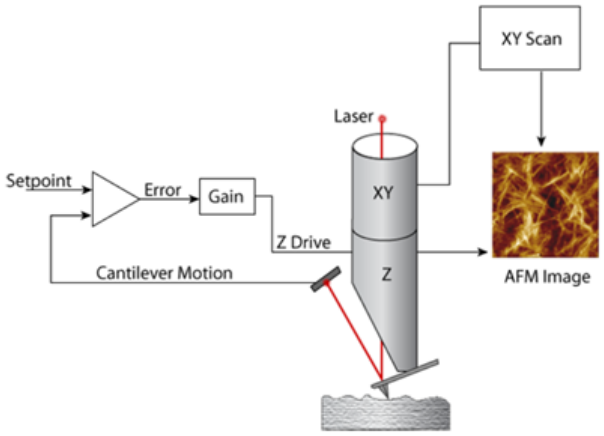


Figure 232 : Schéma de principe du système d'asservissement de l'AFM pour la construire d'une image de surface

La boucle de contrôle de l'AFM repose sur un système d'asservissement PID (pour gain Proportionnel, Integral et Dérivé). Schématiquement, en fonctionnement, le système compare systématiquement la valeur du signal à une valeur de consigne. La régulation PID va appliquer un gain proportionnel, intégré et dérivé afin que le signal tende vers la consigne à la fois de manière plus rapide et plus juste avec plus de stabilité. Le gain proportionnel permet de moduler le paramètre défini pour qu'il atteigne rapidement sa valeur de consigne. Plus le gain est grand, plus la consigne est atteinte rapidement. L'application de ce gain peut entraîner un signal instable et oscillant, autour de la consigne, avec une erreur par rapport à celle-ci. Pour supprimer cette erreur, un gain intégral est appliqué. L'erreur est supprimée mais des oscillations peuvent persister. Grâce au gain dérivé, le

signal sans erreur vis à vis de la consigne (proportionnel et intégral) est ajusté, stabilisé à la valeur de consigne.

Calibration de la raideur du levier

Pour des leviers courants, comme par exemple les ScanAsyst (Bruker®) ou encore les TESPA, la raideur du levier peut présenter des valeurs inférieures ou supérieures aux valeurs nominales données par le fabricant. Cette variation peut provenir de dimensions différentes des leviers induites par leur fabrication, en particulier leur épaisseur [Ohler, 2010].

Les techniques utilisées pour mesurer la constante de raideur peuvent être regroupées en trois groupes :

- Modèles dimensionnels: analyses théoriques et formules semi-empiriques qui utilisent les propriétés des matériaux et les dimensions des leviers.
- Mesures de la déflexion statique : la raideur est calculée par application d'une charge statique connue.
- Mesures de la déflexion dynamique : utilisation de la fréquence de résonance pour recalculer la raideur.

Les difficultés des modèles dimensionnels, groupe 1, résident dans la mesure des dimensions avec précision du levier, dans l'évaluation de son module élastique (stœchiométrie exacte des composants) ou encore dans l'évaluation de l'influence du film, (Cu, Al, Au) recouvrant le levier, sur la raideur.

Pour les modèles du groupe 2, la détermination de la quantité de force à appliquer constitue la principale difficulté. Parmi les techniques utilisées, la plus répandue consiste à utiliser un levier de référence calibré et un échantillon de référence dur (le levier de raideur inconnue se déformera et non l'échantillon).

Le groupe 3 comprend trois méthodes principales :

- Méthode des masses additionnées, ou Méthode Cleveland
- Méthode Sader
- Méthode du Thermal Tune (Bruit thermique)

Les méthodes de Sader et du Thermal Tune sont relativement populaires [Ohler, 2010 - AN94]; la méthode du Thermal Tune est intégrée à l'AFM et une application est accessible gratuitement pour la méthode Sader. Ces méthodes sont basées sur l'exploitation des spectres de fréquence d'oscillation du levier. La méthode du Thermal Tune est recommandée pour les leviers dont la raideur est inférieure ou égale à 1 N/m [Guide Bruker® - dimens Icon].

La méthode Sader peut quant à elle être utilisée pour les leviers de raideur supérieure. Pour calculer la raideur du levier par la méthode Sader, il faut déterminer la fréquence de résonance du levier, le facteur de qualité noté Q, la largeur et la longueur du levier. Une fois ces paramètres connus, la raideur est calculée à partir d'une équation intégrant les propriétés du fluide dans lequel la mesure est réalisée (densité et viscosité). La forme du levier (rectangulaire, V par exemple) modifie l'expression de l'équation de calcul de la raideur. Son expression pour un levier rectangulaire est la suivante [Mege, 2011] :

$$k = 7.5246.\rho_f.w^2.L.Q.f_0^2.\Gamma_i(Re)$$

où

$$Re = \frac{2\pi\rho_f f_0 w^2}{4\eta_f}$$

avec w la largeur du levier, f_0 sa fréquence de résonance (Hz), L sa longueur, ρ_f la densité du fluide dans lequel la mesure est réalisée (l'air généralement), $\eta_f$la viscosité du fluide, Q le facteur de qualité de l'oscillation et Γ_i est la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique, qui est une fonction du nombre de Reynolds Re.

Les modes AFM

Le mode Contact

Il s'agit du premier mode développé en AFM. Le mode contact maintient un contact physique permanent entre la surface et la sonde. La valeur de consigne du système d'asservissement est la déflexion du levier, en contact avec la surface par l'intermédiaire de la pointe, et dont la position en X, Y et Z est contrôlée par le piézo. Durant le balayage de la surface, lorsque la pointe rencontre une aspérité de surface, la déflexion du levier est modifiée. Cette modification est enregistrée par le système de détection (photodiodes) et transmise au système de contrôle qui ajuste la position du levier en adaptant celle du piézo (Figure 233). Du fait du contact permanent entre la pointe et la surface, ce mode peut conduire rapidement à l'altération de la pointe et/ou l'endommagement de la surface de l'échantillon.

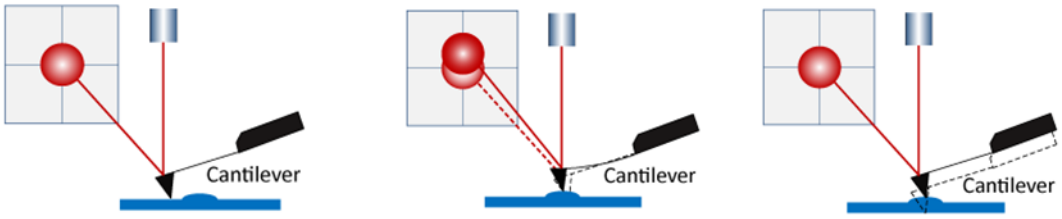


Figure 233 : Principe du mode Contact. Schéma adapté Bruker®

Le mode oscillant ou TappingMode™

Le mode oscillant fait osciller le levier à sa fréquence de résonance, avec une amplitude associée. Le contact avec la surface induit une modification de l'amplitude. Le suivi de cette modification permet de récolter les informations sur la topographie de la surface balayée. Le principe d'une mesure en mode oscillant est présenté à la Figure 234.

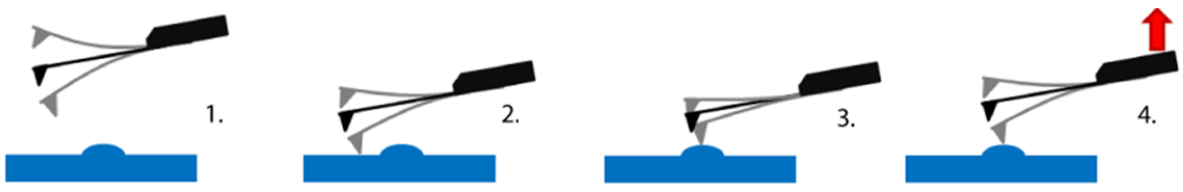


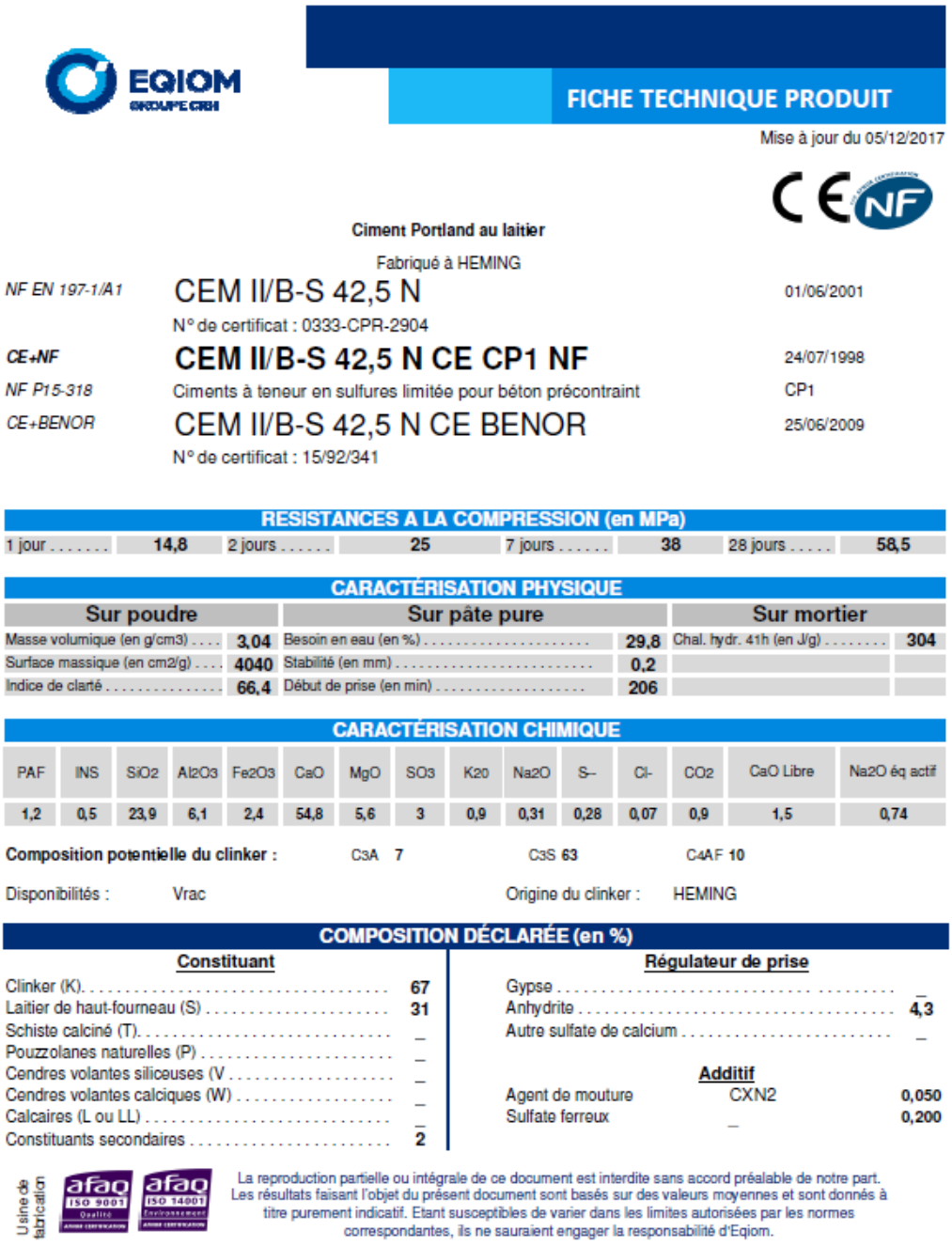
Figure 234 : Principe du mode oscillant. Schéma adapté Bruker®

Au démarrage de la mesure, le levier oscille librement à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et n'est pas en contact avec la surface (position 1). En contact avec la surface, le levier oscille à l'amplitude de consigne qui est modifiée, l'amplitude diminue, au contact des irrégularités de la surface (positions 2 - 3). Le système de contrôle adapte alors l'amplitude afin qu'elle coïncide avec la consigne préalablement définie (position 4). La topographie est construite d'après les variations d'amplitude repérées par le système de détection (photodiodes).

Annexe II

Fiches techniques produits

Ciment



EQIOM GROUPE CRH

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

Mise à jour du 05/12/2017

Ciment Portland au laitier

Fabriqué à HEMING

NF EN 197-1/A1	CEM II/B-S 42,5 N	01/06/2001
	N° de certificat : 0333-CPR-2904	
CE+NF	**CEM II/B-S 42,5 N CE CP1 NF**	24/07/1998
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP1
CE+BENOR	CEM II/B-S 42,5 N CE BENOR	25/06/2009
	N° de certificat : 15/92/341	

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	14,8	2 jours	25	7 jours	38	28 jours	58,5

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm3)	3,04	Besoin en eau (en %)	29,8	Chal. hydr. 41h (en J/g)	304
Surface massique (en cm2/g)	4040	Stabilité (en mm)	0,2		
Indice de clarté	66,4	Début de prise (en min)	206		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE

PAF	INS	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	S-	Cl-	CO2	CaO Libre	Na2O éq actif
1,2	0,5	23,9	6,1	2,4	54,8	5,6	3	0,9	0,31	0,28	0,07	0,9	1,5	0,74

Composition potentielle du clinker : C3A 7 C3S 63 C4AF 10

Disponibilités : Vrac Origine du clinker : HEMING

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K)	67	Gypse	–
Laitier de haut-fourneau (S)	31	Anhydrite	4,3
Schiste calciné (T)	–	Autre sulfate de calcium	–
Pouzzolanes naturelles (P)	–		
Cendres volantes siliceuses (V	–	**Additif**	
Cendres volantes calciques (W)	–	Agent de mouture CXN2	0,050
Calcaires (L ou LL)	–	Sulfate ferreux –	0,200
Constituants secondaires	2		

Usine de fabrication afaq ISO 9001 Qualité afaq ISO 14001 Environnement

La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part. Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité d'Eqiom.

Figure 235 : Fiche technique produit – Ciment - Fournisseur EQIOM (Héming 57)

Coffrage Acier F17

UGINOX
F17

Acier inoxydable ferritique à 17 % de chrome

Désignation européenne[1]
X6Cr17
1.4016

Désignation américaine[2]
AISI 430

(1) Selon NF EN 10088-2
(2) Selon ASTM A 240

Cette nuance est en conformité avec :
- Fiche de Données Sécurité UGINE & ALZ n°1 : aciers inoxydables (Directive Européenne 2001/58/EC).
- Directive Européenne 2000/53/EC relative aux véhicules hors d'usage et à son annexe II datée du 27 juin 2002.
- Norme NFA 36 711 «Aciers inoxydables destinés à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux» (hors emballage).

Composition chimique
Valeurs moyennes

Eléments	C	Si	Mn	Cr
%	0,05	0,35	0,40	16,5

Caractéristiques générales

UGINOX F17, dans ses emplois aux températures voisines de l'ambiante, est caractérisé par :
- sa résistance à la corrosion dans les milieux modérément agressifs
- son aptitude à la conformation à froid
- Les possibilités d'obtenir un très bel état de surface à l'état de livraison, permettant le plus souvent d'éviter des opérations ultérieures de finition

UGINOX F17 présente une bonne résistance à l'oxydation aux températures élevées.

Applications type

- Electroménager
- Platerie et couverts
- Conduits de cheminées
- Matériel de laiterie
- Décoration

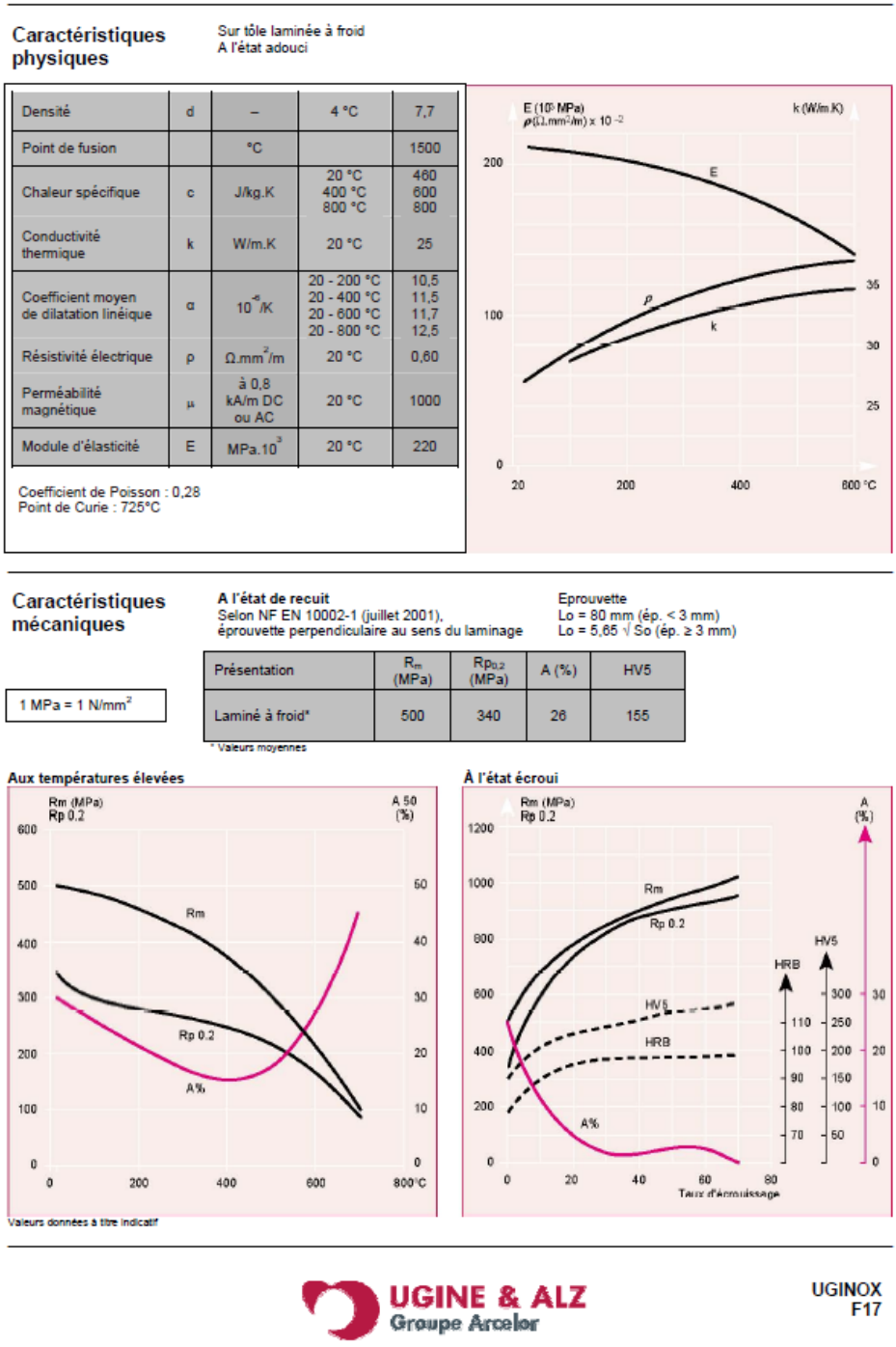
Possibilités de livraison

Formes : tôles, flans, bobines, feuillards, disques
Epaisseurs : 0,30 à 6,5 mm
Largeur : suivant épaisseur, nous consulter
Présentations : laminé à froid, laminé à chaud suivant épaisseur

UGINE & ALZ
Groupe Arcelor

UGINOX
F17

Figure 236 : Fiche technique produit (1/4) – Acier F17 – Fournisseur Hussor



Caractéristiques physiques

Sur tôle laminée à froid
A l'état adouci

Densité	d	–	4 °C	7,7
Point de fusion		°C		1500
Chaleur spécifique	c	J/kg.K	20 °C 400 °C 800 °C	460 600 800
Conductivité thermique	k	W/m.K	20 °C	25
Coefficient moyen de dilatation linéique	α	10^{-6}/K	20 - 200 °C 20 - 400 °C 20 - 600 °C 20 - 800 °C	10,5 11,5 11,7 12,5
Résistivité électrique	ρ	Ω.mm²/m	20 °C	0,60
Perméabilité magnétique	μ	à 0,8 kA/m DC ou AC	20 °C	1000
Module d'élasticité	E	MPa.10^3	20 °C	220

Coefficient de Poisson : 0,28
Point de Curie : 725°C

Caractéristiques mécaniques

A l'état de recuit
Selon NF EN 10002-1 (juillet 2001),
éprouvette perpendiculaire au sens du laminage

Eprouvette
Lo = 80 mm (ép. < 3 mm)
Lo = 5,65 √ So (ép. ≥ 3 mm)

1 MPa = 1 N/mm²

Présentation	R_m (MPa)	$Rp_{0,2}$ (MPa)	A (%)	HV5
Laminé à froid*	500	340	26	155

* Valeurs moyennes

Aux températures élevées

Valeurs données à titre indicatif

À l'état écroui

UGINE & ALZ
Groupe Arcelor

UGINOX
F17

Figure 237 : Fiche technique produit (2/4) – Acier F17 – Fournisseur Hussor

Caractéristiques de fluage (MPa)
(à titre indicatif)

Valeurs moyennes des contraintes entraînant la rupture en fonction de la température et du temps

Température (°C)	100 h	10 000 h	100 000 h
400	400	340	300
500	180	140	120
600	60	45	30
700	20	13	7

Valeurs moyennes des contraintes entraînant un allongement de 1% en fonction de la température et du temps

Température (°C)	1 000 h	10 000 h	100 000 h
400	340	280	210
500	130	90	60
600	50	35	20

Soudage

D'un point de vue général, les nuances du type AISI 430/1.4016 sont mal adaptées aux opérations de soudage par suite de la précipitation de martensite entraînant la chute de ductilité des joints soudés, et rendent ces derniers peu déformables.
Toutefois, on obtient de bons résultats sans traitement ultérieur à condition que le procédé utilisé garantisse un forgeage suffisant de la soudure et que l'énergie de soudage ne soit pas excessive.
UGINOX F17 n'est pas recommandé pour les constructions soudées en forte épaisseur à cause de la fragilité des joints soudés non forgés.

Procédé de soudage	Sans apport Epaisseurs indicatives	Avec apport			Gaz de protection* *Hydrogène et azote interdits dans tous les cas
		Epaisseurs	Métal d'apport		
			Baguettes	Bobines	
Résistance Point Molette	 ≤ 2 mm ≤ 2 mm				
TIG	< 1.5 mm	> 0,5 mm	W.N° 1.4370 ER 309 L (Si) ER 316 L (Si)	W.N° 1.4370 ER 309 L (Si) ER 316 L (Si)	Argon
PLASMA	< 1,5 mm	> 0,5 mm		W.N° 1.4370 ER 309 L (Si) ER 316 L (Si)	Argon
MIG (2)		> 0,8 mm		W.N° 1.4370 ER 309 L Si ER 316 L Si	Argon + 2% CO_2 Argon + 2% O_2
S.A.W (1)		> 2 mm		ER 309 L ER 316 L	
Electrode		Réparation	E 309 L E 316 L		
Laser	< 5 mm				Hélium

(1) S.A.W. procédé déconseillé car à forte énergie de soudage
(2) MIG pulsé de préférence car énergie de soudage plus faible

Aucun traitement thermique n'est nécessaire après soudage.
En cas de risque de corrosion intergranulaire, il est conseillé d'utiliser une nuance stabilisée type UGINOX F17T.
Les soudures devront être décapées mécaniquement ou chimiquement puis passivées (décontaminées)

UGINE & ALZ
Groupe Arcelor

UGINOX
F17

Figure 238 : Fiche technique produit (3/4) – Acier F17 – Fournisseur Hussor

Résistance à la corrosion

UGINOX F17 est insensible à la corrosion sous contrainte.
UGINOX F17 présente une bonne résistance à la corrosion pour un grand nombre d'emplois :

- atmosphères domestiques : un nettoyage périodique est toujours nécessaire pour maintenir l'aspect d'origine
- produits alimentaires en utilisation domestique,
- savons et détergents,
- solutions alcalines à froid,
- certains acides organiques dilués et froids,
- solutions salines neutres ou alcalines autres que celles contenant des halogénures (chlorures, fluorures, bromures, iodures),
- nombreux produits organiques.

La température limite de résistance à l'oxydation de l'UGINOX F17 est de 800 °C en service continu.

Conformation

UGINOX F17 se prête bien aux travaux courants de conformation à froid, pliage, profilage, cintrage, emboutissage, repoussage, etc.).
L'obtention de formes profondes par emboutissage en expansion peut être facilitée par l'ébauchage préalable de préformes à grands rayons.

Pliage
Le pliage peut être à bloc pour les épaisseurs de tôle inférieure à 0,8 mm (sens de laminage et perpendiculaire). Au-delà de 0,8 mm, pliage avec de préférence un rayon de courbure supérieur égal à la moitié de l'épaisseur.

Essai Erichsen
(essai en expansion)

Nuance	N° matière européen	AISI	Flèche Erichsen* (mm)
UGINOX F17	1.4016	430	8,7

* Épaisseur de 0,8 mm

Essai Swift
(essai en rétreint)

Nuance	N° matière européen	AISI	LDR* (mm)
UGINOX F17	1.4016	430	2,05-2,10

* Limiting Drawing Ratio

Traitements

Recuit
A 800 °C après écrouissage.
Polissage - brossage - avivage - satinage
Pas de difficulté particulière.
Décapage
Mélange nitrique fluorhydrique
(10% HNO_3 + 2% HF)
Pâtes décapantes pour soudure.

Passivation
Bain d'acide nitrique de 20 à 25 % à 20 °C.
Pâtes passivantes pour soudure.

Siège social :
UGINE & ALZ
5 rue Luigi CHERUBINI
93210 LA PLAINE SAINT-DENIS CEDEX
www.ugine-alz.com

Renseignements commerciaux :
Tel : (33) 1 71 92 00 00
Renseignements techniques :
Tel : (33) 1 71 92 06 52
Fax : (33) 1 71 92 07 97

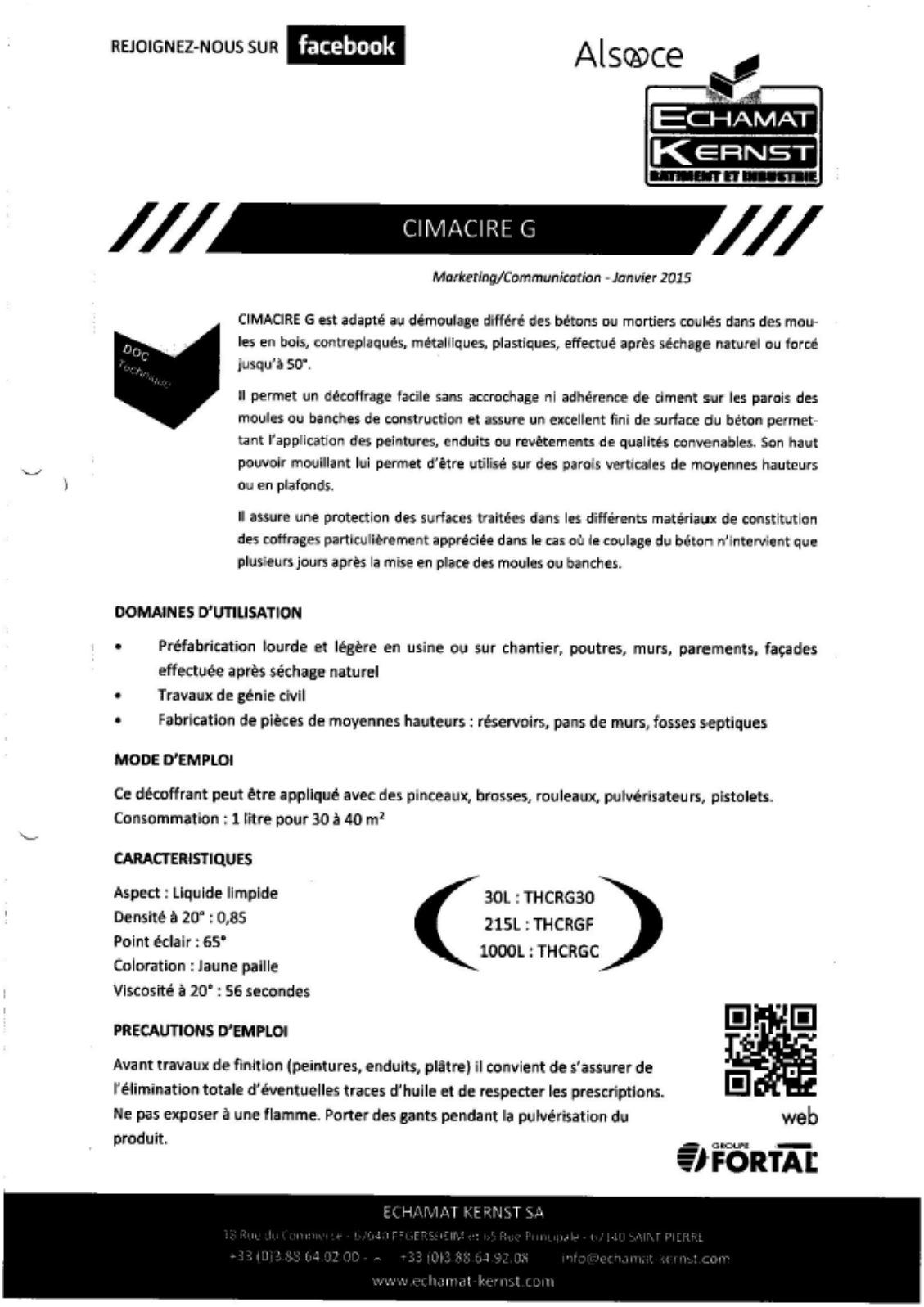
Document UGINE & ALZ - Réf. n° 305 - Date de parution : 02/2005 - Assurez-vous que vous détenez bien la version en vigueur à ce jour. Ce document est à titre purement informatif. Sauf accord écrit, ce document ne constitue pas un engagement contractuel de notre société.

UGINE & ALZ
Groupe Arcelor

UGINOX
F17

Figure 239 : Fiche technique produit (4/4) – Acier F17 – Fournisseur Hussor

Huile de décoffrage



REJOIGNEZ-NOUS SUR facebook

Alsace

ECHAMAT KERNST
BATIMENT ET INDUSTRIE

CIMACIRE G

Marketing/Communication - Janvier 2015

DOC Technique

CIMACIRE G est adapté au démoulage différé des bétons ou mortiers coulés dans des moules en bois, contreplaqués, métalliques, plastiques, effectué après séchage naturel ou forcé jusqu'à 50°.

Il permet un décoffrage facile sans accrochage ni adhérence de ciment sur les parois des moules ou banches de construction et assure un excellent fini de surface du béton permettant l'application des peintures, enduits ou revêtements de qualités convenables. Son haut pouvoir mouillant lui permet d'être utilisé sur des parois verticales de moyennes hauteurs ou en plafonds.

Il assure une protection des surfaces traitées dans les différents matériaux de constitution des coffrages particulièrement appréciée dans le cas où le coulage du béton n'intervient que plusieurs jours après la mise en place des moules ou banches.

DOMAINES D'UTILISATION

- Préfabrication lourde et légère en usine ou sur chantier, poutres, murs, parements, façades effectuée après séchage naturel
- Travaux de génie civil
- Fabrication de pièces de moyennes hauteurs : réservoirs, pans de murs, fosses septiques

MODE D'EMPLOI

Ce décoffrant peut être appliqué avec des pinceaux, brosses, rouleaux, pulvérisateurs, pistolets.
Consommation : 1 litre pour 30 à 40 m²

CARACTERISTIQUES

Aspect : Liquide limpide
Densité à 20° : 0,85
Point éclair : 65°
Coloration : Jaune paille
Viscosité à 20° : 56 secondes

30L : THCRG30
215L : THCRGF
1000L : THCRGC

PRECAUTIONS D'EMPLOI

Avant travaux de finition (peintures, enduits, plâtre) il convient de s'assurer de l'élimination totale d'éventuelles traces d'huile et de respecter les prescriptions. Ne pas exposer à une flamme. Porter des gants pendant la pulvérisation du produit.

web

GROUPE FORTAL

ECHAMAT KERNST SA
18 Rue du Commerce - 67640 FEGERSHEIM et 65 Rue Principale - 67140 SAINT PIERRE
+33 (0)3.88.64.02.00 - +33 (0)3.88.64.92.08 info@echamat-kernst.com
www.echamat-kernst.com

Figure 240 : Fiche technique – huile de décoffrage – Fournisseur Echamat Kernst

Annexe III

Caractérisation morphologique à l'échelle micrométrique par interférométrie

Echelle de référence – Acier de coffrage F17 R

Paramètres de surface Sa

Tableaux de valeurs

Tableau 52 : Valeurs du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sa recol (nm)	Sa moyenne (nm)	ect Sa (nm)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	4171	4112	74
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	4287	4253	54
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	4303	4112	348
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	4154	3392	613
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	2962	1647	455
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	1315	842	375

Tableau 53 : Valeurs du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sa recol (nm)	Sa moyenne (nm)	ect Sa (nm)
2,3x1,7 µm²	2	4	4322	4201	62
1,3,x0,9 µm²	2	8	4300	4222	112
0,6,x0,5 µm²	2	20	4257	4152	301
0,2,x0,2 µm²	2	128	3732	2625	560
0,1,x0,1 µm²	2	368	Non acquis	2317	710
0,06,x0,05 µm²	2	1360	Non acquis	1234	522

Tableau 54 : Valeurs du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sa recol (nm)	Sa moyenne (nm)	ect Sa (nm)
2,3x1,7 µm²	5	12	4285	4159	44
1,3,x0,9 µm²	5	37	4287	4227	153
0,6,x0,5 µm²	5	128	4206	4029	380
0,2,x0,2 µm²	5	683	1653	3258	746
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	1611	505
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	829	330

Représentations graphiques

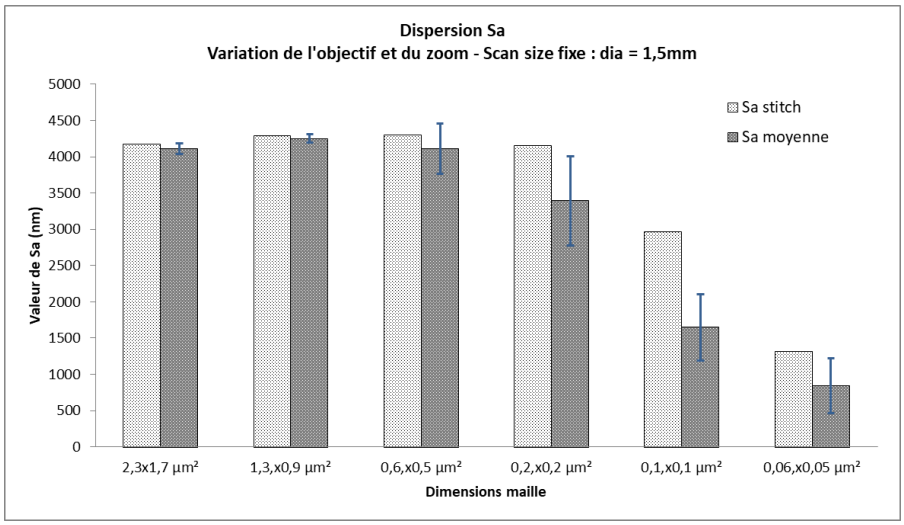


Figure 241 : Dispersion du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

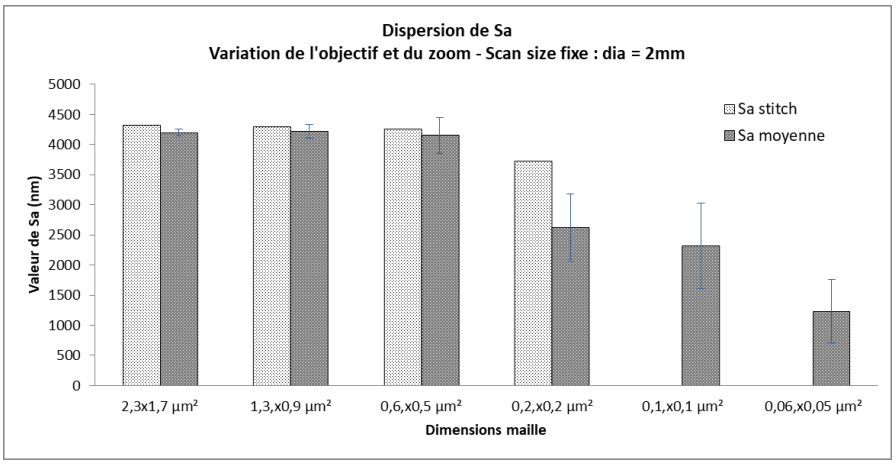


Figure 242 : Dispersion du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

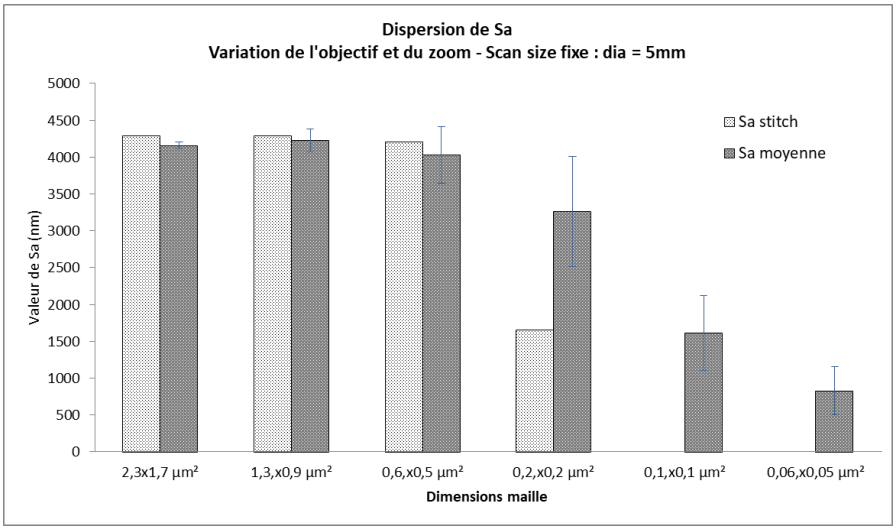


Figure 243 : Dispersion du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Paramètres de surface Sq

Tableaux de valeurs

Tableau 55 : Valeurs du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sq recol (nm)	Sq moyenne (nm)	ect Sq (nm)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	4941	4880	78
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	5073	5039	70
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	5075	4888	367
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	5098	4104	693
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	4406	2073	531
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	3584	1095	470

Tableau 56 : Valeurs du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sq recol (nm)	Sq moyenne (nm)	ect Sq (nm)
2,3x1,7 µm²	2	4	5119	4991	78
1,3,x0,9 µm²	2	8	5121	5035	148
0,6,x0,5 µm²	2	20	5031	4959	332
0,2,x0,2 µm²	2	128	4790	3248	647
0,1,x0,1 µm²	2	368	Non acquis	2864	817
0,06,x0,05 µm²	2	1360	Non acquis	1546	610

Tableau 57 : Valeurs du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sq recol (nm)	Sq moyenne (nm)	ect Sq (nm)
2,3x1,7 µm²	5	12	5125	4996	56
1,3,x0,9 µm²	5	37	5123	5087	190
0,6,x0,5 µm²	5	128	4869	4865	445
0,2,x0,2 µm²	5	683	3710	3206	646
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	2035	592
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	1077	401

Représentations graphiques

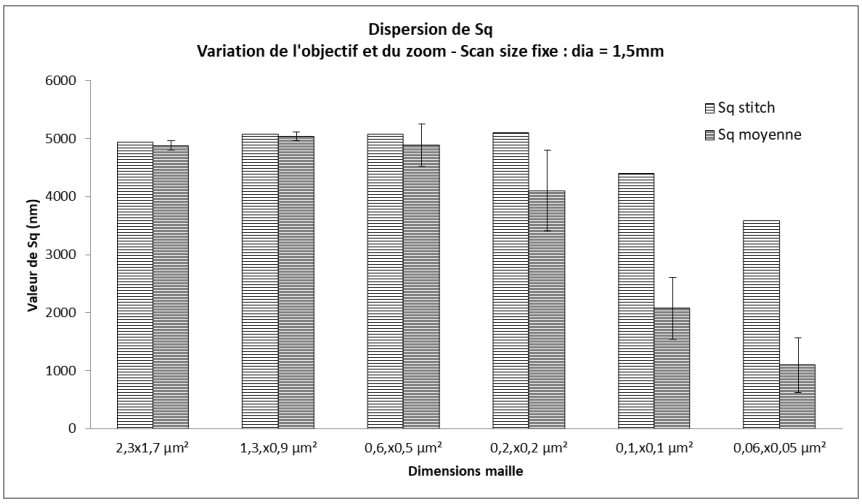


Figure 244 : Dispersion du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

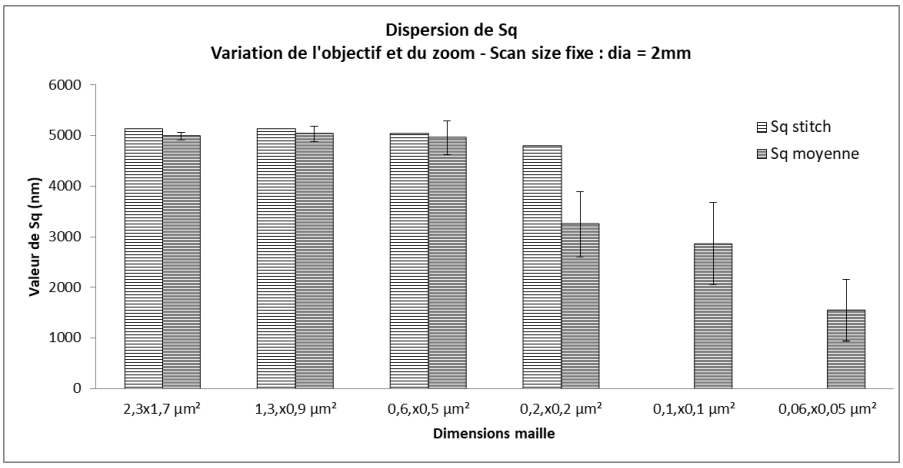


Figure 245 : Dispersion du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

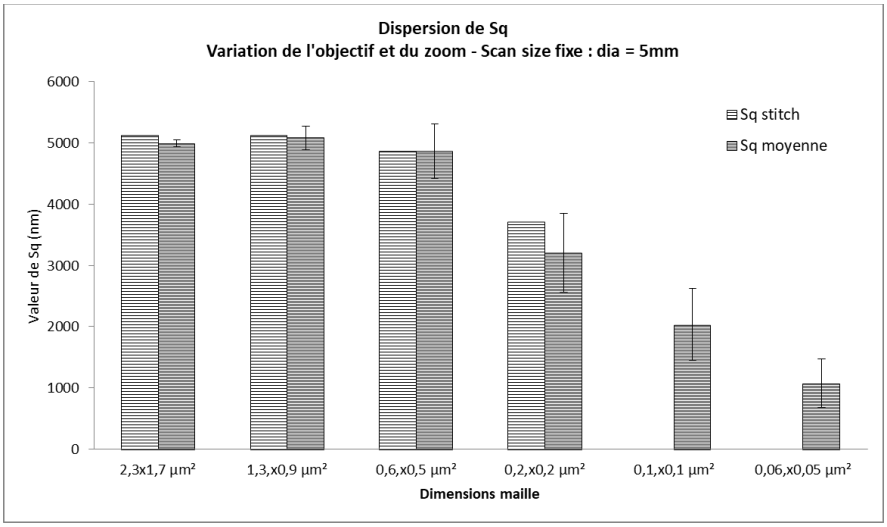


Figure 246 : Dispersion du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Paramètre de surface Sdr

Tableaux de valeurs

Tableau 58 : Valeurs du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sdr recol (nm)	Sdr moyenne (nm)	ect Sdr (nm)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	5	5	0
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	7	6	0
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	10	9	1
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	20	18	4
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	50	53	33
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	132	139	162

Tableau 59 : Valeurs du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sdr recol (nm)	Sdr moyenne (nm)	ect Sdr (nm)
2,3x1,7 µm²	2	4	6	5	0
1,3,x0,9 µm²	2	8	7	6	0
0,6,x0,5 µm²	2	20	9	9	1
0,2,x0,2 µm²	2	128	23	23	7
0,1,x0,1 µm²	2	368	Non acquis	43	15
0,06,x0,05 µm²	2	1360	Non acquis	78	42

Tableau 60 : Valeurs du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sdr recol (nm)	Sdr moyenne (nm)	ect Sdr (nm)
2,3x1,7 µm²	5	12	6	5	0
1,3,x0,9 µm²	5	37	7	6	0
0,6,x0,5 µm²	5	128	9	8	1
0,2,x0,2 µm²	5	683	21	19	9
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	110	72

Représentations graphiques

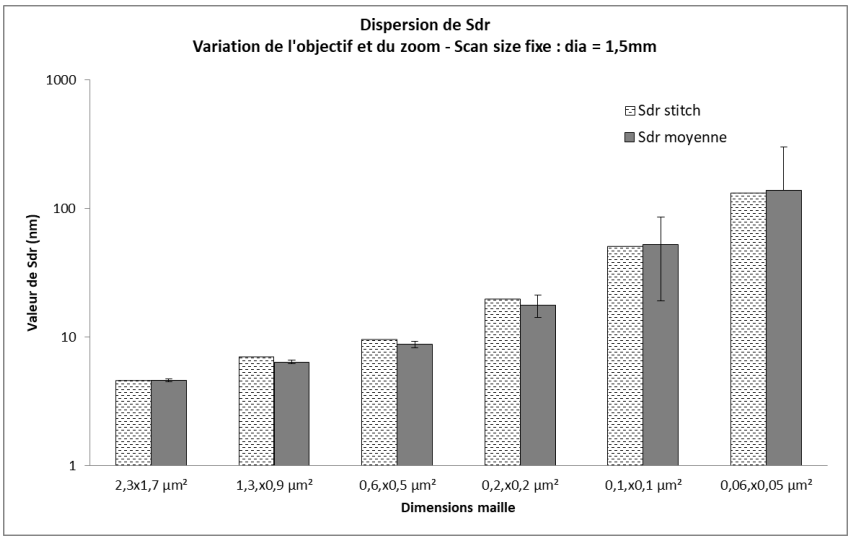


Figure 247 : Dispersion du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

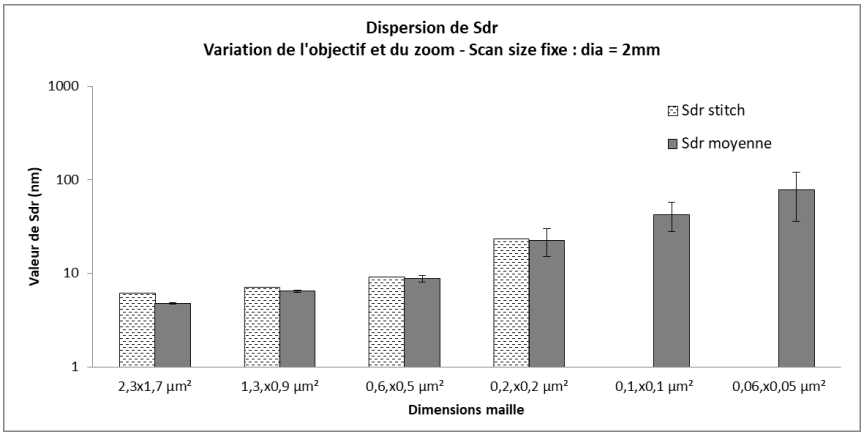


Figure 248 : Dispersion du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

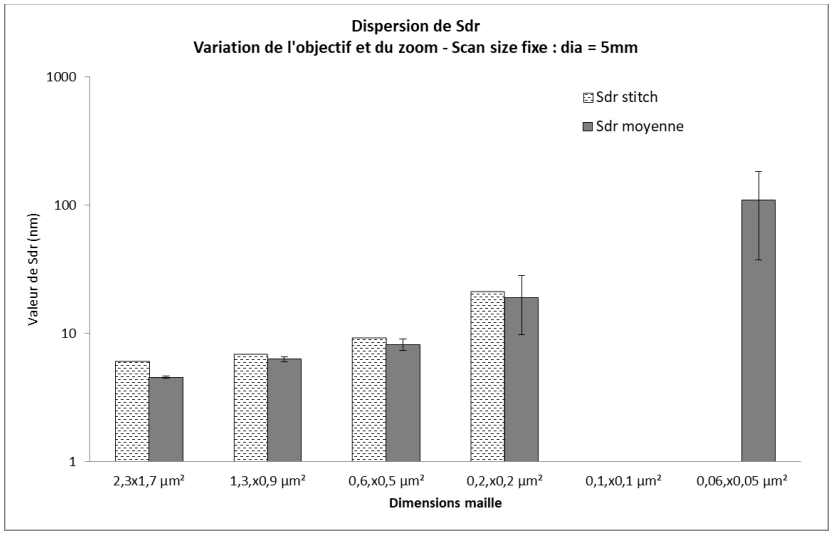


Figure 249 : Dispersion du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Paramètre de volume Vvc

Tableaux de valeurs

Tableau 61 : Valeurs du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvc recol (nm^3/nm^2)	Vvc moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvc (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	4445	4359	83
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	4626	4584	196
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	4692	4690	448
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	3,6E-05	4264	1163
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	1,2E-05	2369	741
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	4238	1250	584

Tableau 62 : Valeurs du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvc recol (nm^3/nm^2)	Vvc moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvc (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	2	4	4488	4494	85
1,3,x0,9 µm²	2	8	4617	4630	169
0,6,x0,5 µm²	2	20	4595	4596	513
0,2,x0,2 µm²	2	128	4531	4145	1093
0,1,x0,1 µm²	2	368	Non acquis	3194	1188
0,06,x0,05 µm²	2	1360	Non acquis	1783	859

Tableau 63 : Valeurs du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvc recol (nm^3/nm^2)	Vvc moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvc (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	5	12	4429	4446	154
1,3,x0,9 µm²	5	37	4693	4681	297
0,6,x0,5 µm²	5	128	4472	4466	647
0,2,x0,2 µm²	5	683	3,7E-06	4225	1185
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	1224	522

Représentations graphiques

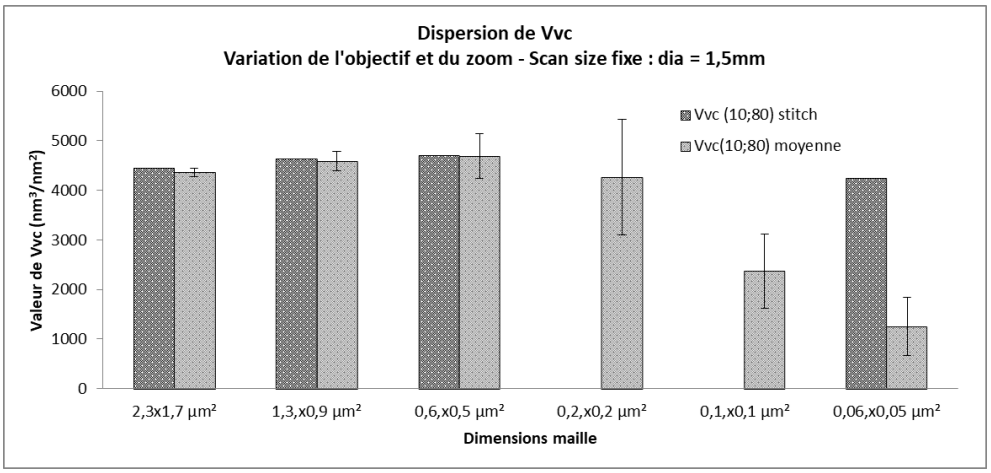


Figure 250 : Dispersion du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

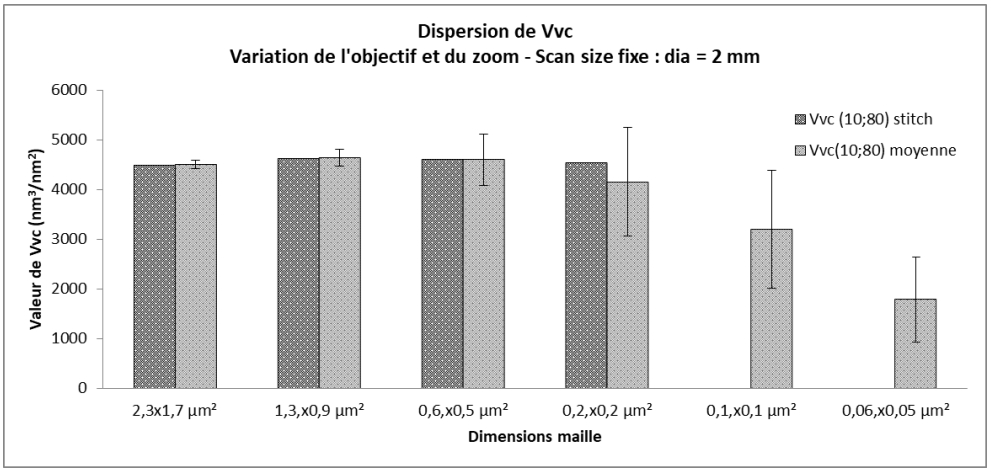


Figure 251 : Dispersion du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

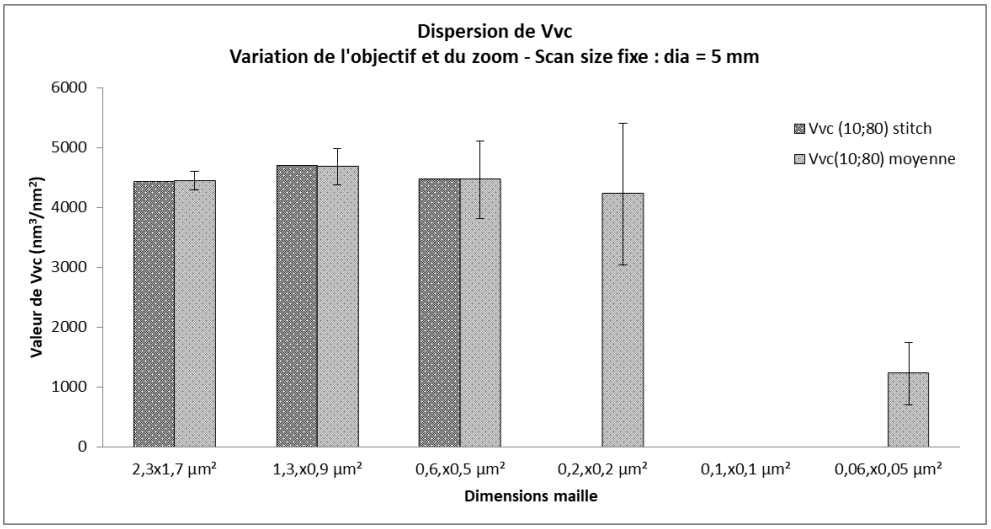


Figure 252 : Dispersion du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Paramètre de volume Vvv

Tableaux de valeurs

Tableau 64 : Valeurs du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvv recol (nm^3/nm^2)	Vvv moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvv (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	651	651	5
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	661	659	22
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	650	633	60
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	0	513	138
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	0	243	68
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	678	130	61

Tableau 65 : Valeurs du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvv recol (nm^3/nm^2)	Vvv moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvv (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	2	4	687	672	22
1,3,x0,9 µm²	2	8	698	680	54
0,6,x0,5 µm²	2	20	670	667	70
0,2,x0,2 µm²	2	128	748	496	143
0,1,x0,1 µm²	2	368	Non acquis	342	129
0,06,x0,05 µm²	2	1360	Non acquis	175	82

Tableau 66 : Valeurs du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvv recol (nm^3/nm^2)	Vvv moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvv (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	5	12	726	709	44
1,3,x0,9 µm²	5	37	715	712	62
0,6,x0,5 µm²	5	128	730	689	108
0,2,x0,2 µm²	5	683	0	496	148
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	131	52

Représentations graphiques

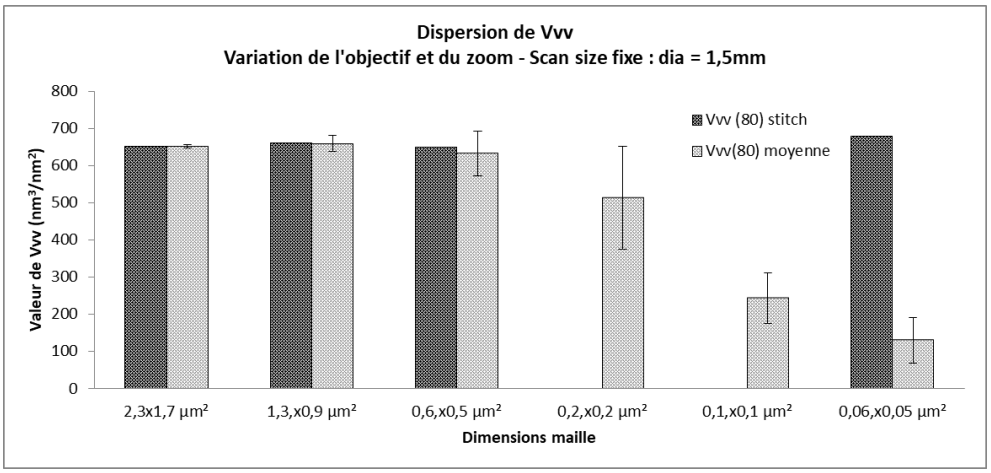


Figure 253 : Dispersion du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R

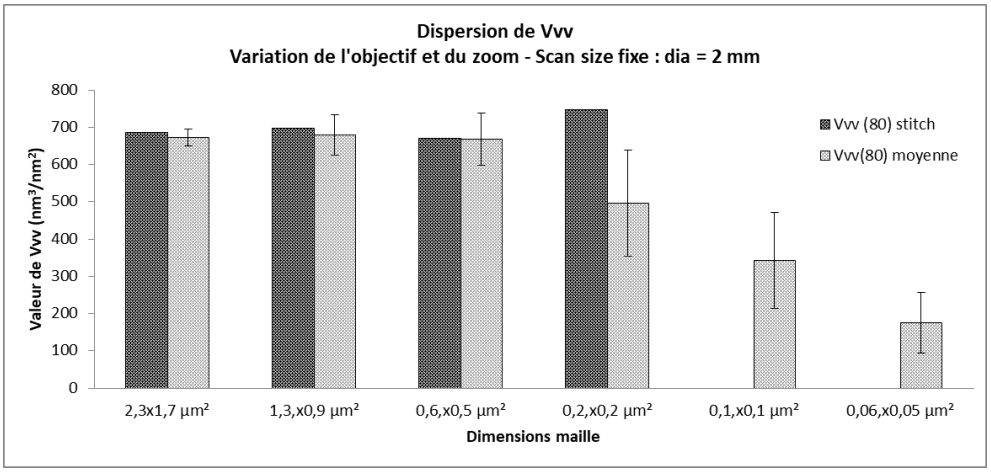


Figure 254 : Dispersion du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R

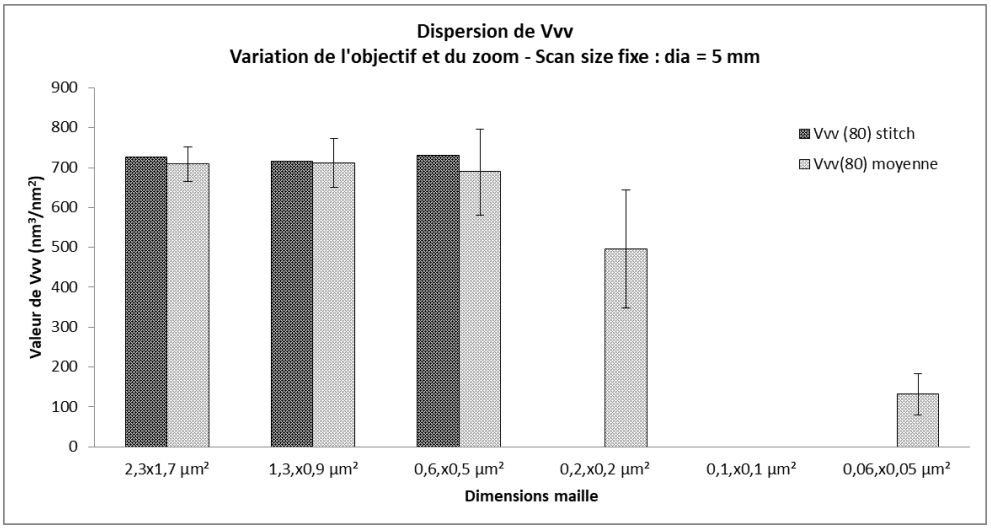


Figure 255 : Dispersion du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R

Echelle de référence – Surface cimentaire F17 R / réf(0)

Paramètre de surface Sa

Tableaux de valeurs

Tableau 67 : Valeurs du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sa recol (nm)	Sa moyenne (nm)	ect Sa (nm)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	5114	5189	35
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	5293	5073	444
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	5038	4940	609
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	5024	3815	772
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	3953	3267	743
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	1724	2490	758

Tableau 68 : Valeurs du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sa recol (nm)	Sa moyenne (nm)	ect Sa (nm)
2,3x1,7 µm²	2	4	4891	5025	64
1,3,x0,9 µm²	2	8	5041	4993	323
0,6,x0,5 µm²	2	20	4903	4641	484
0,2,x0,2 µm²	2	128	4720	3784	644
0,1,x0,1 µm²	2	368	2807	3294	729
0,06,x0,05 µm²	2	1360	1486	2422	685

Tableau 69 : Valeurs du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sa recol (nm)	Sa moyenne (nm)	ect Sa (nm)
2,3x1,7 µm²	5	12	4594	4689	210
1,3,x0,9 µm²	5	37	4797	4808	279
0,6,x0,5 µm²	5	100	4737	4741	630
0,2,x0,2 µm²	5	683	2042	3892	842
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	Non acquis	Non acquis

Représentations graphiques

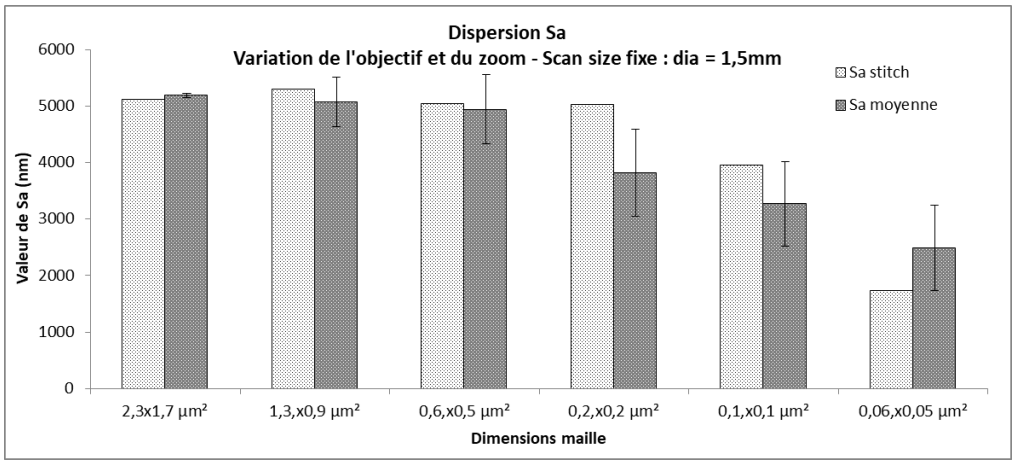


Figure 256 : Dispersion du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

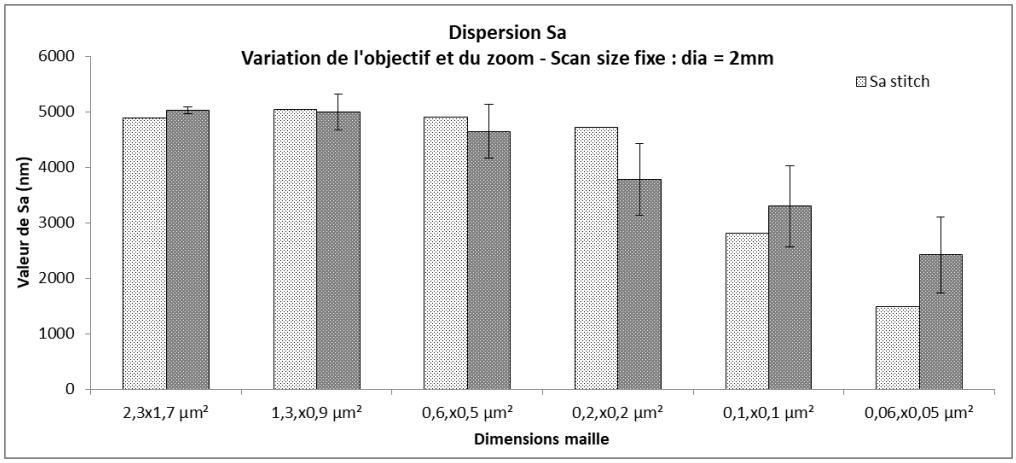


Figure 257 : Dispersion du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

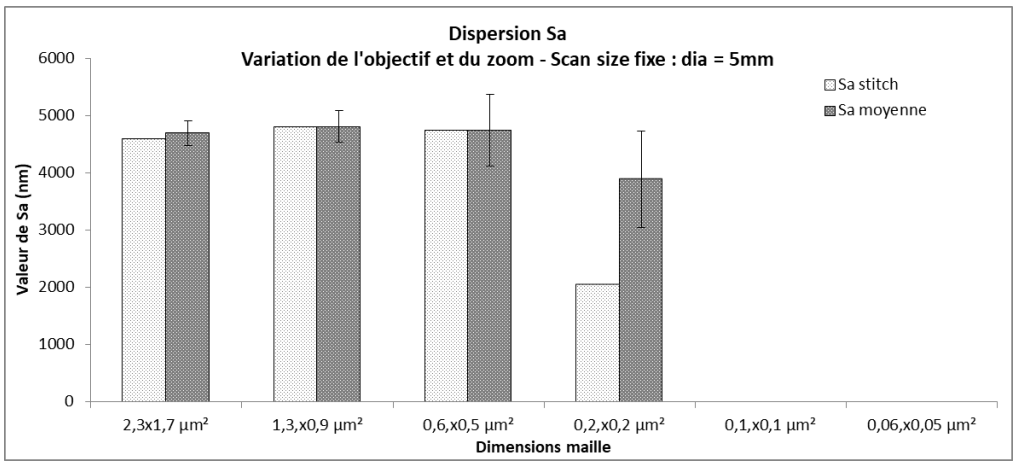


Figure 258 : Dispersion du paramètre Sa, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Paramètre de surface Sq

Tableaux de valeurs

Tableau 70 : Valeurs du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sq recol (nm)	Sq moyenne (nm)	ect Sq (nm)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	6792	6908	40
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	7121	6574	942
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	6328	6128	715
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	6305	4810	942
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	5862	4168	924
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	4618	3132	916

Tableau 71 : Valeurs du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sq recol (nm)	Sq moyenne (nm)	ect Sq (nm)
2,3x1,7 µm²	2	4	6428	6523	284
1,3,x0,9 µm²	2	8	6611	6401	687
0,6,x0,5 µm²	2	20	6155	5801	611
0,2,x0,2 µm²	2	128	6106	4806	807
0,1,x0,1 µm²	2	368	5495	4207	929
0,06,x0,05 µm²	2	1360	4236	3055	822

Tableau 72 : Valeurs du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sq recol (nm)	Sq moyenne (nm)	ect Sq (nm)
2,3x1,7 µm²	5	12	5840	5970	382
1,3,x0,9 µm²	5	37	6119	6085	507
0,6,x0,5 µm²	5	100	6147	5957	944
0,2,x0,2 µm²	5	683	4870	4897	1060
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	Non acquis	Non acquis

Représentations graphiques

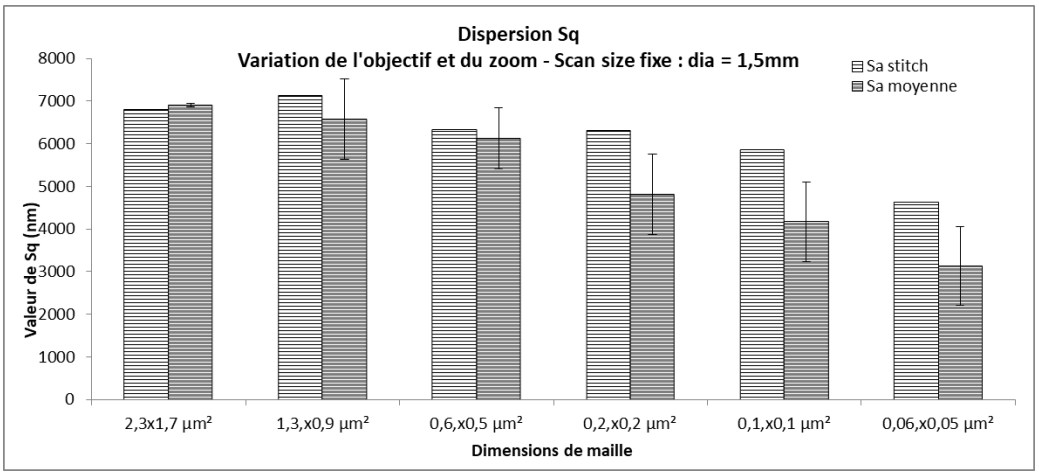


Figure 259 : Dispersion du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

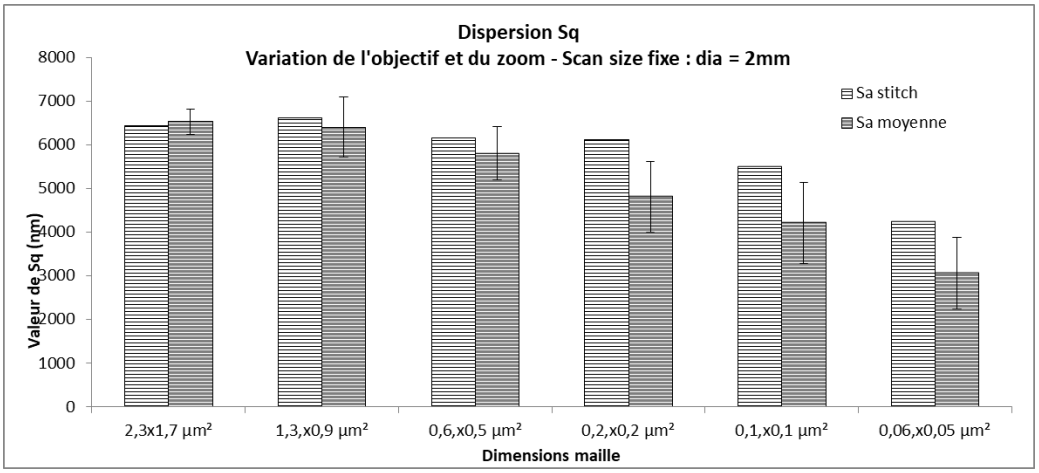


Figure 260 : Dispersion du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

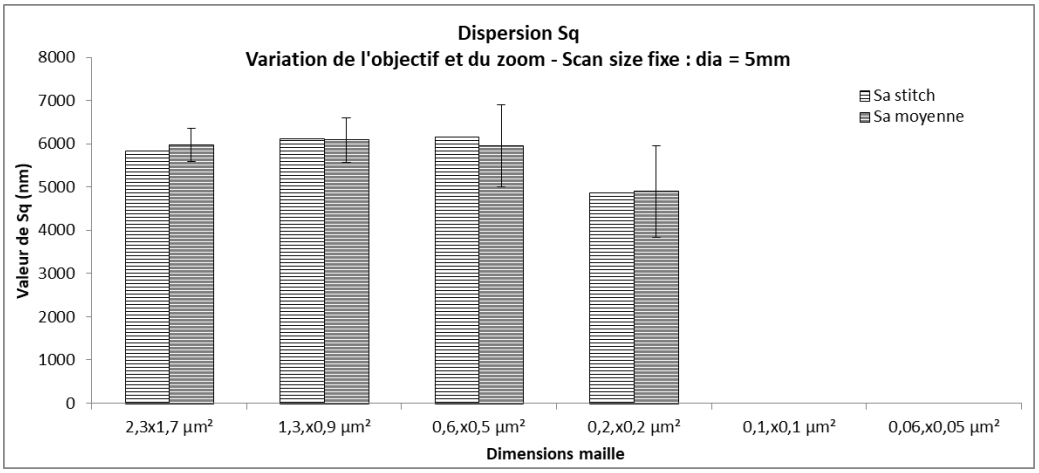


Figure 261 : Dispersion du paramètre Sq, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Paramètre de surface Sdr

Tableaux de valeurs

Tableau 73 : Valeurs du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sdr recol (nm)	Sdr moyenne (nm)	ect Sdr (nm)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	17	17	0
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	38	39	3
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	89	94	5
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	173	164	15
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	388	386	65
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	655	482	90

Tableau 74 : Valeurs du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sdr recol (nm)	Sdr moyenne (nm)	ect Sdr (nm)
2,3x1,7 µm²	2	4	15	16	1
1,3,x0,9 µm²	2	8	37	39	3
0,6,x0,5 µm²	2	20	90	94	3
0,2,x0,2 µm²	2	128	179	168	16
0,1,x0,1 µm²	2	368	388	389	63
0,06,x0,05 µm²	2	1360	458	370	120

Tableau 75 : Valeurs du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Sdr recol (nm)	Sdr moyenne (nm)	ect Sdr (nm)
2,3x1,7 µm²	5	12	17	17	1
1,3,x0,9 µm²	5	37	38	40	3
0,6,x0,5 µm²	5	100	95	99	7
0,2,x0,2 µm²	5	683	192	189	36
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	Non acquis	Non acquis

Représentations graphiques

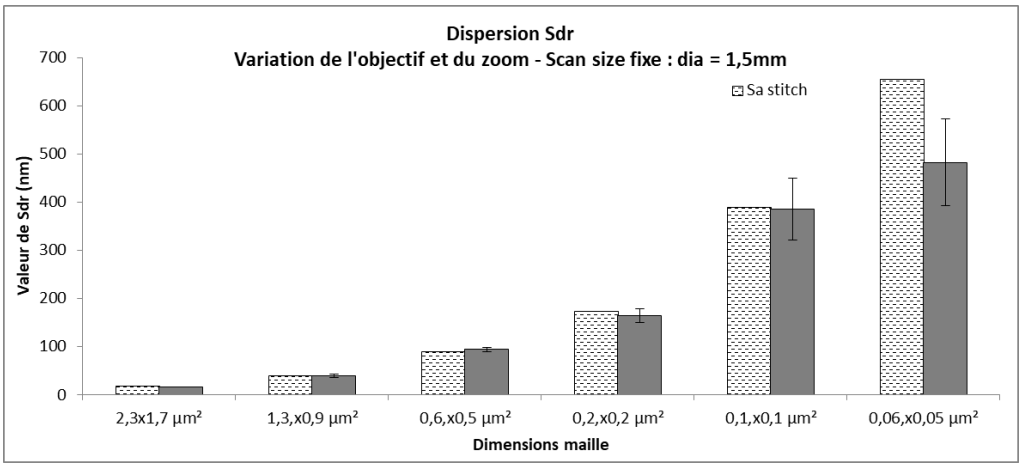


Figure 262 : Dispersion du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

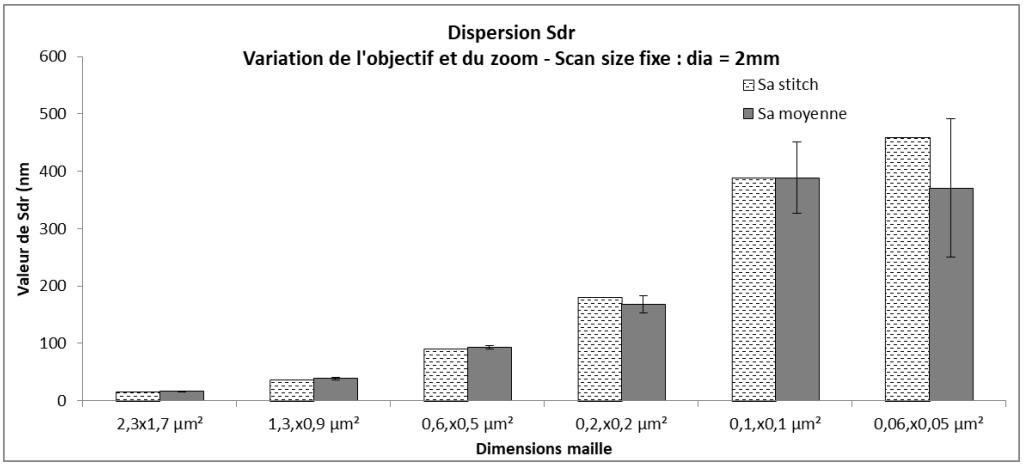


Figure 263 : Dispersion du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

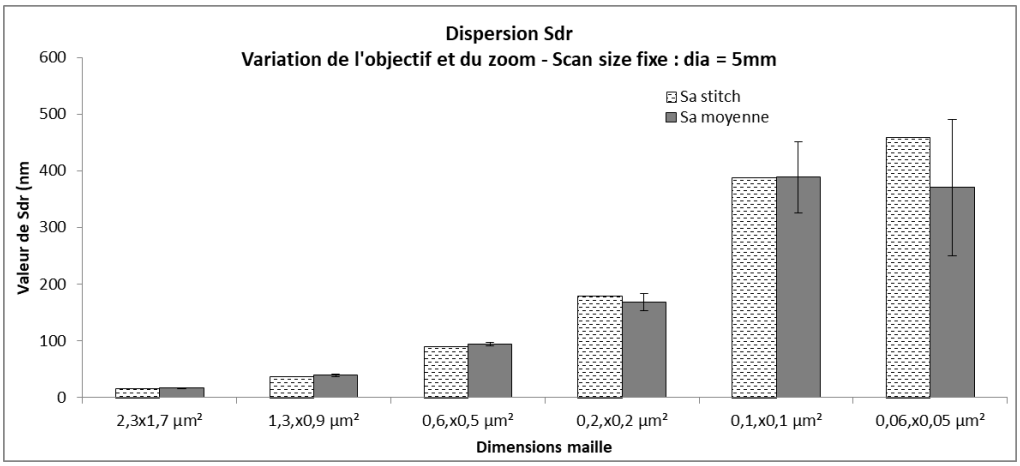


Figure 264 : Dispersion du paramètre Sdr, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Paramètre de volume Vvc

Tableaux de valeurs

Tableau 76 : Valeurs du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvc recol (nm^3/nm^2)	Vvc moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvc (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	8191	8313	136
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	8371	7998	612
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	8247	7882	1123
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	8376	6074	1372
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	1,8E-05	5268	1466
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	5,1E-06	4059	1434

Tableau 77 : Valeurs du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvc recol (nm^3/nm^2)	Vvc moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvc (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	2	4	7808	8072	230
1,3,x0,9 µm²	2	8	8086	8011	497
0,6,x0,5 µm²	2	20	7924	7357	792
0,2,x0,2 µm²	2	128	8159	6010	1181
0,1,x0,1 µm²	2	368	8408	5337	1359
0,06,x0,05 µm²	2	1360	3,3E-06	3889	1221

Tableau 78 : Valeurs du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvc recol (nm^3/nm^2)	Vvc moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvc (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	5	12	7333	7451	333
1,3,x0,9 µm²	5	37	7678	7626	466
0,6,x0,5 µm²	5	100	7850	7557	1163
0,2,x0,2 µm²	5	683	5,4E-06	6113	1492
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	Non acquis	Non acquis

Représentations graphiques

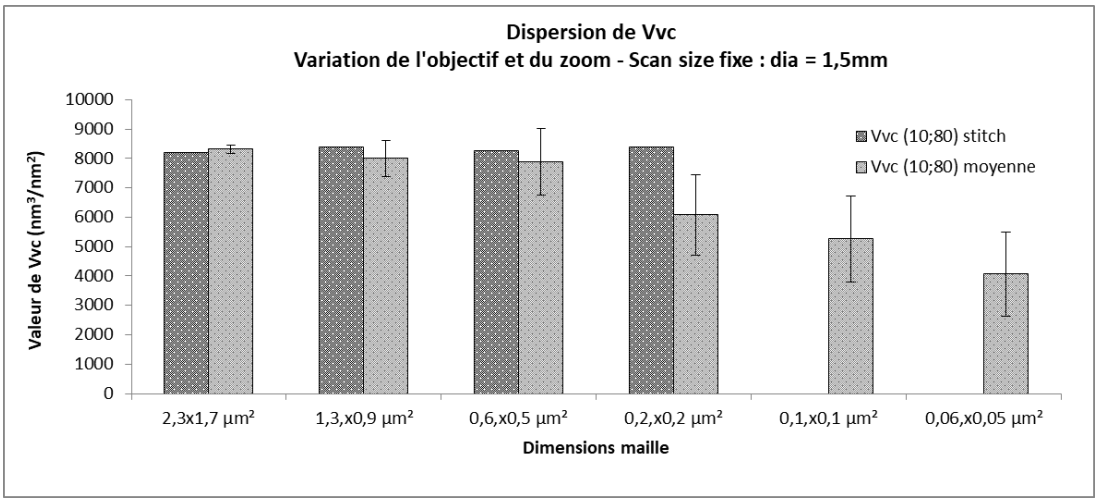


Figure 265 : Dispersion du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

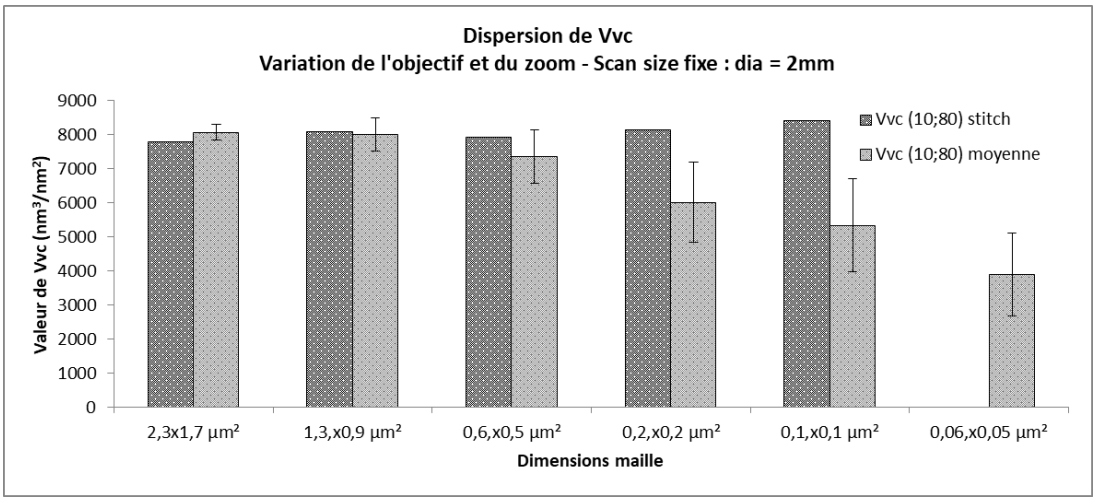


Figure 266 : Dispersion du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

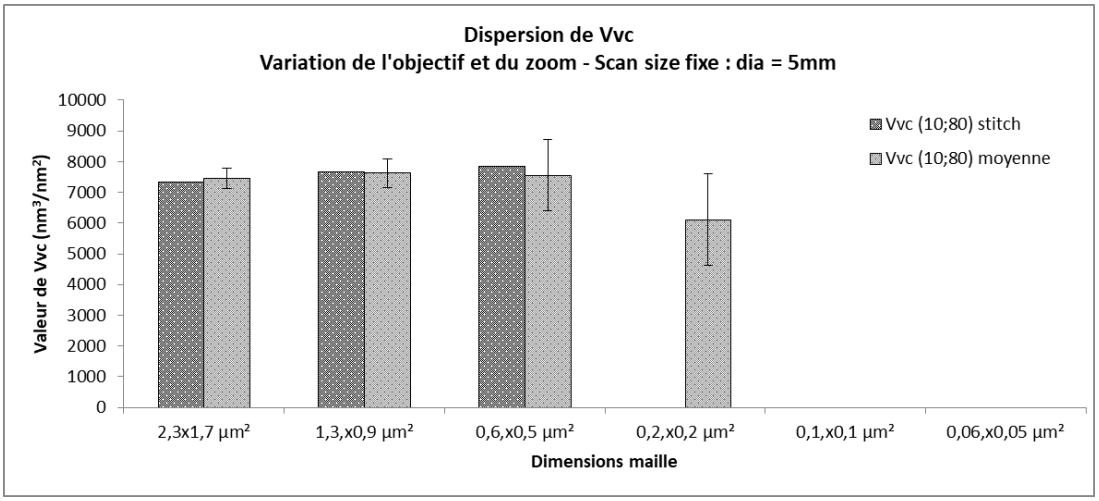


Figure 267 : Dispersion du paramètre Vvc, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Paramètre de volume Vvv

Tableaux de valeurs

Tableau 79 : Valeurs du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvv recol (nm^3/nm^2)	Vvv moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvv (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	1,5	2	436	442	4
1,3,x0,9 µm²	1,5	4	467	470	86
0,6,x0,5 µm²	1,5	12	426	455	79
0,2,x0,2 µm²	1,5	72	464	415	110
0,1,x0,1 µm²	1,5	214	0	361	93
0,06,x0,05 µm²	1,5	796	0	289	104

Tableau 80 : Valeurs du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvv recol (nm^3/nm^2)	Vvv moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvv (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	2	4	422	442	25
1,3,x0,9 µm²	2	8	443	455	49
0,6,x0,5 µm²	2	20	444	461	76
0,2,x0,2 µm²	2	128	467	412	100
0,1,x0,1 µm²	2	368	507	369	100
0,06,x0,05 µm²	2	1360	0	289	103

Tableau 81 : Valeurs du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Surface analysée	diam cercle (mm)	nbr mesures	Vvv recol (nm^3/nm^2)	Vvv moyenne (nm^3/nm^2)	ect Vvv (nm^3/nm^2)
2,3x1,7 µm²	5	12	435	444	21
1,3,x0,9 µm²	5	37	458	467	37
0,6,x0,5 µm²	5	100	473	466	65
0,2,x0,2 µm²	5	683	0	450	126
0,1,x0,1 µm²	5	2123	Non acquis	Non acquis	Non acquis
0,06,x0,05 µm²	5	8196	Non acquis	Non acquis	Non acquis

Représentations graphiques

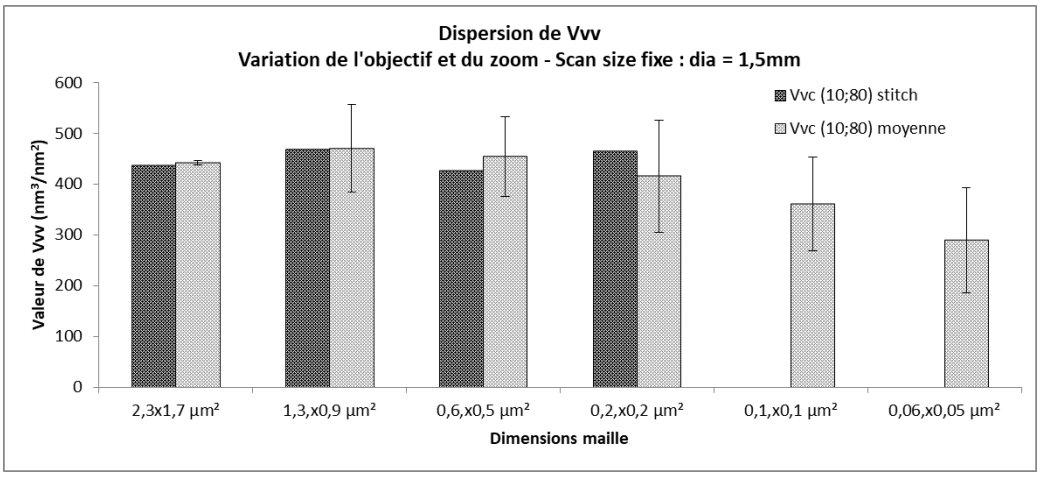


Figure 268 : Dispersion du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 1.5 mm, surface F17 R / réf(0)

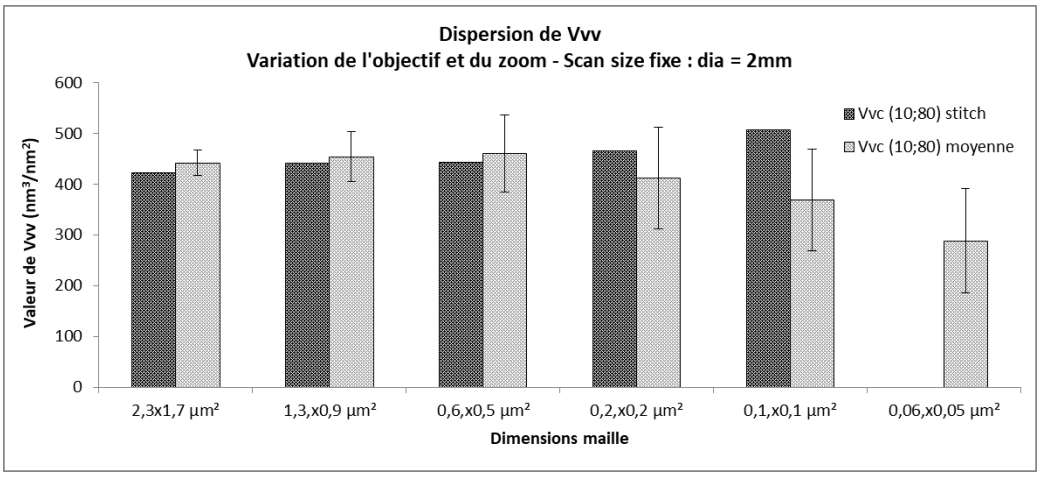


Figure 269 : Dispersion du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 2 mm, surface F17 R / réf(0)

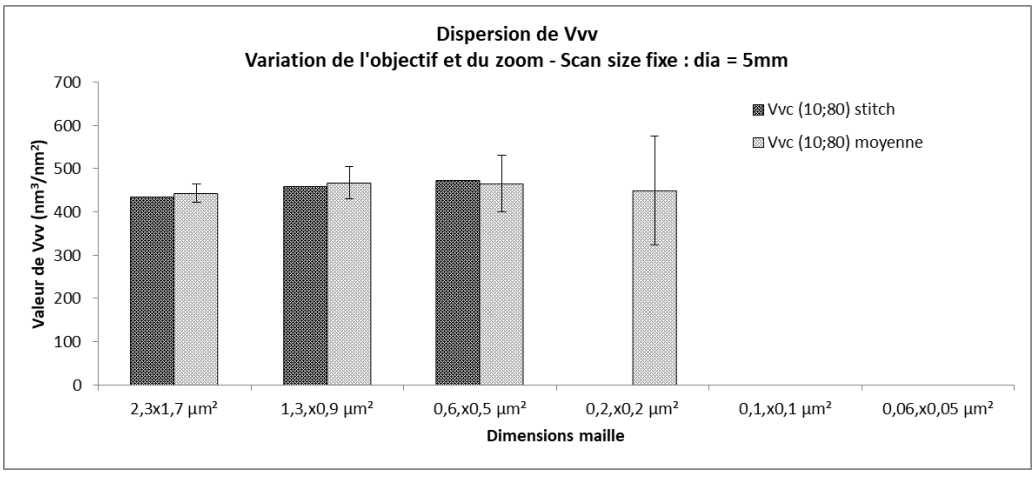


Figure 270 : Dispersion du paramètre Vvv, pour une surface de diamètre 5 mm, surface F17 R / réf(0)

Annexe IV
Structure du programme Python

Le programme est le fruit d'un travail de collaboration entre Vincent Magnenet, maître de conférences à l'Université de Strasbourg et membre de l'équipe GCE du laboratoire ICube de Strasbourg et Calypso Chadfeau, doctorante de l'Insa de Strasbourg, Université de Strasbourg et membre de l'équipe GCE du laboratoire ICube. Le programme a été écrit en langage Python par Vincent Magnenet et testé et exploité par Calypso Chadfeau.

Présentation du programme

Le programme développé au sein de l'équipe de recherche présente la structure simplifiée suivante :

- Extraire des données brutes AFM
- Filtrer les courbes de force
    - Critère sur l'énergie
- Evaluer la pente à la décharge
    - Raideur de contact - Comportement mécanique
    - Absence de modèle de contact
    - Pas d'hypothèse sur la nature du contact pointe/contact
    - Identification et distinction des phases cimentaires selon la distribution des pentes

La première étape consiste à récupérer les données brutes de la mesure AFM. Comme décrit précédemment, lors d'une mesure AFM deux types de fichiers sont créés avec les extensions .pfc et .spm. Le nom complet de ces deux fichiers est construit de façon identique : MMJJHHmm, à savoir le mois de la mesure, le jour, suivi de l'heure avec les minutes.

En post-traitement, le fichier .pfc est ouvert par le logiciel fabricant. Les courbes de forces sont établies par le logiciel fabricant à partir des données contenues dans un fichier .pfc. La sauvegarde de toutes les courbes d'une même zone se fait à partir de l'AFM. Le nom d'une courbe de force enregistrée est construit selon le format suivant : MMJJHHmm.0_00001.pfc-XXXX_ForceCurveIndex_n.spm. Sont retrouvés le mois, le jour et l'heure de la mesure, le numéro de l'image (XXXX) ainsi que le numéro de la courbe de force. Ce numéro correspond au numéro du pixel de la zone mesurée, sachant que la numérotation se fait de bas en haut et de gauche à droite. L'ensemble des courbes de force d'une même zone est enregistré dans un dossier appelé MMJJHHmm en vue du traitement par le programme python interne.

Au préalable de la reconstruction des courbes de force par le script python, le fichier .spm correspondant à une courbe de force doit être lu. Le fichier .spm peut être ouvert avec un logiciel de traitement de texte. La structure de ce fichier .spm est composée d'un en-tête avec les paramètres de mesure et d'une suite de bits contenant les données utiles pour construire la courbe de force.

Classes du programme

Le programme comporte quatre classes :

- SPMFILE : permet de traiter une courbe de force, c'est-à-dire un fichier .spm.
- SPMDIRECTORY : permet de traiter un paquet de courbes de force : 65 536 fichiers .spm, c'est-à-dire une zone mesurée par AFM.
- SPMDATABASE : permet d'analyser plusieurs « DIRECTORY » contenant les fichiers .spm.
- SPMDATAVIEWER : permet de construire les représentations graphiques des paramètres calculés par SPMDIRECTORY.

Classe SPMFILE

La fonction principale de cette classe est de lire et traiter un fichier .spm. Elle comporte des étapes de test qui permettent d'aboutir ou non à l'exportation des données. Les courbes peuvent être qualifiées de SUCCESS, FAIL, USABLE ou UNUSABLE:

- FAIL : pour savoir si le fichier .spm peut être ouvert dans le répertoire (DIRECTORY), FAIL apparaît à la création de la classe SPMFILE, si des erreurs surviennent à la création de la classe SPMFILE comme les divisions par zéro, problèmes à l'ouverture du fichier .spm (fichier vide par exemple) alors le fichier est considéré « fail ».
- SUCCESS : Si à la création de la classe SPMFILE, il n'y a pas d'erreur, alors le fichier .spm est compté comme « success ».
- UNUSABLE : les courbes success sont testées suivant le critère d'énergie. Si l'énergie calculée à partir d'une courbe de force dépasse le seuil défini, la courbe est considérée unusable : le système « produit » de l'énergie, on accepte qu'il en « produise » jusqu'au seuil. Cette énergie est comptée négativement ainsi une courbe est unsusable si l'énergie est inférieure au seuil toléré. (exemple seuil à -5 nN.nm (N.m : unité égale à une joule, unité d'énergie), et l'énergie calculée est de -6 nN.nm : c'est inférieure au seuil, elle le dépasse). Une courbe peut aussi être considérée unusable si la pente calculée est négative.
- USABLE : lorsque les tests sont concluants : pente positive et énergie ne dépassant pas le seuil toléré, la courbe est usable.

La classe SPMFILE est construite sur une fonction décriptant les données et intégrant l'ensemble des tests pratiqués pour savoir si une courbe est usable, dresser la courbe de force, donc calculer les valeurs de force, de séparation, de pente, de module. Le fichier .spm contient deux parties : un header et une partie de données codées sur 16 bits. La partie de données après le header contient les informations pour construire la courbe de force. Ces données sont converties en float (nombre réel, virgule flottante). De manière synthétique, ces données se trouvent dans l'ordre suivant : les premières sont les données d'une partie de la portion retract (retour) de la courbe puis les données suivantes celles de la portion extend (aller) et enfin les données complémentaires de la portion retract (retour). Le sens de lecture de ces données est également modifié. L'écriture du fichier du fichier .spm de l'AFM est ainsi traduite par le programme. Le traitement de ces données permet de calculer la Peak Force, la deflexion baseline, la ramp (déplacement Z du piézo), la séparation, l'énergie (lors de ce test la courbe est usable ou non). Les valeurs de force sont calculées et la peak

force (maximum) est repérée. De même, les valeurs de ramp sont calculées suivant une fonction trigonométrique, pour rappel, l'oscillation est sinusoïdale d'amplitude 150 nm. Les valeurs de séparation (D : distance entre la pointe et la surface de l'échantillon) sont calculées à partir des points de la ramp et des points de la déflexion du levier. Les courbes sont filtrées sur la base d'un critère d'énergie. Pour évaluer l'énergie, un seuil de force est défini. Le critère d'énergie et la définition du seuil de force ont été présentés dans le corps du manuscrit, dans le chapitre Résultats. Dans le cas d'une courbe usable : la pente sur la courbe retract (retour) est calculée par régression linéaire. Le nombre de points utilisés pour la régression est un argument (configurable).

Classe SPMDIRECTORY

Cette classe applique la classe SPMFILE pour chaque fichier .spm associé à une courbe de force et composant un paquet de courbes appelé « DIRECTORY », un répertoire: lecture et traitement du fichier (définition du seuil de force et test du critère d'énergie pour évaluer l'énergie, calcul de la raideur (pente)).

Classe SPMDATABASE

Cette classe permet de traiter plusieurs « DIRECTORY » contenant 65536 courbes de force chacun. Lorsque les fichiers .spm sont traités, cette classe crée un répertoire miroir de résultats du répertoire de données (le DIRECTORY).

Classe SPMDATAVIEWER

Cette classe permet la représentation graphique du traitement des données : carte des pentes par exemple, pour une zone mesurée (répertoire - DIRECTORY). Les cartes sont des grilles de 256*256 pixels. La couleur du pixel (x) est attribuée en fonction de la valeur (pente) calculée. Au préalable x est calculé et est un nombre entre 0 et 1. L'intervalle des valeurs de pentes est traduit en intervalle dans le repère RGB. Cette traduction permet de construire un intervalle de valeurs comprises entre 0 et 1. Pour les valeurs de x inférieures ou égales à 0.5 : mélange de xR, XG, 0B et les autres : xR, xG, (x-0.5)*2B. Il y a deux couleurs : vert olive et blanc. Pour les courbes fail et unusable, un pixel de couleur rouge est attribué. Les courbes usable pour lesquelles une pente, un module est calculé mais dont la valeur est nulle : couleur du pixel attribuée : rouge. Pour les courbes usable, pour lesquelles la valeur calculée est strictement positive, la couleur attribuée dépend du x calculé.

Université de Strasbourg

INSA STRASBOURG

Calypso CHADFEAU

Caractérisations multiéchelles de surfaces cimentaires de parement en fonction de différentes surfaces coffrantes

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'interaction entre le ciment et différents types de surfaces coffrantes en analysant l'état de surface de la pâte cimentaire brute de décoffrage âgée de 24 heures et celui des surfaces coffrantes à différentes échelles ainsi que leur performance au décoffrage. Des procédures de caractérisation des surfaces associant interférométrie, MEB+EDS, spectroscopie Raman et AFM Peak Force sont mises au point. Ces caractérisations multiéchelles permettent la mise en évidence de l'impact des propriétés physicochimiques des surfaces coffrantes sur les surfaces cimentaires à différentes échelles et l'analyse de leur influence sur l'adhésion aux coffrages. L'effet de la géométrie de surface et de l'énergie de surface des surfaces coffrantes sur les caractéristiques morphologiques, chimiques et mécaniques des surfaces cimentaires est analysé, du millimètre au nanomètre, avec une discussion sur la caractérisation possible des phases cimentaires plus ou moins hydratées présentes.

Mots-clés : ciment, adhésion, caractérisation physico-chimique, surface, rugosité, coffrage acier

Abstract

The objective of this work is to study the interaction between cement and different types of formwork surfaces by analysing the surface condition of the raw cement paste 24 hours old and that of formwork surfaces at different scales as well as their demoulding performance. Surface characterisation procedures combining interferometry, SEM + EDS, Raman spectroscopy and AFM Peak Force are developed. These multiscale characterisations allow the demonstration of the impact of the physico-chemical properties of formwork surfaces on cementitious surfaces at different scales and the analysis of their influence on adhesion to formwork. The effect of surface geometry and surface energy of formwork surfaces on the morphological, chemical and mechanical characteristics of cement surfaces is analysed, from millimetre to nanometre, with a discussion on the possible characterisation of cement phases more or less hydrated.

Key words : cement, adhesion, physico-chemical characterisation, surface, roughness, steel formwork