



**HAL**  
open science

# Méthodes avancées et analyses multi-échelles pour l'étude de l'auto-cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires

Benoit Hilloulin

► **To cite this version:**

Benoit Hilloulin. Méthodes avancées et analyses multi-échelles pour l'étude de l'auto-cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires. Génie civil. Ecole Centrale de Nantes (ECN); Université de Gand, 2015. Français. NNT: . tel-01334587

**HAL Id: tel-01334587**

**<https://hal.science/tel-01334587>**

Submitted on 21 Jun 2016

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

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

# Thèse de Doctorat

**Benoît HILLOULIN**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'École Centrale de Nantes  
Docteur de l'Université de Gand, Belgique  
sous le label de l'Université de Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture**

**Discipline : Génie Civil, section CNU 60**

**Unité de recherche : Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)**

**Soutenue le 3 décembre 2015**

## **Méthodes avancées et analyses multi-échelles pour l'étude de l'auto-cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires**

### **JURY**

Président : **M. Denis DAMIDOT**, Professeur des universités, École des Mines de Douai  
Rapporteurs : **M. Luc COURARD**, Professeur, Université de Liège, Belgique  
**M<sup>me</sup> Siham KAMALI-BERNARD**, Maître de conférences - HDR, INSA de Rennes  
Examineur : **M<sup>me</sup> Tine TYSMANS**, Professeur, Vrije Universiteit Brussel, Belgique  
Directeurs de thèse : **M. Ahmed LOUKILI**, Professeur des universités, École Centrale de Nantes  
**M<sup>me</sup> Nele DE BELIE**, Professeur, Université de Gand, Belgique  
Co-directrice de thèse : **M<sup>me</sup> Odile ABRAHAM**, Ingénieur Divisionnaire des Travaux Publics de l'Etat - HDR, IFSTTAR  
Co-encadrant de thèse : **M. Frédéric GRONDIN**, Maître de conférences - HDR, École Centrale de Nantes



*Rêve de grandes choses : cela te permettra d'en faire au moins de toutes petites.*  
Jules Renard, *Journal*.

ISBN : /

Contact : [benoit.hilloulin@hotmail.fr](mailto:benoit.hilloulin@hotmail.fr)

# Remerciements

J'aimerais commencer ce mémoire en remerciant les personnes qui m'ont accompagné dans cette aventure qu'est la thèse. Ayant l'habitude de passer un certains temps à lire les remerciements dans les thèses, comme on lit un roman dans lequel on cherche à reconstruire les liens tissés entre différents personnages, je tiens ici à remercier chaque personne comme il se doit, en indiquant, si possible, en quoi elle a eu un impact sur cette thèse, ou bien sur moi-même. Je demande par avance pardon aux personnes que je pourrais avoir oubliées, j'espère qu'elles ne m'en tiendront pas gré.

Un grand merci tout d'abord à mes directeurs qui ont contribué à nourrir ma curiosité, et qui, je n'en doute pas, resteront des sources d'inspiration. En premier lieu, je remercie Ahmed Loukili qui m'a mis le pied à l'étrier alors que j'entraais en dernière année du cursus ingénieur, pour ses conseils tant académiques que extra-académiques, pour sa volonté de disponibilité malgré son mandat prenant de directeur de l'école doctorale. Ensuite, merci à Odile Abraham pour sa curiosité et sa bonne humeur ainsi que sa volonté de collaboration concrétisée à travers l'Institut Ligérien de Recherche en Génie Civil et Construction (GIS LIRGeC) qui a financé ma thèse. Merci enfin à Nele De Belie pour sa rigueur et sa bienveillance qui m'ont poussé, depuis mon stage de master, à donner mon maximum. J'exprime aussi mes remerciements à mon encadrant Frédéric Grondin, pour son suivi quotidien, notamment lors des phases de réflexion numériques. J'aimerais aussi remercier la Région Pays de la Loire qui a financé ce travail à travers le GIS LiRGeC. J'aimerais aussi exprimer ma gratitude envers l'Ecole Centrale de Nantes (Patrice Cartraud, directeur des études et Erwan Verron, directeur du département d'enseignement « Mécanique, Matériaux et Génie Civil »), l'Institut des Techniques d'Ingénieur de l'Industrie (ITII) des Pays de la Loire (Christophe Dano, responsable de la filière Bâtiment et Travaux Publics) et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour m'avoir confié une activité complémentaire d'enseignement que j'ai beaucoup apprécié délivrer.

Merci à Denis Damidot d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance à Nantes et joué le rôle de rapporteur à Gand, à Luc Courard et Siham Kamali-Bernard, qui ont accepté la tâche de rapporteurs avec gentillesse ; à Luc Taerwe d'avoir présidé mon jury de soutenance à Gand ; à Tine Tysmans d'avoir participé en tant qu'examinatrice à Nantes et qui a aussi rapporté mon travail pour ma soutenance à Gand. Merci aussi à Vincent Tournat et Pierre Pimienta pour avoir participé au suivi de cette thèse.

J'adresse aussi mes sincères remerciements aux différents chercheurs des laboratoires avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci à Emmanuel Rozière qui m'a enseigné le travail expérimental avec la même gentillesse et disponibilité que celle dont nous avons essayé de faire preuve avec les élèves lors des séances de travaux pratiques, Jacqueline Saliba dont j'ai partagé le bureau en première année et qui m'a guidé lors de mes premiers pas sous Cast3M, Mohammed Matallah (« RISK ASSESSMENT AND MANAGEMENT » (RISAM), Tlemcen, Algérie) avec qui j'ai eu le plaisir de travailler en première année sur Cast3M lors d'un de ses séjours collaboratifs à Nantes, Anthony Soive (Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement (CEREMA) Ouest),

pour nos discussions éclairantes notamment à propos de transport réactif, Elisabeth Lys (Subatech, Mines de Nantes) pour notre collaboration inter-écoles autour de la tomographie, Elke Gruyaert, Kim Van Tittelboom et Jianyun Wang, qui étaient mes encadrantes en master et qui ont conservé un regard bienveillant à mon égard lors de mes séjours à Gand dans le cadre de ma thèse, Jeroen Dils et Mieke De Schepper pour leur aide concernant la diffractométrie laser, Yasir Alam pour son aide sur la capricieuse presse 160 kN, Maryline Cornen (Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Rennes) pour notre rencontre d'un jour au sujet de la micro-indentation. Un grand merci aussi aux différents enseignants chercheurs de l'équipe « Matériaux » qui m'ont aidé à utiliser du matériel peu utilisé jusqu'alors par l'équipe « Génie Civil » (micro-indenteur, MEB), notamment Bertrand Huneau. Merci aussi à Laurent Gaillet (DSOA, Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux (IFSTTAR) de Nantes) pour m'avoir permis d'utiliser le microscope 3D. Merci surtout aux acteurs essentiels des laboratoires que sont les ingénieurs et techniciens : Jean-Pierre Regoin pour son professionnalisme, Patrick Denain, Vincent Wysnieski pour leur aide quotidienne, Olivier Durand pour son expertise concernant le contrôle non-destructif, Yannick Benoit pour m'avoir aidé à utiliser le MEB malgré un planning de réservation chargé, Tommy De Ghein pour l'harmonie qu'il entretient au laboratoire Magnel, Michel Grasset pour notre rencontre instructive autour du microscope 3D, ainsi que tous les techniciens du laboratoire Magnel qui ont pu m'aider durant ma thèse ou bien même dès le master. Merci enfin aux différents membres du personnel administratif : Frédérique Lavaur-Coquet pour sa disponibilité en urgence, Katia Coussin pour son dynamisme et sa patience, Françoise Palvadeau que j'ai eu le plaisir de côtoyer dans le cadre de mon implication dans l'École Doctorale SPIGA, Edith Boutin avec qui nous avons eu le plaisir de traiter le dossier de cotutelle, ainsi que beaucoup d'autres acteurs « administratifs » que je n'ai pas rencontré personnellement mais qui œuvrent quotidiennement pour que tout se passe avec le moins de perturbations.

Je tiens aussi à présenter mes remerciements aux doctorants voire néo-docteurs pour, j'espère, le plaisir que nous avons pu partager. Tout d'abord, ceux du GeM : Georges Massaad pour nos paisibles discussions en F223, Quan van Tran pour sa bonne humeur et son amour du badminton, Rocio Isorna pour les discussions décalées sur le bien manger et le bien être, Ahmed Zakaria Bendimerad, Mounia Farah, Hamza Samouh, Ibrahim Bitar, Anass Cherki El Idrissi, Gildas Sonagnon Medjigbodo, Mayao Cheng, Menghuan Guo, Jiangxin Liu pour leur gentillesse, ingrédient principal de la bonne humeur dans le laboratoire. Merci aussi à tous les doctorants que j'ai pu rencontrer grâce à mon investissement à l'Association des Etudiants en Doctorat de l'École Centrale de Nantes (AED) (ou plutôt ACDC depuis début 2015 : Association des jeunes Chercheurs et des Doctorants de l'école Centrale de Nantes) avec qui, je l'espère, nous avons contribué à développer les relations amicales entre doctorants : le bureau 2012-2013 avec qui j'ai eu le plaisir de participer à l'organisation du CRIEC : Marc Soufflet (aussi du GeM!) pour nos discussions quasi touristiques à propos de la Belgique et notre collaboration en travaux pratiques de résistance des matériaux, Vincent Simoes (président, merci notamment pour le graphisme du pull qui a fait, et fera?, beaucoup de jaloux), Maïté Gouin pour ton dynamisme, Marie Hoarau, Courtney Chancellor, Laurianne Pouliquen-Lardy, Olivier Zahm, Fabien Poulhaon pour votre bonne humeur sans laquelle le CRIEC aurait pu être une longue galère; le bureau 2013-2014 pour les formidables développements qu'il a su insuffler : Marie et Marie alias Marie Robert et Marie Cathelain pour votre bonne humeur et votre indéfectible motivation, Robin Tournemene et Louis Fippo Fitime pour votre gentillesse et vos prouesses physiques et numériques, Louis-Marie Givel pour le beau site,

Anass Cherki pour ton relai toujours sympathique au GeM, et Mathieu Delangle pour ta philosophie du badminton très ergonomique. Je ne doute pas un seul instant que cet esprit de bonne humeur continuera de régner grâce à l'association. Merci aux doctorants que j'ai rencontrés en Belgique : Lijie Wang pour ton incroyable volonté et tes talents culinaires, Florent Forest pour ta sympathie dès le premier jour, Ali Behnood à qui je dois toujours une partie de tennis de table, Hugo Eguez Alava, Yusuf Çağatay Erşan, João Feiteira, Maria Adelaide Pereira Gomes De Araujo avec qui j'ai eu le plaisir de partager un grand bureau aux accents internationaux. Merci enfin à Raphaël Valensi qui a guidé mes premiers pas à l'IFSTTAR et avec qui nous avons partagé de constructives discussions.

Je n'oublierai pas de remercier les stagiaires que j'ai pu encadrer et qui ont participé à l'obtention de certains résultats : Annabelle Defrance (Polytech Montpellier) qui est restée un peu plus de un mois et, avec qui nous aurons réfléchi sur les regains mécaniques possibles suite à une fissuration au jeune âge, Damien Hilloulin (Supélec Gif-sur-Yvette), mon frère, qui aura travaillé sur l'adaptation de CemPy (CEMHYD3D) pour développer CemPP à des fins axées autour auto-cicatrisation, même si ses adaptations du code d'origine permettent des études diverses. Je souhaite exprimer aussi ma gratitude aux élèves-ingénieurs à qui j'essaie de transmettre mes passions et qui me le rendent de manière gratifiante sans forcément s'en rendre compte.

Enfin, merci à mes amis, notamment ceux avec lesquels j'ai eu la joie de m'évader par la pratique du badminton. Merci mille fois à ma famille et à Léa pour leur soutien inconditionnel.



# Résumé long

Même si la fissuration des structures est généralement prise en compte dès les étapes de conception et de dimensionnement, certaines d'entre elles peuvent sérieusement affecter la durabilité et la sécurité de ces structures. L'inspection et la réparation de ces fissures conduisent à des coûts importants et parfois sans garantie de succès. De ce fait, l'auto-cicatrisation des fissures pourrait être un moyen de réaliser des économies considérables en diminuant les coûts directs et indirects liés aux réparations. La capacité naturelle du béton à cicatrifier a été observée par de nombreux chercheurs lorsqu'il est exposé à des conditions favorables et sans produits spécifiques. Ce phénomène, appelé cicatrisation « autogène » est la conséquence de deux réactions principales : la poursuite de l'hydratation des particules anhydres présentes à proximité de la fissure, et la précipitation de carbonate de calcium due à la réaction entre le calcium provenant de la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone dissout dans l'eau pénétrant dans la fissure.

Certaines études rapportent la prédominance du phénomène de précipitation de calcite dans les bétons courants avec un rapport eau-sur-ciment (E/C) de l'ordre de 0,5 qui mène au remplissage de fissures avec une largeur initiale jusqu'à environ 200  $\mu\text{m}$ . La cicatrisation autogène par poursuite de l'hydratation a été étudiée pour les regains mécanique auxquels elle pourrait conduire grâce à la création de nouveaux silicates de calcium hydratés (C-S-H). Des regains de rigidité peuvent être obtenus mais les regains de résistance en traction ou en flexion sont plus limités, vraisemblablement du fait des faibles propriétés mécaniques des produits de cicatrisation. Les mécanismes sous-tendant le phénomène sont ainsi relativement bien compris mais des progrès restent à faire sur la compréhension des aspects microscopiques du phénomène et leurs liens avec les effets macroscopiques observés. De ce fait, le travail réalisé au cours de cette thèse a pour but d'obtenir une meilleure compréhension du phénomène d'auto-cicatrisation en faisant le lien entre différentes échelles (de l'échelle microscopique à l'échelle de petites poutres de laboratoire).

Tout d'abord, les regains mécaniques possibles grâce à l'auto-cicatrisation ont été étudiés à la fois de manière expérimentale et numérique. Des essais ont été menés sur des échantillons fissurés à différents âges pour étudier leur potentiel de cicatrisation en fonction de la durée de cicatrisation (comprise entre 2 jours et environ 4 mois), la largeur initiale de fissure (comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ ), l'âge de fissuration (compris entre 10 heures et 8 jours dans la majorité des cas, quelques semaines pour certains échantillons), etc. Une attention particulière a été portée au temps d'obtention des regains mécaniques pour une largeur initiale de fissure donnée afin d'expliquer le développement du phénomène. De plus, l'origine de la différence entre regain de rigidité et regains de résistance a été étudiée. Les principaux résultats issus de cette étude montrent que l'âge de fissuration conditionne fortement le potentiel de cicatrisation et qu'il y a une continuité des regains entre l'étape de regains de rigidité seuls (sans regains de résistance) pour des périodes de cicatrisation courtes et, dans certains cas, des états avec des regains de rigidité et de résistance presque complets après 4 – 5 semaines d'immersion. Des observations au MEB

couplées à des microanalyses chimiques par spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie (EDS) ont été effectuées pour éclairer les résultats de flexion trois-points et donner des informations précises sur la composition des produits de cicatrisation. Elles révèlent une rapide formation d'ettringite, de portlandite et de C-S-H lorsque la fissure est créée au jeune âge, à la fois en surface de l'échantillon et en profondeur. Ces produits exhibent des compositions similaires à celles des produits d'hydratation primaire exceptés au jeune âge où leur contenu en aluminium peut être bien plus important. Aussi, de larges cristaux de portlandite en forme de feuillets peuvent précipiter très rapidement dans la fissure en quelques dizaines d'heures.

Des modèles numériques ont été développés en complément afin d'obtenir plus d'information sur le phénomène d'auto-cicatrisation. Un premier modèle chemo-hydro-mécanique a été développé dans le but d'expliquer les regains mécaniques après la cicatrisation et d'obtenir des informations sur les produits de cicatrisation. Ce modèle a été implanté dans le code aux éléments finis Cast3M pour déterminer le potentiel de cicatrisation des éprouvettes de béton endommagées par flexion trois points. L'endommagement a été calculé selon un modèle microplan modifié pour décrire implicitement la propagation de fissure. Puis l'entrée d'eau a été calculée selon la loi de Fick et l'interaction de l'eau avec les particules anhydres a été gérée par un modèle d'hydratation. La recouvrance des propriétés mécaniques des échantillons fissurés a ensuite été simulée en diminuant localement la valeur d'endommagement de manière proportionnelle au remplissage de la fissure par les nouveaux hydrates. Après une analyse inverse de résultats expérimentaux, il apparaît que les propriétés mésoscopiques des produits de cicatrisation sont plus faibles que celles des échantillons non fissurés. D'un point de vue expérimental et d'un point de vue numérique, cela peut s'expliquer par le comblement partiel de la fissure par les produits de cicatrisation qui conduit à des regains en résistance en flexion relativement faibles. L'évolution des propriétés mécaniques des produits de cicatrisation avec le temps (module d'Young, énergie de fissuration) et l'augmentation de leur quantité expliquent l'augmentation des regains avec le temps d'immersion. Dans le but d'obtenir plus d'informations sur la nature des produits de cicatrisation et leur développement à l'intérieur de la fissure, un modèle micro-mécanique a été développé. La cicatrisation par poursuite de l'hydratation a été simulée en utilisant une version modifiée de CEMHYD3D que nous avons appelée CemPP dans l'optique de comprendre la cinétique et le potentiel de cicatrisation du phénomène de cicatrisation pour différentes largeurs de fissure, âges à fissuration et durées de cicatrisation. Les microstructures numériques des échantillons cicatrisés pour différentes échéances ont ensuite servi d'entrée au logiciel Cast3M pour suivre les regains mécaniques et fournir des informations en rapport avec les observations expérimentales. Selon les calculs aux éléments finis, les regains mécaniques peuvent être attribués au développement de ponts entre les lèvres de fissure. Ces ponts, principalement composés de portlandite et dans une moindre mesure de C-S-H, d'ettringite et de C-A-H, peuvent apparaître rapidement dans les premières dizaines d'heures pour de petites fissures, ce qui est en accord avec le remplissage rapide de certaines fissures expérimentalement.

La seconde partie de la thèse s'est articulée autour du phénomène de précipitation de calcite dans les fissures qui peut conduire à des regains d'imperméabilité. Des techniques expérimentales nouvelles et variées, comme le microscope 3D et l'analyse de la modulation non-linéaire de la coda, ont été développées et comparées à des techniques classiques utilisées pour le suivi et la quantification de la cicatrisation de fissures de largeurs initiales comprises entre 20 et environ 300  $\mu\text{m}$ . La technique de l'analyse de la coda, non-destructive et non-intrusive permet notamment la caractérisation de fissures jusqu'à une largeur de quelques dizaines de micromètres seulement. En complément du programme expérimental

de suivi de la cicatrisation par précipitation de calcite suite à la réaction de l'eau et de la matrice cimentaire, un modèle de transport réactif a été développé sous le code TOUGH pour simuler la cicatrisation autogène par précipitation de carbonate de calcium, avec pour buts d'expliquer l'influence des conditions de cicatrisation et de déterminer le potentiel de cicatrisation d'une formulation donnée en fonction de ses conditions de cure initiale. En plaçant le phénomène d'auto-cicatrisation à l'intersection des études sur la carbonatation, la lixiviation et l'hydratation, le modèle a pu fournir des explications fiables à la majorité des observations expérimentales. Par exemple, un flux d'eau dans la fissure diminue la quantité de calcite produite dans les premières heures et peut même conduire à l'arrêt du phénomène par dissolution de la calcite après plusieurs jours, ce qui semble confirmer des observations de la littérature pour des structures comme des réservoirs. Ainsi, même si le modèle ne considère pas la résistance mécanique des produits de cicatrisation, il montre qu'un flux d'eau peut diminuer de quantité de produits de cicatrisation. De plus ce genre de modèles pourrait aider à améliorer les conditions de cure initiales (avant la création de la fissure) et les conditions de cicatrisation pour maximiser le potentiel de cicatrisation. Des différences ont été observées quant à l'augmentation du taux de bicarbonate dans l'eau de cicatrisation et le potentiel de cicatrisation est réduit lorsque le contenu en portlandite du béton est plus faible. En perspectives, le couplage des différents modèles pourrait être un moyen de représenter de manière plus réaliste la compétition entre la reprise de l'hydratation du clinker à proximité de la fissure qui peut mener à des regains mécaniques et la précipitation de calcite, qui a un impact mécanique limité mais a des avantages en terme de restauration de l'imperméabilité.



# Samenvatting

Hoewel het optreden van scheuren in betonconstructies in rekening gebracht wordt bij het ontwerp, kunnen sommige scheuren toch de duurzaamheid en stabiliteit van constructies ernstig in het gedrang brengen. Inspectie en herstelling van de scheuren brengt belangrijke kosten met zich mee, vaak zonder garantie op succes. Zelfhelend beton kan zorgen voor belangrijke besparingen, omdat de directe en indirecte kosten die verbonden zijn aan herstelwerkzaamheden gereduceerd worden. Het werd reeds door vele onderzoekers vastgesteld dat scheuren in beton onder gunstige condities op een natuurlijke wijze kunnen helen, zonder enig toevoegsel. Dit fenomeen, dat “autogene heling” genoemd wordt, is het gevolg van twee reacties : verdere hydratatie van ongehydrateerde bindmiddeldeeltes bij waterindringing in de scheur, vooral bij beton met een belangrijke hoeveelheid ongehydrateerd cement, en precipitatie van calcium carbonaat door de reactie tussen calcium uit de cementmatrix en koolstofdioxide opgelost in het water dat zich in de scheur bevindt.

Sommige studies vermelden de dominerende rol van het tweede proces in standaard beton met een water-cement-verhouding (w/c) van ongeveer 0.5, leidend tot een opvulling van scheuren met een initiële breedte tot 200  $\mu\text{m}$ . Autogene heling door voortschrijdende hydratatie werd bestudeerd door verschillende onderzoekers omwille van het verwachte mechanische herstel door vorming van nieuwe calciumsilicaathydraten (C-S-H). Een globale herwinning van de stijfheid kan bekomen worden door hernieuwde hydratatie. Anderzijds werd vastgesteld dat de herwinning van treksterkte of buigtreksterkte beperkt is, omwille van de veronderstelde beperkte mechanische eigenschappen van het helend materiaal. De mechanismen die aan de basis liggen van het fenomeen zijn goed gekend, maar er is een gebrek aan kennis van de eigenschappen op microniveau en hun verband met de effecten geobserveerd op macroschaal. Daarom is de doelstelling van dit doctoraatsonderzoek om een beter begrip te creëren van het fenomeen zelfheling en om het verband te leggen tussen de verschillende schalen gaande van de microscopische eigenschappen tot kleine balken op volledige schaal.

Eerst werd het mechanisch herstel door zelfheling door verdergaande hydratatie onderzocht, zowel experimenteel als via modellering. Experimenten werden uitgevoerd op proefstukken gescheurd op jonge leeftijd om hun potentieel voor zelfheling te onderzoeken als functie van verscheidene parameters (bv. de periode van zelfheling die varieerde tussen 2 dagen en ongeveer 4 maanden, de initiële scheurbreedte tussen 5 en 20  $\mu\text{m}$ , en de ouderdom bij scheurvorming die voor de meeste proefstukken 10 uur tot 8 dagen bedroeg en voor enkele een paar weken). Er werd aandacht besteed aan de minimale tijd nodig om de mechanische eigenschappen te herstellen voor een bepaalde scheurbreedte; dit om het verloop van het helingsproces te verklaren. Ook de oorzaak van de verschillen tussen herwinning van sterkte en stijfheid werd onderzocht. Een belangrijke vaststelling was dat de ouderdom bij scheurvorming een drastisch effect uitoefent op het helend vermogen. Voor scheuren gevormd op jonge leeftijd was er een herwinning van stijfheid, maar quasi niet van de sterkte na een korte periode van heling, tot een bijna volledige sterkteherwinning na 4-5 weken onderdompeling. Dit herstel bleef echter veel beperkter voor proefstukken

gescheurd op latere leeftijd. Sommige observaties met een rasterelektronenmicroscop (SEM/EDX) op artificiële vlakke scheuren in cementpasta, konden de resultaten van de driepuntbuigproeven onderbouwen en precieze informatie geven over de aard van de helingsproducten. Ze tonen een snelle vorming van portlandiet, C-S-H en ettringiet aan in scheuren gevormd op jonge leeftijd, zowel nabij het oppervlak van het proefstuk als dieper in de scheur. Deze producten zijn zeer gelijkaardig aan de normale hydratatieproducten, behalve op jonge leeftijd wanneer het aluminiumgehalte veel hoger kan zijn. Bovendien kunnen grote plaatvormige portlandietkristallen heel snel, in een tijdspanne van enkele tientallen uren, groeien binnen in de scheur.

Verder werden numerieke modellen ontwikkeld om meer informatie te genereren over het helingsfenomeen. Een eerste hydro-chemo-mechanisch model werd opgesteld om het mechanisch herstel na heling te verklaren en informatie te verstrekken over het helingsproduct. Dit hydro-chemo-mechanisch model werd geïmplementeerd in de eindige-elementencode Cast3M om het zelfhelend potentieel te onderzoeken van beton dat gescheurd werd in een driepuntbuigproef. De schade werd berekend via een gemodificeerd microvlak model om impliciet de scheurpropagatie te beschrijven. Het binnendringen van water werd gesimuleerd door de wetten van Fick en de interactie tussen ongehydrateerd cement en water leidde tot hydratatie dankzij toepassing van een hydratatiemodel. De herwinning van de mechanische eigenschappen van een gescheurde betonbalk werd bekomen door de lokale schadewaarde te verminderen door opvulling van de holten door nieuwe hydratatieproducten. Uit een inverse analyse van de experimentele resultaten bleek dat de mechanische eigenschappen van de geheelde scheur op meso-schaal allicht lager zijn dan deze van niet-aangetast materiaal. Zowel numeriek als experimenteel kan dit verklaard worden door gedeeltelijke heling langsheen de scheur, wat leidt tot een relatief beperkt herstel van de draagkracht na heling. De evolutie van de mechanische eigenschappen (modulus van Young, scheurvormingsenergie) van de helingsproducten in de tijd, verklaren samen met de toename van hun hoeveelheid, de evolutie van de mechanische eigenschappen van de betonstructuur. Om meer informatie te verwerven over de aard van de helingsproducten en hun ontwikkeling binnen de scheur werd een micro-mechanisch model opgesteld. Heling door verdergaande hydratatie werd gesimuleerd met een zelf gemodificeerde versie van CEMHYD3D, CemPP genoemd. Het doel was de kinetica en het potentieel van het helingsproces te verduidelijken voor verschillende scheurwijdtes, leeftijden en tijdsduren van de helingsperiode. De microstructuur van geheelde proefstukken diende als input voor de eindige-elementencode Cast3M om het herstel van mechanische eigenschappen te monitoren en verklaringen te vinden voor de experimentele waarnemingen. De eindige-elementenanalyse gaf aan dat het mechanisch herstel te wijten was aan de ontwikkeling van microstructurele bruggen ter plaatse van de scheurmond. Deze bruggen, hoofdzakelijk bestaande uit portlandiet en in mindere mate uit C-S-H, ettringiet en C-A-H, kunnen zeer snel gevormd worden (voor kleine scheuren binnen de eerste 10 of 20 uren), gevolgd door het snel opvullen van de scheur. Dit komt goed overeen met de experimentele resultaten.

Het tweede deel van het doctoraat werd gewijd aan het fenomeen van calciëtprecipitatie in de scheuren, wat kan leiden tot een herstel van de vloeistofdichtheid. Verschillende experimentele technieken zoals 3D microscopie en niet-lineaire modulatie van coda-golfanalyse werden aangewend en verder ontwikkeld voor het begroten van de zelfheling voor scheuren met een initiële wijdte tussen 20 en 300  $\mu\text{m}$ . De resultaten werden vergeleken en de voordelen ten opzichte van traditionele technieken werden besproken. De laatstgenoemde techniek is volledig niet-destructief en niet-invasief en kan heel kleine scheuren van enkele tientallen micrometers detecteren. Naast het experimenteel opvolgen van heling door calciëtprecipitatie als gevolg van de reactie tussen water en de cementmatrix, werd ook

een reactief transport model ontwikkeld in de TOUGH code om de invloed van de helingsomstandigheden op het helingspotentieel (maximaal heelbare scheurwijdte) te onderzoeken. Eerste kwalitatieve numerieke resultaten van het model werden vergeleken met experimentele waarnemingen. De meeste observaties konden verklaard worden met het model, waardoor het helingsfenomeen zich situeert op het kruispunt tussen carbonatatie-, uitlogings- en hydratatiestudies. Zo zal bv. de waterflux in de scheur de calciëtvorming tijdens de eerste uren doen afnemen en de heling zal zelfs tot stilstand komen door oplossing van calciëtvorming na enkele dagen; dit werd ook vastgesteld in waterhoudende constructies zoals reservoirs. Hoewel dit model geen rekening houdt met de mechanische weerstand van het helingsproduct tegen de waterflux, bewijst het toch dat waterflux de oplossing van het helend product kan versnellen. Bovendien kan het model helpen om de initiële nabehandeling van de mortel (voor scheurvorming) en de helingsomstandigheden zelf te verbeteren; dit om het helend vermogen op te drijven. Zo werd aangetoond dat en verklaard waarom de toename van het bicarbonaatgehalte in het water de heling versnelt en leidt tot parallelle carbonatatie. Ook wordt het helend vermogen verminderd wanneer de hydratatiegraad van de betondekking lager is dan deze van de dieper gelegen zone. Het koppelen van de twee types ontwikkelde modellen zou kunnen helpen om een meer realistische voorstelling te krijgen van de competitie tussen de hernieuwde hydratatie van klinker die kan leiden tot een mechanisch herstel, en de calciëtvorming die slechts een beperkt mechanisch herstel oplevert maar wel voordelen heeft wat de ondoorlatendheid betreft.



# Summary

Although occurrence of cracks in concrete structures is taken into consideration during design, some cracks can seriously affect durability and stability of the structures. Inspecting and repairing these cracks lead to considerable expenses without, sometimes, any guarantee of success. Thus, self-healing of these cracks could be a means to make important savings, decreasing direct and indirect costs associated with maintenance. It has been observed by many researchers that cracks in concrete can heal naturally, without any particular additive, under favourable conditions. This phenomenon called ‘autogenous’ healing is the consequence of two main reactions : further hydration of unhydrated particles upon water ingress into the crack and precipitation of calcium carbonate due to the reaction between calcium contained in the cementitious matrix with carbon dioxide dissolved in the water filling the crack.

Some studies have reported the predominance of the precipitation phenomenon in common concretes with water-to-cement (w/c) ratios around 0.5 leading to the filling of cracks with an initial width up to around 200  $\mu\text{m}$ . Autogenous healing by further hydration has been studied by several researchers because of expected mechanical regains due to the creation of new calcium silicate hydrates (C-S-H). A global recovery of stiffness can be achieved by further hydration but, regains in tensile or flexural strengths have been found to be limited because of presumed relatively poor mechanical properties of the healing products. The mechanisms underlying the phenomenon are quite well understood but there is a lack of knowledge concerning the microscopic aspects of the phenomenon and its relation to the macroscopically observed effects. Thus, the goal of this thesis is to obtain a better understanding of the self-healing phenomenon making the link between different scales from microscopic scale to real size small beams.

First, mechanical regains due to healing by ongoing hydration were investigated during this thesis using both experimental and modelling methods. Experimental works were conducted on specimens cracked at different ages to investigate their healing potential according to various parameters (e.g. healing time between 2 days and approximately 4 months, initial crack width between 5 and 20  $\mu\text{m}$  and age at cracking between 10 hours and 8 days for the majority of the specimens, and some weeks for some of them). A focus has been put on the minimum time to obtain mechanical regains for a given crack width in order to explain the development of the healing phenomenon. Also, the origin of the difference between stiffness and strength was investigated. The main results out of this experimental campaign show that the age at cracking drastically conditions the healing potential and that there is a gradual trend from stiffness but almost no strength regain after a short healing time to, sometimes, an almost complete strength regain after 4 – 5 weeks of immersion. Some SEM/EDX observations made on artificial planar cracked cement paste were presented in order to support the three-point bending test results and give precise information concerning the nature of the healing products. They show a quick formation of portlandite, C-S-H and ettringite while cracks are created at early age both at the surface of the specimen and inside the crack. These products exhibit

similar composition as the primary hydration products except at early age when the aluminium content can be much higher. Also, large plate-like portlandite crystals can grow very quickly inside the crack in some dozens of hours. Besides, numerical models were developed to obtain more information about the healing phenomenon. A first hydro-chemo-mechanical model has been developed with the aim to explain the mechanical regains after healing and provide information about the self-healing product. The hydro-chemo-mechanical model has been implemented in the finite element code Cast3M to calculate the self-healing potential of a damaged concrete beam after cracking using a three-point-bending test. Damage has been calculated by a modified microplane model to implicitly describe the crack propagation. Ingress of water has been simulated by the Fick's law and water interaction with the unhydrated cement particles led to their hydration considering a hydration model. The recovery of mechanical properties of the cracked concrete beam was obtained by decreasing the local damage value due to the filling of empty spaces by new hydrates. The mechanical properties of the healed crack are likely lower than the ones of the virgin material at a mesoscopic scale after a reverse analysis of some experimental results. Both numerically and experimentally, this is explained by the partial healing along the crack which leads to a relatively small regain in bearing capacity after healing. The evolution of the mechanical properties of the healing product (Young's modulus, fracture energy) with time and the increase of its quantity over time explain the evolution of the mechanical properties of the concrete element. In order to obtain more information about the nature of the healing products and their development inside the crack a micro-mechanical model has been developed. Healing by further hydration was simulated using our modified version of CEMHYD3D called CemPP to understand the kinetics and the potential of the healing phenomenon for different crack widths, age at cracking and healing period duration. The microstructure of healed specimens then served as input to the finite element code Cast3M to monitor the mechanical regains and provide explanations for some experimental observations. The finite element analysis revealed that the mechanical regains can be attributed to the development of microstructural bridges between the crack lips. These bridges, mainly composed of portlandite, and in a smaller extent of CSH, ettringite and CAH, can appear very quickly for small cracks within the first dozens of hours, following the fast filling of the crack which agrees well with the experimental results.

The second part of the thesis has been dedicated to the phenomenon of calcite precipitation inside the cracks which can lead to impermeability regain. Various experimental techniques like 3D microscope and nonlinear modulation of coda wave analysis were developed and compared and their advantages over classic techniques were presented for monitoring the evolutions of initial crack widths between 20 and approximately 300  $\mu\text{m}$ . The later technique, which is completely non-destructive and non-intrusive can detect very small cracks of some dozens of micrometres. Besides experimental monitoring of healing by calcite precipitation by reaction between water and the cementitious matrix, a reactive transport model has been developed under TOUGH code to simulate autogenous healing by calcium carbonate precipitation with the aim to explain the influence of self-healing conditions and determine the self-healing potential (i.e. maximum crack width closed) of a given composition regarding its curing conditions. Some first qualitative numerical results from the model have been compared with experimental observations. Most of the experimental observations have been explained by the model, putting the self-healing phenomenon at a cross-road between carbonation, leaching and hydration studies. For example, water flux into the crack decreases the amount of calcite formed at early hours, and even stops healing by dissolution of calcite after some days, which has been observed

in water retaining structures like reservoirs. Thus, although this model does not deal with the mechanical resistance of the healing product to the water flux, the model proves that water flux can accelerate the dissolution of the healing product by water. Moreover, this model can help to improve initial mortar curing (period before the creation of the crack) and healing conditions to maximize the healing potential. Some differences have already been emphasized explaining why the increase of the bicarbonate content in water can accelerate healing, and leads to a parallel carbonation. The healing potential is reduced when the hydration degree of the cover concrete is lower than the one of the inner zone too. The coupling between the two types of models could be a means to represent the more realistic competition between the restart of hydration of anhydrous clinkers which can lead to mechanical restoration, and the calcite formation, which has a limited mechanical impact but has impermeability advantages.



# Table des matières

Remerciements	v
Résumé long	ix
Samenvatting	xiii
Summary	xvii
Table des matières	xxi
Liste des figures	xxvii
Liste des tableaux	xxxvii
Introduction générale	1
<b>I Synthèse bibliographique</b>	<b>5</b>
<b>1 Hydratation, dégradations et contrôle des matériaux cimentaires</b>	<b>7</b>
1.1 Physico-chimie des matériaux cimentaires . . . . .	8
1.1.1 Hydratation des matériaux cimentaires . . . . .	8
1.1.1.1 Le ciment Portland . . . . .	8
1.1.1.2 L'hydratation du ciment . . . . .	9
1.1.1.3 La pâte de ciment hydratée . . . . .	13
1.1.1.4 Modélisation de l'hydratation des matériaux cimentaires . . . . .	15
1.1.2 Dégradation des matériaux cimentaires . . . . .	19
1.1.2.1 Modes de transfert dans les matériaux cimentaires . . . . .	19
1.1.2.2 Cycles sorption-désorption du béton . . . . .	21
1.1.2.3 Modélisation des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires . . . . .	22
1.1.2.4 Décalcification . . . . .	24
1.1.2.5 Carbonatation . . . . .	30
1.2 Comportement mécanique des matériaux cimentaires . . . . .	37
1.2.1 Comportement sur quelques essais courants . . . . .	37
1.2.1.1 Compression uniaxiale . . . . .	37
1.2.1.2 Traction uniaxiale . . . . .	37
1.2.2 Les effets d'échelle . . . . .	38
1.2.3 Modélisations de la fissuration dans les matériaux cimentaires . . . . .	38
1.3 Evaluation non-destructive des matériaux cimentaires . . . . .	39

1.3.1	Différentes méthodes de contrôle non-destructif appliquées au béton	39
1.3.1.1	Méthodes courantes non acoustiques	39
1.3.1.2	Méthodes acoustiques	41
1.3.2	Interférométrie de la coda	43
1.3.2.1	Principes et fondements physiques	43
1.3.2.2	Compensation du biais thermique et détection d'endommagement sous chargement	45
1.3.2.3	Modulation non-linéaire de la coda : détection de fissures dans du verre	45
	Bilan	46
<b>2</b>	<b>L'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires</b>	<b>49</b>
2.1	Approches du phénomène d'auto-cicatrisation	50
2.1.1	Auto-cicatrisation autogène	50
2.1.2	Auto-cicatrisation autonome	50
2.2	Origines du phénomène d'auto-cicatrisation autogène	51
2.2.1	Auto-cicatrisation par poursuite de l'hydratation	51
2.2.2	Auto-cicatrisation par précipitation	52
2.2.3	Auto-cicatrisation par gonflement ou sédimentation de particules	53
2.3	Conditions de développement de l'auto-cicatrisation autogène	53
2.3.1	Présence d'eau	53
2.3.2	Pression limite de l'eau	54
2.3.3	Influence de la stabilité de la fissure	54
2.4	Techniques expérimentales pour mettre en évidence l'auto-cicatrisation	54
2.4.1	Techniques utilisées pour observer visuellement le phénomène	54
2.4.1.1	Microscopie	54
2.4.1.2	Diffractométrie de rayons X	56
2.4.1.3	Spectroscopie Raman	56
2.4.1.4	Tomographie à rayons X	57
2.4.2	Techniques pour vérifier les regains de résistance contre les attaques environnementales	58
2.4.2.1	Tests de perméabilité	58
2.4.2.2	Tests basés sur la pression osmotique	59
2.4.2.3	Tests d'absorption	59
2.4.2.4	Techniques acoustiques	60
2.4.2.5	Impédance électrochimique	61
2.4.2.6	Résistance contre la corrosion	61
2.4.3	Techniques pour vérifier les regains de propriétés mécaniques	61
2.4.3.1	Regains en force portante et en rigidité	61
2.4.3.2	Résistance en fatigue	61
2.4.3.3	Analyse des fréquences de résonance	61
2.4.3.4	Émission acoustique	62
2.5	Apports de l'auto-cicatrisation autogène en termes de regain de propriétés	63
2.5.1	Regains de résistance contre les attaques environnementales	63
2.5.1.1	Diminution de la perméabilité des fissures	63
2.5.1.2	Cycles gel-dégel	65
2.5.1.3	Attaque chlorhydrique	66
2.5.1.4	Dégradation thermique	66
2.5.2	Regain de résistance contre les dégradations mécaniques	66

2.5.2.1	Béton cicatrisé au jeune âge . . . . .	66
2.5.2.2	Bétons courants fissurés après plusieurs semaines . . . . .	68
2.5.2.3	Bétons à hautes performances non fibrés . . . . .	69
2.5.2.4	Bétons fibrés . . . . .	69
2.5.2.5	Bétons autoplaçants . . . . .	70
2.6	Facteurs influençant l'auto-cicatrisation . . . . .	71
2.6.1	Influence de la largeur de fissure . . . . .	71
2.6.2	Influence de l'endommagement global . . . . .	72
2.6.3	Influence des dates de création de la fissure et de la cicatrisation par rapport au cycle de vie de la structure . . . . .	73
2.6.3.1	Auto-cicatrisation au jeune âge . . . . .	73
2.6.3.2	Auto-cicatrisation à l'âge de quelques semaines ou quelques mois . . . . .	73
2.6.3.3	Auto-cicatrisation sur des éléments matures ou anciens . . . . .	74
2.6.4	Influence de la composition du matériau . . . . .	74
2.6.4.1	Influence du rapport Eau/Liant . . . . .	74
2.6.4.2	Influence des liants : ciment, laitiers, cendres volantes, chaux . . . . .	75
2.6.4.3	État de carbonatation . . . . .	76
2.6.4.4	Influence des granulats . . . . .	76
2.6.4.5	Influence des fibres . . . . .	77
2.6.4.6	Auto-cicatrisation et béton recyclé . . . . .	77
2.6.5	Influence de la composition de l'eau en contact avec la fissure . . . . .	77
2.6.6	Influence de la température . . . . .	78
2.7	Modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires . . . . .	79
2.7.1	Modélisation autour de la cicatrisation autogène . . . . .	79
2.7.1.1	Modélisations de l'auto-cicatrisation par poursuite d'hy- dratation . . . . .	79
2.7.1.2	Modélisations de l'auto-cicatrisation par précipitation . . . . .	80
2.7.2	Modélisation autour de la cicatrisation autonome . . . . .	80
Bilan	. . . . .	81

## **II Méthodes et techniques expérimentales 83**

### **3 Matériaux, conditions de cicatrisation et récapitulatif des essais 85**

3.1	Compositions, mise en œuvre et cure . . . . .	86
3.1.1	Mortiers . . . . .	86
3.1.2	Mortiers de bétons fibrés ultra-performants . . . . .	86
3.1.3	Pâtes de ciment . . . . .	87
3.2	Pré-fissuration par flexion trois points . . . . .	87
3.3	Conditions de cicatrisation et vieillissement . . . . .	88
3.4	Rechargement des éprouvettes après vieillissement . . . . .	89
3.5	Récapitulatif des essais . . . . .	89
Bilan	. . . . .	92

### **4 Caractérisation et suivi non-destructif 93**

4.1	Observation microscopique . . . . .	94
4.1.1	Microscopique optique 2D . . . . .	94
4.1.2	Microscopique optique 3D . . . . .	94
4.1.3	Microscopique électronique à balayage (MEB) et micro-indentation . . . . .	95

4.2	Technique de modulation non-linéaire de la coda . . . . .	100
4.2.1	Dispositif expérimental et procédure de mesure . . . . .	100
4.2.2	Analyse des signaux reçus . . . . .	102
4.3	Tomographie à rayons X . . . . .	103
	Bilan . . . . .	105
<b>III Cicatrisation au jeune âge et regains mécaniques</b>		<b>107</b>
<b>5</b>	<b>Analyse des regains mécaniques mésoscopiques</b>	<b>109</b>
5.1	Analyse globale et choix des indicateurs de regains . . . . .	110
5.2	Paramètres influençant les regains mécaniques . . . . .	112
5.2.1	Influence de l'âge de fissuration . . . . .	112
5.2.2	Influence du temps de cicatrisation . . . . .	115
5.2.3	Influence de la largeur de fissure . . . . .	116
5.2.4	Influence de la formulation . . . . .	117
	Bilan . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Observations et mesures micro-mécaniques</b>	<b>121</b>
6.1	Observation des produits de cicatrisation au MEB . . . . .	122
6.1.1	Nature et développement des produits de cicatrisation dans les fissures artificielles . . . . .	122
6.1.2	Observation des fissures réelles . . . . .	125
6.2	Caractérisation mécanique par micro-indentation . . . . .	128
6.2.1	Essais préliminaires de micro-indentation sur pâtes de ciment et mortiers . . . . .	130
6.2.2	Micro-indentation sur pâtes fissurées éventuellement cicatrisées . . . . .	136
	Bilan . . . . .	140
<b>7</b>	<b>Modèles chemo-hydro-mécaniques</b>	<b>143</b>
7.1	Modèle mésoscopique . . . . .	144
7.1.1	Description du modèle . . . . .	144
7.1.1.1	Hypothèses . . . . .	144
7.1.1.2	Description du système . . . . .	146
7.1.2	Résultats . . . . .	147
7.1.2.1	Pré-fissuration et paramètres mécaniques des échantillons sains . . . . .	147
7.1.2.2	Cicatrisation . . . . .	148
7.1.2.3	Analyse des regains mécaniques numériques . . . . .	150
7.2	Modèle micro-mécanique . . . . .	155
7.2.1	Description du modèle . . . . .	155
7.2.1.1	De CemPy (CEMHYD3D) vers CemPP . . . . .	155
7.2.1.2	Génération de microstructures de pâtes de ciment . . . . .	155
7.2.1.3	Cicatrisation par poursuite de l'hydratation . . . . .	156
7.2.1.4	Calcul des propriétés mécaniques des échantillons cicatrisés . . . . .	156
7.2.2	Résultats . . . . .	160
7.2.2.1	Nature et distribution des produits de cicatrisation . . . . .	160
7.2.2.2	Cinétique et potentiel de cicatrisation . . . . .	161
7.2.2.3	Influence du rapport E/C et de la finesse du ciment . . . . .	163
	Bilan . . . . .	164

<b>IV Cicatrisation à l'âge mature et problématiques d'imperméabilité</b>	<b>167</b>
<b>8 Suivi non-destructif de la cicatrisation</b>	<b>169</b>
8.1 Observation microscopique . . . . .	170
8.1.1 Observation au microscope 2D : influence des conditions de cure et de cicatrisation . . . . .	170
8.1.2 Observation au microscope 3D : outils topologiques pour l'analyse de fissures . . . . .	173
8.2 Modulation non-linéaire de la coda . . . . .	177
8.2.1 Détection et quantification de la fissuration . . . . .	179
8.2.2 Détection et suivi de la cicatrisation . . . . .	182
8.2.2.1 Détection de la cicatrisation . . . . .	182
8.2.2.2 Suivi de la cicatrisation . . . . .	184
8.3 Tomographie à rayons X . . . . .	188
Bilan . . . . .	190
<b>9 Modèle de transport réactif</b>	<b>191</b>
9.1 Description du modèle . . . . .	192
9.1.1 But et limites du modèle . . . . .	192
9.1.2 Géométrie du modèle et conditions aux limites . . . . .	192
9.1.3 Paramètres liés aux conditions de cure et de cicatrisation étudiés . . . . .	193
9.2 Sélection d'hypothèses sur la diffusion et les précipitations . . . . .	193
9.2.1 Hypothèses associées au modèle . . . . .	193
9.2.2 Influence des hypothèses associées au modèle . . . . .	194
9.3 Résultats . . . . .	195
9.3.1 Influence des conditions de cure . . . . .	195
9.3.2 Influence des conditions de cicatrisation . . . . .	197
Bilan . . . . .	198
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>201</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>207</b>
<b>Annexes</b>	<b>231</b>
<b>A. Détails expérimentaux</b>	<b>233</b>
<b>B. Courbes de flexion trois points</b>	<b>239</b>
<b>C. Données CemPP</b>	<b>249</b>
<b>D. Détails du modèle de transport réactif</b>	<b>253</b>
<b>E. Publications et communications</b>	<b>259</b>



# Liste des figures

1.1	Gel de C-S-H (#) et cristaux de portlandite (x) observés au MEB (Regourd et Hornain, 1975).	10
1.2	Morphologie des cristaux d'ettringite et de portlandite observés au MEB (Stutzman, 2003).	10
1.3	Evolution du flux thermique et de la conductivité électrique d'un ciment Portland, d'après Chanvillard (1999).	12
1.4	Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, d'après Locher (1976).	12
1.5	Formation des produits d'hydratation au cours du temps, d'après Locher (1976).	13
1.6	Degré d'hydratation et subsistance de clinker anhydre : (a) aspect d'un mortier avec hydrates et anhydres d'après (Scrivener, 2004), (b) exemples de répartitions volumiques des phases en fonction du rapport E/C et degré d'hydratation final (repris selon Jennings (2000)).	14
1.7	Relation entre la perméabilité à l'eau et la porosité capillaire d'une pâte de ciment, d'après Powers <i>et al.</i> (1959).	15
1.8	Schématisation de la structuration des C-S-H, d'après Feldman et Sereda (1968) revu par Sierra (1982).	15
1.9	Répartition de la taille des pores pour différents rapport E/C, d'après Verbeck et Helmuth (1968).	16
1.10	Schéma de principe du code CEMHYD3D (Bentz, 1997) (redessiné par Pignat (2003)).	18
1.11	Algorithme d'automate cellulaire de CEMHYD pour les étapes de dissolution et de diffusion-réaction (Bentz, 1997). Dans chaque cas, la première image de gauche représente l'état initial pour l'étude du pixel central, et les trois images à sa droite représentent les états obtenus pour les directions de « diffusion » indiquées par les flèches. Les carrés noirs, gris et blanc représentent respectivement des phases solides, dissoutes ou du vide.	19
1.12	Courbes de sorption-désorption d'une pâte de ciment avec boucles d'hystérésis, d'après (Feldman et Sereda, 1968).	23
1.13	pH d'équilibre des hydrates à température ambiante et concentration en calcium ou magnésium associées à saturation, d'après Bourbon (2002).	25
1.14	Diagramme d'équilibre entre la concentration en calcium de la solution interstitielle et le rapport C/S des hydrates, d'après Bourbon (2002).	26
1.15	Zonation d'une pâte de ciment dégradée par lixiviation, d'après Adenot (1992).	26
1.16	Zonation de la pâte de ciment altérée selon le modèle de Adenot (1992) ( $\eta$ ) est exprimé en $10^{-6}mm/\sqrt{\text{semaine}}$ .	27

1.17	Évolution de la distribution poreuse d'un mortier à base de CEM I et de granulats calcaire suite à la dégradation par une solution de nitrate d'ammonium, d'après Perlot (2005).	28
1.18	Comportements mécaniques en compression de mortiers lixiviés : (a) évolution de la résistance en compression en fonction du temps de dégradation, (b) courbes contrainte-déformation de l'essai de compression sur éprouvettes creuses à différentes échéances de dégradation chimique (d'après NGuyen (2005)).	29
1.19	Évolution du module d'Young d'échantillons subissant une décalcification en fonction de la concentration en calcium dans la phase liquide, d'après Gérard (1996).	29
1.20	Fractions molaires des espèces $H_2CO_3$ , $HCO_3^-$ et $CO_3^{2-}$ à l'équilibre à 20 °C en fonction du pH, d'après Thiéry (2005).	31
1.21	Mécanisme de carbonatation de la portlandite, d'après Thiéry (2005).	32
1.22	Représentation schématique d'une zone carbonatée avec la quantité de dioxyde de carbone absorbée, d'après Glasser et Matschei (2007).	32
1.23	Relation entre épaisseur carbonatée et dosage en ciment, d'après Vénuat et Alexandre (1968a,b) pour un ciment CEM I conditionné à 20 °C et 50 % d'humidité relative	34
1.24	Relation entre la profondeur carbonatée et le rapport E/C, d'après Schiessl (1976).	35
1.25	Vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité extérieure, d'après Verbeck (1958).	35
1.26	Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en compression (Ramtani, 1990).	37
1.27	Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en traction (Terrien, 1980).	38
1.28	Représentation schématique de la théorie décrivant les champs initiaux et perturbés : a) onde de coda se propageant dans un milieu homogène et, b) onde retardée dû à la présence d'une fissure.	44
1.29	Intérêt de la correction thermique pour les mesures de CWI : à gauche, variations des vitesses de propagation en fonction du temps pour trois essais sans correction thermique avec une variation de température jusqu'à 1 °C au cours de chaque test, à droite, après correction d'après Zhang (2013).	45
1.30	Suivi de l'endommagement en traction par la CWI d'après Zhang <i>et al.</i> (2012).	46
1.31	Comparaison d'échantillons de verre fissurés et sains par la méthode de modulation non-linéaire de la coda : a) variations de vitesse, b) coefficient de décorrélation, c) niveaux de pompe d'après Zhang <i>et al.</i> (2013b).	47
2.1	Concept de regain de performance grâce à la cicatrisation.	50
2.2	Causes du phénomène d'auto-cicatrisation autogène : (a) gonflement de la matrice cimentaire, (b) poursuite de l'hydratation, (c) précipitation de carbonate de calcium, (d) et (e) sédimentation des particules d'après Ter Heide (2005).	51
2.3	Limites d'apparition du phénomène d'auto-cicatrisation en fonction de la largeur de fissure et de la hauteur d'eau (van Breugel, 2003).	54

2.4	Observation au microscope optique de la cicatrisation des fissures par précipitation de carbonate de calcium pour différents mélanges et à différentes échéances (Van Tittelboom, 2012).	55
2.5	Observation sous lumière polarisée d'une fissure complètement remplie par de la calcite (Nijland <i>et al.</i> , 2007).	55
2.6	Micro-photographie d'un échantillon de pâte de ciment incluant des laitiers endommagé par carbonatation (gauche) et un échantillon de même composition après cicatrisation grâce à du sodium monofluorophosphate (Çopuroğlu et Sisomphon, 2010).	56
2.7	Détermination des produits présents dans une pâte de ciment contenant des additifs pour favoriser sa cicatrisation (Ahn et Kishi, 2010).	56
2.8	Comparaison entre des spectroscopies Raman réalisées sur un produit présent dans la fissure après cicatrisation, dans une zone non fissurée et sur du calcium pur (Homma <i>et al.</i> , 2008).	57
2.9	Dispositif permettant de pré-fissurer les échantillons de béton avant les tests de perméabilité (Van Tittelboom et De Belie, 2010) (vue de côté et vue de dessus).	58
2.10	Visualisation du parcours de l'eau lors d'un test de perméabilité grâce à la neutronographie (Snoeck <i>et al.</i> , 2012).	59
2.11	Différence d'absorption entre un échantillon fissuré non cicatrisé (REF) et un échantillon cicatrisé (Van Tittelboom <i>et al.</i> , 2010)	59
2.12	Évolution du nombre cumulé d'événements acoustiques détectés lors d'essais de flexion trois points, en fonction de l'ouverture de fissure, pour des éprouvettes vieilles 10 semaines après une pré-fissuration à 20 $\mu\text{m}$ (Granger <i>et al.</i> , 2007).	62
2.13	Cartes de micro-fissuration après pré-fissuration et en phase pré-pic (18 $\mu\text{m}$ d'ouverture de fissure en CMOD) pour des éprouvettes vieilles 10 semaines : a) dans l'air ; b) dans l'eau (Granger, 2006).	63
2.14	Influence de la largeur de fissure sur les débits de fuite relatifs aux débits initiaux (Edvardsen, 1996).	64
2.15	Modèle théorique en deux étapes ( <i>surface controlled</i> puis <i>diffusion controlled</i> ) expliquant les mécanismes intervenant lors de la cicatrisation par précipitation de carbonate de calcium (Edvardsen, 1999b).	64
2.16	Influence de la pression sur le débit de fuite initial à travers différentes largeurs de fissure (Edvardsen, 1996).	65
2.17	Influence de la compression appliquée sur les échantillons pour le regain en résistance en flexion : (a) Courbes force-flèche d'échantillons contenant des laitiers sains, non cicatrisés, cicatrisés avec ou sans compression, (b) Regain relatif en force après cicatrisation selon la force de compression appliquée (Ter Heide, 2005).	67
2.18	Influence de la date de fissuration sur le regain possible en résistance après cicatrisation (Ter Heide, 2005).	68
2.19	Comportement moyen des éprouvettes pré-fissurées à 10 $\mu\text{m}$ (a) cicatrisées pendant 3 semaines, (b) cicatrisées pendant 20 semaines (Granger, 2006).	69
2.20	Évolution du rapport entre force au pic de rechargement et force de déchargement en phase de pré-fissuration, en fonction du temps de cicatrisation (Granger, 2006).	70
2.21	Fissure développée dans la matrice de l'ECC à côté de fissures préalablement cicatrisées (Yang <i>et al.</i> , 2009).	72

2.22	Géométrie de fissures selon la taille des granulats (où $w_m$ est l'ouverture de la fissure en surface, $d$ le diamètre des granulats et $w$ l'ouverture interne de la fissure géant l'écoulement fluide (Meichsner et Stelzner, 1989)). . . . .	77
2.23	Décroissance selon la température du débit de fuite à travers des bétons haute performance au cours de la cicatrisation (Reinhardt et Jooss, 2003). . . . .	78
2.24	Modèle de cicatrisation par poursuite de l'hydratation (UHC pour particules de ciment non hydratées, InP et OutP pour les produits créés (Huang et Ye, 2012)). . . . .	80
3.1	Configuration du dispositif de flexion 3 points : a) photographie de l'installation (Granger, 2006) et schéma illustratif d'une éprouvette fissurée et des mesures réalisées pour la caractérisation de la géométrie de la fissure. . . . .	88
3.2	Courbes de pré-fissuration des éprouvettes de mortier à 24 h pour des ouvertures finales résiduelles de fissure de 5, 10 et 20 $\mu\text{m}$ (traits pleins : moyennes, traits discontinus : valeurs brutes pour chaque échantillon). . . . .	88
3.3	Courbe de fissuration et rechargement immédiat de l'éprouvette de référence pour les éprouvettes de mortier fissurées à 24 h d'une ouverture de fissure réelle de 10 $\mu\text{m}$ et comparaison avec la courbe de pré-fissuration moyenne. . . . .	90
4.1	Principe de suivi microscopique de la cicatrisation (éprouvette M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec-carbo) : a) mesure locale de la largeur de fissure à l'aide du microscope 2D à différentes échéances et b) graphique résumant l'évolution des différentes largeurs mesurées le long de la fissure à différentes échéances de cicatrisation . . . . .	94
4.2	Principe de création des fissures artificielles (largeur finale entre 10 et 40 $\mu\text{m}$ ) : pré-polissage des faces A et B puis assemblage selon les faces A et fixation par utilisation d'un mastic à prise rapide. . . . .	96
4.3	Contrôle visuelle de la qualité de polissage par analyse de la réflectivité (distinction possible entre deux néons plafonniers). . . . .	97
4.4	Contrôle de la qualité de polissage après cicatrisation par tracé de profil au microscope 3D. . . . .	97
4.5	Dispositif Fischerscope <sup>®</sup> HM2000 utilisé pour réaliser les essais de micro-indentation. . . . .	98
4.6	Observation microscopique d'une matrice d'indents à la fin du processus d'indentation sous une charge de 10 mN (unités du réticule en micromètres, la barre d'échelle représente 50 $\mu\text{m}$ ). . . . .	99
4.7	Exemple de données brutes de module d'Young issues d'une matrice d'indentation filtrées à 45 GPa et résultats de la déconvolution associés. . . . .	99
4.8	Illustration du tracé de cartographie des propriétés mécaniques par micro-indentation : a) zone investiguée en micro-indentation avec une force de 2 mN sur la pâte de ciment P-0,25-2m-Ind (la barre d'échelle en bas à gauche représente 50 $\mu\text{m}$ ) et, b), cartographie correspondante des valeurs de module d'indentation (en GPa) avec échelle des couleurs. . . . .	100
4.9	Représentation schématique de l'instrumentation d'une éprouvette pour la réalisation des tests non-destructifs de modulation non-linéaire de la coda. . . . .	101
4.10	Aperçu du dispositif expérimental nécessaire aux mesures de modulation non-linéaire de la coda : a) vue globale de l'installation dans la salle climatisée de l'Ecole Centrale, b), zoom sur une éprouvette. . . . .	101

4.11	Intérêt de l'analyse de la coda pour la détection de petites évolutions des signaux reçus induites par l'excitation par une pompe d'un échantillon fissuré : a) changement imperceptible pour une fenêtre temporelle au début du signal, b), changement perceptible pour une fenêtre temporelle en fin de signal. . . . .	102
4.12	Signal enregistré pour une éprouvette non fissurée et localisation de la fenêtre temporelle d'analyse. . . . .	103
4.13	Photographie du tomographe utilisé et disposition des différents éléments. . . . .	104
4.14	Images 2D du mortier étudié issues de la technique de tomographie aux rayons X sur un échantillon d'environ 15 mm de large : a) image brute obtenue pour un certain angle d'orientation de l'échantillon de mortier par rapport à la source et, b) projection 2D selon un plan horizontal après la reconstruction. . . . .	104
5.1	Comportements possibles en flexion trois points lors du rechargement pour différents états de cicatrisation et comparaison avec les éprouvettes de référence correspondantes pour l'état non cicatrisé et l'état fissuré. . . . .	110
5.2	Illustration des grandeurs sélectionnées pour la détermination des regains mécaniques. . . . .	112
5.3	Influence de l'âge de fissuration sur les indicateurs de regain de résistance pour les séries de mortier M-0,35-(10h-24h-3j-8j)-10-2sem-meca. . . . .	113
5.4	Influence de l'âge de fissuration sur les indicateurs secondaires de regain de résistance définis par rapport à la force de déchargement (comme Granger (2006)) a) et, b) forces au pic obtenues pour les différentes éprouvettes pour les séries de mortier M-0,35-(10h-24h-3j-8j)-10-2sem-meca. . . . .	113
5.5	Influence de l'âge de fissuration sur les indicateurs de regain de résistance pour les séries de mortier de Ductal <sup>®</sup> D-0,2-1j-10-3j-meca, D-0,2-4j-10-10j-meca, D-0,2-8j-10-5sem-meca, D-0,2-2sem-10-4sem-meca et D-0,2-6sem-10-10sem-meca. . . . .	114
5.6	Influence de la durée de cicatrisation sur les indicateurs de regain de résistance pour les séries de mortier M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca fissurées à 1 j et M-0,35-3j-10-(2sem-5sem)-meca fissurées à 3 j. . . . .	115
5.7	Influence de la durée de cicatrisation sur les indicateurs de regain de rigidité pour les séries de mortier M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca fissurées à 1 j et M-0,35-3j-10-(2sem-5sem)-meca fissurées à 3 j. . . . .	116
5.8	Influence de la largeur initiale de fissure sur les indicateurs de regain de rigidité et de résistance pour les séries de mortier M-0,35-24h-(5-10-20)-2sem-meca et M-0,35-24h-(5-20)-15sem-meca. . . . .	117
5.9	Influence du rapport E/C sur les regains de résistance pour les séries de mortier M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca, M-0,42-24h-10-(2sem-5sem)-meca et M-0,5-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem)-meca, et les séries de pâte de ciment P-(0,25-0,3-0,35)-24h-10-5sem-meca. . . . .	118
6.1	Observation au MEB de la pâte de ciment avec une fissure artificielle créée à 1 j et cicatrisée 2 j (P-0,25-1j-20-2j-MEB-art) : a) premiers produits de cicatrisation détectés après polissage (zones analysées par EDS : numérotées pour les produits de cicatrisation, non numérotées pour la matrice), b) cristaux de portlandite volumineux obstruant la fissure. . . . .	123

6.2	Graphiques relatifs aux compositions chimiques des produits de cicatrisation et des zones de la matrice détaillés figure 6.1a : a) $Al/Ca = f(Si/Ca)$ et, b) $Ca/Si = f(Al/Si)$ avec éléments de référence correspondant aux deux types de produits de cicatrisation observés par Huang <i>et al.</i> (2013). . . . .	123
6.3	Produits de cicatrisation observés au MEB après quatre semaines de cicatrisation : a) C-S-H de faible densité (P-0,25-1j-20-4sem-MEB-art) et, b) portlandite en feuillets (P-0,25-2j-20-4sem-MEB-art). . . . .	124
6.4	« Cas extrêmes » de cicatrisation : a) cicatrisation très limitée pour une fissure de largeur locale initiale voisine de 100 $\mu\text{m}$ avec auréoles de diffusion visibles (P-0,25-3j-20-4sem-MEB-art) et, b) cicatrisation surfacique d'une fissure de largeur initiale proche de 200 $\mu\text{m}$ par précipitation d'aiguilles d'ettringite (P-0,25-7j-20-4sem-MEB-art). . . . .	125
6.5	Cicatrisation des fissures créées à 7 j ou 3 mois : a) cristaux de portlandite dans la fissure (P-0,25-7j-20-4sem-MEB-art), b) efflorescence surfacique de calcite (P-0,25-3m-20-4sem-MEB-art), c) calcite présente à l'intérieur de la fissure (P-0,25-3m-20-4sem-MEB-art) et, d) C-S-H formé à proximité immédiate d'un anhydre (P-0,25-7j-20-4sem-MEB-art). . . . .	126
6.6	Repérage des produits de cicatrisation : a) cas de repérage aisé avec re-fissuration entre les produits de cicatrisation et la matrice (P-0,25-1j-10-3m-MEB) et, b) cas de repérage fastidieux avec zones indiquées de 1 à 4 pouvant correspondre à des produits de cicatrisation (du plus probable au moins probable) (P-0,25-1j-10-3m-MEB). . . . .	127
6.7	Produits de cicatrisation dans des fissures réelles créées au jeune âge : a) produit fibreux re-fissuré (P-0,25-5j-10-3m-MEB) et, b) produit plus dense avec indication des zones analysés avec la sonde EDS (1 et 2 font partie du produit de cicatrisation, 3 et 4 sont respectivement des C-S-H et de la portlandite de la matrice) (P-0,25-1j-10-3m-MEB). . . . .	127
6.8	Graphiques relatifs aux compositions chimiques des produits de cicatrisation et des zones de la matrice détaillés figure 6.7b pour une fissure réelle : a) $Al/Ca = f(Si/Ca)$ et, b) $Ca/Si = f(Al/Si)$ avec éléments de référence correspondant aux deux types de produits de cicatrisation observés par Huang <i>et al.</i> (2013). . . . .	128
6.9	Histogramme des modules d'Young calculés à partir des essais d'indentation réalisés sur mortiers. . . . .	131
6.10	Contrôles réalisés au MEB avant et après indentation : a) inspection de la taille des phases sur la pâte de ciment P-0,35-2m-Ind et, b) vérification a posteriori de l'espacement des indents et de leurs empreintes sur des phases dissociées. . . . .	131
6.11	Résultats d'indentation sur les pâtes de ciment non fissurées P-(0,25-0,35)-2m-Ind pour au moins 400 indents réalisés avec une force de 10 mN : a) fonction de répartition et, b) densité de probabilité. . . . .	132
6.12	Résultats d'indentation sur les pâtes de ciment des mortiers non fissurés MG-(0,35-0,5-0,65)-8ans-Ind pour au moins 250 indents réalisés avec une force de 10 mN : a) fonction de répartition et, b) densité de probabilité. La fonction de répartition associée à l'échantillon MG-0,65-8ans-Ind est une estimation réalisée en filtrant les résultats à 50 GPa étant donné la mesure de forts modules d'Young probablement associés à la proximité avec des grains de sable. . . . .	133

6.13	Variabilité des résultats de l'algorithme de déconvolution pour plusieurs paramètres d'entrée appliqués au cas de l'échantillon P-0,35-2m-Ind 10mN en considérant initialement 5 phases : a) modules d'indentation attribués aux différentes phases en fonction de l'erreur et, b) influence du module d'indentation attribué à la troisième phase sur les proportions des phases. . . . .	134
6.14	Variabilité des résultats de l'algorithme de déconvolution pour plusieurs force d'indentation (échantillon P-0,25-2m-Ind 10mN) : a) modules d'Young calculés pour les trois premières phases et la dernière phase et, b) proportions correspondantes des phases. . . . .	135
6.15	Influence du rapport E/C sur les résultats d'indentation déconvolués : a) modules d'Young et, b) proportions des phases. . . . .	137
6.16	Visualisation au MEB d'une sous-zone de la matrice d'indents réalisée sur l'échantillon P-0,35-2m-Ind : a) repérage des indents et, b) coloration des différentes phases détectées par le logiciel de post-traitement des données issues de la sonde EDS. . . . .	138
6.17	Essai d'indentation sur des produits de cicatrisation : a) Visualisation au MEB des cristaux indentés avec indents de repérage et, b) courbe profondeur d'indentation - charge obtenue. . . . .	138
6.18	Observation au microscope de la zone indentée proche de la fissure cicatrisée et refissurée (unités du réticule en micromètres, la barre d'échelle représente 50 $\mu\text{m}$ ). . . . .	139
6.19	Cartographie des modules d'indentation calculés pour la zone d'indentation située à proximité de la fissure cicatrisée puis refissurée présentée en figure 6.18. . . . .	139
6.20	Répartition des modules d'indentation en fonction de la distance à la fissure.	140
7.1	Evolution du coefficient de diffusivité en fonction de l'endommagement adoptée pour la simulation de l'entrée de l'eau dans la fissure . . . . .	145
7.2	Schéma récapitulatif du modèle mésoscopique destiné à l'étude des regains mécaniques dus à la cicatrisation. . . . .	146
7.3	Maillage, géométrie, schéma de position du capteur CMOD, de la force et des appuis des poutres numériques étudiées pour le modèle mésoscopique. . . . .	147
7.4	Comparaison des courbes de pré-fissuration numérique et expérimentale (Granger <i>et al.</i> , 2007; Granger, 2006) . . . . .	148
7.5	Endommagement résiduel après 20 j de cicatrisation : a) avec un coefficient de diffusivité et une vitesse d'hydratation « normales » et, b) avec une vitesse d'hydratation accélérée (la fissure est rapidement comblée près des zones d'entrée d'eau et se comble plus lentement ensuite ailleurs). . . . .	149
7.6	Largeur de fissure numérique initiale (en mètres) (a) et, b) schéma explicatif du modèle de cicatrisation à deux phases. . . . .	150
7.7	Influence de l'étendue de la zone cicatrisée sur les courbes de rechargement mécanique numériques en comparaison avec les courbes expérimentales (h est la hauteur de la zone cicatrisée, $h_c$ est la hauteur initiale de la fissure). . . . .	152
7.8	Courbes de rechargement expérimentales et numériques pour différentes échéances de cicatrisation. . . . .	153
7.9	Aperçu de l'interface graphique de CemPP avec au centre une fenêtre de définition d'une passe de transformation. . . . .	156

7.10	Exemple du processus de cicatrisation en utilisant CemPP : en haut, coupe d'un volume de pâte avec une fissure de 10 $\mu\text{m}$ venant d'être créée à 1 j et, en bas, même coupe après 196 h de cicatrisation. . . . .	157
7.11	Sous-volume utilisé pour les calculs micro-mécaniques pour l'échantillon fissuré à 24 h et cicatrisé 194 h (environ 8 j) avec indication des conditions aux limites considérés pour le calcul et coloration selon les modules d'Young des phases. . . . .	159
7.12	Schéma récapitulatif du couplage CemPP - Cast3M. . . . .	159
7.13	Composition et distribution des produits de cicatrisation issus du modèle CemPP : a) distribution spatiale perpendiculairement à la fissure et, b) évolution du ratio C-S-H / CH à différents endroits à mesure du comblement de la fissure. . . . .	161
7.14	Regains mécaniques prédits par le modèle CemPP en fonction du temps de cicatrisation pour des fissures initiales planes de largeur 5 $\mu\text{m}$ ou 10 $\mu\text{m}$ créées à différents âges. . . . .	162
7.15	Cinétique de regains pour des fissures initiales planes de largeur 5 $\mu\text{m}$ ou 10 $\mu\text{m}$ créées à 24 h. . . . .	162
7.16	Cinétiques comparées des regains mécaniques et du taux de remplissage au centre de la fissure pour des fissures initiales planes de largeur 10 $\mu\text{m}$ créées à 24 h pour un rapport E/C de 0,35. . . . .	163
7.17	Comparaison de deux pâtes après 24 h de cicatrisation suivant une fissuration à 24 h : pâte de rapport E/C de 0,2 et pâte de rapport E/C de 0,4. . . . .	164
7.18	Influence des paramètres liés au ciment : a) quantités de produits de cicatrisation dans la fissure pour des rapports E/C entre 0,2 et 0,5 et une finesse de 3800 $\text{cm}^2/\text{g}$ et, b) influence de la finesse du ciment sur la quantité totale de produits et la quantité de C-S-H créées pour des finesses de 3400 $\text{cm}^2/\text{g}$ et 3800 $\text{cm}^2/\text{g}$ . . . . .	165
8.1	Epaisseurs moyennes de calcite créée durant les trois premiers jours pour les différentes éprouvettes. . . . .	171
8.2	Evolution des largeurs de fissures mesurées ponctuellement avec régressions linéaires choisies comme indicateurs simples de suivi. . . . .	172
8.3	Observation microscopique et largeurs de fissure ( $\mu\text{m}$ ) des échantillons ayant suivi une cure à 80 % d'humidité relative après 48 h d'immersion dans de l'eau courante (a) ou dans de l'eau chargée en $\text{CO}_2$ (création de cristaux)(b). . . . .	172
8.4	Résultats des observations microscopiques des éprouvettes M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec et M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec-carbo après 48 h : (a) épaisseur du produit de cicatrisation, (b) pourcentage de cicatrisation. . . . .	173
8.5	Comparaison des images obtenues grâce aux microscopes pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo avec un grossissement $\times 10$ : a) image reconstruite à partir du microscope optique 3D (la barre d'échelle représente 50 $\mu\text{m}$ ), et b) image obtenue avec un microscope 2D à focale inverse. . . . .	174
8.6	Comparaison des images reconstruites avec filtre de hauteur pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-7j-Coda-Mic3D-Tomo : a) après fissuration et, b) après cicatrisation. . . . .	175

8.7	Calcul d'un profil moyenné pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-7j-Coda-Mic3D-Tomo : a) aperçu de la zone sélectionnée perpendiculairement à la fissure d'une largeur de 200 $\mu\text{m}$ (la barre d'échelle représente 50 $\mu\text{m}$ ) et, b) évolution du profil due à la cicatrisation. . . . .	176
8.8	Détermination du volume de fissure apparent à partir des observations au microscope 3D : a) principe de mesure du volume situé en dessous d'un plan parallèle à la surface pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo et, b) évolution du rapport entre le volume après cicatrisation et le volume initial après fissuration pour les différentes éprouvettes en fonction de leur temps de cicatrisation. . . . .	177
8.9	Suivi de la cicatrisation par l'analyse des courbes de Abbott-Firestone associées aux images 3D : a) évolution de la courbe pour une même zone de l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo et, b) dérivées des courbes permettant la détermination approximative de l'aire fissurée. . . . .	178
8.10	Evolution des ratios des aires des courbes de Abbott-Firestone entre 90 % et 99,9 % entre éprouvettes cicatrisées et éprouvettes fissurées en fonction du temps d'immersion. . . . .	178
8.11	Résultats de l'analyse d'interférométrie de la coda modulée par des ondes de pompe pour les éprouvettes de la série M-0,35-14j-65-0j-Coda-sec (1) : a) variations de vitesse des ondes en fonction de l'étape de sollicitation, b) variations de vitesse corrigées en fonction de l'étape de sollicitation, c) amplitude d'excitation pour chaque étape et, d) coefficient de décorrélation en fonction de l'étape de sollicitation. Un nom suivi de « _coda » signifie que l'éprouvette n'est pas sollicitée par la pompe. . . . .	180
8.12	Dépendance des mesurables coda en fonction des facteurs d'amplification de pompe pour les deux séries d'échantillons avec les régressions linéaires (resp. quadratiques) associées pour les coefficients de variation de vitesse (resp. coefficients de décorrélation). . . . .	181
8.13	Dépendance des mesurables coda en fonction des facteurs d'amplification de pompe pour les deux séries d'échantillons avec les régressions linéaires (resp. quadratiques) associées pour les coefficients de variation de vitesse (resp. coefficients de décorrélation). . . . .	182
8.14	Schéma illustratif de l'expérience pour 3 des 6 éprouvettes (série M-0,35-3m-50-7j-Coda-S1) avec mesures à l'état sain, après fissuration, après cicatrisation et après fissuration ou re-fissuration de certaines éprouvettes. . . . .	182
8.15	Comparaison des alpha mesurés dans l'état sain, fissuré, cicatrisé, re-fissuré pour une même éprouvette (S1A). . . . .	183
8.16	Observation microscopique d'une zone fissurée de l'échantillon M-0,35-3m-50-7j-Coda-S1A après cicatrisation (a) et après re-fissuration (b). . . . .	183
8.17	Enveloppe de l'intensité normalisée de la coda enregistrée sur le même échantillon pour 3 états d'endommagement (sain, fissuré, cicatrisé) avec les différents coefficients de diffusion. . . . .	185
8.18	Evolution des paramètres non-linéaires sur l'échantillon S2-7 pour 3 états d'endommagement (sain, fissuré, cicatrisé) en fonction des niveaux de pompes : a) évolution de la variation de vitesse, b) évolution du coefficient de décorrélation, c) déplacements mesurés à l'interféromètre laser pour les différents paliers d'amplitude de pompe imposés et, d) régression quadratique des valeurs de $K_d$ en fonction des déplacements mesurés autour de la pompe pour les différents paliers d'amplitude de pompe. . . . .	186

8.19	Evolution du paramètre non-linéaire $\alpha_{K_d}$ au cours du temps pour les différents échantillons. Au jour 0, les mesures correspondent à l'état sain, au jour 3, les mesures correspondent aux échantillons fissurés et ensuite aux échantillons cicatrisés. . . . .	187
8.20	Evolution du paramètre non-linéaire $\alpha_{K_d}$ au cours du temps pour les différents échantillons. Au jour 0, les mesures correspondent à l'état sain, au jour 3, les mesures correspondent aux échantillons fissurés et ensuite aux échantillons cicatrisés. . . . .	187
8.21	Evolution des paramètres de diffusion au cours du temps pour les différents échantillons : a) ATME et, b) coefficient d'amortissement $\xi$ . . . . .	188
8.22	Détection de produits comblant la fissure à proximité de la surface grâce à la tomographie aux rayons X pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo. . . . .	189
8.23	Détection de produits de cicatrisation à proximité de particules claires présumées être des anhydres pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-7j-Coda-Mic3D-Tomo. . . . .	189
9.1	Schéma du modèle de transport réactif 1D développé. . . . .	193
9.2	Evaluation du contenu et du pH de l'eau de fissure et des premières couches de mortier pour les deux hypothèses : avec portlandite uniquement ou avec portlandite et C-S-H. Les profondeurs négatives correspondent à la fissure. . . . .	195
9.3	Influence de la prise en compte de la diminution locale de la porosité sur le transport sur les profils de fractions volumiques de calcite et de portlandite ainsi que de porosité après 15 j d'immersion dans de l'eau enrichie en $\text{CO}_2$ : a) sans prise en compte de l'effet de l'évolution de la porosité sur la diffusivité et, b) avec prise en compte de cet effet selon l'équation 9.3. . . . .	196
9.4	Influence de la prise en compte de l'évolution de la porosité pour le calcul de la diffusivité sur l'évolution de la quantité de calcite créée et l'évolution de la porosité. L'annulation de la porosité a lieu dans le mortier à 0,5 mm de la surface dans ce cas-là. . . . .	196
9.5	Influence des conditions de cure sur le potentiel d'auto-cicatrisation : a) fractions volumiques des phases et porosité après 15 j d'immersion dans l'eau pour un échantillon numérique de teneur en portlandite de 10 % et surface et l'échantillon de référence (teneur en portlandite homogène égale à 20 %) et, b) évolution respectives dans épaisseurs de calcite précipitant dans la fissure. . . . .	197
9.6	Influence des conditions environnementales sur la cicatrisation : a) influence d'un flux d'eau parallèle à la fissure sur l'évolution du contenu en calcite dans la fissure et, b) influence de la concentration en ion bicarbonates dans l'eau sur la précipitation de calcite dans la fissure. . . . .	198

# Liste des tableaux

2.1	Largeurs de fissures cicatrisables selon le gradient hydraulique et la stabilité de la fissure (Edvardsen, 1999a). . . . .	71
2.2	Valeurs recommandées de largeur de calcul pour fissures en fonction des classes d'exposition et du type de béton selon l'Eurocode 2 (NF EN 1992-1-1) (en mm). . . . .	72
3.1	Composition des mortiers étudiés (pour un mètre cube). . . . .	86
3.2	Récapitulatif des essais. . . . .	91
6.1	Modules d'indentation issus de l'algorithme de déconvolution pour les différents échantillons de pâte de ciment (déconvolution suivant 5 phases sauf pour l'échantillon MG-0,65-8ans-Ind 5mN où une déconvolution à 3 phases a été appliquée pour les valeurs inférieures à 45 GPa). . . . .	136
7.1	Paramètres mécaniques d'entrée du modèle pour la pré-fissuration des échantillons sains (les valeurs indiquées (*) sont issues de mesures expérimentales (Granger, 2006)). . . . .	148
7.2	Paramètres mécaniques obtenus par analyse inverse des courbes expérimentales de rechargement dans éprouvettes de Granger <i>et al.</i> (2007). . . . .	153
7.3	Modules d'élasticité attribués aux différentes phases des pâtes de ciment. . . . .	158
8.1	Conditions de cure, de cicatrisation et CMOD à la fin du déchargement pour les différents échantillons observés au microscope 2D. . . . .	170
8.2	Échantillons fissurés, conditions de cure et de cicatrisation pour la détection de la fissuration par la coda. . . . .	179
8.3	Paramètres géométriques des fissures. . . . .	179
8.4	Coefficients de régression linéaire (resp. quadratiques) de la dépendance des variations de vitesse (resp. coefficients de décorrélation) en fonction des facteurs d'amplification de pompe pour les deux séries d'échantillons. Les mesures correspondantes aux échantillons fissurés sont indiquées en gras.	181



# Introduction générale

Les matériaux cimentaires recouvrent une très grande partie de la planète et leur utilisation est toujours en forte croissance du fait de l'accroissement global de la population et de la nécessité de construire de grands ensembles urbains. Ces matériaux composites, connus depuis l'Antiquité, ont un coup économique faible pour de bonnes performances. Ils permettent ainsi la construction rapide d'ouvrages de grande ampleur ou de bâtiments à partir d'une formulation reposant sur l'utilisation de produits locaux. Bien que faciles d'accès et bon marché, les matériaux cimentaires doivent être formulés de manière à prendre en compte leur relation avec leur environnement tout au long de leur cycle de vie, sous peine de dégradation accélérée sous forme de fissuration notamment. La volonté des acteurs du monde du Génie Civil, qu'ils soient maîtres d'œuvre, maîtres d'ouvrage ou même usagers, d'améliorer la durabilité des constructions est née d'une prise de conscience de l'impact de la filière Génie Civil sur l'environnement et du bienfait d'une bonne durabilité d'un point de vue économique. La durabilité des structures de Génie Civil est grandement influencée par leur état de fissuration. L'apparition de fissures ou de micro-fissures dans les matériaux cimentaires est courante. Des fissures peuvent se développer à partir du très jeune âge (retrait) jusqu'à la fin de vie (surcharge, accident) et réduisent potentiellement, dès leur apparition, la durée de vie de la structure en favorisant la pénétration d'agents agressifs. La compréhension, la maîtrise et l'utilisation du phénomène d'auto-cicatrisation – en tant que refermeture complète ou partielle de fissures ou micro-fissures - des matériaux cimentaires s'inscrivent dans une volonté de recherche de durabilité des constructions. Le phénomène d'auto-cicatrisation a deux intérêts majeurs dans cette optique : bloquer la pénétration des agents agressifs et/ou restaurer les propriétés mécaniques originelles de la structure afin d'éviter une ruine prématurée.

## 1) L'auto-cicatrisation : rêve ou réalité ?

A l'heure où les matériaux cimentaires sont omniprésents dans des structures sensibles telles que les centrales nucléaires et certains ouvrages d'art, il convient de maîtriser leur durabilité et de limiter leurs risques et leurs coûts directs ou indirects. Le contrôle de la fissuration de ces ouvrages en matériaux cimentaires est alors crucial. Lorsqu'elles sont visibles, les fissures peuvent généralement être comblées manuellement par injection de coulis adaptés aux réparations. Dans certains cas, elles contraignent à la reconstruction de la pièce ou de l'ouvrage de manière prématurée. On perçoit alors bien l'impact économique direct qu'elles occasionnent. Mais elles sont aussi la cause d'impacts économiques indirects tels que la création de ralentissements de la circulation lors de travaux de réparation par exemple. Elles ont même certaines fois des impacts plus tragiques consécutifs à la ruine de la structure. Dans ces derniers cas, les fissures n'ont généralement pas pu être décelées au préalable par les méthodes d'observation courantes, ou se sont développées à des endroits inaccessibles par les outils de mesure. L'intérêt de formuler des matériaux cimentaires avec des propriétés auto-cicatrisantes est donc multiple, à la fois économique et sécuritaire.

Les ouvrages construits selon le respect des Eurocodes sont dimensionnés de manière à respecter une durée de vie explicite définie selon l'usage dans l'Eurocode 0. Mais, malgré toutes les recherches déjà menées en laboratoire, peut-on être sûrs que le tunnel sous la Manche ou le viaduc de Millau atteindront sans dégradations préjudiciables les cent vingt années de durée de vie initialement espérées? L'utilisation de matériaux adaptés à l'environnement, de méthodes de mise on œuvre et de cure soignées, d'outils de calcul prenant en compte les dégradations possibles des ouvrages ne garantissent pas une durée de vie a priori : le cycle de vie d'un ouvrage reste une inconnue dans le processus de dimensionnement.

Le risque de fissuration retient l'attention de nombreuses parties prenantes. Tout d'abord, lorsque les fissures sont visibles, elles nuisent à l'esthétique et sont jugées indésirables par les architectes, maîtres d'ouvrages et usagers. Ensuite, les concepteurs cherchent à diminuer autant que possible l'apparition de fissures qui conduisent à des durées de vie plus faibles. Lorsque les fissures sont prises en compte dans les codes de construction comme l'Eurocode 2, les largeurs de fissures admissibles influencent grandement les résultats des calculs de dimensionnement (sections minimales d'armatures dans les zones tendues).

De ce fait, il serait bienvenu de pouvoir cicatrifier les fissures qui apparaissent dans les structures en béton et, si possible, de manière prévisible de sorte que la durée de vie des structures puisse être augmentée (van Breugel, 2009). L'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires sans intervention extérieure a été rapportée dès le XIX<sup>ème</sup> siècle par l'Académie des Sciences selon Loving (1936). Cependant, ses conditions d'apparition et les principes qui sous-tendent le phénomène n'ont été mis au jour qu'au cours du XX<sup>ème</sup> siècle (Abrams, 1925; Loving, 1936; Turner, 1937; Lauer et Slate, 1956; Edvardsen, 1999b). Pendant longtemps, l'auto-cicatrisation interroge et surprend, au point que, sur le chantier du Parc des Princes à Paris (1968 - 1972) des ouvriers font part de leur étonnante découverte matinale à Pierre Richard, directeur scientifique de la société Bouygues : des éléments qu'ils avaient observés fissurés la veille ne présentent plus de fissures visibles une fois la nuit passée<sup>1</sup>... A ce jour encore, de nombreuses inconnues persistent alors même que les travaux autour du sujet s'accélèrent.

## 2) Problématique

La plupart des travaux de recherche récents au sujet du phénomène d'auto-cicatrisation ont été développés autour d'essais de perméabilité afin de suivre et quantifier les regains dus au comblement de la fissure (Edvardsen, 1999b; Reinhardt et Jooss, 2003; Van Tittelboom *et al.*, 2012; Ducasse-Lapeyrosse, 2014). Ces essais sont généralement complétés grâce à des techniques d'observation classiques comme la microscopie optique en surface des échantillons (Van Tittelboom *et al.*, 2012) ou le microscope électronique à balayage sur des échantillons re-fracturés ou découpés perpendiculairement à la fissure *à la fin des autres essais* (Huang *et al.*, 2013). L'importance du phénomène dans les problèmes d'étanchéité (centrales nucléaires mais aussi tunnels, fondations ou parkings) et de limitation des transferts a ainsi largement été mise en évidence expérimentalement même si de fortes disparités en termes de largeurs de fissures cicatrifiables (Van Tittelboom, 2012) et de regains réels d'imperméabilité (Hearn, 1998) sont rapportés. Ces fortes disparités et la multiplication des études associées à l'auto-cicatrisation révèlent un manque de compréhension sur la nature du phénomène, ses conditions d'apparition et de développement.

---

1. Propos rapportés par Pierre Richard à Ahmed Loukili.

Le développement de nouvelles techniques non-destructives permettant son suivi en laboratoire (Abdel-Jawad et Haddad, 1992; In *et al.*, 2013) puis in situ pourraient mener à sa maîtrise et à l'optimisation de son utilisation dans le futur. Pour essayer d'éclairer les résultats expérimentaux hétérogènes, quelques rares travaux numériques se sont penchés sur la problématique du comblement des fissures du fait de l'auto-cicatrisation (Huang et Ye, 2012; Lv et Chen, 2012, 2013). Ces premiers modèles prometteurs, néanmoins loin d'être prédictifs et généralement ajustés selon des données expérimentales, laissent entrevoir la possibilité de quantifier les gains associés à la cicatrisation.

L'aspect mécanique du phénomène d'auto-cicatrisation est moins étudié récemment, et la majorité des études le concernant sont anciennes (Lauer et Slate, 1956; Dhir *et al.*, 1973; Granger, 2006; Granger *et al.*, 2007). Même si les gains mécaniques possibles grâce à la cicatrisation semblent limités à des fissures de seulement quelques micromètres de largeur lorsqu'il s'agit d'un endommagement par flexion ou par traction (Ter Heide, 2005; Granger *et al.*, 2007), leur étude nécessite incontestablement d'être étoffée, notamment du point de vue de l'origine des gains mécaniques (produits concernés, développement, conditions favorables d'apparition), pour une meilleure résistance et un meilleur comportement en service (limitations des flèches et déflexions) des ouvrages en béton. De plus, étant donné que les performances mécaniques et la durabilité des matériaux cimentaires sont étroitement liés, il apparaît aujourd'hui nécessaire de proposer une vision globale sur l'auto-cicatrisation et les bénéfices potentiels qu'elle peut engendrer, en partant de la compréhension des phénomènes fondamentaux qui sont à son origine, jusqu'à sa traduction à l'échelle des structures.

Enfin, avec l'accélération de l'évolution climatique (den Heede et Belie, 2014) et les nouveaux défis qui se posent à l'Homme quant à son avenir sur la planète (nécessité du recyclage des matériaux de construction (Debieb *et al.*, 2010) et de l'optimisation des matériaux de construction par rapport à leur usage (De Sutter *et al.*, 2014)), la question de l'influence des conditions environnementales sur l'apparition du phénomène mérite d'être étudiée au même titre que l'influence de la composition du matériau lui-même.

### 3) Méthodologie

Afin de contribuer à la résolution de la problématique énoncée précédemment, le travail réalisé au cours de la thèse sera présenté en quatre parties.

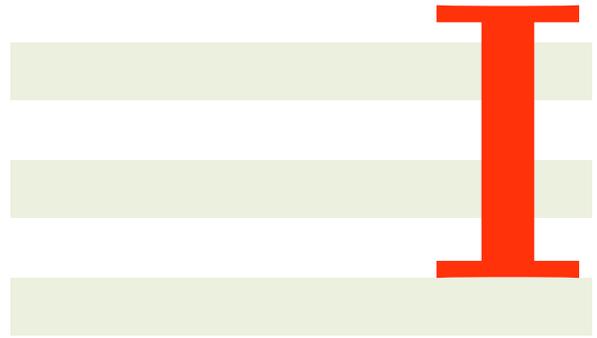
La première partie est une synthèse bibliographique de quelques généralités concernant les matériaux cimentaires notamment leur hydratation, leurs propriétés mécaniques, leurs dégradations par carbonatation et lixiviation et le contrôle non-destructif de la fissuration (chapitre 1) qui peut sembler utile avant d'énoncer les principaux résultats déjà obtenus concernant l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires (chapitre 2).

La deuxième partie présente ensuite les méthodes et techniques expérimentales développées pour répondre à la problématique. Le chapitre 3 détaille les matériaux utilisés, les conditions de cicatrisation considérées, une brève description des essais mécaniques et contient un récapitulatif des essais réalisés. Enfin, les techniques de caractérisation et de suivi sont dépeintes dans le chapitre 4.

Les deux dernières parties regroupent les principaux résultats obtenus au cours de la thèse. Étant donné que la fissuration peut intervenir à différents moments au cours de la durée de vie d'un ouvrage, le développement du phénomène d'auto-cicatrisation et les gains possibles qui en découlent seront discutés en fonction de l'âge du matériau. Comme nous l'expliquerons dans le chapitre 5, cette distinction a un sens, notamment par rapport aux gains mécaniques possibles qui constituent le fil conducteur de la troisième partie.

Une étude des produits de cicatrisation au microscope électronique à balayage et à l'aide d'essais de micro-indentation sera présentée dans le chapitre 6 pour essayer d'expliquer les regains mécaniques observés à l'échelle mésoscopique. Ensuite, des modèles en rapport avec les regains mécaniques seront développés. Un modèle chemo-hydro-mécanique mésoscopique et un modèle micro-mécanique seront introduits dans le chapitre 7 et nous discuterons leurs intérêts respectifs.

Enfin, la quatrième partie traite de l'auto-cicatrisation à un âge mature lorsque un comblement de la fissure semble possible mais que les regains mécaniques demeurent limités. Le chapitre 8 regroupe les résultats concernant le suivi de l'auto-cicatrisation par différentes méthodes non-destructives dont la méthode de modulation non-linéaire de la coda. Pour clore ce travail, nous présenterons dans le chapitre 9 un modèle de transport réactif permettant d'étudier la création de calcite dans la fissure en fonction des réactions entre le béton et son environnement.



## Synthèse bibliographique

« Als ik zou willen dat je het begreep, had ik het wel beter uitgelegd. », Johan Cruijff.



# Hydratation, dégradations et contrôle des matériaux cimentaires

Le phénomène d'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires fait l'objet d'un intérêt croissant depuis une dizaine d'années. Le développement de bétons auto-cicatrisants s'accélère, que cela soit grâce à l'usage de produits spécifiques ou par l'utilisation du phénomène naturel. Le phénomène naturel d'auto-cicatrisation est complexe et repose sur des mécanismes physico-chimiques couplés. Les regains mécaniques ou d'imperméabilité qu'il peut engendrer le sont tout autant puisque le matériau final peut être qualifié de très fortement hétérogène : la présence d'une fissure engendre une anisotropie dans un matériau cimentaire hétérogène par nature, le comblement de cette fissure conduit à un matériau encore plus hétérogène. Il nous apparaît donc nécessaire de présenter dans ce premier chapitre introductif quelques généralités concernant les matériaux cimentaires et les techniques non-destructives qui sont dédiées à leur auscultation. L'accent est mis sur la physico-chimie des matériaux cimentaires par la description des processus d'hydratation et des processus qualifiés couramment de processus de dégradation. Ensuite, puisque le travail de thèse s'oriente principalement sur une caractérisation mécanique du phénomène d'auto-cicatrisation, une brève section est dédiée au comportement mécanique des matériaux cimentaires. Enfin, la dernière partie de ce chapitre traite du contrôle non-destructif des matériaux cimentaires. Les grandes familles de techniques permettant le suivi et la quantification de l'état de fissuration des matériaux cimentaires seront présentées avant de détailler les premiers résultats concernant la technique de modulation non-linéaire de la coda obtenus par [Zhang \(2013\)](#) dans le cadre de l'interférométrie de la coda.

## 1.1 Physico-chimie des matériaux cimentaires

### 1.1.1 Hydratation des matériaux cimentaires

#### 1.1.1.1 Le ciment Portland

##### Fabrication

La base du ciment Portland, le clinker, est fabriquée à partir de la transformation de roches calcaires (contenant de la calcite  $\text{CaCO}_3$ , représentant 80 % de la masse initiale) et d'argiles (ou marnes) (contenant de la silice et des alumines  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pour environ 20 % de la masse initiale) provenant de carrières. Selon l'origine des matières premières, ce mélange peut être corrigé par apport de bauxite, oxyde de fer ou autres matériaux fournissant le complément d'alumine et de silice requis pour atteindre la composition souhaitée. Après extraction, les calcaires et argiles sont ensuite concassés, homogénéisés puis portés à haute température dans des fours (1450 °C) jusqu'à fusion. Vers 900 °C, la calcite se décompose en oxyde de calcium en dégageant du dioxyde de carbone, c'est la calcination. La composition est alors de 65 à 70 % de chaux ( $\text{CaO}$ ), 18 à 24 % de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 4 à 8 % d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et 1 à 6 % d'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Autour de la température de fusion a lieu la clinkérisation pendant laquelle l'oxyde de calcium réagit avec la silice, l'alumine et l'oxyde ferreux pour former des silico-aluminates de calcium. Le produit formé après refroidissement (trempe) à l'air ambiant est le clinker. Après un broyage fin, des particules dont la taille est de seulement quelques micromètres sont obtenues. La finesse résultante, aussi appelée surface spécifique, est autour de 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Elle conditionne la réactivité du ciment. Enfin, du gypse est ajouté à hauteur de 3 à 5 % pour éviter une prise trop rapide qui conduirait à une fissuration précoce. Enfin, avant d'être mis en sac et distribué, le ciment peut se voir mélangé à des additions telles que les fillers calcaires, la fumée de silice, les laitiers de haut-fourneau ou des cendres volantes. Au final, le ciment ainsi composé est classé dans une des cinq grandes familles (CEM I à CEM V selon la norme européenne EN 197-1 :2000).

##### Constituants

Le ciment Portland est constitué de cristaux hydrauliques appelés anhydres qui présentent l'intérêt de former d'autres minéraux appelés hydrates qui s'organisent en une structure mécaniquement résistante. Les principaux anhydres, leurs compositions chimique et cimentière<sup>1</sup> ainsi que leurs proportions approximatives sont les suivants :

- la silicate tricalcite  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  également dénommée « alite » notée  $\text{C}_3\text{S}$  (50 à 70 %)
- la silicate bicalcite  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  également dénommée « bélite » notée  $\text{C}_2\text{S}$  (5 à 25 %)
- l'aluminate tricalcite  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  notée  $\text{C}_3\text{A}$  (2 à 12 %)
- l'alumino-ferrite tétracalcite  $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  notée  $\text{C}_4\text{AF}$  (0 à 15 %)

Le ciment vendu contient aussi du gypse ( $\text{CaSO}_4 : 2 \text{H}_2\text{O}$  noté  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ) comme expliqué précédemment, de la chaux libre ( $\text{CaO}$ ) n'ayant pas été transformée dans le four dont le pourcentage ne doit pas excéder 2 % dans le clinker pour ne pas provoquer une expansion en présence d'eau et d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) appelée périclase qui peut être à l'origine d'une expansion par réaction avec l'eau. Le ciment contient aussi des impuretés à l'origine de la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  dans la solution interstitielle ainsi que des traces de métaux lourds, issus de la combustion nécessaire à sa fabrication.

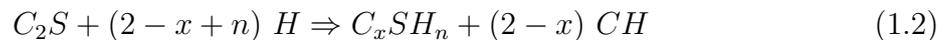
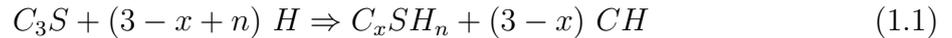
---

1. Notation cimentière :  $\text{C}=\text{CaO}$ ,  $\bar{\text{C}}=\text{CO}_2$ ,  $\text{S}=\text{SiO}_2$ ,  $\bar{\text{S}}=\text{SO}_3$ ,  $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{HgO}$ ,  $\text{K}=\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{T}=\text{TiO}_2$ .

### 1.1.1.2 L'hydratation du ciment

#### Réactions et produits d'hydratation

L'hydratation du ciment est un ensemble de réactions chimiques exothermique et thermo-activé. Au contact de l'eau, les silicates (alite et bélite) s'hydratent (réaction de dissolution) pour produire des silicates de calcium hydratés plus communément appelés C-S-H ainsi que de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  notée CH) selon les équations générales (1.1) et (1.2) (Gartner *et al.*, 2002; Pignat, 2003). Les C-S-H sont des hydrates amorphes (d'où le nom de gel) qui donnent sa résistance au béton.



Leur stoechiométrie est variable (avec un rapport  $x = C/S$  variant globalement entre 0,8 et 2, théoriquement jusqu'à 3 selon le diagramme ternaire  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Le rapport C/S dépend de la concentration des différents ions dans l'eau interstitielle au moment de leur formation et de leur éventuel état de dégradation à long terme. En général, on retient un rapport C/S ( $x$ ) proche de 1,7 pour décrire les C-S-H non dégradés formés dans une solution saturée en hydroxyde de calcium après 24 h, ce qui conduit aux équations simplifiées d'hydratation (équations (1.3) et (1.4)).



Mais, en réalité, le rapport C/S évolue à mesure de l'hydratation et en fonction de la localisation des C-S-H. Durant les premières secondes du contact entre le ciment et l'eau, la dissolution de l'alite et de la bélite fournit des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  qui précipitent pour former des C-S-H d'un rapport C/S proche de 1,1 en périphérie des anhydres (Regourd *et al.*, 1980). Ensuite, deux types de C-S-H se forment avec des rapports C/S plus élevés à mesure que l'hydratation progresse : les C-S-H externes et les C-S-H internes. La porosité de la première couche de C-S-H conduit à la formation de C-S-H plus denses à l'intérieur de cette première frontière alors que des C-S-H externes, en forme d'aiguilles moins denses se développent (Richardson, 1999; Jennings, 2000; Tennis et Jennings, 2000) (voir figure 1.1).

De la portlandite est aussi créée lors de l'hydratation des silicates. Elle représente 10 à 20 % du volume des hydrates. Elle précipite dans la solution interstitielle et remplit la porosité capillaire en prenant la forme de cristaux hexagonaux pouvant être massifs (jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres). Comme elle contient une quantité importante de calcium dans sa structure, elle est plus soluble que les C-S-H et peut être dégradée lors des différentes attaques chimiques que subit le béton.

Les réactions des deux autres constituants majeurs sont plus complexes. Dans l'eau pure, l'hydratation des aluminates conduit à la formation rapide de plusieurs hydrates binaires autour des grains de ciment : l'aluminate bicalcique hydraté ( $\text{C}_2\text{AH}_8$ ), l'aluminate tricalcique hydraté ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) et l'aluminate tétracalcique hydraté ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ). Ils perturbent alors la précipitation des silicates et provoquent, en plus, une rigidification précoce du béton nuisant à sa mise en œuvre. Avec l'addition de gypse (réalisée pour

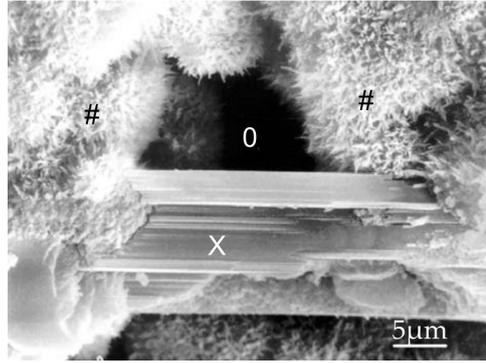


Figure 1.1 – Gel de C-S-H (#) et cristaux de portlandite (x) observés au MEB (Regourd et Hornain, 1975).

tous les ciments commerciaux), l'apport en ions sulfates modifie les réactions. Des cristaux d'ettringite (trisulfo-aluminate de calcium hydraté,  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) sont aussi formés en périphérie des grains de ciment (équation (1.5)). Ils forment des aiguilles sur lesquelles les C-S-H peuvent nucléer (Scrivener, 1984) (voir figure 1.2). Une fois la source de sulfate épuisée, l'ettringite notée aussi AFt se dissout pour former du monosulfo-aluminate de calcium hydraté ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) qui est plus stable et se présente sous forme de plaquette hexagonale selon l'équation (1.6). L'ettringite peut toutefois réapparaître dans le béton et être la cause de sérieuses dégradations lors d'attaques sulfatiques (réactions sulfatiques interne et externe).

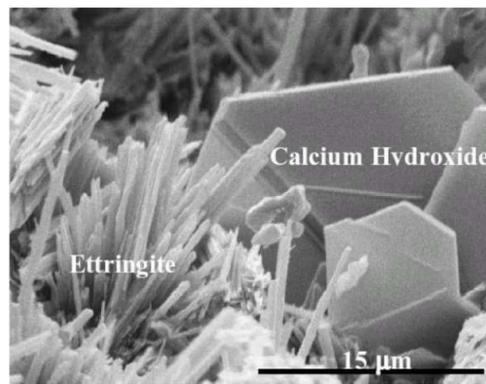
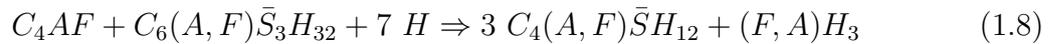
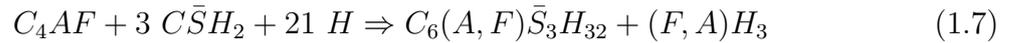


Figure 1.2 – Morphologie des cristaux d'ettringite et de portlandite observés au MEB (Stutzman, 2003).

Enfin l'hydratation de l'alumino-ferrite tétracalcite est similaire bien que plus lente. La différence majeure est que l'alumine peut être remplacée par de l'oxyde ferrique. Les équations (1.7) et (1.8) décrivent le processus d'hydratation de l'alumino-ferrite tétracalcite en présence de gypse donnant respectivement naissance aux phases nommées AFt et AFm (« t » pour trisulfate et « m » pour monosulfate). ( $A, F$ ) (resp. ( $F, A$ )) indique de l'alumine avec une substitution variable par de l'oxyde ferrique (resp. de l'oxyde ferrique avec une substitution variable par de l'alumine).



Etant donné que les  $C_3A$  et les  $C_4AF$  sont intimement mélangés, une part d'oxyde ferrique non négligeable est généralement présente dans les produits d'hydratation de l'aluminate tricalcite et l'alumino-ferrite tétracalcite. Ainsi, dénommer ces produits d'hydratation AFt ou AFm plutôt que ettringite ou monosulfo-aluminate est plus approprié. De ce fait, la confusion des termes est généralement faite.

Cependant, le béton est un matériau évolutif : d'autres réactions « d'hydratation - dégradation » peuvent avoir lieu à long terme... C'est le cas de l'attaque sulfatique externe. Comme généralement la quantité de gypse n'est pas suffisante pour complètement hydrater les  $C_3A$  et  $C_4AF$  en ettringite (car la norme NF-EN-197 limite la teneur en gypse entre 3,5% et 4% de la masse de ciment, ce qui conduit à, à l'exception des ciments pour prise en mer (PM) ou pour travaux en eaux sulfatés (ES), à un léger excès de  $C_3S$  par rapport au gypse), l'ettringite formée réagit pour former des AFm (équation (1.8)). Ainsi la pâte contient majoritairement des AFm à un âge avancé. Mais si une nouvelle source de sulfate apparaît (intrusions d'ions sulfates depuis l'extérieur), de l'ettringite secondaire peut se former à nouveau conduisant à la création de contraintes internes engendrant la fissuration (Damidot *et al.*, 1992; Santhanam *et al.*, 2003; Neville, 2004; El Hachem, 2010; El Hachem *et al.*, 2012). Des réaction d'hydratation avec des conséquences plus positives peuvent aussi intervenir pour participer à l'auto-cicatrisation comme nous le verrons par la suite!

### Cinétique de l'hydratation

L'hydratation du ciment est un ensemble de réactions complexe. Chaque phase minéralogique réagit à sa propre manière avec sa propre cinétique. Du fait de son caractère exothermique, l'hydratation peut être suivie par la courbe d'évolution du flux thermique. De même, la courbe d'évolution de la conductivité thermique permet d'obtenir des renseignements sur l'évolution de la composition de la solution interstitielle. Ces deux courbes sont présentées figure 1.3. L'hydratation du béton est classiquement divisée en plusieurs phases.

*La phase de pré-induction* : Après le contact de la poudre de ciment et de l'eau qui cause un fort dégagement de chaleur dû à la chaleur de mouillage, quelques  $C_3S$  et  $C_2S$  réagissent rapidement. Ainsi, des premiers hydrates amorphes se forment en périphérie des anhydres. Après 10 minutes, des aiguilles d'ettringite se forment autour des grains et dans la matrice.

*La période dormante (ou phase d'induction)* : Cette période pendant laquelle le dégagement de chaleur est faible correspond à une phase durant laquelle peu de nouveaux hydrates sont créés. En revanche, la concentration ionique dans la solution interstitielle augmente, ce qui se traduit par la croissance de la courbe de conductivité. La période dormante est très importante d'un point de vue pratique puisqu'elle permet une mise en œuvre aisée du béton qui présente encore un aspect fluide (voire plastique). Plusieurs théories essaient d'expliquer ce qui se passe pendant cette période. Selon la théorie de la nucléation retardée (Taylor, 1997), c'est la précipitation de portlandite qui met fin à cette phase. Pour arriver à la précipitation, les ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  doivent être suffisamment concentrés dans la solution interstitielle pour atteindre la saturation. La durée de cette période est liée à la lenteur du phénomène de dissolution des ions calcium qui serait

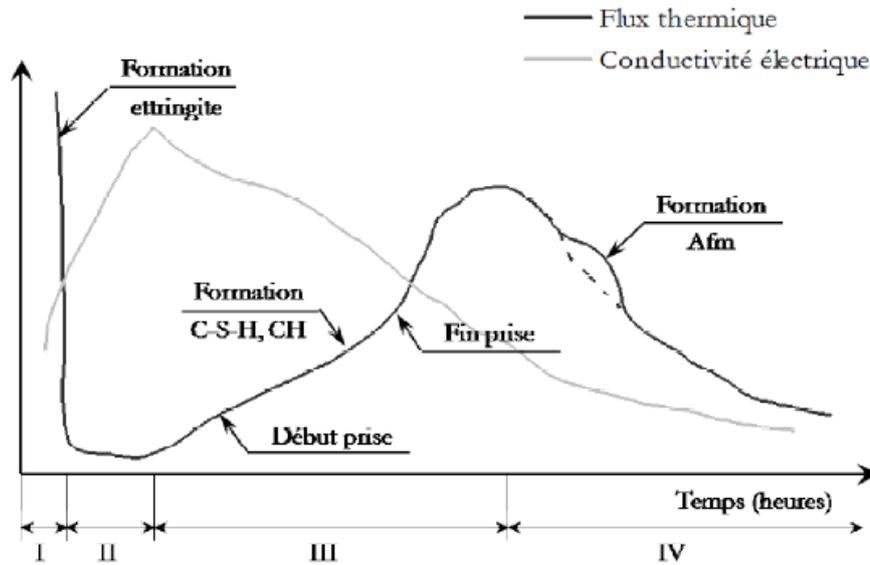


Figure 1.3 – Evolution du flux thermique et de la conductivité électrique d'un ciment Portland, d'après Chanvillard (1999).

pilotée par la diffusion de ces ions à travers la première couche d'hydrates créés. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des autres hydrates (ettringite, C-S-H). La durée de cette période dépend de plusieurs facteurs, comme la température, la composition chimique du ciment, sa finesse et la présence éventuelle d'ajouts.

*La période d'accélération* : A la fin de la période dormante, la création d'hydrates à partir des  $C_2S$  et  $C_3S$  est rapide. Les C-S-H se forment autour des grains de ciment et des aiguilles d'ettringite déjà formées, avec des morphologies différentes, selon l'espace disponible. La portlandite se forme dans la matrice en cristaux massifs. La couche de C-S-H continue à se former autour des grains, vers l'extérieur et devient de plus en plus épaisse. Lors de l'interconnexion des hydrates, une squelette solide est créé : c'est la prise (comme illustré par la figure 1.4).

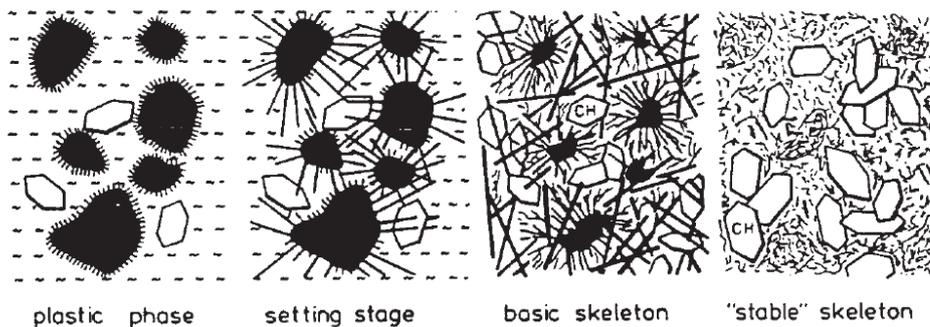


Figure 1.4 – Formation et croissance des hydrates au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, d'après Locher (1976).

*La période de décélération* : A mesure que la couche d'hydrates devient de plus en plus épaisse, l'hydratation ralentit et devient dépendante de la vitesse de diffusion de l'eau à travers des hydrates au sein du squelette. L'hydratation peut ainsi s'étendre sur plusieurs mois. La concentration en sulfates dans la solution diminue, l'ettringite se dissout pour

former du monosulfo-aluminat, et la réaction avec les aluminates continue sous cette forme.

La figure 1.5 résume la cinétique des développement des différentes phases hydratées.

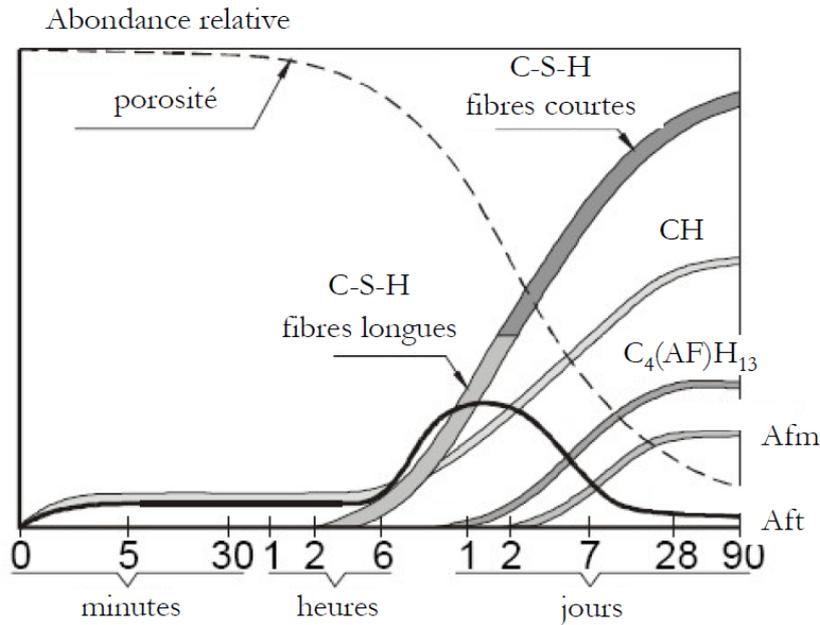


Figure 1.5 – Formation des produits d’hydratation au cours du temps, d’après [Locher \(1976\)](#).

### 1.1.1.3 La pâte de ciment hydratée

#### Degré d’hydratation

En pratique, l’hydratation se poursuit jusqu’au moment il n’y a plus d’eau disponible pour l’hydratation, ou jusqu’au moment où il n’y a plus de place pour la formation de nouveaux hydrates. Pour des rapports  $E/C$  en deçà de 0,42, le système clos ne peut pas conduire à une hydratation complète des grains anhydres ([Jensen et Hansen, 2001, 2002](#)).

On définit ainsi le degré d’hydratation  $\alpha$  qui est un indicateur qui caractérise l’évolution du matériau dans le temps. Il est défini comme étant le rapport entre la quantité d’hydrates formés pour un temps  $t$  par rapport à la quantité initiale de ciment (équation (1.9)).

$$\alpha = \frac{\text{masse de ciment hydraté}}{\text{masse de ciment initiale}} \quad (1.9)$$

Ainsi, pour des faibles rapports  $E/C$ , le degré d’hydratation final est généralement inférieur à 1 puisqu’il n’y a pas assez d’eau pour hydrater tout le clinker comme illustré figure 1.6. [Waller \(1999\)](#) propose ainsi une formule pour calculer le degré d’hydratation maximal d’un pâte de ciment CEM I à partir de son rapport  $E/C$  initial (équation (1.10)).

$$\alpha_{max} = 1 - \exp\left(-3,3 \times \frac{E}{C}\right) \quad (1.10)$$

Le degré d’hydratation est directement lié à la durabilité du matériau. En effet, les grains résiduels de clinker constituent une réserve basique renforçant le béton lors des attaques chimiques caractérisées par une tendance à la diminution du pH. Par ailleurs, ils

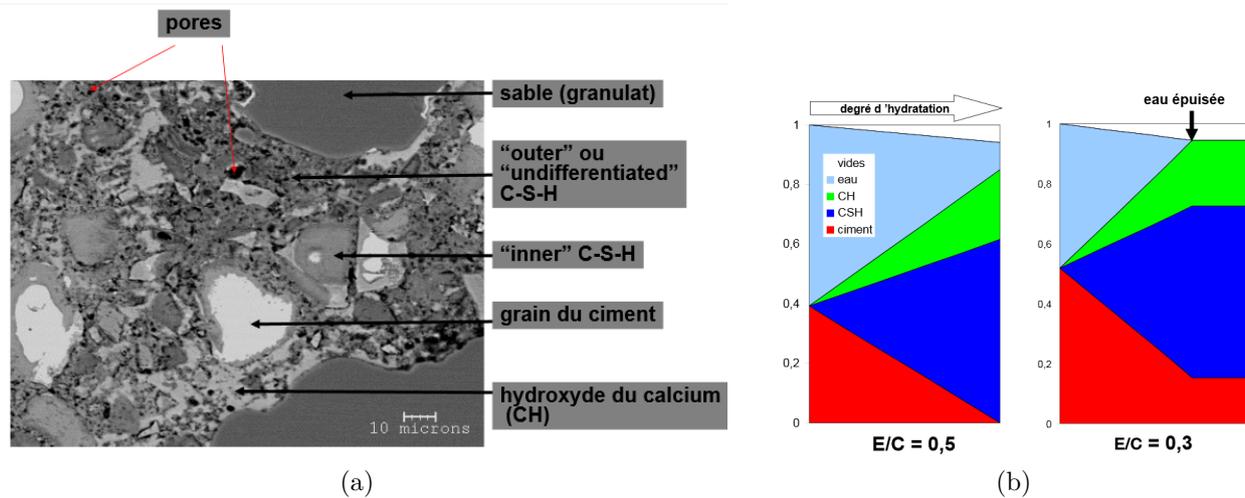


Figure 1.6 – Degré d’hydratation et subsistance de clinker anhydre : (a) aspect d’un mortier avec hydrates et anhydres d’après (Scrivener, 2004), (b) exemples de répartitions volumiques des phases en fonction du rapport E/C et degré d’hydratation final (repris selon Jennings (2000)).

constituent une réserve pour une possible hydratation différée susceptible d’être activée par la création de fissure.

La composition de la pâte de ciment évolue donc au cours du temps et est dépendante de plusieurs paramètres (composition du ciment, rapport E/C initial). La phase la plus abondante est constituée du gel de C-S-H (30 à 70 %) qui peut présenter de nombreux aspects et des propriétés assez hétérogènes en fonction notamment du rapport C/S. Ensuite, on retrouve principalement et en proportions assez variables de la portlandite (environ 20 %), de l’ettringite, des monosulfo-aluminates ainsi que des anhydres (Stark, 2011; Hewlett, 2013).

### Le réseau poreux

Suivant les matériaux employés, la distribution de porosité varie. Ainsi, par exemple, pour des pâtes de fort rapport E/C, toute l’eau n’est pas consommée. Cette eau, de par sa possibilité d’évaporation, est alors à la base de la création d’une porosité. En général, en plus des pores d’un diamètre de quelques millimètres créés par les bulles d’air entraînées qui ont peu d’importance au regard des transferts hydriques (Baroghel-Bouny, 1994), on distingue deux tailles de pores : la *porosité capillaire* et la *porosité des hydrates*.

La *porosité capillaire* représente l’espace de la matrice qui n’a pas été rempli au cours de l’hydratation. C’est au sein de cette porosité que la plupart des phénomènes de dissolution ou précipitation de phases solides se produisent, influencés notamment par la surface interne des pores, et que l’échange d’espèces par diffusion avec l’environnement extérieur se fait. La taille de ces pores peut varier entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  et elle augmente avec le rapport E/C, qui entraîne aussi une augmentation globale du volume des pores. Le volume total des pores influence la perméabilité comme l’illustre la figure 1.7. Les transferts sont aussi influencés par la connectivité des pores et la tortuosité du réseau poreux.

La *porosité des hydrates* appelée aussi *porosité du gel* est beaucoup plus fine (entre 0,5 nm et 10 nm environ) et intrinsèque au gel C-S-H. Selon le modèle de Feldman et Sereda (1968), les C-S-H présentent une forme lamellaire. Des pores sont ainsi créés à cause du mouvement de l’eau présente entre les feuillettes des C-S-H (mode poreux à 1,6 nm selon (Baroghel-Bouny, 1994)) ou entre plusieurs cristaux empilés irrégulièrement comme

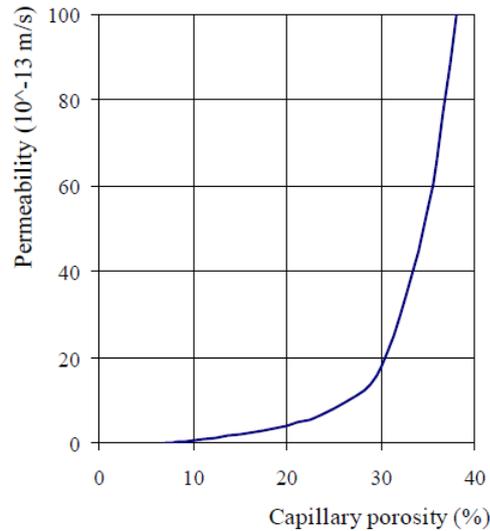


Figure 1.7 – Relation entre la perméabilité à l’eau et la porosité capillaire d’une pâte de ciment, d’après Powers *et al.* (1959).

illustré figure 1.8 (mode poreux entre 10 nm et 20 nm selon (Baroghel-Bouny, 1994)).

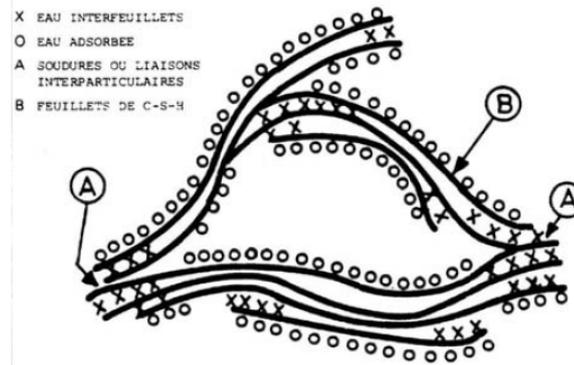


Figure 1.8 – Schématisation de la structuration des C-S-H, d’après Feldman et Sereda (1968) revu par Sierra (1982).

La distribution de la taille des pores peut être encore plus affinée. Au final, la porosité dans les pâtes de ciment est relativement continue et varie fortement avec le rapport E/C comme l’illustre la figure 1.9.

### L’eau interstitielle

La solution interstitielle est en équilibre avec les phases solides décrites précédemment. A cause de la réaction menant à la création de l’ettringite, des monosulfo-aluminates et des phases AFt et AFm à partir des sulfates et des aluminates, des cations  $K^+$  et  $Na^+$  sont dissouts en solution et forment des bases fortes KOH et NaOH. Ces bases fortes sont à l’origine du pH très important de la solution interstitielle entre 13 et 14 alors qu’une solution saturée en chaux ( $Ca(OH)_2$ ) n’a un pH que d’environ 12,4.

#### 1.1.1.4 Modélisation de l’hydratation des matériaux cimentaires

Plusieurs modèles permettent le calcul de l’évolution de microstructures de pâte de ciment - mortier - béton. Originellement développés pour fournir des informations com-

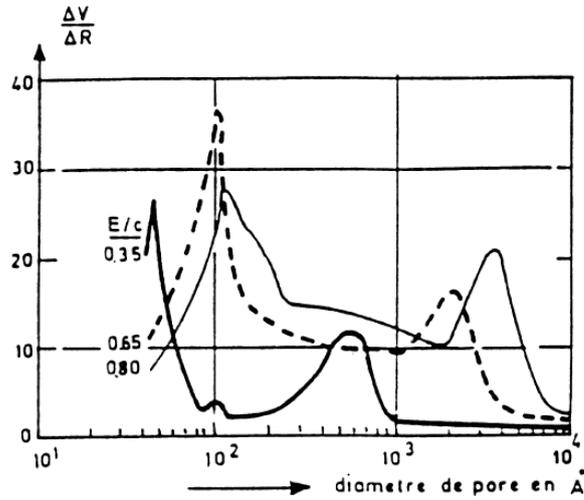


Figure 1.9 – Répartition de la taille des pores pour différents rapport E/C, d’après Verbeck et Helmuth (1968).

plémentaires à l’expérience, notamment à cause des difficultés d’observation lors des premières heures d’hydratation, ces modèles peuvent avoir de multiples finalités allant des prévisions des propriétés de durabilité aux prévisions des propriétés mécaniques.

Les modèles d’hydratation peuvent être classés en quatre grandes familles (NGuyen, 2009) :

- les modèles analytiques,
- les modèles semi-analytiques,
- les modèles thermodynamiques,
- les modèles associés au développement de la microstructure.

Nous présentons ici leurs principes généraux de manière succincte.

### Les modèles analytiques

Les modèles les plus connus sont les modèles de type nucléation-croissance. La vitesse d’hydratation est alors exprimée comme le produit de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance. Une équation de type Avrami (Avrami, 1939) est ainsi souvent proposée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) n k t^{(n-1)} \quad (1.11)$$

où  $n$  est un paramètre dépendant du mécanisme de germination qui peut évoluer en fonction du temps (généralement entre 0,5 et 2 (Kondo et Ueda, 1968; Odler et Schüppl, 1981))

Ensuite, Fujii et Kondo (1974) ont développé un modèle analytique qui décrit le mécanisme de diffusion à travers les hydrates. Ce modèle, initialement destiné à l’hydratation des  $C_3S$  peut être généralisé (Bernard *et al.*, 2003). Le degré d’hydratation global est ainsi décrit en fonction du temps, des rayons initiaux et courants des anhydres (supposés sphériques) et du coefficient de diffusion à travers les couches d’hydrates. Il est utilisé comme base de certains codes actuels comme nous le verrons par la suite.

On peut citer aussi le modèle de dispersion de Knudsen (1984) qui prend en compte l’effet de la finesse des grains de ciment sur la cinétique.

### Les modèles semi-analytiques

Ces modèles visent à être plus précis que les modèles analytiques et séparent la description des différentes étapes d'hydratation et/ou les différentes cinétiques associées aux différentes phases de clinker. On peut ainsi citer le modèle de [Papadakis \*et al.\* \(1991b\)](#) basé sur une équation de vitesse de type Avrami ou bien le modèle de [Mounanga \*et al.\* \(2004\)](#) basé sur une base de données expérimentales. Ces modèles peuvent notamment décrire le retrait ou l'évolution de la porosité à partir d'un bilan volumique des phases. Cependant ces modèles restent limités au cas où l'eau est en excès (rapport E/C supérieur à 0,42). Dans l'optique d'étudier la carbonatation, [Thiéry \(2005\)](#) a repris le modèle de [Papadakis \*et al.\* \(1991b\)](#) pour l'appliquer à des rapports E/C plus faibles afin de déterminer la quantité de portlandite, donnée d'entrée de son modèle de carbonatation.

### Les modèles thermodynamiques

Des approches thermodynamiques ont été développées pour décrire l'hydratation de manière précise en considérant les anhydres, les hydrates et l'eau interstitielle à leur contact ([Lothenbach et Winnefeld, 2006](#); [Matschei \*et al.\*, 2007](#)). Bien que l'hydratation soit un processus impliquant des nombreuses réactions hors équilibre et que les C-S-H présentent une structure amorphe évolutive aux propriétés thermodynamiques variables ([Glasser \*et al.\*, 1987](#)), ce type de modèle permet de fournir des informations très précises et permet d'étudier l'influence de matériaux ajoutés (cendres volantes, laitiers, fumées de silice, fillers calcaires, etc) ou de différents paramètres comme la température ([Lothenbach \*et al.\*, 2008](#)). Bien que les équilibres chimiques soient bien décrits, la cinétique régissant l'hydratation dans ce modèle reste encore approximative (régie par la loi d'Avrami), notamment du fait des processus hors équilibre difficiles à décrire. De plus, un couplage d'un tel modèle avec des codes de mécanique ou de transport paraît délicat.

### Les modèles associés au développement de la microstructure

Depuis les années 1980, certains des principes des modèles analytiques ont été appliqués dans le cadre de codes de calcul permettant la description, en trois dimensions, de la microstructure de systèmes s'hydratant. Les premiers modèles décrivaient des particules de  $C_3S$  sphériques en considérant les deux couches d'hydrates internes et externes ([Kondo et Ueda, 1968](#)).

A partir des années 1990, le développement de la modélisation s'est accéléré. Les deux codes d'hydratation majeurs à s'être développés depuis sont :

- HYMOSTRUC (pour *HYdratation MORphology and STRUCture formation*) ([van Breugel, 1991, 1995](#)) qui se base sur la description vectorielle de particules sphériques d'anhydres et traduit l'hydratation par la création de C-S-H externes (*outer product*) ou internes (*inner product*) à sa périphérie selon le modèle de ([Kondo et Ueda, 1968](#)).
- CEMHYD3D ([Bentz, 1995](#); [Garboczi et Bentz, 1996](#); [Bentz, 2006](#)), inspiré des automates cellulaires, qui représente un volume 3D discrétisé en voxels (équivalent des pixels en 3D) représentant chacun une phase dont l'évolution est régie par des règles de dissolution - diffusion - précipitation auxquelles sont affectées des probabilités calibrées sur la cinétique expérimentale de l'hydratation.

Depuis le début des années 1990, un grand nombre d'autres modèles ont vu le jour. On peut par exemple citer le modèle *mic* (prononcer « Mike ») ([Bishnoi, 2008](#); [Bishnoi et Scrivener, 2009a,b](#)) qui se base sur une approche vectorielle semblable à celle d'HYMOSTRUC basé sur les modèles de Navi et Pignat ([Navi et Pignat, 1996, 1999b,a](#); [Pignat,](#)

2003; Pignat *et al.*, 2005). A l'heure actuelle, l'intérêt principal de  $\mu\text{ic}$  par rapport aux autres modèles est son adaptabilité aux besoins de l'utilisateur. En effet, c'est un code orienté objet développé afin que l'utilisateur puisse ajouter des extensions (plugins) Java en fonction de ses désirs.

Nous allons présenter plus en détail CEMHYD3D v3 (Bentz, 1995, 2000, 2005) qui a été utilisé et adapté dans le cadre de cette thèse. La figure 1.10 résume le fonctionnement global de CEMHYD3D avec ses entrées et ses principales sorties.

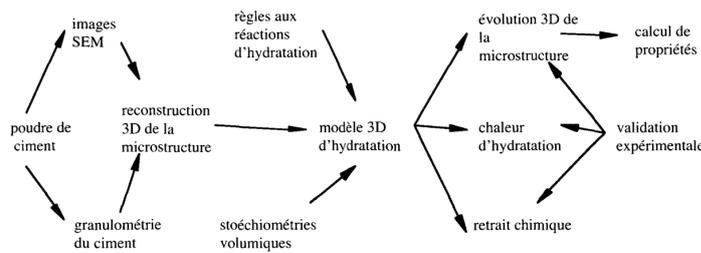


Figure 1.10 – Schéma de principe du code CEMHYD3D (Bentz, 1997) (redessiné par Pignat (2003)).

Dans sa version open-source, le volume de  $100\ \mu\text{m}$  de côté est discrétisé en voxels de  $1\ \mu\text{m}$  de côté. A partir de la connaissance de la distribution particulaire et de la répartition des différentes phases anhydres propres au ciment étudié, généralement obtenues par analyse microscopique au MEB avec sonde EDS, une cartographie 3D périodique de départ est générée. La génération de cette microstructure se fait par remplissage du volume par des particules sphériques de clinker de la plus grande à la plus petite (de dimensions comprises entre  $71\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m}$ ) et une proportion définie par l'utilisateur de particules de gypse. La répartition des différentes phases du clinker entre  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ , etc se fait ensuite de manière à obtenir les rayons hydrauliques corrects (rapports entre les proportions volumiques et surfaciques d'une phase). Puis l'utilisateur peut spécifier dans quelle mesure il choisit d'agglomérer les particules ainsi créées pour former des *clusters* selon que la pâte de ciment réelle simulée contient du superplastifiant ou non (sans superplastifiant, les particules ont tendance à fortement s'agglomérer (Bentz, 2005)).

L'hydratation se déroule en une succession d'étapes de dissolution, diffusion et précipitation comme illustré figure 1.11. Un solide peut se dissoudre lorsqu'il est en contact avec un pore rempli d'eau. L'espèce ainsi dissoute diffuse jusqu'à ce qu'elle précipite. Elle précipite lorsqu'elle rentre en collision avec une phase solide avec laquelle elle a une affinité (ou à la fin du nombre maximal de pas de diffusion). La stœchiométrie des réactions est respectée en introduisant une probabilité d'apparition de particules diffusantes. A la fin de chaque pas de temps, le contenu de la structure est scanné pour fournir les résultats : répartition des phases, degré d'hydratation et chaleur d'hydratation.

L'exportation des résultats de CEMHYD3D pour des calculs mécaniques a été réalisée dans plusieurs perspectives. La modélisation des propriétés élastiques de la matrice cimentaire (modules d'Young) en fonction de son degré d'hydratation a été proposée par exemple par Haecker *et al.* (2005). Les résultats sont très convaincants notamment pour des degrés d'hydratation élevés. Des techniques d'homogénéisation numérique à partir des cartographies de pâte de ciment réalisées par le logiciel sont aussi possibles. Ainsi Šmilauer (2005) a étudié l'homogénéisation numérique de mortiers et Bernard *et al.* (2008) ont réalisé l'étude de mortiers lixiviés en partant de pâtes générées par le logiciel.

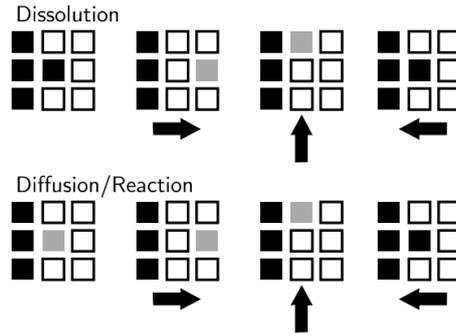


Figure 1.11 – Algorithme d’automate cellulaire de CEMHYD pour les étapes de dissolution et de diffusion-réaction (Bentz, 1997). Dans chaque cas, la première image de gauche représente l’état initial pour l’étude du pixel central, et les trois images à sa droite représentent les états obtenus pour les directions de « diffusion » indiquées par les flèches. Les carrés noirs, gris et blanc représentent respectivement des phases solides, dissoutes ou du vide.

## 1.1.2 Dégradation des matériaux cimentaires

La structure poreuse des matériaux cimentaires est un des facteurs majeurs expliquant les dégradations qu’ils peuvent subir. Ces dégradations mettent en danger la durée de vie et la sécurité des structures. Dans cette partie, nous allons présenter quelques développements théoriques concernant les modes de transfert dans les matériaux cimentaires, puis deux mécanismes de dégradation en lien étroit avec l’auto-cicatrisation : la décalcification et la carbonatation.

### 1.1.2.1 Modes de transfert dans les matériaux cimentaires

Plusieurs modes de transfert interviennent dans les échanges entre les matrices cimentaires et leur environnement extérieur (eau, air, ions).

#### Transports par perméation et notion de perméabilité

Dans les phénomènes de transport par perméation, le mouvement du fluide à travers la matrice cimentaire s’explique par un gradient de pression totale. Le fluide s’écoule de la zone où la pression est la plus élevée vers la zone où la pression est la moins élevée. Ce type d’écoulement est régi par une adaptation de la loi de Hagen-Poiseuille proposée par Darcy en 1856 (Darcy, 1856). Les hypothèses associées à la loi de Darcy sont les suivantes :

- Les forces d’écoulement dues à la viscosité prédominent sur les forces d’inertie.
- Les écoulements du fluide sont supposés laminaires.
- *Le fluide d’infiltration est inerte vis à vis du milieu poreux, c’est à dire qu’il n’y a aucune interaction chimique ou physique, entre le fluide et le matériau.*

La perméabilité intrinsèque d’un milieu poreux (saturé) est définie comme le coefficient  $k_v$  [m<sup>2</sup>] de la loi de Darcy :

$$v = -\frac{k_v}{\mu} \text{grad}(P) \quad (1.12)$$

où  $v$  est la vitesse du fluide [m s<sup>-1</sup>],  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide [Pa s] et  $\text{grad}(P)$  le gradient de pression moteur du mouvement du fluide [Pa m<sup>-1</sup>].

Le coefficient  $k_v$  ne dépend pas de la nature du fluide, d'où le nom de *perméabilité intrinsèque*. Le coefficient de perméabilité relative (à un fluide)  $K$  peut s'exprimer en fonction du coefficient de perméabilité intrinsèque :

$$K = k_v \frac{\rho g}{\mu} \quad (1.13)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide [ $\text{kg m}^{-3}$ ] et  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m s}^{-2}$ ).

La relation de Darcy s'écrit aussi communément :

$$Q = KS \frac{\Delta H}{L} \quad (1.14)$$

avec  $Q$  le débit volumique [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ],  $S$  la section du matériau traversée [ $\text{m}^2$ ],  $\Delta H$  la perte de charge en mètre de colonne d'eau [m CE] et  $L$  la longueur de l'échantillon [m].

La loi de Darcy présentée précédemment ne peut pas être appliquée pour décrire le transport des gaz pour deux raisons.

Tout d'abord, le gaz est un fluide compressible. Le gaz étant un fluide compressible, la vitesse d'écoulement varie en tout point avec la pression. Le coefficient de perméabilité intrinsèque s'obtient en mesurant le débit volumique  $Q_2$  [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ] à la sortie de l'échantillon ainsi que les pressions en amont et en aval  $P_1$  et  $P_2$  avec la connaissance de  $L$  la longueur de l'échantillon [m] :

$$k = \frac{2\mu Q_2 P_2 L}{A(P_1^2 - P_2^2)} \quad (1.15)$$

Ensuite, l'écoulement gazeux n'est pas purement visqueux (décrit par la collision des molécules entre elles) puisqu'une composante de transport par glissement (transport de Knudsen, caractérisant la collision des molécules sur les parois des pores) intervient. Le coefficient de perméabilité mesuré à partir des mesures de débit de gaz correspond au coefficient de perméabilité aux gaz apparent. Puisque la contribution de la composante de glissement est d'autant plus importante que la perméabilité du milieu et la pression sont faibles, il est possible de définir un coefficient de perméabilité intrinsèque aux gaz  $k_v$  (approche de Klinkenberg) :

$$k = k_v \left(1 + \frac{\beta_k}{P_m}\right) \quad (1.16)$$

où  $\beta_k$  [Pa] est le coefficient de Klinkenberg fonction de la porosité du milieu et du gaz infiltré qui peut être déterminé expérimentalement à partir de la courbe  $k = f(1/P_m)$ , et  $P_m = (P_1 + P_2)/2$  la pression moyenne.

Dans le cas d'un milieu non saturé en fluide, une correction doit être apportée à la loi de Darcy. La perméabilité intrinsèque est multipliée par  $k_{rl}$ , perméabilité relative à la phase liquide qui vient corriger la perméabilité intrinsèque de la diminution du taux de saturation du matériau et joue le rôle de résistance à la perméation. Sa valeur est comprise entre 0 et 1.

La notion de perméabilité est très importante dans le cas des matériaux cimentaires car elle traduit la facilité qu'un fluide va avoir à traverser le milieu.

### Transports diffusifs

Par analogie avec le transport par perméation, le transport par diffusion d'une espèce est lié au gradient de sa concentration avec déplacement des fortes concentrations vers

les faibles concentrations. Le flux  $J$ , proportionnel au gradient de concentration, s'écrit d'après la première loi de Fick :

$$J = -D \operatorname{grad}(c) \quad (1.17)$$

où  $J$  [ $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] est flux massique de fluide diffusant par unité de temps et de surface,  $D$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] la diffusivité et  $c$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] la concentration en fluide diffusant.  $c$  peut notamment être une concentration ionique, ou une teneur en eau, ou une concentration en vapeur d'eau de l'air.

### Transports advectifs

Par analogie avec le transport par perméation, les transports advectifs d'une espèce sont générés par la vitesse du fluide en écoulement qui contient cette espèce. Par exemple, le transport par le vent de polluants est un transport essentiellement advectif. Étant donné les faibles vitesses d'écoulement mises en jeu en durabilité des structures, ce type de transport est souvent négligé. Toutefois, il n'est pas rare d'entendre parler de transport advectif au sujet des transports par perméation, c'est un léger abus.

### Transport par interactions électrostatiques

Le mouvement est alors créé par un gradient électrique externe ou dû aux forces électrostatiques internes et est régi par la relation de Nernst-Planck.

#### 1.1.2.2 Cycles sorption-désorption du béton

Lorsqu'il n'est pas complètement immergé ou totalement sec, le béton de structure est soumis à des cycles d'humidification-séchage à cause notamment de la pluie ou des marées. La compréhension des mécanismes sous-jacents à ces cycles est donc d'un intérêt très général, au-delà de celui d'expliquer l'auto-cicatrisation de structures exposées à des conditions environnementales naturelles.

Le phénomène d'adsorption s'explique par l'existence des interactions de Van der Waals. Les molécules de vapeur d'eau extérieure au béton sont attirées à la surface des pores et s'y fixent. Lorsque l'épaisseur du regroupement des molécules adsorbées devient égale à la taille du pore, la vapeur d'eau se transforme en eau liquide, c'est la condensation capillaire, avec création d'un ménisque séparant la phase liquide et la phase vapeur. Dans le cas d'un pore accessible par un seul côté, le rayon du ménisque et la pression de vapeur d'eau  $p_v$  sont liés par la relation de Kelvin-Laplace traduisant un état d'équilibre mécanique mais également thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase liquide :

$$\ln\left(\frac{p_v}{p_{vs}}\right) = \frac{-2\sigma M_v}{\rho_l R T r_m} \quad (1.18)$$

avec :

$p_v$  [Pa] la pression partielle de la vapeur d'eau,

$p_{vs}$  [Pa] la pression de vapeur saturante,

$\sigma$  [ $\text{N m}^{-1}$ ] la tension superficielle,

$M_v$  [ $\text{kg mol}^{-1}$ ] la masse molaire de la vapeur d'eau ( $18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ ),

$\rho_l$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] la masse volumique de l'eau,

$r_m$  [m] le rayon de courbure du ménisque,

$R$  la constante des gaz parfaits ( $8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ),

et  $T$  [K] la température.

Il convient de noter que la masse volumique de l'eau, la tension superficielle et la pression de vapeur saturante évoluent avec la température. Le rayon de courbure du ménisque est égal au rayon capillaire dans le cas de l'eau. L'angle de contact est alors nul. Le rapport  $p_v/p_{vs}$  est appelée l'*humidité relative* et est notée  $h$ . Pour un matériau poreux en équilibre avec une humidité relative donnée, il y a alors condensation dans les pores de rayons inférieurs à  $r_m$ . Lorsque le pore est accessible par ses deux extrémités, la relation est similaire puisque seul le facteur 2 disparaît. L'eau condensée ne bouge pas et il y a alors équilibre entre les forces capillaires et les pressions gazeuses et liquides :

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.19)$$

où  $p_c$  est la pression capillaire,  $p_g$  la pression gazeuse,  $p_l$  la pression liquide et  $r$  le rayon poreux.

En appliquant l'égalité des potentiels massiques de Gibbs et en considérant que le gaz est à pression atmosphérique, la pression capillaire peut s'exprimer en fonction de l'humidité relative :

$$p_c = \rho_l \frac{RT}{M_v \ln(h)} \quad (1.20)$$

Lors de la désorption, qui intervient quand le solide est soumis à une ambiance où règne une humidité relative inférieure à celle de son humidité relative interne, les molécules fixées à la surface des pores se détachent. Lorsque la phase liquide est continue, pour de fortes humidités relatives, le transfert se fait par un mécanisme de perméation. En revanche, lorsque la phase liquide devient discontinue pour des humidités relatives plus faibles, c'est la diffusion gazeuse de la vapeur d'eau qui pilote le phénomène d'évaporation-condensation [Baroghel-Bouny \(1994\)](#).

Les isothermes de sorption-désorption désignent les courbes donnant le degré de saturation  $S_r$  (ou la teneur en eau  $w$ ) du matériau en fonction de l'humidité relative de l'ambiance extérieure, lorsque la phase liquide et la phase gazeuse sont à une température donnée, en équilibre thermodynamique au sein du réseau poreux. Expérimentalement, deux courbes sont obtenues selon que l'on applique des humidités relatives décroissantes (isotherme de désorption) ou des humidités relatives croissantes (isotherme de sorption) comme illustré figure [1.12](#).

Dans sa thèse, [Ranaivomanana \(2010\)](#) s'intéresse à la modélisation des cycles de sorption-désorption des matériaux cimentaires dans l'optique de retranscrire les changements de propriétés de transfert induits par le phénomène d'auto-cicatrisation (notamment la décalcification et la carbonatation de la pâte de ciment proche de la fissure).

### 1.1.2.3 Modélisation des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires

#### Hypothèses de base

Les transferts intervenants entre les matériaux cimentaires et leur environnement se font avec conservation de la masse des différentes espèces en présence (eau liquide, vapeur d'eau, air sec, ions). Cette hypothèse est reprise dans la majorité des modèles.

Classiquement, les modèles hydriques ont été développés selon les hypothèses suivantes rapportées par [Ranaivomanana \(2010\)](#) :

- La phase gazeuse contenue dans les pores est constituée d'air sec et de vapeur d'eau, qui sont considérés comme des gaz parfaits de pressions partielles respectives  $p_a$  et  $p_v$ . La pression totale du gaz à l'intérieur du matériau est alors  $p_g = p_a + p_v$ .

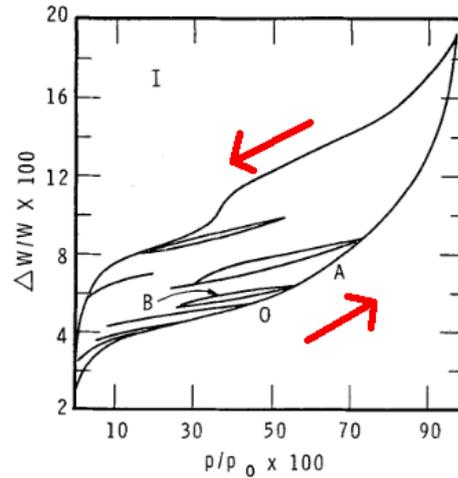


Figure 1.12 – Courbes de sorption-désorption d'une pâte de ciment avec boucles d'hystérésis, d'après (Feldman et Sereda, 1968).

- Le squelette solide est considéré comme indéformable.
- La phase liquide est incompressible et constituée d'eau pure. Cette hypothèse est bien évidemment abusive dans le cas des matériaux cimentaires puisque de nombreuses espèces s'ajoutent à cette eau.
- Les forces de gravité ne sont pas prises en compte.
- Les transferts hydriques sont généralement considérés comme isothermes (généralement à 20 °C) sauf dans le cas d'étude au feu.

### Transfert d'eau en phase liquide

Le transfert d'eau en phase liquide est donc décrit par l'équation de Darcy, qui peut être adaptée pour convenir aux milieux non saturés pour décrire les phénomènes de succion capillaire créant le gradient de pression :

$$v = -\frac{k_v}{\mu} k_{rl} \text{grad}(P) \quad (1.21)$$

La perméabilité relative est classiquement calculée par la relation de Mualem - Van Genuchten qui la relie à la saturation  $S_r$  :

$$k_{rl} = S_r^{0,5} [1 - (1 - S_r^{1/m})^m]^2 \quad (1.22)$$

avec  $m$  un paramètre du modèle voisin de 0,5.

### Transfert des constituants gazeux

Pour décrire les mouvements des espèces gazeuses, il convient de prendre en compte la perméation et la diffusion, la première étant prédominante pour de fortes humidités et la seconde lorsque l'eau et les gaz cohabitent dans le béton qui sont régis respectivement par la loi de Darcy et la loi de Fick. On définit ainsi la perméabilité relative gazeuse  $k_{rg}$  qui est classiquement approximée par la relation de Mualem - Van Genuchten :

$$k_{rg} = (1 - S_r)^{0,5} (1 - S_r^{1/m})^{2m} \quad (1.23)$$

Concernant les mécanismes de diffusion, il convient de définir les coefficients de diffusion appropriés à implanter dans la résolution de la loi de Fick : coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans le béton,...

### Équation de Richards et modélisation de l'imbibition et du séchage

On peut décrire l'état hydrique du béton de manière générale grâce à l'équation de Richards qui dérive de l'équation de Darcy et de l'équation de conservation de la masse :

$$\phi \frac{\partial S_r}{\partial t} = -div(D_h grad(S_r)) \quad (1.24)$$

où  $\phi$  est la porosité volumique totale du matériau,  $S_r$  le degré de saturation et  $D_h$  le coefficient de diffusivité hydrique [ $m^2 s^{-1}$ ].

C'est en réalité la valeur du terme de diffusion hydrique qui va renfermer les hypothèses du transfert hydrique. Ainsi, une première approche simplifiée de la modélisation du séchage repose sur la considération unique du mouvement de l'eau liquide par perméation et de son évaporation au niveau de la surface asséchée. Cette approche est valable dans le cas des matériaux cimentaires très peu perméables (Mainguy, 1999) et pour des humidités relatives importantes selon Thiéry *et al.* (2007) (45 % pour un béton ordinaire, 65 % pour un béton de mauvaise qualité). L'expression du coefficient de diffusivité hydrique est alors :

$$D_h = \frac{K}{\mu} k_{rl} \frac{dp_c}{dS_r} \quad (1.25)$$

où la relation entre la pression capillaire  $p_c$  et le degré de saturation  $S_r$  peut s'obtenir à partir de l'isotherme de désorption à partir d'une relation fournie par Van Genuchten :

$$p_c = a_v [S_r^{-1/m} - 1]^{1-m} \quad (1.26)$$

Il est ainsi possible de modéliser l'imbibition et le séchage d'éprouvettes en béton en distinguant la zone totalement saturée des zones partiellement saturées et de retranscrire correctement l'évolution en racine carrée du temps de la largeur de la zone imbibée.

#### 1.1.2.4 Décalcification

Les dégradations chimiques des matériaux cimentaires font suite à la présence d'espèces chimiques plus ou moins agressives contenues dans une phase aqueuse à leur contact et qui réagissent avec leurs constituants. L'*American Concrete Institute* a classé les attaques chimiques des matériaux cimentaires en six catégories : les attaques acides, les attaques d'alcalins, la carbonatation, les attaques de chlorures, la lixiviation et enfin l'attaque sulfatique. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons principalement à la lixiviation et à la carbonatation qui sont étroitement liées au phénomène de cicatrisation.

La décalcification de la pâte de ciment correspond à la dissolution de la portlandite et à l'appauvrissement en calcium des C-S-H et autres hydrates comme les sulfoaluminates. Ces réactions de dégradation de la matrice cimentaire sont causées par la lixiviation qui est la dissolution des espèces de la matrice au contact de l'eau pure ou ionisée pénétrant par les pores de manière diffusive.

#### Equations de dissolution de composants de la matrice cimentaire

L'équation de la dissolution de la portlandite s'écrit :



Concernant les C-S-H, leur formulation n'étant pas fixée (rapport C/S variable), on ne peut pas dégager une seule équation de dissolution mais on connaît l'équation de dissolution de C-S-H naturels comme la tobermorite (équation (1.28)), la jennite et l'afwillite. Expérimentalement, on observe une dissolution progressive des C-S-H dont le rapport C/S diminue entre 1,7 et 0,85 environ. Cela s'explique par le fait que le pH de stabilité des C-S-H diminue avec le rapport C/S (Perlot, 2005) comme illustré par la figure 1.13.

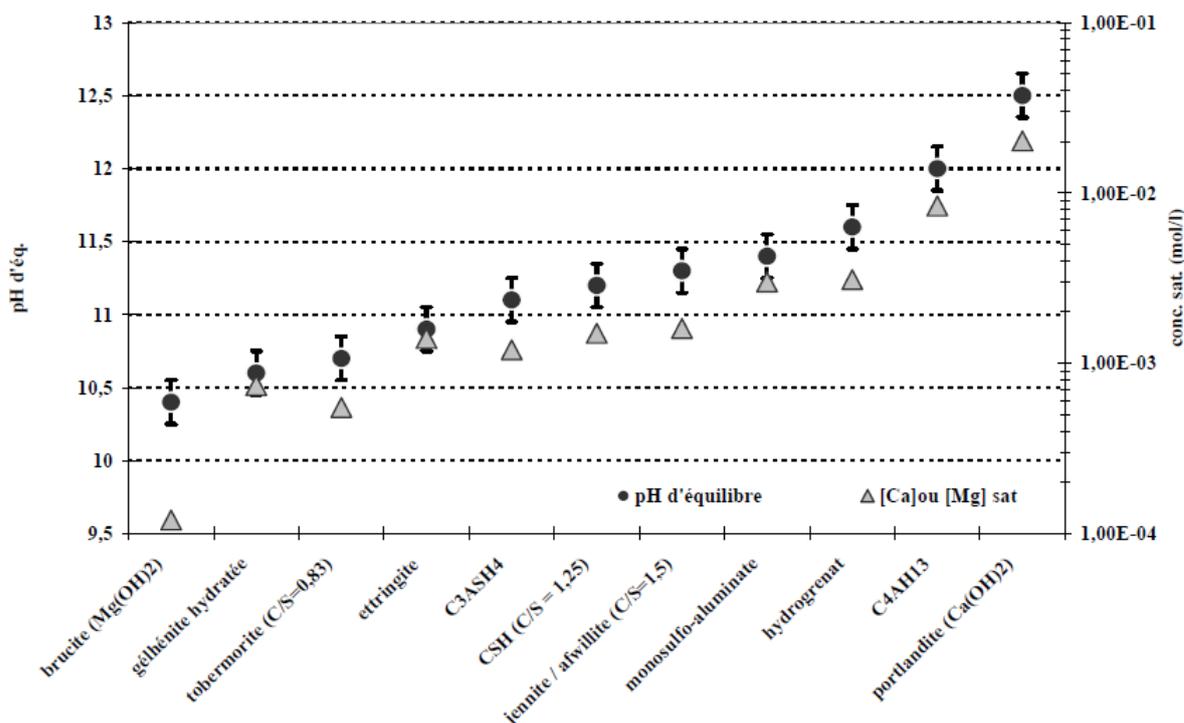
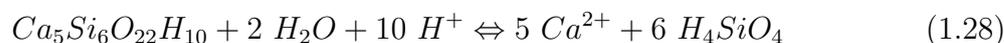


Figure 1.13 – pH d'équilibre des hydrates à température ambiante et concentration en calcium ou magnésium associées à saturation, d'après Bourbon (2002).

### Description du processus de décalcification

Même si le phénomène de lixiviation commence par la diffusion rapide des ions alcalins ( $Na^+$  et  $K^+$ ), le phénomène de lixiviation est préoccupant car il concerne tous les ions calcium et peut-être analysé en représentant la variation de la concentration en ion calcium de la solution interstitielle associée à la diminution du rapport C/S global comme illustré figure 1.14.

La portlandite étant plus soluble que les C-S-H, c'est la première à être dissoute lorsque la concentration en ions calcium atteint 22 mmol/l dans la solution interstitielle (alors que, initialement, dans une pâte de ciment pure cette concentration est de l'ordre de 2 mmol/l avant le départ des ions alcalins). Dans un premier temps, la quantité de portlandite décroît donc graduellement à pH fixé autour de 12,4 alors que la concentration des ions calcium en solution reste voisine de 20 mmol/l. Lorsque la concentration en calcium diminue, le rapport C/S global diminue d'environ 2,5 à 1,5 le temps que la portlandite se dissolve.

Lorsque toute la portlandite est localement dissoute, la décalcification des C-S-H et des phases aluminates commence. La concentration en ion calcium de la solution interstitielle

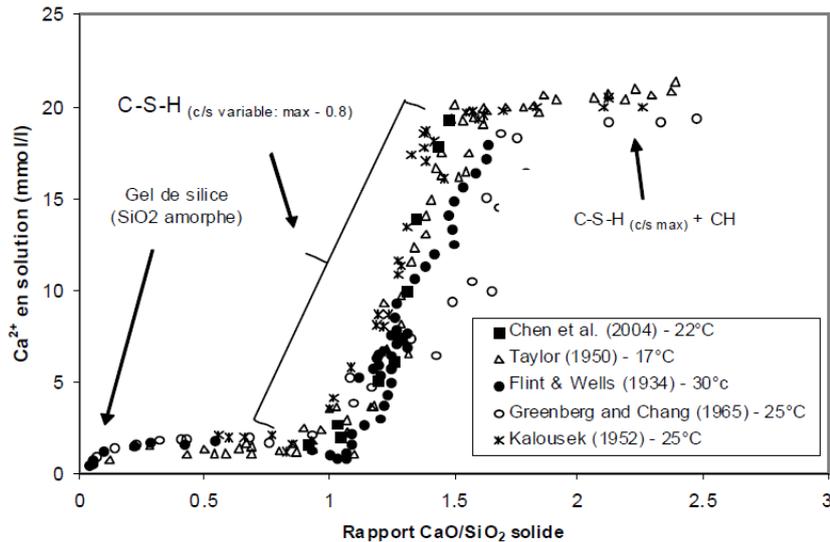


Figure 1.14 – Diagramme d'équilibre entre la concentration en calcium de la solution interstitielle et le rapport C/S des hydrates, d'après Bourbon (2002).

continue à chuter en même temps que le rapport C/S global qui traduit la dissolution progressive des C-S-H.

En dessous d'une concentration critique de la solution interstitielle en ions calcium de 2 mmol/l (pH voisin de 11), seuls les C-S-H dont le rapport C/S est d'environ 1 sont présents et la structure des C-S-H est proche de celle de la tobermorite. En deçà d'une concentration de 1 mmol/l (C/S = 0,3 et pH = 9), les C-S-H sont considérés comme totalement décalcifiés (Adenot, 1992).

Pour un meilleure description du processus, il convient aussi de considérer, en plus des pH d'équilibres, les différentes constantes réactionnelles : Ks produit de solubilité, Ke constante d'équilibre et  $\Delta H_r^0$ . Ces différentes grandeurs sont reportées par Perlot (2005).

## Conséquences de la décalcification

### Zonation du béton lixivié

Adenot (1992) met en lumière la création de différentes couches dans la pâte de ciment traduisant son changement minéralogique au cours du processus de dégradation comme illustré sur la figure 1.15. En périphérie de la zone saine (1) se trouve une zone dans laquelle la portlandite a été complètement lixiviée (zone 2), puis une zone sans monosulfoaluminate (zone 3). Enfin viennent une zone contenant seulement des cristaux de C-S-H (zone 4) et une zone complètement dégradée contenant un gel de silice (zone 5).



Figure 1.15 – Zonation d'une pâte de ciment dégradée par lixiviation, d'après Adenot (1992).

Adenot (1992) propose un modèle pour décrire l'évolution temporelle de la répartition des différentes zones. En considérant que la cinétique de dégradation est contrôlée par

la diffusion des ions calcium, les zones dégradées croissent de manière homothétique en conservant leurs caractéristiques minéralogiques. Il introduit le paramètre  $\eta = \frac{x}{2}\sqrt{t}$  où  $x$  désigne la distance de la zone considérée au bord de l'échantillon soumis à la solution agressive et  $t$  le temps de dégradation. Dans la figure 1.16, la zonation modèle est représentée. Adenot (1992) a validé expérimentalement son modèle pour des pâtes de ciment Portland ordinaires de rapport E/C de 0,4. L'évolution de la profondeur dégradée en fonction de la racine carrée du temps est confirmée par d'autres chercheurs (Haga *et al.*, 2005).

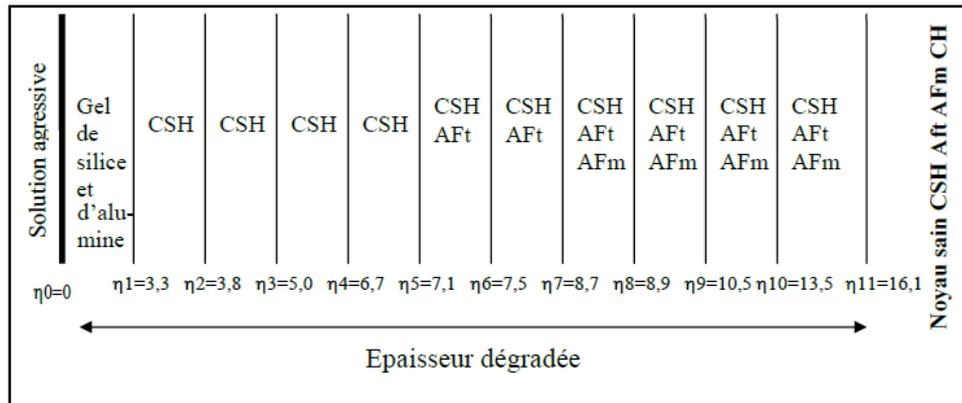


Figure 1.16 – Zonation de la pâte de ciment altérée selon le modèle de Adenot (1992) ( $\eta$ ) est exprimé en  $10^{-6}mm/\sqrt{\text{semaine}}$ .

### Augmentation de la porosité et évolution de la distribution poreuse

La décalcification s'accompagne d'une augmentation de la porosité pouvant s'échelonner d'environ 5 à 20 % selon les tests. D'après des mesures de porosimétrie au mercure, Adenot (1992) conclut que l'augmentation de la porosité totale résulte quasi exclusivement d'une augmentation de la porosité capillaire (pores de rayon supérieur à 36 nanomètres). Ses observations sont confirmées par Le Bellégo (2001) qui a effectué deux mesures de porosité accessible à l'eau sur deux zones d'un mortier dégradé au nitrate d'ammonium : l'une dans un état de dégradation avancé et l'autre en cours de dégradation. Elle conclut que la dégradation augmente la porosité capillaire par dissolution de la portlandite tandis que la décalcification des C-S-H ouvre probablement un type de porosité qui n'est pas accessible aux mesures. En revanche Perlot (2005) observe une augmentation de la micro-porosité comprise entre 3 et 50 nanomètres qu'elle associe à la décalcification des C-S-H comme illustré sur la figure 1.17.

### Cinétique de dégradation et facteurs influents

Sous eau pure, la cinétique de décalcification est influencée par plusieurs paramètres :

- le type de ciment et sa composition,
- la présence d'additions,
- la porosité qui est conditionnée notamment par le rapport E/C.

Enfin, en conditions réelles d'autres paramètres entrent en jeu :

- la composition de la solution agressive (les tests accélérés sont menés avec des solutions fortement concentrées en nitrate d'ammonium),
- la température qui déplace les équilibres de solubilité des hydrates,
- le pH qui active la dégradation s'il est inférieur au pH de stabilité des hydrates.

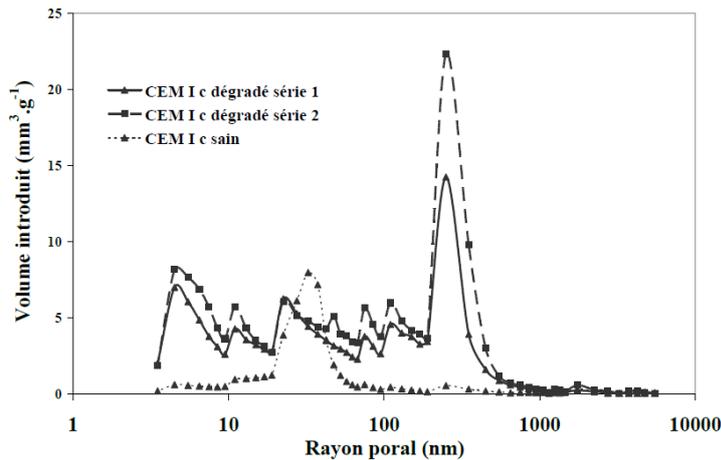


Figure 1.17 – Évolution de la distribution poreuse d'un mortier à base de CEM I et de granulats calcaire suite à la dégradation par une solution de nitrate d'ammonium, d'après [Perlot \(2005\)](#).

Selon [Perlot \(2005\)](#), sous eau pure, la cinétique peut varier entre  $0,037 \text{ mm}/\sqrt{j}$  pour une pâte de CEM V/A à  $E/C = 0,25$  ([Kamali, 2003](#)) et  $0,287 \text{ mm}/\sqrt{j}$  pour une pâte de CEM I à  $E/C = 0,45$  ([Delagrave, 1996](#)).

Plus le gradient de pH entre la solution agressive et la solution interstitielle est important, plus la cinétique de dégradation est accélérée. Pour un pH voisin de la solution interstitielle, aucune décalcification n'est détectée car les phases solides sont peu déstabilisées chimiquement.

### Évolution des propriétés de transfert

Concernant la perméabilité au gaz, [Perlot \(2005\)](#) rapporte que le coefficient de perméabilité d'une pâte composée à base de CEM I est multiplié par 20, alors que pour un mortier contenant des additions (CEM V) et des granulats calcaires ou siliceux, ce coefficient est multiplié par une valeur entre 30 et 230.

Concernant la perméabilité aux liquides, ([Perlot, 2005](#)) constate une augmentation de deux ordres de grandeurs suite à la dégradation quelle que soit la nature du liant (CEM I ou CEM V). En revanche, lors de l'étude d'un mortier ordinaire de rapport  $E/C = 0,4$ , [Claudot-Loosveldt \(2002\)](#) rapportait seulement une augmentation de la perméabilité à l'éthanol de  $13,7 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  à  $36 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ , ce qui représente une augmentation de 163 %.

### Impact mécanique de la décalcification

L'augmentation conséquente de porosité créée par la lixiviation de la portlandite conduit à des résistances en compression des mortiers dégradés bien inférieures à celles de mortiers sains, jusqu'à 80 % pour des échantillons à base de CEM I ([Goncalves et Rodrigues, 1991](#); [Carde, 1996](#)). [Carde \(1996\)](#) attribue la majorité des pertes mécaniques à la dissolution de la portlandite alors que la dégradation des C-S-H engendre une faible diminution (chute d'environ 70 % à cause de la portlandite alors que 6 % de perte sont attribués au C-S-H). A mesure de la décalcification, le mortier perd aussi de la rigidité et l'effort au pic diminue ([Le Bellégo, 2001](#); [NGuyen, 2005](#)) pour laisser place à un comportement plus plastique (voir figure 1.18).

Des tests de microdureté ont aussi été réalisés pour caractériser les pertes mécaniques locales. [Gérard \(1996\)](#) relie la perte de module d'Young d'échantillons lixiviés à la concentration de calcium en solution, indicateur de l'état de dégradation (voir figure 1.19). Ainsi, la dissolution de la portlandite est responsable d'une chute du module d'Young alors que les dissolutions des autres hydrates ensuite entraînent une diminution plus progressive.

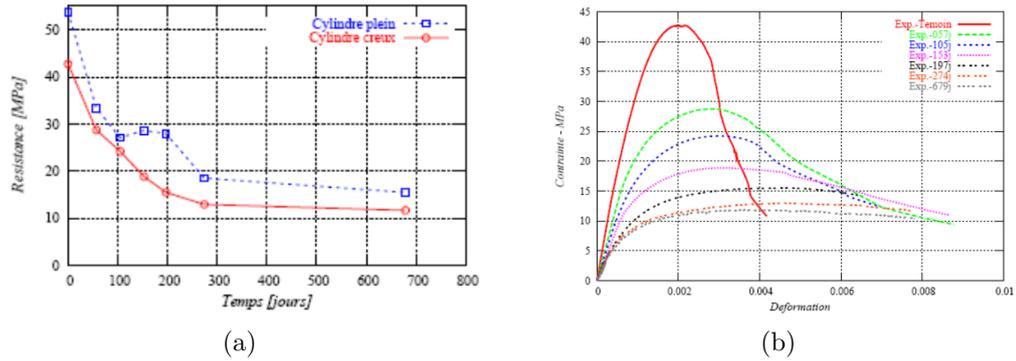


Figure 1.18 – Comportements mécaniques en compression de mortiers lixiviés : (a) évolution de la résistance en compression en fonction du temps de dégradation, (b) courbes contrainte-déformation de l'essai de compression sur éprouvettes creuses à différentes échéances de dégradation chimique (d'après [NGuyen \(2005\)](#)).

La lixiviation des C-S-H a été étudiée par nanoindentation : le module d'Young des C-S-H faible densité est très affecté par la décalcification puisqu'il passe d'une moyenne de 21,7 GPa à 3,0 GPa alors que celui des C-S-H haute densité chute d'une moyenne de 29,4 GPa à 12,0 GPa ([Constantinides \*et al.\*, 2003](#)).

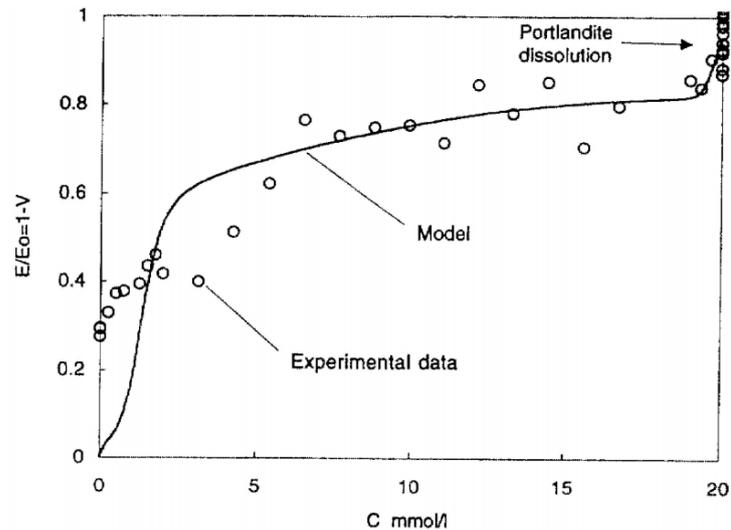


Figure 1.19 – Évolution du module d'Young d'échantillons subissant une décalcification en fonction de la concentration en calcium dans la phase liquide, d'après [Gérard \(1996\)](#).

### Modèles de décalcification

[Adenot \(1992\)](#) a développé un modèle unidimensionnel pour un contact avec de l'eau déminéralisée en se basant sur l'approche de type substitution directe (les équations d'équilibre sont directement intégrées aux équations de transport. Il en résulte la solution d'un système d'équations non-linéaires. A chaque zone décalcifiée est associé un système équations intégrant les équations de diffusion, d'équilibres chimiques et de bilans de matière. La porosité de chaque zone est calculée à partir de la nature et des quantités de composés hydratés en présence. Le coefficient de diffusion est supposé évoluer avec la microporosité. Le modèle prévoit des quantités lixiviées proportionnelles à la racine carrée du temps.

Une modélisation du processus de décalcification d'un béton au contact d'une eau déminéralisée toujours sur la base de l'équation de conservation de masse du calcium en solution est proposée par Mainguy *et al.* (2000); Gérard *et al.* (2002). Comme la durée requise pour la dissolution d'une phase est courte par rapport au temps nécessaire pour la diffusion, les auteurs viennent à l'évolution de la concentration du calcium en solution en considérant qu'il est en équilibre avec le calcium solide. Les limites de tels modèles résident dans leur domaine étroit de validité. En particulier, il est difficile de tenir compte d'interactions chimiques avec les autres ions extérieurs tels que les sulfates, carbonates ou chlore, car ces ions modifient aussi l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

Pour prendre en compte l'influence des différentes phases solides et des différentes espèces ioniques présentes en solution, les approches géochimiques se développent ces dernières années. Moranville *et al.* (2004) proposent une comparaison entre des résultats expérimentaux et des simulations réalisées par CEMHYD3D. Les études récentes prenant en compte de plus en plus d'espèces peuvent servir à simuler d'autres dégradations comme la carbonatation (Samson et Marchand, 2007) et montrent des points de convergence malgré l'utilisation de différents codes de calcul (Perko *et al.*, 2015).

### 1.1.2.5 Carbonatation

La dissolution de dioxyde de carbone atmosphérique dans la solution interstitielle entraîne une chute importante du pH et une modification des espèces présentes dans la matrice cimentaire. La carbonatation est l'un des facteurs principaux de détérioration des structures en béton armé puisque la chute du pH de la solution interstitielle favorise la corrosion des aciers normalement passivés par un film d'oxydes de fer lorsque le pH est élevé. Plus les structures sont exposées à de fortes concentrations de dioxyde de carbone (les tunnels routiers, les ouvrages urbains, parkings souterrains), plus le phénomène de carbonatation peut devenir critique. Ce phénomène va devenir d'autant plus critique à mesure que la concentration de dioxyde de carbone atmosphérique va augmenter durant les prochaines années (Yoon *et al.*, 2007; Stewart *et al.*, 2011, 2012; Talukdar *et al.*, 2012).

#### Équations chimiques de carbonatation

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau pure et s'hydrate pour former de l'acide carbonique selon l'équation suivante :

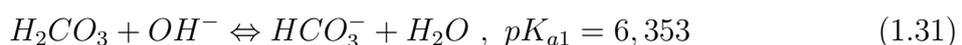


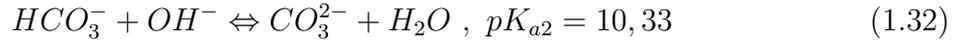
La concentration en acide carbonique est donnée en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'air par la loi de Henry :

$$[H_2CO_3] = H p_{CO_2} \quad (1.30)$$

où H est la constante de Henry [ $\text{mol l}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ] qui, pour une solution suffisamment diluée, diffère peu de la constante  $H_0$  de Henry pour l'eau et  $p_{CO_2} = \alpha_{CO_2} p_{atm}$  où  $\alpha_{CO_2}$  est la fraction volumique de  $CO_2$  dans l'air qui est d'environ 0,03 % en campagne mais peut atteindre 1 % dans les grandes villes.

L'acide carbonique est un diacide faible : il peut se dissocier deux fois de suite en libérant un proton en bicarbonate puis en carbonate selon les équations suivantes (les constantes d'équilibre sont données à 20 °C) :





A l'équilibre, pour une température ambiante, pour un pH supérieur à 10,3 c'est l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  qui prédomine et pour un pH compris entre 6,3 et 10,3 c'est l'ion  $\text{HCO}_3^-$  comme illustré sur la figure 1.20.

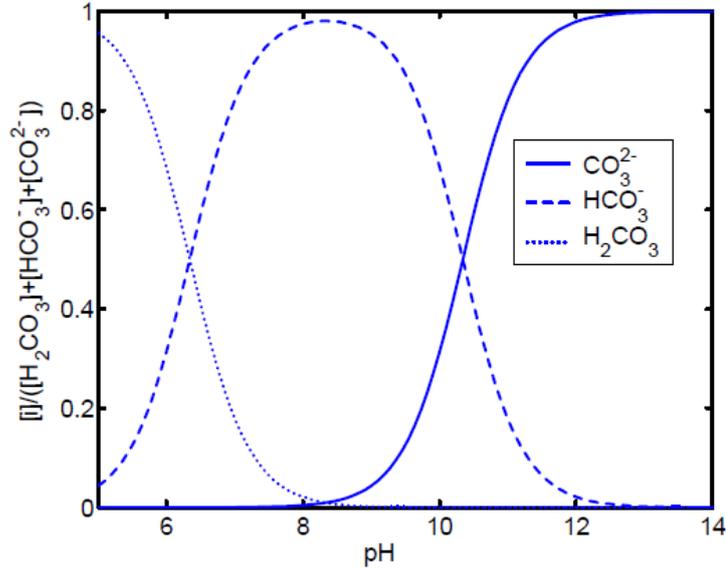


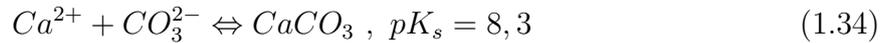
Figure 1.20 – Fractions molaires des espèces  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à l'équilibre à 20 °C en fonction du pH, d'après Thiéry (2005).

Le dioxyde de carbone dissout réagit avec certains composés du béton pour former des carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Les mécanismes prépondérants sont ceux de la carbonatation de la portlandite et de la carbonatation des C-S-H.

Le passage en solution du dioxyde de carbone entraîne une baisse de la concentration en ions hydroxyde dans la solution interstitielle des pores et donc une diminution du pH. Cela entraîne la dissolution de portlandite par déplacement de l'équilibre (pour « rétablir la basicité ») :



Les ions calcium ainsi libérés précipitent avec les ions carbonates suivant la réaction pour former du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  :



La figure 1.21 illustre le processus de carbonatation de la portlandite. Il convient de noter que trois phases sont mises en jeu lors de ce phénomène : l'air, l'eau et la matrice solide. De plus, la création de carbonate de calcium se fait à l'extérieur et à l'intérieur de la phase solide, cela est à l'origine de la possibilité de cicatrisation par carbonatation.

La carbonatation des C-S-H aboutit à la formation de carbonate de calcium et à un matériau amorphe s'apparentant à un gel de silice (Dunster, 1989), d'après la réaction (en écrivant en gras les lettres issues de la notation cimentière) :



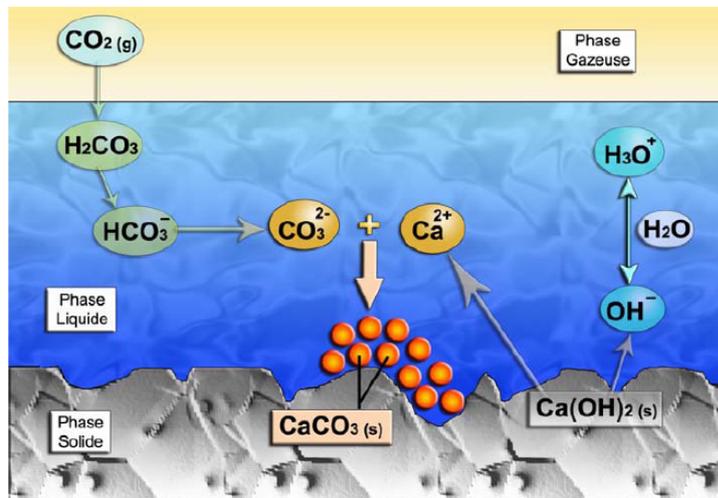


Figure 1.21 – Mécanisme de carbonatation de la portlandite, d'après Thiéry (2005).

Ranaivomanana (2010) a remplacé les lettres  $x, y, z$  et  $t$  par 1,7 ; 2 ; 2,5 et 2,5 pour obtenir une équation simplifiée pour un rapport C/S courant.

D'autres hydrates sont sensibles à la carbonatation : l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium qui produisent du gypse qui est très soluble dans l'eau et très réactif. Si les produits de carbonatation se trouvent en présence de portlandite et d'eau, il peut se reformer de l'ettringite à partir des aluminates et du gypse libérés par la carbonatation. Les alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont aussi sensibles à la carbonatation. Mais leur carbonatation est aussi très rapide et donc souvent non prise en compte d'un point de vue numérique.

## Conséquences de la carbonatation

### Zonation du béton carbonaté

En fonction de l'avancement des réactions décrites précédemment, le béton subit des altérations minéralogiques qui dégradent le béton par fronts. Quatre zones peuvent être distinguées comme illustré sur la figure 1.22.

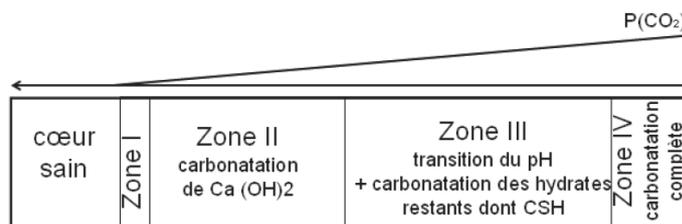


Figure 1.22 – Représentation schématique d'une zone carbonatée avec la quantité de dioxyde de carbone absorbée, d'après Glasser et Matschei (2007).

- La zone I est la zone la moins dégradée où la carbonatation de l'ettringite et des monosulfo-aluminates a eu lieu. La portlandite, non carbonatée, assure le maintien du pH à environ 12,4.
- La zone II représente la zone dans laquelle la portlandite est en cours de calcification. De la calcite apparaît et le pH est maintenu à 12,4 tant qu'il y a de la portlandite.
- La zone III est la zone de transformation des C-S-H. Toute la portlandite a disparu. Le pH diminue avec le rapport C/S de 12,4 à environ 9,9.

- La zone IV est la zone complètement carbonatée. Ni la portlandite, ni les C-S-H ne sont présents. Le pH diminue alors aux alentours de 8. Selon [Glasser et Matschei \(2007\)](#), cette zone serait donc la seule mise en évidence par la phénolphthaléine qui vire de couleur pour un pH inférieur à 9.

### Polymorphes du carbonate de calcium

Trois polymorphes du carbonate de calcium sont présents dans la nature : la calcite, l'aragonite et la vaterite. Ils diffèrent par leur arrangement cristallographique. La maille élémentaire de calcite est rhomboédrique, celle d'aragonite orthorhombique et celle de vaterite hexagonale. De plus, la morphologie des précipités est différente : les précipités de calcite sont des macrocristaux cubiques dont la taille est de l'ordre du micromètre, alors que les précipités de vaterite et d'aragonite sont plus petits et souvent sphériques. En conditions normales de température et de pression, c'est la calcite qui est la plus abondante.

### Diminution de la porosité

La carbonatation, entraîne une augmentation du volume solide. Cela s'explique notamment par le fait que la calcite a un volume molaire plus important que la portlandite ( $37 \text{ cm}^3/\text{mol}$  contre  $33 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Ainsi, la carbonatation de pâtes de ciment ordinaires s'accompagne d'une diminution de porosité (alors qu'avec laitier, la tendance peut être opposée). [Thiéry \(2005\)](#) a aussi montré que la diminution de porosité est liée à la décalcification des C-S-H en identifiant la variation de volume molaire associée à la disparition des C-S-H. La variation de porosité est plus importante pour les pâtes de ciment soumises à des atmosphères à fortes teneurs en dioxyde de carbone : [Ranaivomanana \(2010\)](#) observe sur une pâte de ciment CEM I de  $E/C = 0,5$  une chute de 27 à 15 % de la porosité au mercure après une carbonatation accélérée pendant 56 jours sous pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 50 %. Cela se rapproche des résultats de [Song et Kwon \(2007\)](#) qui obtiennent une diminution de porosité allant de 25 à 30 %. Précédemment, [Houst et Wittmann \(1994\)](#) et [Ngala et Page \(1997\)](#) avaient observé une diminution de la porosité de 10 à 15 % pour des pâtes de ciments de rapport  $E/C$  compris entre 0,3 et 0,8 après carbonatation à 5 %.

### Évolution de la distribution poreuse

La carbonatation s'accompagne de l'évolution de la taille des pores au sein du matériau. Pour des taux de dioxyde de carbone faibles, la carbonatation se traduit par la diminution de la taille des pores larges et un déplacement des modes poreux vers les petits pores ([Ranaivomanana, 2010](#)). En revanche, une macroporosité de l'ordre d'une dizaine de micromètres ([Hyvert, 2009](#)) apparaît pour une dégradation avancée, notamment sous une forte pression de dioxyde de carbone (5 % pour ([Anstice et al., 2005](#)) et 50 % pour ([Thiéry, 2005](#))).

### Évolution des propriétés de transfert

L'évolution de la microstructure causée par la carbonatation a un impact sur les propriétés de transfert des matériaux cimentaires, sur les coefficients effectifs de diffusion aux gaz et aux ions ainsi que la perméabilité aux gaz et la perméabilité à l'eau liquide.

- Le coefficient de diffusion effectif des gaz est diminué après carbonatation ([Daimon et al., 1971](#)).
- Les coefficients de diffusion des ions chlorure et oxygène en solution augmentent avec la carbonatation ([Ngala et Page, 1997](#)) respectivement de deux ordres de grandeurs et d'un ordre de grandeur.
- Les coefficients de perméabilité aux gaz semblent peu impactés par la carbonatation ([Meyer, 1968](#); [Daimon et al., 1971](#); [Thiéry, 2005](#)). Cela pourrait s'expliquer par

l'effet compensateur de la diminution de la microporosité et de l'augmentation de la macroporosité.

- Les coefficients de perméabilité à l'eau semblent diminuer. [Dewaele et al. \(1991\)](#) rapportent une réduction de la perméabilité de 2 à 6 ordres de grandeur et [Song et Kwon \(2007\)](#) rapportent une diminution de 3 à 4 fois par rapport à des mortiers sains.

### Facteurs influençant la carbonatation et sa cinétique

Les facteurs influençant la carbonatation concernent d'une part le matériau et la structure poreuse qu'il développe (rapport E/C, nature du liant, condition de cure) et d'autre part l'environnement dans lequel il évolue (humidité relative (conditionnant l'état de saturation du matériau), température, teneur en dioxyde de carbone).

#### Formulation

[Vénuat et Alexandre \(1968a,b\)](#); [Duval \(1992\)](#) montrent l'effet bénéfique d'une forte proportion de ciment dans le mélange pour éviter la carbonatation comme l'illustre la figure 1.23. En effet, la réduction de la porosité, l'augmentation de la compacité et l'augmentation de la quantité de produits carbonatables diminuent alors la vitesse d'avancée du front de carbonatation.

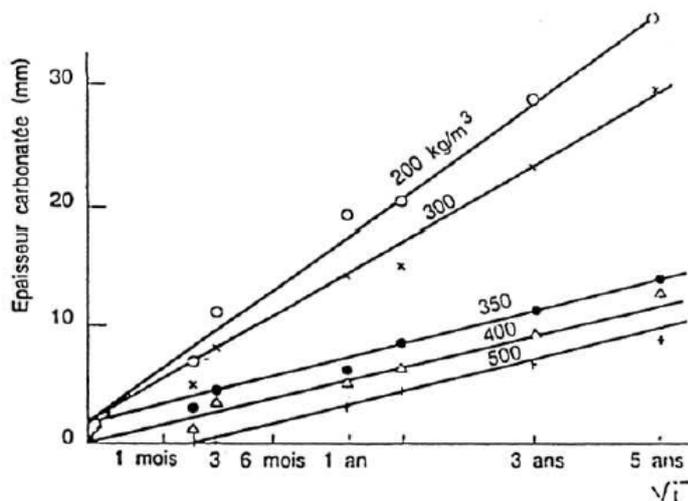


Figure 1.23 – Relation entre épaisseur carbonatée et dosage en ciment, d'après [Vénuat et Alexandre \(1968a,b\)](#) pour un ciment CEM I conditionné à 20 °C et 50 % d'humidité relative

Le rapport E/C a une influence prépondérante sur l'interconnexion du réseau poreux ([Baroghel-Bouny, 2008](#)). Plus le rapport E/C est élevé, plus la quantité d'eau libre susceptible de s'évaporer est importante. En quittant la matrice cimentaire par dessiccation ou évaporation, cette eau laisse des vides qui favorisent la diffusion du dioxyde de carbone. Ainsi, plus le rapport E/C est important, plus la carbonatation est facilitée comme l'illustre la figure 1.24 représentant les profondeurs carbonatées suivies sur plusieurs années.

L'utilisation d'un ciment composé de liants tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes ou de fumées de silice favorise le phénomène de carbonatation ([Papadakis et al., 1992](#); [Khan et Lynsdale, 2002](#); [Burden, 2006](#)). Cela est dû à la plus faible teneur en portlandite des matériaux ainsi hydratés qui conduit à une dégradation plus rapide par le dioxyde de carbone atmosphérique.

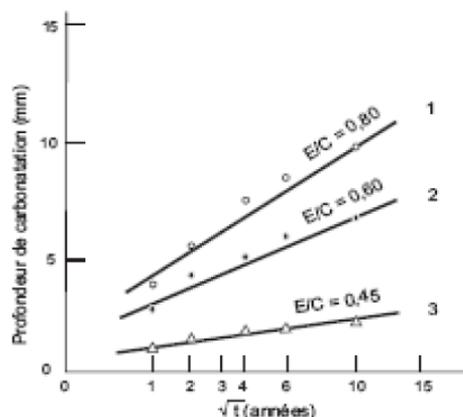


Figure 1.24 – Relation entre la profondeur carbonatée et le rapport E/C, d'après [Schuessl \(1976\)](#).

La durée de cure est aussi un facteur important concernant la résistance à la carbonatation. Plus la durée de cure est importante, plus la microstructure est dense et plus la pénétration du dioxyde de carbone est difficile ([Borges et al., 2010](#)).

#### Les conditions d'exposition

La vitesse de carbonatation est liée à la facilité qu'a le dioxyde de carbone à pénétrer la matrice cimentaire. Deux types de pénétrations coexistent : par l'intermédiaire de la phase liquide lorsqu'il y a transfert d'eau chargée en dioxyde de carbone dissout ou, lorsque l'eau est déjà présente, par diffusion en phase aqueuse et par l'intermédiaire de la phase gazeuse lorsque le réseau poreux accessible est partiellement saturé. Étant donné que le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans l'air est 10000 fois plus élevé que dans l'eau, la carbonatation est pratiquement inexistante dans un béton complètement saturé. De même, la dissolution du dioxyde de carbone n'est pas envisageable dans un matériau complètement sec. Ainsi, la carbonatation n'affecte le béton que si les molécules d'eau tapissent les surfaces des pores de la zone carbonatée sans les obstruer ([Duval, 1992](#)). La vitesse de carbonatation est maximale à 20 °C lorsque l'humidité relative de l'air en équilibre avec le béton est comprise entre 50 et 70 % comme illustré sur la figure 1.25.

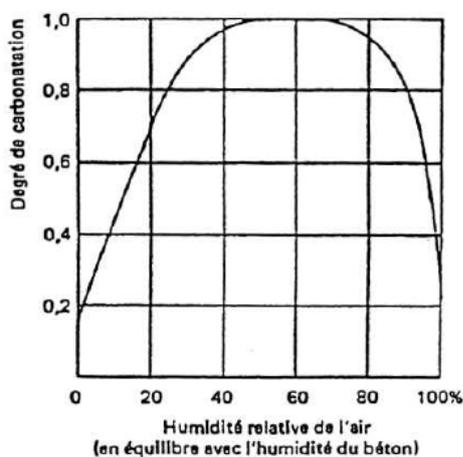


Figure 1.25 – Vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité extérieure, d'après [Verbeck \(1958\)](#).

L'effet de la température sur la vitesse de carbonatation est incertain. D'un côté, l'augmentation de la température accélère les réactions chimiques (loi d'Arrhenius) et les

vitesses de diffusion. De plus, elle conduit au séchage des pores, favorisant la diffusion du dioxyde de carbone. Ce qui fait présumer à [Houst et Wittmann \(2002\)](#) que la carbonatation serait accélérée. D'un autre côté, la solubilité du dioxyde de carbone diminue lorsque la température augmente (diminution de la constante de Henry), et la portlandite se dégrade moins rapidement ([Dheilly et Tudo, 1996](#)). Quelques expériences rapportées par [Drouet \(2010\)](#) ont montré qu'entre 20 °C et 40 °C l'augmentation de la température accélère légèrement la carbonatation.

Le taux de dioxyde de carbone de l'air en contact avec le béton influence grandement la vitesse de carbonatation. [Anstice et al. \(2005\)](#) montrent qu des concentrations élevées en dioxyde de carbone augmentent le degré de carbonatation. [Hyvert \(2009\)](#); [Hyvert et al. \(2010\)](#) confirment cette tendance pour des concentrations de dioxyde de carbone de 0,03 à 50 % (la dégradation des C-S-H est sensible à la pression de dioxyde de carbone).

### Modélisation de la carbonatation

Les nombreux modèles analytiques de carbonatation reposent sur l'utilisation de l'équation de conservation du dioxyde de carbone en phase gazeuse dans le matériau, dont le transport se fait par diffusion ([Papadakis et al., 1991a](#); [Saetta et al., 1993, 1995](#); [Bary et Sellier, 2004](#); [Thiéry, 2005](#); [Thiéry et al., 2007](#); [Hyvert, 2009](#); [Hyvert et al., 2010](#)). Ils se différencient les uns des autres par :

- les espèces chimiques prises en compte dans les équations de conservation de masse (calcium, dioxyde de carbone, eau),
- le caractère constant ou variable des grandeurs thermodynamiques (température, humidité relative, pression),
- les cinétiques chimiques considérées pour la consommation des hydrates,
- la finesse de prise en compte des paramètres liés aux matériaux (évolution de la diffusivité et de la porosité, évolution du comportement hydrique).

Le modèle de [Thiéry \(2005\)](#), permettant une simulation fine de l'évolution du pH ainsi que le non-instantanéité des réactions, a été récemment appliqué dans le code de transport réactif BIL, dans l'optique de stockage géologique, pour étudier l'influence des conditions d'exposition de mortiers dans de l'eau enrichie en chaux ([Shen et al., 2013](#)). L'approche géochimique pour l'étude de la carbonatation a été récemment approfondie par [Morandeau \(2013\)](#). Le modèle développé permet de décrire simultanément des réactions chimiques couplées à un transport de matière. Les lois de comportement chimiques - microstructurales (évolution du volume molaire des C-S-H en fonction de leur état de décalcification) et hydriques (eau relarguée par la carbonatation) mises en évidence par la campagne expérimentale sont introduites dans le modèle. La cinétique de dissolution de la portlandite est paramétrée par une réduction d'accessibilité des amas de cristaux de CH qui, au cours du temps, se recouvre d'une gangue de calcite de moins en moins perméable. La contribution des C-S-H est aussi prise en compte.

## 1.2 Comportement mécanique des matériaux cimentaires

### 1.2.1 Comportement sur quelques essais courants

#### 1.2.1.1 Compression uniaxiale

Le comportement en compression uniaxial du béton a été largement étudié car le béton est préférentiellement utilisé en compression dans le monde industriel. La résistance en compression du béton est ainsi considérée comme sa caractéristique principale.

La figure 1.26 représente le comportement du béton subissant des cycles de charge-décharge en compression. Il apparaît trois phases :

- une phase quasi-élastique de 0 % à environ 40 - 50 % de la contrainte au pic, de laquelle sont déduites les caractéristiques d'origine du matériau (ici un module d'Young initial  $E_0$  de 35 GPa et un module de Poisson  $\nu_0$  de 0,2),
- une phase de dégradation quasi isotrope de 40 - 50 % à 80 % de la contrainte ultime durant laquelle  $E$  décroît (mesuré en décharge), les déformations anélastiques (résiduelles) augmentent, et le coefficient de Poisson augmente légèrement,
- une phase de dégradation anisotrope au-delà de 80 % de la contrainte au pic, les déformations anélastiques augmentent, le module décroît et le coefficient de Poisson augmente (jusqu'à 0,5 environ).

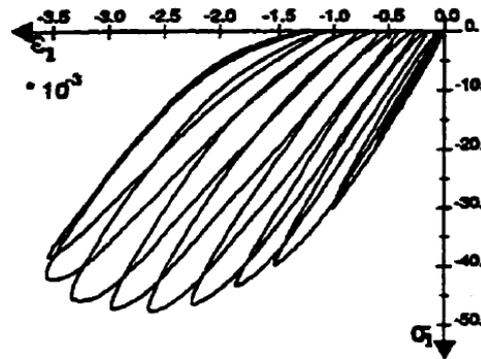


Figure 1.26 – Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en compression (Ramtani, 1990).

La dégradation d'origine mécanique du matériau se traduit par l'apparition de fissures dont l'orientation est perpendiculaire aux extensions. La micro-fissuration se développe prioritairement dans l'auréole de transition pâte - granulats.

#### 1.2.1.2 Traction uniaxiale

Trois essais permettent d'accéder à la résistance en traction : l'essai de flexion trois points, l'essai de fendage (ou essai brésilien) et l'essai de traction directe. L'essai de traction directe est le plus représentatif mais comporte toujours des difficultés techniques (risque de décollement au niveau des appuis).

La figure 1.27 représente le comportement en traction directe du béton avec pilotage en déformation. Trois phases distinctes apparaissent aussi dans le comportement :

- un comportement élastique linéaire,

- un comportement non-linéaire corrélé au début de l'anélasticité traduisant la propagation de la micro-fissuration et l'apparition de la macro-fissuration (selon la compacité de l'échantillon),
- un comportement non-linéaire adoucissant associé à une localisation des déformations dans l'éprouvette.

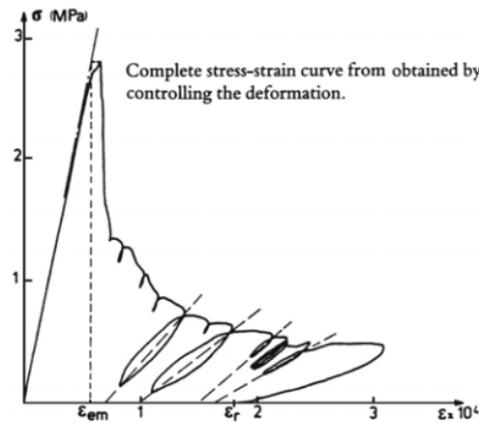


Figure 1.27 – Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton en traction (Terrien, 1980).

### 1.2.2 Les effets d'échelle

Les effets d'échelle se manifestent par une variation de la résistance du matériau en fonction des dimensions. Différents auteurs ont cherché à expliquer les effets d'échelle. On distingue notamment la théorie statistique de Weibull qui explique les effets d'échelles par une plus grande probabilité de trouver un défaut important dans une structure grande que dans une structure petite; puis la conception fractale de Carpinteri. Enfin d'après Bazant, qui remet en cause la théorie de Weibull dans le cas des bétons, c'est le processus de rupture lui-même qui explique les effets d'échelle. Il a montré théoriquement et vérifié expérimentalement que la propagation de fissure est précédée par le développement de micro-fissures en pointe de fissure (dans la *Fracture Process Zone*) de largeur dépendante du matériau. Pour étendre la FPZ, une certaine quantité d'énergie  $G_f$  est nécessaire. Pour une même extension de la FPZ, une énergie plus grande est nécessaire dans une structure plus grande.

### 1.2.3 Modélisations de la fissuration dans les matériaux cimentaires

Trois catégories de modèles se distinguent pour décrire le phénomène de fissuration.

Les **modèles de fissuration discrète** considèrent la fissure comme une discontinuité géométrique. Différentes techniques sont utilisées pour décrire le changement topologique : méthode des éléments finis étendus (*X-FEM*), remaillage... Cette approche reste assez lourde et coûteuse et la cicatrization des fissures semble compliquée à modéliser.

Les **modèles à treillis** (*lattice models*) dans lesquels le milieu est constitué d'un ensemble d'éléments de type barres ou poutres. Ils sont utiles pour représenter le comportement mésoscopique du matériau.

Les **modèles à fissuration** répartie considèrent le béton comme un matériau continu. La description de la fissuration se fait grâce à des relations entre les contraintes et les déformations qui conduisent à la retranscription du comportement post-pic adoucissant. Ce type d'approche est répandu car il permet de garder le même maillage tout au long du calcul. Parmi ces modèles se trouvent les modèles d'endommagement élastiques isotropes (Mazars et Pijaudier-Cabot, 1989) et anisotropes (Fichant, 1996; Fichant *et al.*, 1999). Ce dernier modèle présente l'avantage de reproduire correctement l'endommagement et la plasticité et nécessite relativement peu de paramètres.

## 1.3 Evaluation non-destructive des matériaux cimentaires

La garantie performantielle des structures du Génie Civil s'accompagne et s'enrichit des différentes campagnes de suivi réalisées tout au long de la vie de l'ouvrage. L'obtention d'informations ciblées directement issues de l'ouvrage lui-même (et non d'éprouvettes témoins) passe par le développement de techniques d'évaluation non-destructives. Le suivi non-destructif des structures et de leur éventuelle dégradation constitue un enjeu majeur à l'heure du vieillissement, parfois prononcé, d'une majorité des structures implantées dans les pays occidentaux. Ainsi, la caractérisation et le suivi de l'apparition de fissures, de dégradations internes, y compris celles des armatures du béton armé, apparaissent comme des défis du monde du Génie Civil. Bien que situé en aval de la fabrication, la problématique du suivi n'en demeure pas moins étroitement liée aux phases de formulation et de mise en œuvre dans la mesure où toutes les étapes de la chaîne du cycle de vie d'un ouvrage sont interconnectées.

Pour mieux comprendre les techniques de contrôle non-destructif, nous allons succinctement présenter dans cette section leurs principales utilisations dans le but de détecter l'endommagement ou la fissuration.

### 1.3.1 Différentes méthodes de contrôle non-destructif appliquées au béton

#### 1.3.1.1 Méthodes courantes non acoustiques

Plusieurs méthodes de contrôle non-destructif existent et certaines ont déjà été présentées dans cette thèse dans le chapitre précédent (notamment dans la section 2.4).

La première d'entre elles est l'inspection visuelle. Facile à mettre en œuvre, elle donne des renseignements aisés sur l'aspect des structures en surface. Associée à une expertise, elle permet le diagnostic des pathologies communes du béton. Cependant, elle reste assez limitée car elle se cantonne à une inspection en surface alors que certaines pathologies ne peuvent y être visibles et la détection de petites fissures (de largeur inférieure à 50 - 100  $\mu\text{m}$ ) n'est pas possible. Pour cela, l'inspection visuelle ne permet souvent qu'un diagnostic tardif des pathologies et il est donc souhaitable de développer d'autres techniques donnant des renseignements plus précis en amont.

Pour pallier la faible résolution de l'œil humain, des techniques de microscopie ont été introduites. Le microscope optique, largement présenté précédemment est un bon outil d'observation des fissures. Mais elle ne donne, elle aussi, que des renseignements sur la morphologie des fissures en surface.

Avec l'avancée des nouvelles technologies, de nouvelles méthodes d'imagerie voient le

jour. La corrélation d'image permet de suivre une structure en comparant des images de sa surface prises à différents instants. Il est ainsi possible de suivre le phénomène de fissuration de manière précise (Choi et Shah, 1997; Corr *et al.*, 2007; Alam, 2011).

Des techniques optiques telles que la stéréographie ou l'utilisation de fibres optiques sont également à l'étude pour caractériser les fissures présentes dans un ouvrage. Les vitesses et modes de réflexion des ondes au sein des fibres optiques sont sensibles aux déformations et à la température. Ainsi, les déplacements engendrés par une ouverture de fissure génèrent une extension locale de la fibre qu'il est possible de mesurer. Il devient alors possible de localiser la fissuration dans des poutres armées (Henault *et al.*, 2012) et il est probable que les mesures pourront permettre de connaître l'ouverture de fissure.

Des méthodes par thermographie infrarouge sont aussi développées (Clark *et al.*, 2003; Aggelis *et al.*, 2010). Il est possible d'imager des fissures sub-surfaciques, perpendiculaires à la surface, d'une ouverture inférieure au millimètre pour une hauteur de fissure de 89 mm à 96 mm sur des éprouvettes de 100 mm. Les éprouvettes sont d'abord portées en température à 90 °C puis, la thermographie est réalisée pendant la période de refroidissement. Les échanges thermiques étant favorisés localement par la présence de fissure, cette partie devient alors visible à la thermographie. Les auteurs rapportent une détection des fissures localisées entre 4 mm et 8 mm sous la surface et nécessitant une résolution thermique de l'appareil de mesure de 0,06 °C à 30 °C.

Des méthodes de radiographie à base de rayons X, de rayons gamma ou d'un flux de neutrons, sont aussi développées pour obtenir des images, éventuellement en 3D, de structures de tailles variées. La radiographie est réalisée en analysant l'intensité des rayonnements transmis à travers le matériau. Etant donnée la faible longueur d'onde des ondes émises, ces techniques permettent de discerner des hétérogénéités très fines de l'ordre de quelques micromètres pour la tomographie à rayons X actuellement (In *et al.*, 2013). Cependant, l'atténuation des rayons incidents dans le matériau et la dépendance de la résolution finale à la distance entre la source et l'objet peut considérablement limiter la taille des échantillons testés.

Enfin, des méthodes électriques et électromagnétiques permettent le contrôle non-destructif des matériaux cimentaires à une échelle plus large. Les méthodes électriques les plus répandues pour le contrôle non-destructif de structures sont la mesure de potentiel de corrosion et la mesure de résistivité au courant électrique continu qui permettent la détermination indirecte du risque de corrosion des armatures (Browne, 1982; Morris *et al.*, 2002) puisqu'elles dépendent de nombreux paramètres dont l'état de saturation, le contenu en chlorures, la porosité et la température. L'emploi de dispositifs multi-électrodes permet de tracer les gradients de résistivité résultant de la variation de la teneur en eau ou du contenu en chlorures (du Plooy *et al.*, 2013). Les mesures de résistivités permettent aussi la détection de l'endommagement et de la fissuration dans des éléments de structure même si elles semblent plus sensibles aux micro-déformations engendrées par le micro-endommagement et donc à la phase initiale de fissuration (Wen et Chung, 2000; Lataste *et al.*, 2003). On observe que la résistivité globale d'un échantillon diminue à mesure que la fissure s'élargit (Boulay *et al.*, 2009). Cependant, il est possible d'obtenir des renseignements quant à la profondeur et la largeur de fissure (Lataste *et al.*, 2003) et de réaliser de la tomographie (Karhunen *et al.*, 2010). De nombreuses méthodes électromagnétiques ont été développées : les techniques RADAR (« *Ground Penetrating Radar* » ou « *Impulse radar* ») pour localiser les aciers (Dérobert *et al.*, 2002) mais leur résolution ne permet pas la détermination du diamètre des aciers et l'obtention de dimensions caractéristiques de fissures (Rhazi *et al.*, 2004)(résolution limitée à environ 2 cm (Maierhofer, 2003)); la conductivité électromagnétique qui dépend principalement de la teneur en eau et dans

une moindre mesure de la porosité (Haddad et Al-Qadi, 1998; Klysz et Balayssac, 2007) et enfin les méthodes capacitives qui permettent la détermination de la permittivité du béton sensibles à la teneur en eau et à la quantité de chlorures (Dérobert *et al.*, 2008).

### 1.3.1.2 Méthodes acoustiques

Des méthodes basées sur la propagation d’ondes acoustiques (sonores ou ultrasonores) dans le matériau, sont également largement étudiées actuellement pour caractériser la présence de fissures dans le béton. Le fait que les propriétés de propagation des ondes sont directement liées aux matériaux dans lesquelles elles se propagent permet ainsi d’obtenir des informations à différentes échelles suivant la longueur d’onde utilisée : en dessous de 20 kHz pour les ondes sonores et entre 20 kHz et 150 kHz pour les ondes ultrasonores.

Les méthodes acoustiques peuvent être classifiées selon deux grandes familles : les méthodes linéaires et les méthodes non-linéaires. La non-linéarité s’entend au sens de la relation contrainte déformation d’un matériau (équation 1.36) sous sollicitation dynamique exprimant le lien entre la contrainte  $\sigma$ , la déformation  $\varepsilon$  et le module d’élasticité  $K(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$  avec des termes de second ordre qui apparaissent en développant le terme de rigidité (équation 1.37 (Van Den Abeele *et al.*, 2000)) :  $\beta_{nl}$  et  $\delta_{nl}$  correspondant à une non-linéarité de type Landau–Lifshitz (Landau et Lifshitz, 1959) et le paramètre  $\alpha_{nl}$  qui représente les non-linéarités induites par les pores et les fissures à une échelle mésosocopique du fait des phénomènes de contact ou cohésion/décohésion ainsi que les phénomènes capillaires (Guyer et Johnson, 1999) associés au comportement hystérétique ( $\Delta\varepsilon$  est l’amplitude locale de déformation).

$$\sigma = \int K(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) d\varepsilon \quad (1.36)$$

$$K(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = K_0 \left( 1 - \beta_{nl}\varepsilon - \delta_{nl}\varepsilon^2 - \alpha_{nl} [\Delta\varepsilon + \varepsilon(t) \text{signe}(\dot{\varepsilon})] + \dots \right) \quad (1.37)$$

Les méthodes linéaires peuvent ensuite être classifiées selon que l’on s’intéresse aux ondes cohérentes, qui résistent à une moyenne sur le milieu, ou aux ondes incohérentes engendrées par les réflexions et réfractions multiples, ou bien aux ondes d’émission acoustique qui sont émises par le matériau lui-même ou à l’analyse de résonances sonores (« *Coin tap test* » par exemple).

Parmi les techniques d’acoustique linéaire basées sur l’analyse d’ondes cohérentes, on distingue celles reposant sur l’analyse des ondes de volume et celles reposant sur l’analyse des ondes guidées. Ainsi, parmi les techniques basées sur l’analyse des ondes de volume on peut citer, pour les méthodes en transmission, les techniques menant à la mesure de vitesse d’ondes (ultra)sonores (« *(Ultra)sonic Pulse Velocity* ») et à la l’atténuation des ondes corrélée à la résistance en compression du béton avec ensuite une possible tomographie (Bond *et al.*, 2000) ou la caractérisation de la profondeur d’une fissure ou entaille (Jones, 1953; Hauwaert *et al.*, 1998); pour les méthodes en réflexion, la technique « *Ultrasonic Pulse Echo (UPE)* » permet la mesure de temps de propagation d’ondes réfléchies par des discontinuités internes au matériau et ensuite la détection et la localisation d’hétérogénéités ou de vides grâce à des méthodes de reconstruction (tomographie ou « *Synthetic aperture focusing technique (SAFT)* » (Schickert, 2005; Hoegh et Khazanovich, 2015)).

Parmi les techniques basées sur des ondes guidées, on peut citer la technique impact-écho (Carino *et al.*, 1986) et les techniques basées sur la propagation d’ondes de surface. La technique d’impact-écho permet la mesure d’épaisseurs et la détection de délaminations proches de la surface, ainsi que l’imagerie de câbles de précontrainte (Colla *et al.*, 1999), la détection de vides internes au matériau et des développements permettent la

détermination approximative de la profondeur de fissures verticales (perpendiculaires au plan impact - détecteur) pour des fissures réelles de largeur au moins égale à 100  $\mu\text{m}$  (Krüger et Grosse, 2006). La propagation d'ondes de surface permet aussi une caractérisation de l'état de fissuration pour des fissures débouchantes (Hévin *et al.*, 1998; Song *et al.*, 2003; Aggelis *et al.*, 2009; Kee et Zhu, 2011), mais leur profondeur de pénétration de l'ordre d'une longueur d'onde rend leur application difficile pour des fissures profondes notamment dans le cas de réseaux de fissures.

L'analyse des émissions acoustiques engendrées au sein du matériau lorsqu'il subit des déformations irréversibles ou de l'endommagement permet la quantification et la localisation de la fissuration (Landis, 1999) voire même le repérage des produits de cicatrisation (Granger *et al.*, 2007). Cependant la localisation des événements acoustiques présente une précision limitée à quelques millimètres dans le béton (Schubert, 2004).

Enfin, l'analyse des phénomènes de résonance sonore, comme appliquée dans des méthodes comme le « *Coin tap test* », permet de déterminer la présence de vides ou de cavités dans des structures (Forde et Mackie, 1996). Des dispositifs similaires reposant sur l'excitation par impulsion (comme le Grindosonic<sup>®</sup>) permettent la détermination des modes de résonance et de leur amortissement (Fursa *et al.*, 2014; Iliopoulos *et al.*, 2014), ce qui est utilisé pour suivre les regains mécaniques associés à la cicatrisation (voir la section 2.4.3.3).

Les ondes incohérentes véhiculent des informations de natures différentes des ondes cohérentes du fait de leur création par multiples réflexions ou multiples réfractions. Elles peuvent être analysées dans la dernière partie des signaux reçus appelée coda. Le terme coda provient du lexique musical où il désigne le passage terminal d'une pièce ou d'un mouvement (de l'italien *coda* qui signifie « queue »). L'analyse des ondes incohérentes peut se faire dans deux cadres : l'analyse des ondes rétro-diffusées ou l'analyse des ondes ultrasonores multiples réfléchiées ou réfractées le long de leur trajet entre un émetteur et un récepteur (« *diffuse ultrasounds* »). Nous détaillerons cette deuxième méthode dans la section suivante. L'analyse des ondes rétro-diffusées présente un intérêt dans le cadre de structures in-situ puisque la mesure se fait en plaçant la source et le récepteur en un même point. L'atténuation des ondes rétro-diffusées augmente avec l'endommagement diffus (Chaix *et al.*, 2003).

Les méthodes non-linéaires permettent d'obtenir des informations détaillées liées à des changements à faible échelle, alors que beaucoup de méthodes linéaires présentent des limitations. Elles présentent l'avantage d'être très sensibles aux défauts de contact (fissures, délaminations, décollement, etc). Parmi les méthodes non-linéaires, on peut citer la méthode de génération d'harmoniques, l'analyse en soustraction d'amplitude, la méthode de décalage de la fréquence de résonance et la méthode basée sur la modulation de fréquence. Ces méthodes reposent toutes sur les effets imputables au comportement non-linéaire du matériau en présence d'endommagement ou de fissures par exemple. La méthode de génération d'harmoniques est liée à la génération d'harmoniques d'ordre supérieur à l'harmonique du signal d'excitation du fait de la présence de non-linéarités. Les rapports d'amplitude entre les différents harmoniques permettent ainsi de quantifier la non-linéarité (Kim *et al.*, 2006; Lee et Jhang, 2009). L'analyse en soustraction d'amplitude repose sur la décroissance d'amplitude de l'harmonique principal : en sollicitant le matériau sous plusieurs amplitudes, il est possible de retrouver l'influence du comportement linéaire et traduire l'endommagement du béton (Scalerandi *et al.*, 2008). La méthode de décalage de la fréquence de résonance permet de suivre l'endommagement (Van Den Abeele et De Visscher, 2000; Payan *et al.*, 2007). Enfin, la méthode basée sur la modulation de fréquence engendrée par les non-linéarités permet la quantification de

la fissuration et est sensible à sa profondeur (Donskoy *et al.*, 2001).

Les ondes ultrasonores sont sensibles aux évolutions associées aux matériaux cimentaires. L'augmentation de la porosité diminue la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans le béton (Hernandez *et al.*, 2000; Vergara *et al.*, 2001; Lafhaj *et al.*, 2006; Goueygou *et al.*, 2009; Lafhaj et Goueygou, 2009) alors que l'augmentation du module d'élasticité a l'effet contraire (Garnier *et al.*, 2013). Les ultrasons peuvent aussi être utilisés pendant la phase d'hydratation (Wang et Subramaniam, 2011). Certains chercheurs rapportent que la vitesse de propagation augmente aussi avec la teneur en eau (Ohdaira et Masuzawa, 2000; Berriman *et al.*, 2005) alors que des résultats plus récents montrent qu'un minimum de vitesse de propagation peut être observé pour des états de saturation intermédiaires (Garnier *et al.*, 2013).

Les différents auteurs indiquent également des diminutions de vitesses en fonction de l'endommagement chimique, et une atténuation qui augmente. Ces variations sont vraies quel que soit le type d'ondes considérées : ondes de compression, de cisaillement ou encore de surface (Naffa *et al.*, 2002; Chaix *et al.*, 2003; Saint-Pierre *et al.*, 2007).

Certaines études montrent également l'influence de l'endommagement dans le domaine de l'acoustique non-linéaire (Nagy, 1998; Payan *et al.*, 2007; Payan, 2007; Chen *et al.*, 2008; Kodjo *et al.*, 2011; Lesnicki *et al.*, 2011; Novak *et al.*, 2012). Ces développements récents sont encore limités au laboratoire mais ils apparaissent très prometteurs puisque les fissures ont une signature non-linéaire forte. Le processus de création de la fissure peut-être suivi par l'utilisation d'ultrasons : le temps d'arrivée, l'énergie ainsi que l'amplitude d'une onde ultrasonore évoluent durant la mise en flexion d'une éprouvette de béton (Hauwaert *et al.*, 1998). Ces évolutions sont confirmées par d'autres études réalisées sur des fissures ouvertes ou des entailles (Ramamoorthy *et al.*, 2004; Punurai *et al.*, 2007; Deroo *et al.*, 2010; Quiviger *et al.*, 2012, 2013). Cependant, la détection de petites fissures, invisibles à l'œil nu, reste un défi pour les méthodes de contrôle non destructif.

## 1.3.2 Interférométrie de la coda

### 1.3.2.1 Principes et fondements physiques

L'interférométrie de la coda est une méthode plus récente que les méthodes basées sur la mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores. Basée sur l'analyse des ondes multiples diffusées, notamment à cause de la présence de granulats, la CWI a une meilleure sensibilité que les méthodes traditionnelles. Son utilisation est avantageuse pour l'évaluation d'une faible variation de la vitesse de propagation avec une précision de l'ordre de  $10^{-5}$ .

La coda est caractérisée par une amplitude qui décroît exponentiellement en temps et une phase proche de celle du bruit. L'enveloppe de l'onde multiple diffusée représente la propagation de l'énergie acoustique en fonction du temps. Le temps d'arrivée du niveau d'énergie maximal (ATME pour *Arrival Time of Maximum Energy* en anglais) est en relation avec l'importance de la diffusion tandis que la diminution exponentielle de l'enveloppe peut être reliée à la dissipation du matériau. Pour un matériau hétérogène comme le béton un changement du profil de l'enveloppe de la coda ultrasonore peut être relié à la création et au développement de micro-fissures ou de macro-fissures (Anugonda *et al.*, 2001; Deroo *et al.*, 2010; Quiviger *et al.*, 2012). L'analyse du déphasage entre les signaux enregistrés à des instants différents permet de suivre un changement de la vitesse de propagation dû à la modification de l'état du milieu. L'analyse de la coda, partie terminale du signal, permet d'être plus sensible à ce déphasage (Poupinet *et al.*, 1984).

Snieder *et al.* (2002) propose une théorie permettant de décrire les champs acoustiques

initial et perturbé afin de les comparer pour obtenir une indication concernant les variations des vitesses des ondes dans le milieu. Le champ acoustique initial à un endroit donné  $u_i(t)$  peut être vu comme la somme des ondes sur toutes les trajectoires possibles  $tr$  :

$$u_i(t) = \sum_{tr} S_{tr}(t) \quad (1.38)$$

En supposant que le libre parcours moyen de transport  $l^*$ , défini comme la longueur au bout de laquelle l'onde a perdu la mémoire de sa direction de propagation initiale, est considérablement plus grand que la longueur d'onde  $\lambda$ , une perturbation du milieu de propagation sur le champ acoustique conduira principalement à un changement du temps de propagation (comme illustré par la figure 1.28). En notant  $\tau_{tr}$  le changement total du temps de propagation de l'onde se propageant sur la trajectoire  $tr$ , le champ acoustique perturbé peut s'écrire sous la forme :

$$u_i(t) = \sum_{tr} S_{tr}(t - \tau_{tr}) \quad (1.39)$$

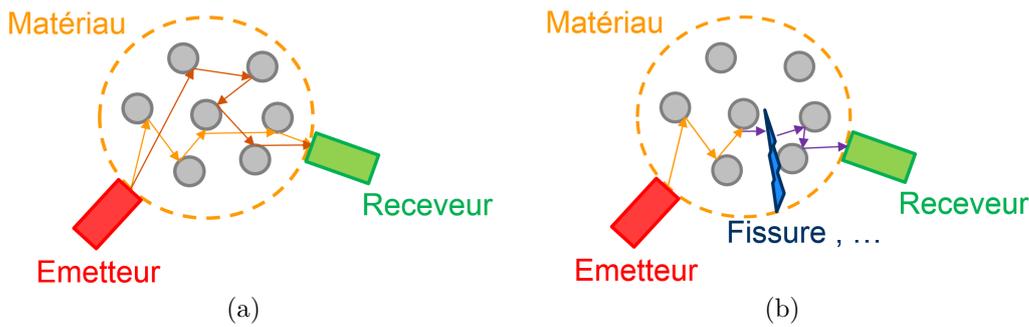


Figure 1.28 – Représentation schématique de la théorie décrivant les champs initiaux et perturbés : a) onde de coda se propageant dans un milieu homogène et, b) onde retardée dû à la présence d'une fissure.

Pour estimer la variation de vitesse, deux méthodes peuvent être utilisées : la méthode *Doublet* et la méthode *Stretching*. La méthode *Stretching* conduit généralement à des résultats plus précis et est plus robuste (Hadziioannou *et al.*, 2009). Nous décrivons ainsi ici seulement cette méthode puisque c'est celle que nous avons utilisée. De plus amples renseignements sur les deux méthodes sont fournis par Zhang (2013). La méthode considère qu'une diminution (respectivement une augmentation) de la vitesse de propagation  $\delta v_i$  conduit à une dilatation (resp. contraction) de l'axe temporel  $t$  d'un signal de référence  $h_0(t)$  avec un taux de dilatation  $\tau_i = \delta v_i / v_0$ . Afin de quantifier la similarité entre le signal de référence dilaté  $h_0[t(1 + \tau_i)]$  et le signal enregistré à un instant donné  $h_1(t)$ , un coefficient de corrélation peut être calculé sur une fenêtre temporelle  $[t_1, t_2]$  d'après l'équation 1.40.

$$CC_{(h_0, h_1)}^{(t_1, t_2)}(\tau_i) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} h_0[t(1 + \tau_i)] \cdot h_1[t] dt}{\sqrt{\int_{t_1}^{t_2} h_0^2[t(1 + \tau_i)] dt \cdot \int_{t_1}^{t_2} h_1^2[t] dt}} \quad (1.40)$$

Le coefficient de corrélation est un paramètre normalisé dont la valeur varie entre -1 et 1. Sa valeur absolue est une mesure de la similarité des signaux  $u_i(t)$  et  $u_p(t)$  : les signaux sont parfaitement identiques quand sa valeur est égale à 1, et ils sont totalement

décorrélés quand elle est égale à 0. Un signe négatif implique que les phases sont inversées. En maximisant le coefficient de corrélation en optimisant la fenêtre  $[t_1, t_2]$ , la variation relative de vitesse  $\alpha = (v_1 - v_0)/v_0 = \delta v/v_0$  peut être estimée, avec  $v_1$  la vitesse dans le milieu perturbé. Le niveau de distorsion entre les deux signaux peut alors être décrit par le coefficient de décorrélation  $Kd = 1 - CC(\alpha)$  (entre 0 % et 100 %).

### 1.3.2.2 Compensation du biais thermique et détection d'endommagement sous chargement

En utilisant l'analyse CWI pour l'étude du phénomène d'acousto-élasticité (un effet qui lie le niveau de contrainte à l'intérieur d'un milieu non-linéaire à la vitesse des ondes élastiques qui se propagent dedans), il est possible d'évaluer le niveau des contraintes internes d'une structure en béton de façon non destructive. Expérimentalement, la température influence considérablement les mesures. Pour cela, [Zhang et al. \(2013a\)](#) ont développé un protocole expérimental conçu pour compenser le biais thermique en utilisant un échantillon de référence. Sous l'hypothèse que l'influence de l'effet acousto-élastique et de la température sur la vitesse de propagation du milieu interagissent de façon très faible, les variations de la vitesse qui proviennent des deux effets sont considérées additionnelles. En faisant des mesures identiques simultanément sur l'échantillon étudié et un échantillon identique de référence, soumis à une même température mais sans chargement mécanique, l'influence de la température sur la vitesse peut être isolée et évaluée. Cela conduit ainsi à une meilleure précision sur les variations de vitesse comme illustré par la figure 1.29.

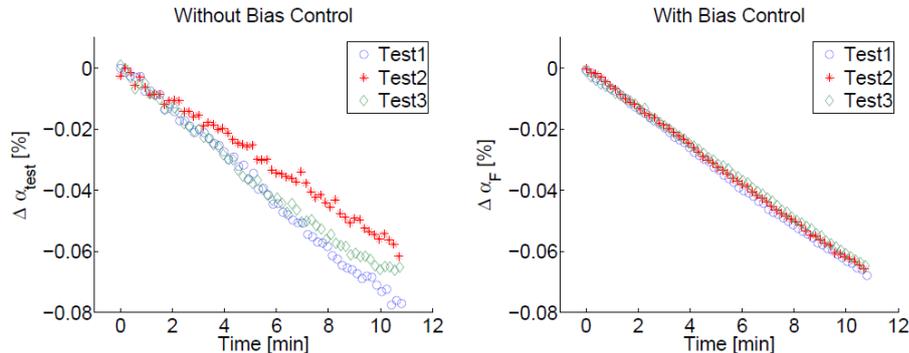


Figure 1.29 – Intérêt de la correction thermique pour les mesures de CWI : à gauche, variations des vitesses de propagation en fonction du temps pour trois essais sans correction thermique avec une variation de température jusqu'à 1 °C au cours de chaque test, à droite, après correction d'après [Zhang \(2013\)](#).

Le suivi de l'évolution de l'endommagement en traction du béton a été réalisé par ([Zhang et al., 2012](#)). Conformément à la théorie d'acousto-élasticité, la vitesse de propagation des ondes ultrasonores diminue bien avec les déformations de traction à mesure que le chargement augmente. De plus, la CWI est sensible à l'endommagement résiduel après déchargement puisque l'endommagement résiduel créé conduit à une diminution résiduelle de la vitesse de propagation des ondes comme illustré sur la figure 1.30.

### 1.3.2.3 Modulation non-linéaire de la coda : détection de fissures dans du verre

Afin de réaliser un essai rapide ne nécessitant pas de chargement mécanique quasi-statique pour détecter et caractériser la présence de fissures, il est possible d'utiliser

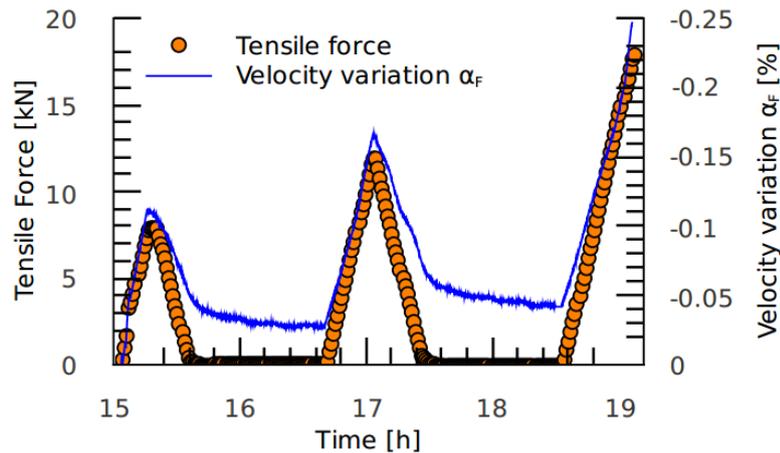


Figure 1.30 – Suivi de l’endommagement en traction par la CWI d’après [Zhang et al. \(2012\)](#).

un chargement acoustique via l’intermédiaire d’une pompe ou d’un pot vibrant. L’onde d’excitation, appelée *onde de pompe* est une onde de plus faible fréquence que les ondes ultrasonores, appelées *ondes de sonde*, de manière, si possible, à exciter les modes propres de la structure pour induire des déplacements microscopiques dans toute la structure qui sollicitent la fissure. Les défauts peuvent alors être mis en exergue par l’onde de pompe et se manifester avec l’onde de sonde qui est modulée. L’onde de pompe peut être monochromatique mais il est préférable d’utiliser un signal balayé en fréquence pour insonifier tout le volume et pour que les résultats de détection de l’endommagement ne dépendent pas de la fréquence de résonance choisie ([Zhang et al., 2013b](#)).

La technique de modulation non-linéaire de la coda apparaît très prometteuse : il est possible d’évaluer le niveau d’endommagement de plaques de verre ([Zhang et al., 2013b](#)) de manière globale (sans zone aveugle). L’endommagement localisé dans les plaques de verre d’origine thermique, génère une dépendance des variations de vitesse des ondes ultrasonores à l’amplitude des ondes de pompe comme illustré sur la figure 1.31.

## Bilan

Les différents travaux menés depuis la naissance des matériaux cimentaires ont permis de mieux comprendre les mécanismes qui régissent leur évolution au cours du temps, des premiers instants du mélange au comportement à long terme, en passant par la prise et le développement de résistance qui s’en suit. Les réactions classiques d’hydratation sont aujourd’hui bien connues mais leur modélisation demeure sensible, notamment parce que le processus d’hydratation est celui d’un système hors-équilibre fortement évolutif. Les mécanismes de transfert et de dégradation par carbonatation ou lixiviation constituent des sujets de recherche actifs étant donné la volonté générale de durabilité influencée par les conditions d’exposition. Enfin, le comportement mécanique des matériaux cimentaires est bien compris pour des formulations standards : la résistance en compression du matériau est très bonne, mais sa fragilité en traction demeure problématique puisqu’elle engendre la création des fissures.

Les méthodes non-destructives développées pour l’auscultation ou le suivi des structures à base de matériaux cimentaires sont nombreuses. Parmi elles, les méthodes ultrasonores présentent l’intérêt de pouvoir investiguer les éléments dans leur profondeur. Cependant, concernant la détection de fissures, les méthodes ultrasonores linéaires semblent

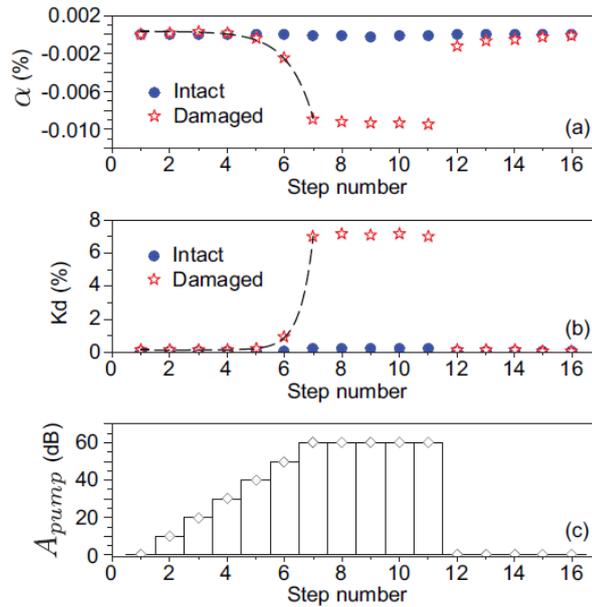


Figure 1.31 – Comparaison d'échantillons de verre fissurés et sains par la méthode de modulation non-linéaire de la coda : a) variations de vitesse, b) coefficient de décorrélation, c) niveaux de pompe d'après [Zhang et al. \(2013b\)](#).

cantonnées à la détection de défauts de taille importante. C'est pourquoi le développement récent de méthodes acoustiques non-linéaires semble pertinent, puisque, comme l'a montré [Zhang \(2013\)](#), l'utilisation de la modulation non-linéaire de la coda permet une caractérisation globale et précise de l'état d'endommagement d'un matériau. Au final, malgré le développement de bétons présentant un caractère moins fissurant et de techniques non-destructives permettant le suivi des structures à long terme, le problème de la fissuration demeure et a des impacts directs et indirects préjudiciables. L'auto-cicatrisation apparaît comme une solution possible à ce problème.



## L'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires

Le progrès des matériaux de construction réside dans l'optimisation de leur performance et de leur résistance pour un coût acceptable, à la fois économiquement et environnementalement. Le caractère sensible des matériaux cimentaires à la fissuration pose des problèmes variés qu'ils soient esthétiques, structurels ou de durabilité. Ainsi, quelle que soit l'origine de la fissuration, de l'endommagement mécanique ou thermique aux effets différés tels que le retrait ou le fluage, l'auto-cicatrisation apparaît comme une solution intéressante pour guérir un mal récurrent. Elle permettrait de diminuer considérablement le recours aux réparations dont les impacts sont considérables. L'occurrence du phénomène auto-cicatrisation de manière naturelle dans les matériaux cimentaires est aujourd'hui admise de bon nombre de scientifiques, et les données qui s'y rapportent sont enrichies régulièrement. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter une synthèse exhaustive de ces différents travaux afin de constituer une base solide pour le développement de notre étude. Nous commencerons par définir le phénomène et détaillerons ses origines. Puis nous présenterons ses conditions de développement et les techniques utiles pour le mettre en évidence. Nous détaillerons ses apports et les principaux paramètres qui l'influencent avant de terminer en présentant les travaux de modélisation concernant le sujet.

## 2.1 Approches du phénomène d'auto-cicatrisation

Le phénomène d'auto-cicatrisation est très présent dans le monde vivant. On peut citer par exemple les capacités extraordinaires de certains animaux à régénérer certains de leurs membres en entier. Mais le phénomène d'auto-cicatrisation est moins bien maîtrisé dans tous les produits d'origine humaine et constitue un domaine en fort développement.

Afin de ne pas se méprendre, il convient de définir très clairement certains termes qui seront utilisés tout au long de ce document. Ces définitions ont été proposées par le comité technique *RILEM 221-SHC : Self-healing phenomena in Cement-based materials* (de Rooij *et al.*, 2013) et ont été établies d'après les définitions proposées par le *Japan Concrete Institute* (Igarashi *et al.*, 2009). De manière très générale, l'endommagement d'une structure intervient quand le chargement imposé est plus important que le chargement prévu lors de la conception ou quand la résistance contre une certaine action a diminué du fait de l'interaction avec l'environnement (de manière moins générale, mais peut-être plus précise, on peut citer quelques causes possibles de fissuration : les phénomènes de retrait, les changements d'humidité ou de température, les dégradations chimiques, etc). Pour annuler ou diminuer les effets de l'endommagement, un regain est nécessaire. Quand le regain est provoqué par la conception du matériau lui-même, on parle d'auto-cicatrisation, alors que, lorsque le regain suppose un remplacement du matériau par une intervention humaine, on parle de réparation. Le concept de regain de performance par auto-cicatrisation est illustré par la figure 2.1. On oppose auto-cicatrisation autogène et auto-cicatrisation autonome en fonction du moyen d'obtenir la cicatrisation.

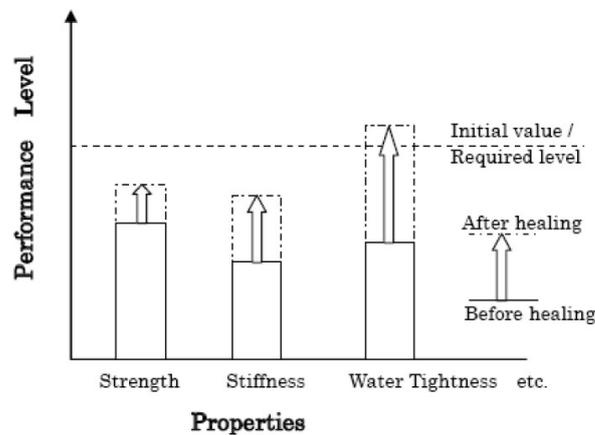


Figure 2.1 – Concept de regain de performance grâce à la cicatrisation.

### 2.1.1 Auto-cicatrisation autogène

Le processus repose sur des composants qui pourraient aussi être présents dans le matériau si celui-ci n'était pas destiné à être auto-cicatrisant.

### 2.1.2 Auto-cicatrisation autonome

Le processus repose sur des composants qui ont été ajoutés pour développer le phénomène d'auto-cicatrisation (*engineered additions*). Les mécanismes pour parvenir à mettre en œuvre l'auto-cicatrisation de manière autonome sont très nombreux et variés : l'insertion des capsules, tubes ou fibres naturelles libérant des colles cicatrisant la fissure avec des regains mécaniques généralement après avoir rompu lors de l'apparition de la fissure

(Dry, 1994; Dry et McMillan, 1996; Dry et Corsaw, 1998; Li *et al.*, 1998; Mihashi *et al.*, 2000; Tran Diep *et al.*, 2009; Van Tittelboom *et al.*, 2011; Hilloulin *et al.*, 2015), l'encapsulation de bactéries produisant des précipités lorsque de l'eau pénètre dans la fissure (Jonkers *et al.*, 2010; Wiktor et Jonkers, 2011; Wang *et al.*, 2012, 2014b), l'insertion de polymères superabsorbants gonflant avec l'entrée d'eau dans la fissures (Snoeck *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014b) et, enfin, les additions chimiques diverses (Ahn et Kishi, 2009, 2010). Ce travail n'étant toutefois pas étroitement lié à une technique d'auto-cicatrisation autonome, nous développerons uniquement par la suite les aspects concernant la cicatrisation autogène sauf dans de rares cas, lorsque des dispositifs de cicatrisation autonome présentent un intérêt pour la compréhension de la cicatrisation autogène.

## 2.2 Origines du phénomène d'auto-cicatrisation autogène

La capacité de cicatrisation des matériaux cimentaires a été observée depuis longtemps dans des cas assez particuliers de structures en contact direct avec l'eau (réservoirs, ou tuyaux de canalisation (Turner, 1937), ponts anciens (Nijland *et al.*, 2007)). Depuis une vingtaine d'années, l'auto-cicatrisation autogène a été étudiée plus intensivement et produite ou observée dans des cas moins spécifiques (Neville, 2002). Plusieurs mécanismes sont à la base du phénomène (Clear, 1985; Edvardsen, 1999b). Ces phénomènes sont illustrés figure 2.2.

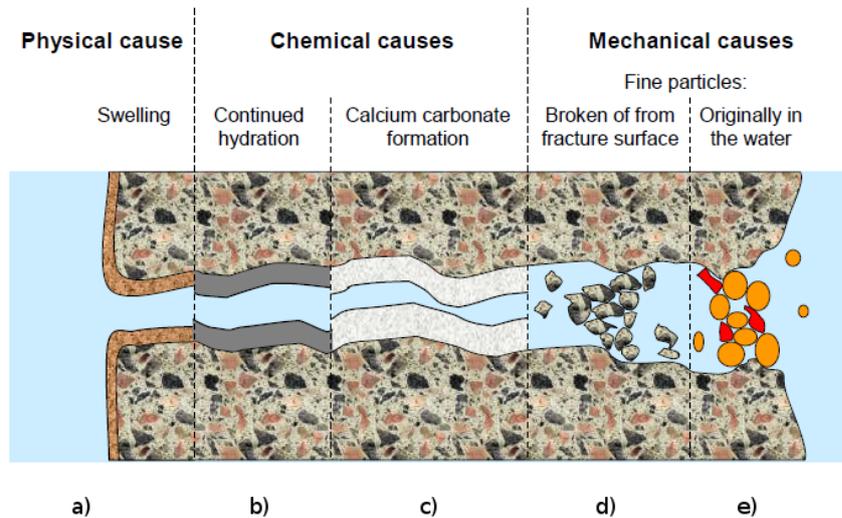


Figure 2.2 – Causes du phénomène d'auto-cicatrisation autogène : (a) gonflement de la matrice cimentaire, (b) poursuite de l'hydratation, (c) précipitation de carbonate de calcium, (d) et (e) sédimentation des particules d'après Ter Heide (2005).

Il est maintenant admis que deux d'entre eux sont prépondérants : la poursuite de l'hydratation et la précipitation de carbonate de calcium.

### 2.2.1 Auto-cicatrisation par poursuite de l'hydratation

Dans la majorité des matériaux cimentaires, des particules anhydres sont toujours présentes même à un âge avancé. C'est notamment le cas dans les bétons de faible rapport

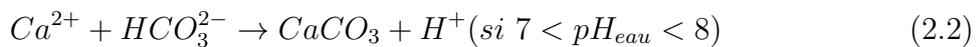
E/C. Lorsqu'une fissure se crée, des grains anhydres se retrouvent coupés par la fissure. Ces grains peuvent alors être hydratés lorsque de l'eau pénètre dans la fissure et réussissent à combler une partie de la fissure en s'hydratant comme postulé historiquement par Soroker et Denson (1926); Brandeis (1937); Turner (1937) et vérifié notamment par Granger *et al.* (2007). Ainsi, les principaux produits de cicatrisation semblent être des produits d'hydratation secondaire : majoritairement de la portlandite (Jacobsen *et al.*, 1995; Huang *et al.*, 2013) et des C-S-H (Jacobsen *et al.*, 1995; Granger *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2013) mais aussi des précipités en forme d'aiguilles d'ettringite (Ter Heide, 2005; Nijland *et al.*, 2007). Il est aussi envisagé que des anhydres présents à proximité de la fissure s'hydratent à mesure que l'eau pénètre dans la matrice cimentaire (Huang et Ye, 2012; Huang, 2014). La poursuite de l'hydratation laisse espérer des regains de propriétés mécaniques qui seront discutés dans cette thèse.

### 2.2.2 Auto-cicatrisation par précipitation

Le phénomène d'auto-cicatrisation par précipitation a été rapporté en premier suite à des observations sur des canalisations ou des réservoirs (Loving, 1936).

Des nombreuses études rapportent la précipitation de carbonate de calcium (Edvardsen, 1999b; Neville, 2002; Nijland *et al.*, 2007) sous forme cristalline de calcite, et non aragonite ou vaterite (Gagné et Argouges, 2012). La précipitation d'hydroxide de calcium dans la fissure consécutive à la dissolution de portlandite semble aussi possible, et est peut-être l'étape précédant la transformation en calcite par carbonatation (Huang *et al.*, 2013).

Le carbonate de calcium (également appelé calcite) se forme grâce à la réaction d'ions  $Ca^{2+}$  et d'ions carbonate  $CO_3^{2-}$  selon les équations (2.1) et (2.2). Les ions  $Ca^{2+}$  proviennent de la matrice cimentaire et notamment de la dissolution de la portlandite  $Ca(OH)_2$  (ainsi que la dissolution de  $C_3S$  et  $C_2S$ ) aux alentours de la fissure lors de la pénétration de l'eau selon l'équation (2.3). Les ions carbonate  $CO_3^{2-}$  proviennent de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau selon l'équation (2.4).



Ce phénomène de cicatrisation par précipitation de carbonate de calcium est assez abondant dans les bétons contenant de fortes proportions de portlandite ou calcite (Lubelli *et al.*, 2011). C'est en particulier le cas des bétons ordinaires avec des rapports E/C importants contenant une grande proportion d'hydrates. A l'inverse, le phénomène de précipitation de carbonate de calcium est assez faible dans les bétons à haute ou très haute performance qui contiennent des additions qui activent la réaction pouzzolanique qui consomme de la portlandite (Granger, 2006; Granger *et al.*, 2007).

Il convient de noter que les ions calcium mis en jeu dans le phénomène d'auto-cicatrisation autogène par précipitation proviennent exclusivement de la matrice cimentaire. La cicatrisation dans la fissure s'accompagnerait ainsi de la décalcification de la

pâte de la matrice sur une épaisseur d'environ 50  $\mu\text{m}$  (Ranaivomanana, 2010; Ranaivomanana *et al.*, 2013) avec ainsi de probables pertes mécaniques du fait de la dissolution de portlandite, calcite ou C-S-H.

### 2.2.3 Auto-cicatrisation par gonflement ou sédimentation de particules

Ces phénomènes ont été relativement peu étudiés (notamment en laboratoire) mais ont été rapportés d'après des observations faites sur les structures réelles (Edvardsen, 1999b; Neville, 2002). Le gonflement de la matrice cimentaire intervient lorsqu'un béton non saturé absorbe de l'eau (Glanville, 1926; Markestad, 1977) et il influence les tests de perméabilité notamment (Hearn, 1996). La diminution de la largeur de fissure engendrée est donc factice et ne correspond pas à une réelle auto-cicatrisation puisque la fissure peut se ré-ouvrir lorsque l'eau quitte le béton par séchage. La sédimentation des particules a été avancée comme une des causes d'auto-cicatrisation par quelques chercheurs (McMillan et Lyse, 1930; Bier *et al.*, 1988; Kermani, 1991). Elle ne semble pas être une solution de cicatrisation optimale car probablement non permanente et permettant des regains limités en termes d'imperméabilité et de propriétés mécaniques. Cependant, on peut imaginer que les particules obstruant la fissure peuvent éventuellement servir de support pour la poursuite de l'hydratation ou la formation de carbonate de calcium (Granger, 2006).

## 2.3 Conditions de développement de l'auto-cicatrisation autogène

### 2.3.1 Présence d'eau

Le phénomène d'auto-cicatrisation ne peut intervenir qu'en *présence d'eau* comme cela apparaît clairement en écrivant les réactions d'*hydratation* ou *précipitation*. Des expériences ont été menées en conditionnant les éprouvettes de béton dans de fortes humidités relatives (au-delà de 90 %) mais elles se sont révélées peu concluantes puisque, soit la cicatrisation y a été modérée même aux alentours de 95 % d'humidité relative se traduisant par peu de regain des propriétés mécaniques (85 % de regain de force portante en moins selon (Lauer et Slate, 1956) et regains bien en deçà par rapport à la cicatrisation sous l'eau pour (Lauer, 1952; Dhir *et al.*, 1973; Yang *et al.*, 2011a)), soit il n'y a pas eu de cicatrisation (Ter Heide, 2005). L'humidité globale de la structure favorise la dissolution des ions calcium présents dans la matrice sous forme de portlandite et calcite ainsi que dans les C-S-H, alors que la diminution de l'humidité par exposition à l'air ambiant ou un air sec favorise leur précipitation dans les fissures (Lubelli *et al.*, 2011).

Selon certaines études, les résultats sont meilleurs lorsque les spécimens sont soumis à des cycles humidité-séchage (Munday *et al.*, 1976; Qian *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2011a; Sisomphon *et al.*, 2013) qui permettent à la fois la poursuite d'hydratation et une précipitation abondante en surface de l'échantillon (Van Tittelboom *et al.*, 2012) du fait, probablement, de la dissolution de portlandite lors de la phase humide et de sa re-précipitation dans la fissure sous forme de calcite lors du séchage. D'autres chercheurs ont choisi l'immersion continue quand ils supposaient que la cicatrisation ne dépendait que de la poursuite de l'hydratation (Granger, 2006; Qian *et al.*, 2009).

### 2.3.2 Pression limite de l'eau

Le phénomène d'auto-cicatrisation a été initialement observé sur des structures de stockage et de distribution d'eau. Le phénomène peut donc intervenir sous un gradient de pression (Ramm et Biscopig, 1998). Toutefois, des limites ont été proposées (Meichsner et Stelzner, 1989) et résumées sous forme graphique de manière simple (figure 2.3, d'après (van Breugel, 2003)). En effet, si le gradient de pression est trop important, les produits susceptibles de remplir la fissure seraient chassés hors de celle-ci.

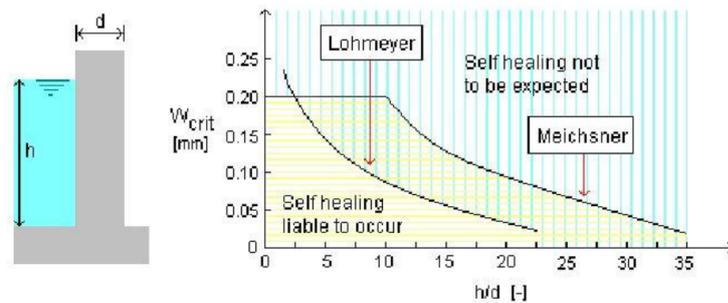


Figure 2.3 – Limites d'apparition du phénomène d'auto-cicatrisation en fonction de la largeur de fissure et de la hauteur d'eau (van Breugel, 2003).

### 2.3.3 Influence de la stabilité de la fissure

La stabilité de la fissure favorise le phénomène d'auto-cicatrisation. Selon certains auteurs, la stabilité de la fissure est indispensable (van Breugel, 2003), alors que pour d'autres, la cicatrisation peut se produire même si les lèvres de fissures sont en mouvement sous l'action de sollicitations dynamiques (Edvardsen, 1994).

## 2.4 Techniques expérimentales pour mettre en évidence l'auto-cicatrisation

### 2.4.1 Techniques utilisées pour observer visuellement le phénomène

#### 2.4.1.1 Microscopie

La technique de visualisation directe la plus employée est la microscopie optique qui permet un aperçu rapide de l'état de cicatrisation d'une fissure accessible en surface d'un échantillon (diminution de la largeur de fissure ou de l'aire fissurée). La calcite forme des cristaux blancs facilement identifiables (voir figure 2.4).

La microscopie par lumière polarisée est utilisée pour identifier rapidement la nature des cristaux issus de l'hydratation ou de la cicatrisation (calcite) comme présenté figure 2.5, mais assez peu utilisée pour vérifier le phénomène d'auto-cicatrisation (Nijland *et al.*, 2007; Çopuroğlu et Sisomphon, 2010; Lubelli *et al.*, 2011).

Les microscopes électroniques à balayage sont aussi utilisés car ils ont une meilleure résolution et une meilleure profondeur de champ que les microscopes optiques, ce qui est leur principal avantage (de Rooij *et al.*, 2013). Des observations ont été faites avant et après cicatrisation par plusieurs chercheurs par microscopie électronique (Mor *et al.*, 1989; Jacobsen *et al.*, 1995; Granger, 2006; Jonkers, 2007; Li et Yang, 2007; Jonkers *et al.*, 2010)

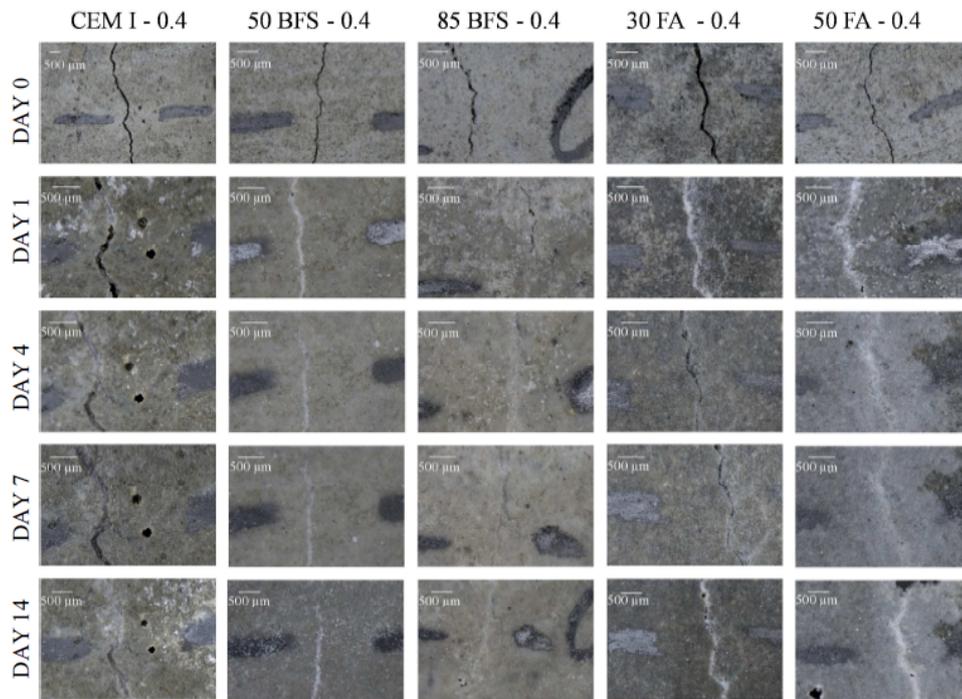


Figure 2.4 – Observation au microscope optique de la cicatrisation des fissures par précipitation de carbonate de calcium pour différents mélanges et à différentes échéances (Van Tittelboom, 2012).



Figure 2.5 – Observation sous lumière polarisée d'une fissure complètement remplie par de la calcite (Nijland *et al.*, 2007).

afin d'observer les changements des produits présents, de déterminer la nature des produits de cicatrisation (grâce à une sonde EDS) voire tenter de déterminer approximativement la quantité produite. La visualisation de l'endommagement est aussi possible de manière optique via la microscopie par fluorescence ou un microscope à lumière polarisée. La première des deux techniques permet de détecter des diminutions de porosité liées à la cicatrisation (Ter Heide, 2005; Çopuroğlu et Sisomphon, 2010) comme illustré figure 2.6.

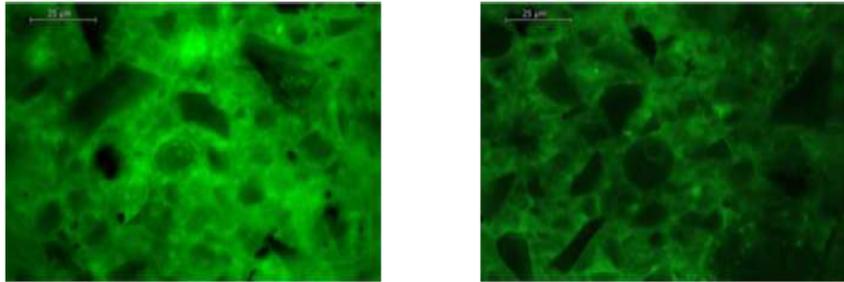


Figure 2.6 – Micro-photographie d'un échantillon de pâte de ciment incluant des laitiers endommagé par carbonatation (gauche) et un échantillon de même composition après cicatrisation grâce à du sodium monofluorophosphate (Çopuroğlu et Sisomphon, 2010).

#### 2.4.1.2 Diffractométrie de rayons X

Lorsque les rayons X diffractés par les plans atomiques du matériau sont analysés, la structure cristalline du matériau peut être identifiée comme présenté sur la figure 2.7. L'identification d'agents cicatrisants dans les cas de cicatrisation autonome a ainsi été réalisée par quelques chercheurs (Ahn et Kishi, 2009, 2010; Haddad et Bsoul, 1999; Şahmaran *et al.*, 2013).

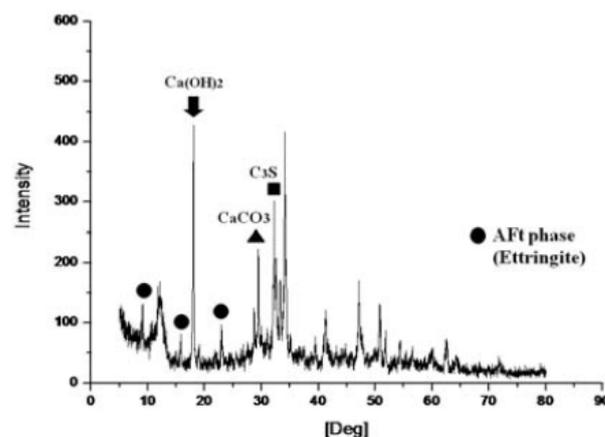


Figure 2.7 – Détermination des produits présents dans une pâte de ciment contenant des additifs pour favoriser sa cicatrisation (Ahn et Kishi, 2010).

#### 2.4.1.3 Spectroscopie Raman

La réponse à l'effet Raman des produits de cicatrisation à l'intérieur de fissures a été comparée à la réponse d'une zone non fissurée et à la réponse du calcium pur (voir figure 2.8 (Homma *et al.*, 2008)). Les auteurs attribuent les différences observées à la création de carbonate de calcium dans la fissure.

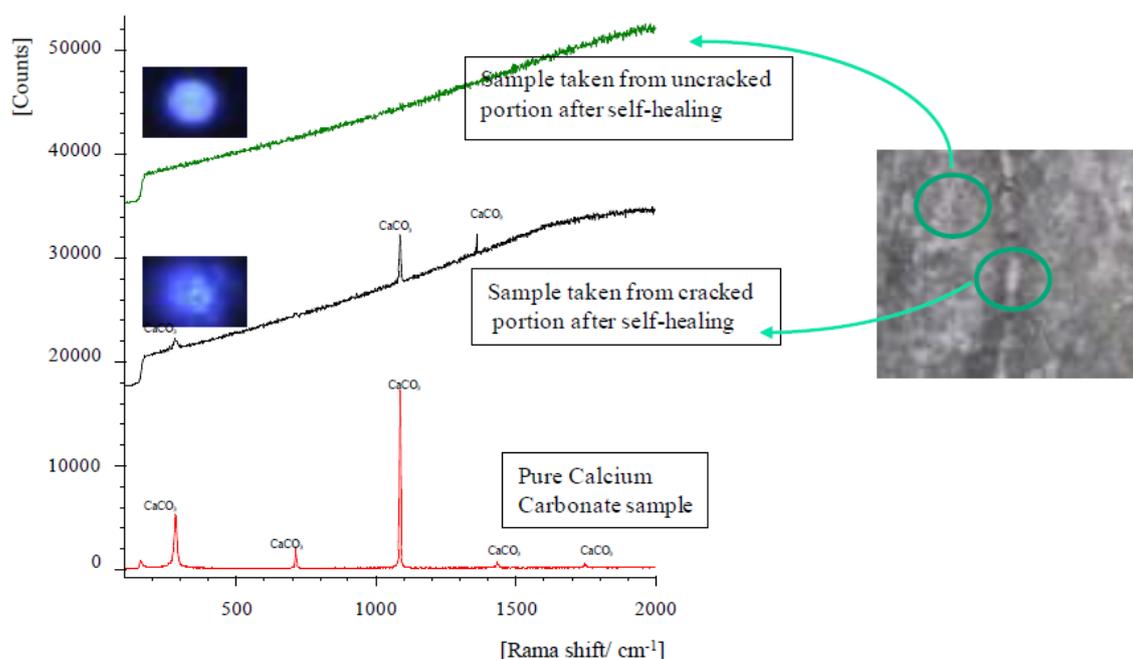


Figure 2.8 – Comparaison entre des spectroscopies Raman réalisées sur un produit présent dans la fissure après cicatrisation, dans une zone non fissurée et sur du calcium pur (Homma *et al.*, 2008).

#### 2.4.1.4 Tomographie à rayons X

La tomographie est une technique de contrôle non destructif permettant de reconstruire la structure interne d'un objet en trois dimensions à partir de projections selon des plans. Cette technique connaît un essor considérable dans tous les domaines scientifiques depuis quelques années. La tomographie a été utilisée pour quantifier l'efficacité de techniques d'auto-cicatrisation autonome. Plus précisément, Mihashi *et al.* (2000); Van Tittelboom *et al.* (2011) ont observé la rupture de tubes en verre coulés dans le béton pouvant libérer des agents cicatrisants (type colles epoxy). En comparant les images obtenues par tomographie et les courbes de chargement, ils ont aussi déduit que les chutes sur la courbe force-flèche de l'éprouvette de béton sont dues à la rupture des tubes en verre. Van Tittelboom *et al.* (2010) a utilisé la tomographie pour observer la migration d'eau en dehors de capsules fissurées lors de la création de la fissure et a conclu quant à l'intérêt certain d'utiliser l'encapsulation d'agents cicatrisants comme moyen de cicatrisation autonome. Fukuda *et al.* (2012, 2013) ont utilisé la tomographie pour suivre la cicatrisation autogène de bétons hautes performances à très faible perméabilité immergés dans de l'eau de mer, fracturés par des fissures de largeur initiale comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ . Il en ressort que les produits de cicatrisation sont prédominants dans les 50  $\mu\text{m}$  à partir de la surface d'exposition pour des temps d'exposition entre 1 semaine et 7 semaines. La tomographie à rayons X a aussi été utilisée récemment pour quantifier la quantité de calcite produite par des bactéries incluses dans des hydrogels (Wang *et al.*, 2014a). Cependant, des développements restent nécessaires pour améliorer la résolution des images reconstruites (taille des voxels) qui est pour l'instant généralement limitée à une dizaine de micromètres environ.

## 2.4.2 Techniques pour vérifier les regains de résistance contre les attaques environnementales

### 2.4.2.1 Tests de perméabilité

#### *Perméabilité aux liquides*

La majorité des tests de perméabilité réalisés suivent les instructions données par Wang *et al.* (1997) et Aldea *et al.* (2000b). Des échantillons circulaires de mortier, incluant généralement de fins renforts métalliques, sont comprimés latéralement comme pour un essai de fendage et la largeur de fissure est mesurée via deux sondes LVDT placées au milieu des deux surfaces circulaires de l'échantillon comme illustré figure 2.9. Le test est stoppé lorsque la largeur de fissure mesurée atteint quelques dizaines de micromètres. Puis le test de perméabilité peut être mené en soumettant l'échantillon fissuré à un flux liquide ou gazeux. Des dispositifs expérimentaux simples permettent de conduire des tests à basse pression (Van Tittelboom *et al.*, 2010) ou à pression plus élevée (entre 1 et 6 bars à l'université de Delft, comme évoqué par de Rooij *et al.* (2013)). Récemment, un test de perméabilité permettant le suivi de mouvement de l'eau dans l'échantillon a été développé en utilisant la technique de radiographie sous neutrons (Snoeck *et al.*, 2012) (comme illustré par la figure 2.10). Cette technique présente un intérêt complémentaire à l'utilisation des rayons X puisque l'absorption des neutrons ne croit pas avec la densité de la matière traversée. De ce fait, les matériaux organiques ou l'eau sont parfaitement visualisés sur les neutronographies grâce aux atomes d'hydrogène qu'ils contiennent.

Des tests de perméabilité en rapport avec l'auto-cicatrisation ont aussi été effectués avec des liquides différents de l'eau afin de limiter l'interaction fluide-matrice cimentaire (Hearn, 1996).

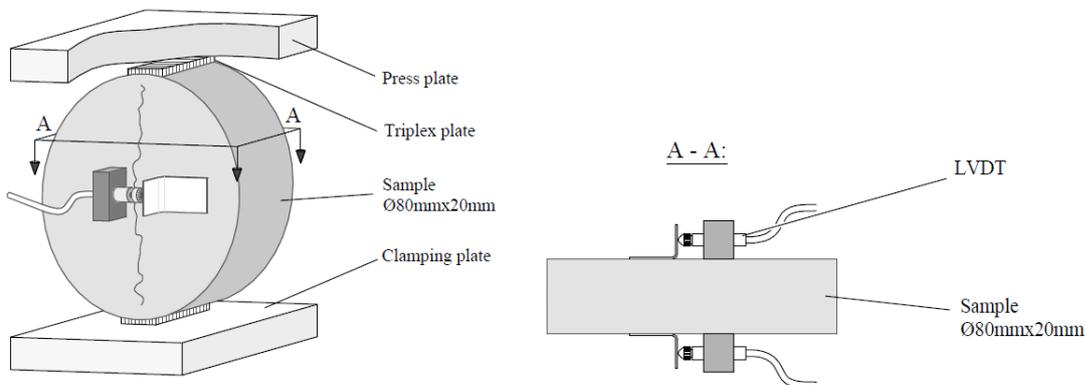


Figure 2.9 – Dispositif permettant de pré-fissurer les échantillons de béton avant les tests de perméabilité (Van Tittelboom et De Belie, 2010) (vue de côté et vue de dessus).

#### *Perméabilité aux gaz*

Les essais de perméabilité au gaz sont complémentaires des essais de perméabilité menés avec des fluides car la perméabilité au gaz est généralement surévaluée alors que celle aux liquides (notamment l'eau) est sous-évaluée (Picandet, 2001; Picandet *et al.*, 2009). La perméabilité au méthanol a été utilisée pour étudier la cicatrisation d'échantillons de bétons fissurés (Yang *et al.*, 2011b). Morimoto *et al.* (2009) ont utilisé un testeur de perméabilité à l'air (Torrent, 1992) se composant des deux cellules à disposer de part et d'autre de l'échantillon pour mesurer les perméabilités avant fissuration, immédiatement après fissuration et après une période de cicatrisation. Ismail *et al.* (2006); Gagné et Argouges (2012) ont utilisé un dispositif similaire.

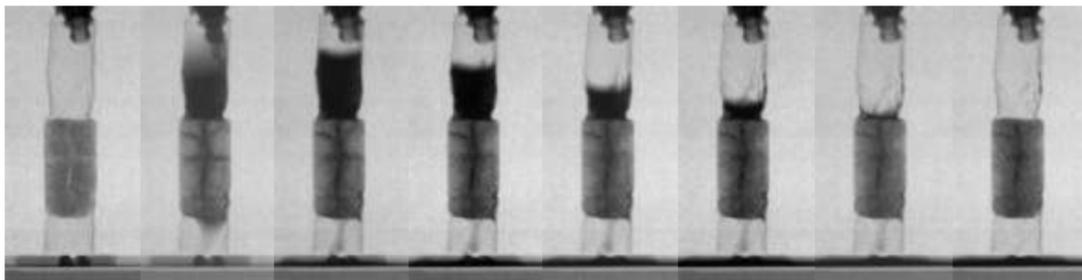


Figure 2.10 – Visualisation du parcours de l'eau lors d'un test de perméabilité grâce à la neutronographie (Snoeck *et al.*, 2012).

#### 2.4.2.2 Tests basés sur la pression osmotique

Du fait de la plus grande perméabilité du béton à l'eau qu'aux ions, une pression osmotique s'établit lorsqu'un échantillon de béton est placé entre deux solutions ioniques de concentrations différentes. Song *et al.* (2011) ont suivi le phénomène de cicatrisation via l'évolution de la pression osmotique s'exerçant sur des mortiers.

#### 2.4.2.3 Tests d'absorption

Comme la durée des tests de perméabilité s'avère généralement importante, Van Tittelboom *et al.* (2010) ont développé un test d'absorption sur les bétons fissurés. Ils observent une différence notable de quantité d'eau absorbée selon que l'éprouvette a bénéficié d'une cicatrisation ou non comme l'illustre la figure 2.11.

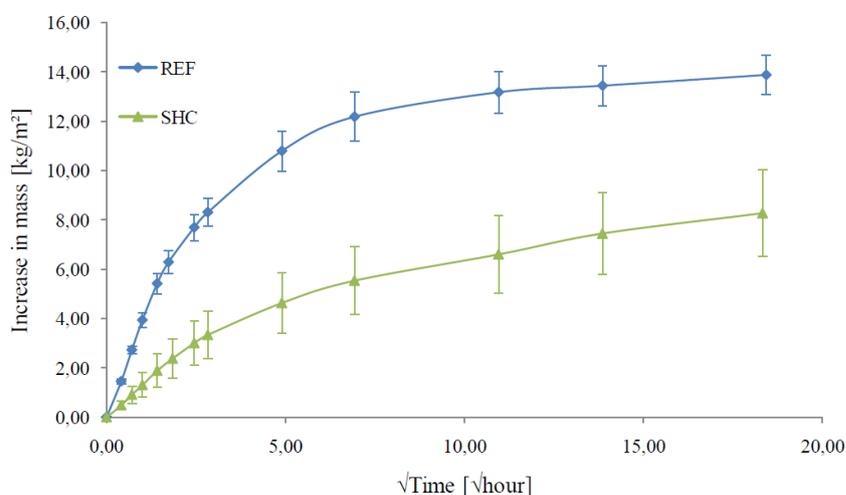


Figure 2.11 – Différence d'absorption entre un échantillon fissuré non cicatrisé (REF) et un échantillon cicatrisé (Van Tittelboom *et al.*, 2010)

La pénétration de l'eau par absorption a aussi été observée par radiographie à rayons X et à neutrons dans la même étude.

Auparavant, Şahmaran *et al.* (2008) avaient pratiqué des tests de sorption sur des échantillons endommagés par compression. Ils avaient noté une diminution substantielle de la quantité d'eau absorbée par les échantillons après cicatrisation.

Zhang *et al.* (2014) ont pratiqué des tests de sorption pour comparer les capacités de cicatrisation de plusieurs ECC contenant différentes proportions de cendres volantes. Puisque la proportion de cendres volantes diminue la largeur des fissures formées jusqu'à

une certaine limite (comme observé par [Kan et Shi \(2012\)](#)) mais augmente la porosité globale, ils suggèrent l'existence d'une formulation optimale des ECC pour limiter leur sorpsivité.

#### 2.4.2.4 Techniques acoustiques

Lorsqu'une fissure est au moins partiellement cicatrisée, le temps de transmission des ondes de part et d'autre de la fissure est diminué. [Munday \*et al.\* \(1976\)](#); [Abdel-Jawad et Haddad \(1992\)](#); [Aldea \*et al.\* \(2000a\)](#); [Abdel-Jawad et Dehn \(2005\)](#); [Abd Elmoaty \(2011\)](#); [Van Tittelboom \*et al.\* \(2010\)](#); [In \*et al.\* \(2013\)](#); [Ferrara \*et al.\* \(2014\)](#) ont utilisé cette technique pour quantifier l'auto-cicatrisation avec succès, confirmant ainsi leurs observations visuelles des surfaces de fissures. Les techniques utilisées sont variées et fournissent des indications diverses sur la cicatrisation, en étant vraisemblablement corrélées à la fois aux regains mécaniques et aux regains d'imperméabilité :

- la mesure de vitesse ultrasonore (*Ultrasonic Pulse Velocity*) ([Munday \*et al.\*, 1976](#); [Abdel-Jawad et Haddad, 1992](#); [Abd Elmoaty, 2011](#); [Molez \*et al.\*, 2012](#); [Ferrara \*et al.\*, 2014](#)) indique une augmentation de l'aptitude des ondes ultrasonores à traverser la fissure au fur et à mesure de la cicatrisation. Elle semble augmenter à mesure que les propriétés mécaniques, et plus spécifiquement la rigidité, sont restaurées ([Abdel-Jawad et Haddad, 1992](#); [Ferrara \*et al.\*, 2014](#)). Il convient de noter que [Abdel-Jawad et Haddad \(1992\)](#) ont déduit l'influence de la cicatrisation à partir de la comparaison d'échantillons cicatrisés et d'échantillons non fissurés, sans toutefois préciser l'état de conservation hydrique des éprouvettes au moment du test, alors que [Ferrara \*et al.\* \(2014\)](#) ont analysé l'influence de la cicatrisation en comparant des mesures initiales réalisées après fissuration et des mesures réalisées après cicatrisation. [Molez \*et al.\* \(2012\)](#) ont comparé les vitesses ultrasonores pour des échantillons sous eau et saturés en eau et observent aussi une recouvrance de la vitesse des ondes avec la cicatrisation après un endommagement par gel-dégel ou un endommagement thermique. Cependant cette technique semble relativement peu précise pour quantifier la cicatrisation selon ([Aldea \*et al.\*, 2000a](#)).
- la mesure de transmissivité (fréquentielle) d'ondes ultrasonores générées par un impact ponctuel (*Stress wave transmission measurement*) ([Aldea \*et al.\*, 2000a](#)) semble plus précise et permet de faire une différence notable entre des fissures cicatrisées et non cicatrisées ainsi que des différences entre des fissures de largeurs initiales différentes (sans clairement permettre une classification selon les largeurs de fissures). Toutefois, les auteurs soulignent le fait que le regain en transmissivité n'est pas aussi bon que celui en imperméabilité. Cela les conduit à l'hypothèse que les propriétés mécaniques du produit de cicatrisation sont plus faibles que celles du matériau sain.
- la mesure de diffusivité d'ondes ultrasonores et la mesure d'arrivée du temps d'énergie maximale (*Arrival Time of Maximum Energy (ATME)*) ([In \*et al.\*, 2013](#)) donne aussi des indications sur la cicatrisation en, respectivement, croissant et décroissant à mesure de la cicatrisation. Cependant, les variations de mesures semblent importantes, particulièrement pour l'ATME qui dépend de la distance séparant les capteurs et aussi, probablement, de la cicatrisation partielle des fissures (cicatrisation à certains endroits et pas à d'autres)

### 2.4.2.5 Impédance électrochimique

La technique de mesure d'impédance électrochimique a été employée par [Yang et al. \(2010\)](#) pour quantifier la cicatrisation d'un béton contenant des micro-capsules et des micro-fibres de carbone. En définissant des paramètres relatifs au remplissage des pores connectés ou à la fissure pour réaliser l'analyse inverse selon un schéma électrique équivalent ([Song, 2000](#)), ils observent la diminution graduelle de ces paramètres au cours du temps après la fissuration de leur échantillon, ce qui leur fait présager la sensibilité de leurs paramètres à la cicatrisation.

### 2.4.2.6 Résistance contre la corrosion

[Dry et Corsaw \(1998\)](#); [Pelletier et al. \(2010\)](#) ont suivi la corrosion d'armatures dans du béton armé pour quantifier les bénéfices du phénomène d'auto-cicatrisation par addition de capsules. Dans la seconde étude les capsules contiennent du silicate de sodium qui vient se déposer sur les armatures lorsque la fissure apparaît. Ainsi un film passif recouvre les armatures et diminue la vitesse de corrosion suivie par la mesure de la tension du courant traversant les armatures.

## 2.4.3 Techniques pour vérifier les regains de propriétés mécaniques

### 2.4.3.1 Regains en force portante et en rigidité

Afin de caractériser au mieux les regains en force portante et en rigidité, les éprouvettes sont préalablement pré-fissurées selon des tests de flexion trois points (ou quatre points pour les bétons fibrés ([Qian et al., 2010](#))). Le contrôle de l'essai se fait grâce à un capteur (LVDT, CMOD) permettant une mesure *non exacte* de la largeur de fissure. Les regains sont mesurés après la période de cicatrisation par comparaison avec des échantillons de référence non fissurés soumis aux mêmes conditions.

### 2.4.3.2 Résistance en fatigue

[Yang et al. \(2011b\)](#); [Pang et al. \(2011\)](#) ont étudié l'influence de solutions de cicatrisation autonomes (capsules) sur la durée de vie en fatigue d'échantillons soumis à des cycles de compression. Les solutions permettant la cicatrisation ont considérablement augmenté le nombre de cycles que les échantillons ont pu supporter avant rupture, ce qui montre, selon les auteurs, la capacité de leur solution à combler les micro-fissures d'endommagement.

### 2.4.3.3 Analyse des fréquences de résonance

La mesure des fréquences de résonance permet une évaluation simple de l'état mécanique d'un échantillon. En suivant le standard ASTM C215, on observe que la fréquence de résonance diminue entre l'état sain et l'état fissuré. [Aldea et al. \(2000a\)](#) ont observé un gain faible de fréquence de résonance des échantillons dont la perméabilité avait fortement diminué grâce à la cicatrisation alors que [Jacobsen et al. \(1995\)](#); [Jacobsen et Sellevold \(1996\)](#) rapportent un retour des fréquences de résonance aux fréquences d'un échantillon non endommagé après une période de cicatrisation suivant un endommagement par cycle de gel-dégel. Cette technique a aussi été utilisée pour quantifier les regains de rigidité d'ECC ([Yang et al., 2009](#); [Herbert et Li, 2013](#)).

### 2.4.3.4 Émission acoustique

L'onde acoustique est une onde élastique générée par les dislocations, les micro-fissures et d'autres changements irréversibles au sein du matériau. Les ondes se transmettent dans le matériau et sont récupérées par des récepteurs placés en surface de l'échantillon. La technique d'émission acoustique a été développée car l'augmentation de l'activité acoustique (nombre d'événements acoustiques) est un bon indice précurseur de la rupture d'éléments structuraux (Rusch, 1960; Landis, 1999; Chen et Liu, 2004; Proust *et al.*, 2003).

Granger *et al.* (2007) a utilisé la technique d'émission acoustique pour suivre le phénomène d'auto-cicatrisation par poursuite d'hydratation de bétons à ultra-hautes performances. L'activité acoustique démarre pour des ouvertures de fissure plus faibles dans le cas des éprouvettes cicatrisées et le nombre cumulé d'événements détectés est plus important comme illustré figure 2.12. Cela étaye l'hypothèse de la formation d'un nouveau matériau dans la fissure qui s'endommage en premier lors du rechargement.

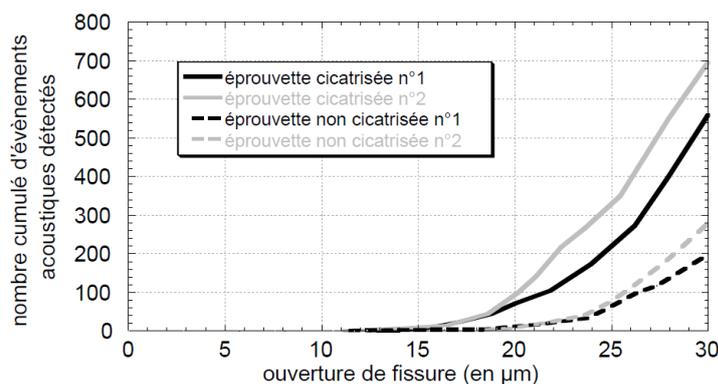


Figure 2.12 – Évolution du nombre cumulé d'évènements acoustiques détectés lors d'essais de flexion trois points, en fonction de l'ouverture de fissure, pour des éprouvettes vieillies 10 semaines après une pré-fissuration à 20 µm (Granger *et al.*, 2007).

De même, la localisation, après cicatrisation, de nouveaux événements acoustiques situés au niveau de la fissure, confirme la création d'un matériau s'endommageant lors du rechargement (figure 2.13). Enfin, une analyse en énergie a ensuite permis de décrire le régime de fissuration des éprouvettes cicatrisées, à savoir dans un premier temps la fissuration des cristaux nouvellement formés, et dans un second temps, la poursuite de la propagation de la fissure pré-existante. Cette analyse a également permis de montrer que les propriétés mécaniques des cristaux formés étaient vraisemblablement inférieures à celles du matériau sain (Granger, 2006).

Van Tittelboom *et al.* (2013) a utilisé la technique d'émission acoustique pour comparer l'efficacité de différents techniques de cicatrisation autonome par encapsulation. Elle a comparé les énergies des événements lors des rechargements après cicatrisation et a notamment montré l'avantage d'utiliser des capsules par rapport à une cicatrisation manuelle (par comblement de la partie apparente de la fissure).

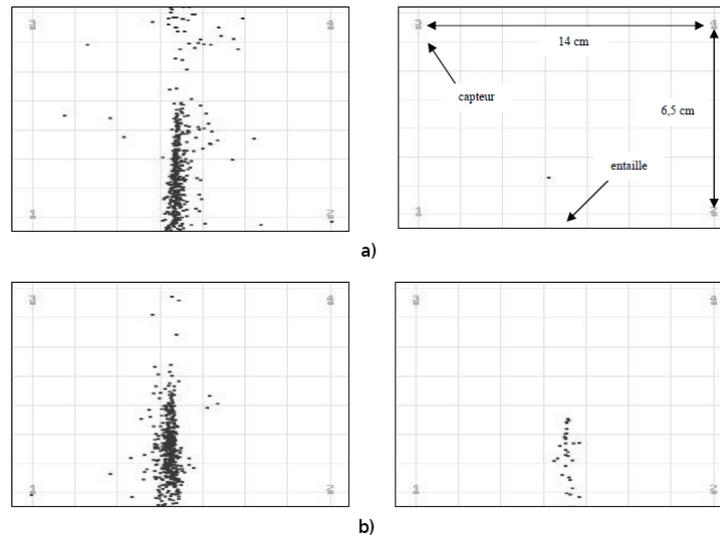


Figure 2.13 – Cartes de micro-fissuration après pré-fissuration et en phase pré-pic ( $18 \mu\text{m}$  d'ouverture de fissure en CMOD) pour des éprouvettes vieilles 10 semaines : a) dans l'air ; b) dans l'eau (Granger, 2006).

## 2.5 Apports de l'auto-cicatrisation autogène en termes de regain de propriétés

### 2.5.1 Regains de résistance contre les attaques environnementales

#### 2.5.1.1 Diminution de la perméabilité des fissures

Edvardsen (1996) a conduit une étude bibliographique sur les premiers résultats concernant l'auto-cicatrisation. Elle rapporte des résultats montrant de fortes disparités, avec des possibilités de cicatrisation plus ou moins rapide (de quelques jours à plusieurs mois) influencées par des facteurs comme la largeur de fissures ou le procédé de cicatrisation qui ont déjà été discutés précédemment.

Les résultats typiques des essais de perméabilité montrent une décroissance rapide du flux sortant dans un premier temps, et une diminution beaucoup plus lente ensuite, allant dans certains cas jusqu'à l'annulation totale du débit de fuite en sortie des échantillons. Le type de ciment (CEM I ou CEM III) n'a pas d'influence particulière, contrairement à la largeur initiale de fissure comme illustré figure 2.14. On voit ainsi, qu'à partir de 300 heures (soit environ 2 semaines), le débit de fuite évolue peu, traduisant probablement un ralentissement du phénomène de cicatrisation. Edvardsen (1996) donne une explication aux deux étapes observées et les cinétiques qui leur sont associées. En premier, la croissance de cristaux de calcite dans la fissure est rapide car contrôlée par les éléments présents directement en surface de fissure (ion  $\text{Ca}^{2+}$ ) tant qu'ils sont présents en quantité suffisante (*surface controlled process*). Ensuite, la croissance des cristaux est contrôlée par la vitesse de diffusion des espèces chimiques ( $\text{Ca}^{2+}$ ) à travers le béton et la couche de cristaux déjà formée (*diffusion controlled process*). Les deux mécanismes sont illustrés figure 2.15.

Cette cinétique rapide de cicatrisation durant les premières semaines a aussi été observée par des mesures microscopiques (Van Tittelboom, 2012; Gagné et Argouges, 2012) qui confirment aussi le ralentissement du phénomène dans une seconde phase. Gagné et

Argouges (2012) ont aussi observé la microstructure des produits formés. Les produits les plus proches des lèvres de fissure forment des arrangements denses qui ralentissent très probablement la diffusion des ions calcium depuis la matrice ainsi que la propagation de l'eau et du dioxyde de carbone dissout.

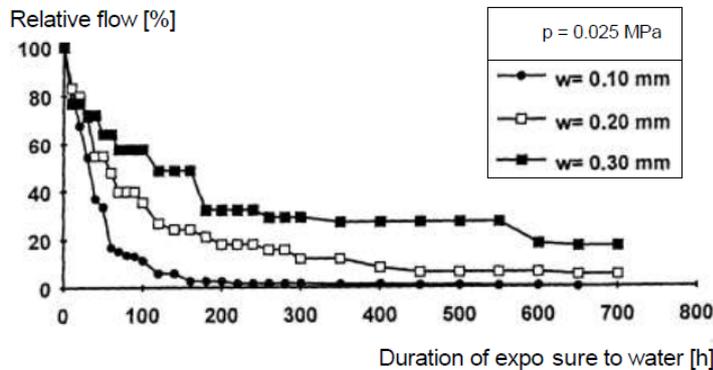


Figure 2.14 – Influence de la largeur de fissure sur les débits de fuite relatifs aux débits initiaux (Edvardsen, 1996).

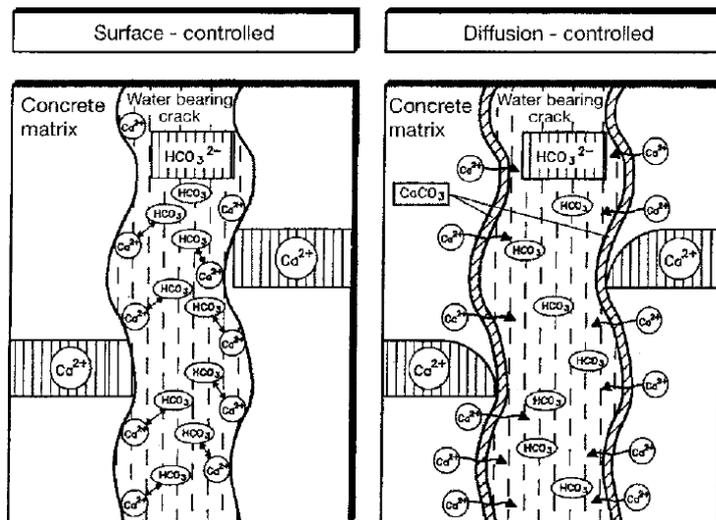


Figure 2.15 – Modèle théorique en deux étapes (*surface controlled* puis *diffusion controlled*) expliquant les mécanismes intervenant lors de la cicatrisation par précipitation de carbonate de calcium (Edvardsen, 1999b).

Le débit de fuite peut être calculé approximativement par la loi de Poiseuille qui prévoit son évolution en fonction du cube de la largeur de fissure. Ce débit initial dépend aussi de la pression de l'eau comme illustré figure 2.16.

Les tests de perméabilité de l'eau doivent être conduits et analysés avec prudence comme le recommande Hearn (1998) afin de bien isoler les regains dus au phénomène d'auto-cicatrisation et de limiter l'impact d'autres phénomènes extérieurs au processus (état de saturation, gonflement de la matrice, poursuite de l'hydratation, pression osmotique). Pour cela, lorsqu'il y a comparaison entre plusieurs échantillons, la perméabilité d'un échantillon qui est retenue est généralement la perméabilité initiale puisqu'elle représente mieux l'état initial du matériau avant toute perturbation (Hearn et Morley, 1997; Van Tittelboom *et al.*, 2012).

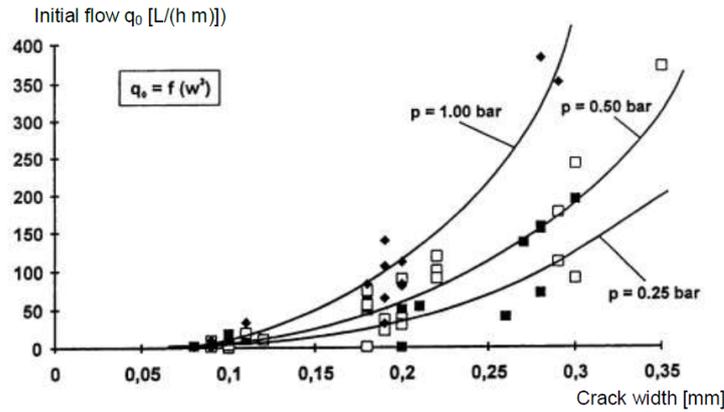


Figure 2.16 – Influence de la pression sur le débit de fuite initial à travers différentes largeurs de fissure (Edvardsen, 1996).

Récemment, Desmettre et Charron (2012) ont conçu un dispositif permettant de mesurer la perméabilité d'échantillons de bétons en même temps qu'ils sont soumis à des efforts conduisant à de la fissuration. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse d'une cicatrisation en deux temps puisqu'une diminution rapide de la perméabilité est observée les 24 premières heures, suivie d'une phase de diminution moins rapide. En 6 jours de test sur des bétons fibrés ou non de trois mois d'âge, les perméabilités ont diminué, grâce à la précipitation de carbonate de calcium, de 50 % pour le béton non fibré et de 70 % pour le béton fibré qui a développé des fissures plus étroites.

Aussi, des nombreuses études de perméabilité ont été menées dans le but de restaurer l'imperméabilité initiale aux gaz et aux liquides via des systèmes de cicatrisation autonomes.

Pour les bétons fibrés, la quantité de produit formée, et donc la diminution de perméabilité peut être conséquente. Homma *et al.* (2008, 2009) ont étudié les capacités de cicatrisation de bétons fibrés incorporant différents types de fibres (métalliques, polyéthylène) après les avoir fissurés par traction. La cicatrisation est rapide lors des 3 premiers jours dans l'eau puis se poursuit plus lentement sur 3 semaines environ. Certains spécimens ont une perméabilité finale de l'ordre des échantillons sains.

### 2.5.1.2 Cycles gel-dégel

Des essais ont été menés pour étudier les capacités de cicatrisation de bétons endommagés par des cycles de gel-dégel. Jacobsen *et al.* (1995); Jacobsen et Sellevold (1996) ont étudié les regains de propriétés mécaniques après endommagement par cycle de gel-dégel. La mesure des fréquences de résonance a montré un regain après cicatrisation alors que la mesure des résistances en compression n'a mis en évidence qu'un léger regain. Ils expliquent ces résultats par le fait que les produits de cicatrisation ne remplissent que partiellement les vides créés par l'endommagement. Molez *et al.* (2012) ont observé peu de pertes en termes de propriétés mécaniques et de transfert lors des 15 premiers cycles gel-dégel (12h à  $-20^\circ\text{C}$  puis 12h à  $+20^\circ\text{C}$ ) qu'ils ont fait subir à leurs échantillons de bétons à ultra hautes performances (fibrés ou non). Ils expliquent leur observation par une compensation de l'endommagement dû aux cycles de gel-dégel par la cicatrisation. Cette compensation n'est plus valable lorsque l'essai est prolongé sur une trentaine de cycles.

### 2.5.1.3 Attaque chlorhydrique

Jacobsen *et al.* (1996) se sont intéressés à l'influence de la fissuration et du phénomène d'auto-cicatrisation sur le transport des ions chlorures. Ils ont endommagé des disques de béton ordinaire (rapport E/C égal à 0,4) par cycles de gel-dégel, puis les ont conservés dans une eau saturée en chaux à 20 °C pendant 3 mois pour faire apparaître le phénomène de cicatrisation. Ils ont constaté ainsi une chute du temps de migration de 64 heures pour le béton sain à 0 heure pour le béton endommagé, et donc une augmentation du taux de migration des ions de l'ordre de 2,5 à 8 fois. Après cicatrisation, les auteurs mettent alors en évidence une augmentation significative du temps de pénétration, et une diminution de l'ordre de 28 à 35 % du taux de migration, imputées au phénomène de cicatrisation.

Li et Li (2011) ont montré la capacité des ECC à cicatrifier dans un environnement chargé en ions chlorures et ont ainsi conclu que ce type de béton fibré présente un intérêt certain en environnement marin. Şahmaran *et al.* (2013); Zhang *et al.* (2014) ont pratiqué des tests de pénétration accélérée des chlorures sur des ECC contenant différentes proportions de cendres volantes. La cicatrisation des échantillons diminue la quantité de chlorures absorbée au niveau des spécimens sains. La diminution est d'autant plus importante que la quantité de cendres volantes est importante. Şahmaran *et al.* (2013) estiment que cela est dû à l'hydratation tardive des cendres. Zhang *et al.* (2014) proposent une explication similaire puisqu'ils observent une diminution de la porosité globale des échantillons. Ils en concluent ainsi que la pénétration dans les ECC cicatrisés est principalement gouvernée par la porosité initiale qui augmente à mesure que la proportion de cendres augmente.

Termkhajornkit *et al.* (2009) montrent l'intérêt des ajouts de fumée de silice pour cicatrifier les bétons fissurés au jeune âge en montrant que leur coefficient de diffusion effectif est plus faible que les mélanges constitués de ciment pur. Cette conclusion est partagée par Van den Heede *et al.* (2013) qui n'observent toutefois pas de différence visuelle sur les profils de teneur en chlorures des éprouvettes cicatrisées ou non après mise en évidence par nitrate d'argent.

### 2.5.1.4 Dégradation thermique

Molez *et al.* (2012) ont observé l'existence du phénomène de cicatrisation sur des bétons à ultra hautes performances endommagés thermiquement après 12 jours d'immersion dans l'eau traduite par une diminution de la porosité, de la perméabilité, une augmentation de la vitesse des ondes sonores, ainsi qu'une meilleure résistance en compression par rapport au comportement dégradé.

## 2.5.2 Regain de résistance contre les dégradations mécaniques

Le phénomène d'auto-cicatrisation peut conduire à un regain des propriétés mécaniques. Un point commun semble pouvoir être dégagé des nombreuses études menées à ce sujet : l'auto-cicatrisation se caractérise par un regain en rigidité important (souvent la rigidité est complètement restaurée) alors que les regains en termes de résistance en traction ou en capacité portante sont généralement bien plus limités.

### 2.5.2.1 Béton cicatrisé au jeune âge

Au jeune âge, la quantité importante de grains de ciment anhydres a conduit certains chercheurs à entrevoir la possibilité d'une cicatrisation parfaite.

Lauer et Slate (1956) ont étudié les regains de résistance en traction d'éprouvettes de rapport E/C de 0,4 rompues à différents âges (1, 7, 28, 90 jours) et maintenues en contact par un élastique. Les regains obtenus sont d'autant meilleurs que la fissure est créée tôt mais ils sont de plus en plus lents à mesure que la fissuration intervient tardivement. Les échantillons fissurés à 1 jour peuvent obtenir une résistance en traction égale à 25 % de la résistance en traction d'échantillons sains après 3 mois de cicatrisation. L'observation des produits de cicatrisation n'a mis en lumière que la création de portlandite ou de calcite, et les regains mécaniques seraient alors expliqués par leur enchevêtrement et les forces de Van der Waals développées. La résistance après cicatrisation est d'ailleurs moins bonne lorsque l'échantillon est séché 1 jour avant le rechargement, ce qui prouve la sensibilité du produit de cicatrisation au séchage (mais cette sensibilité est d'autant plus faible que les regains mécaniques après cicatrisation sont bons). Un point d'interrogation ressort de cette étude : les regains mécaniques, par rapport à un échantillon sain, semblent être d'autant meilleurs que le rapport eau/ciment est important lorsque celui-ci varie entre 0,28 et 0,4. Cet effet est plus marqué lorsque la fissure est créée tôt à 1 jour. Les auteurs émettent l'hypothèse que le faciès de fissure à 1 jour est vraiment irrégulier et permet peut-être plus de contact, sans préciser quelle pourrait être l'influence du rapport E/C.

Les regains de résistance en compression peuvent être quasiment totaux lorsque les spécimens sont endommagés à 90 ou 100 % de leur résistance en compression au très jeune âge (juste après la prise) (Abdel-Jawad et Haddad, 1992). Ce résultat est valable lorsque l'endommagement intervient à un âge plus avancé (Dhir *et al.*, 1973), mais il est intéressant de noter que les regains maximum ont été obtenus pour un âge de fissuration de 24 h, et non avant. Les auteurs expliquent cela par les déformations probablement plus importantes avant 24 h pour un même niveau de chargement. Cela induirait une cicatrisation plus difficile.

Dans son mémoire de master, Ter Heide (2005) a étudié le potentiel auto-cicatrisant des bétons ordinaires et des bétons incluant des laitiers au jeune âge. Elle a créé des fissures de largeurs 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$  sur des échantillons d'un rapport Eau/Liant de 0,5 fissurés en flexion trois points à des âges compris entre 20 h et 72 h. Les essais mécaniques ont été conduits sur des échantillons fissurés à 24 h avec des largeurs de fissures approximatives de 50  $\mu\text{m}$ . D'après ses résultats, une reprise de rigidité a lieu dès lors que les échantillons sont plongés dans l'eau (pas de cicatrisation dans l'air ou à 95 % d'humidité). En revanche, *une force de compression refermant les fissures doit être appliquée pour visualiser un regain notable en capacité portante* comme illustré figure 2.17.

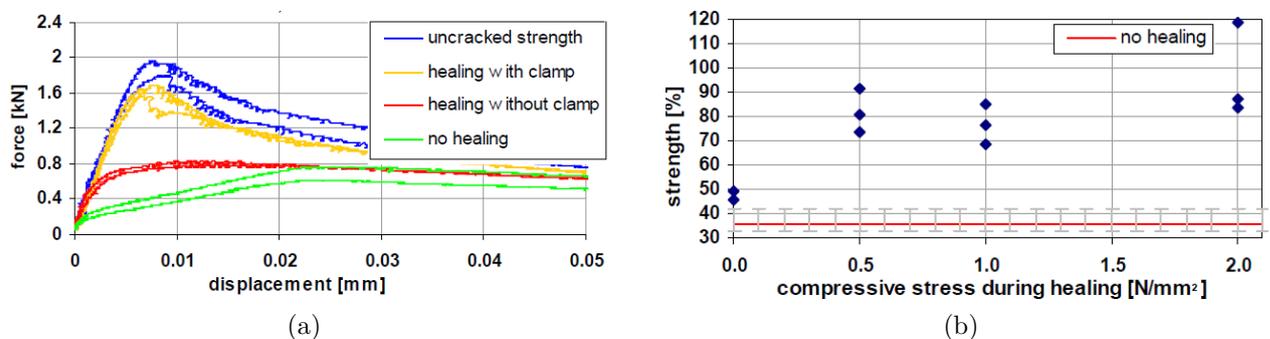


Figure 2.17 – Influence de la compression appliquée sur les échantillons pour le regain en résistance en flexion : (a) Courbes force-flèche d'échantillons contenant des laitiers sains, non cicatrisés, cicatrisés avec ou sans compression, (b) Regain relatif en force après cicatrisation selon la force de compression appliquée (Ter Heide, 2005).

De plus, elle a observé une décroissance du regain en résistance en fonction de l'âge du béton au moment de la création de la fissure (cf figure 2.18) comme (Lauer et Slate, 1956). Le temps de cicatrisation optimal pour le regain de résistance en flexion est de 4 à 8 semaines (un peu plus long lorsque des laitiers sont inclus). Enfin, dans les conditions de cicatrisation développées, il semblerait (forte étendue de mesures) qu'il n'y ait pas d'influence de la largeur de fissure sur la reprise de résistance lorsque les échantillons sont soumis à une force de compression. Lorsqu'ils ne le sont pas, de bons regains de résistance peuvent seulement être espérés pour des fissures de largeur initiale inférieure à 50  $\mu\text{m}$ .

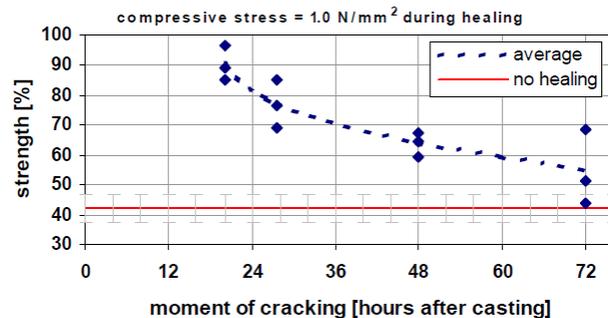


Figure 2.18 – Influence de la date de fissuration sur le regain possible en résistance après cicatrisation (Ter Heide, 2005).

Yang *et al.* (2011a) ont étudié le phénomène d'auto-cicatrisation sur des bétons fibrés particuliers développés pour favoriser la cicatrisation (*Engineered Cementitious Composites*, ECC). La forte quantité de grains de ciment anhydres et l'étroitesse des fissures a conduit à une bonne cicatrisation des fissures plongées continuellement dans l'eau et celles soumises à des cycles humidité-séchage. Les regains en rigidité rapportés sont bons après seulement quelques jours, voire un seul cycle humidité-séchage. Les regains en résistance ne sont toutefois pas détaillés. Selon Kan et Shi (2012), les regains en résistance sont très bons puisqu'ils observent des regains de résistance en traction jusqu'à 80 %.

### 2.5.2.2 Bétons courants fissurés après plusieurs semaines

Lorsque les fissures sont localisées, les regains de propriétés mécaniques des bétons courants fissurés après quelques semaines sont relativement limités, notamment en termes de résistance. Pour des rapports E/C de l'ordre de 0,4 ou 0,5 les regains en résistance sont faibles (Van Tittelboom *et al.*, 2012), de l'ordre de 20 %. Van Tittelboom *et al.* (2012) font aussi l'hypothèse que la précipitation de carbonate de calcium dans les fissures peut seulement restaurer une partie faible des propriétés mécaniques. Par ailleurs, les additions semblent avoir peu d'impact sur les regains de propriétés mécaniques. Sur des bétons courants de rapport E/C compris entre 0,43 et 0,54 contenant des granulats, Granger (2006) a observé une restauration des raideurs en 20 semaines (raideurs alors quasi-identiques à celles du béton sain). Ni les fumés de silice, ni le rapport E/C ne semblent avoir d'impact significatif. Concernant la résistance, il rapporte que les forces au pic mesurées lors du rechargement des bétons cicatrisés sont généralement plus faibles que les forces de déchargement. Il suppose qu'il y a donc eu dégradation du matériau à l'interface pâte-granulats. Il conclut en recommandant d'étudier l'influence de la cicatrisation sur les propriétés mécaniques en travaillant sur des mortiers pour s'affranchir de ce problème.

Lorsque l'endommagement est plus diffus, les résultats semblent meilleurs : Abrams (1925) a rapporté des regains de l'ordre de 50 % en résistance en compression et Dhir *et al.* (1973) rapportent qu'un regain total en résistance en compression est possible à tout âge

même si les éprouvettes présentent un comportement plus fragile. La cicatrisation semble aussi meilleure lorsque le rapport  $E/C$  est plus élevé selon cette dernière étude, comme observé par (Lauer et Slate, 1956).

Toujours est-il, il convient de quantifier au mieux les regains de propriétés mécaniques. Pour cela, Ferrara et Krelani (2013); Ferrara *et al.* (2014) introduisent des coefficients tels que l'indice de recouvrance de la résistance permettant de quantifier les regains de propriétés mécaniques. Des indices de cicatrisation très similaires seront présentés et discutés dans la section 5.1.

### 2.5.2.3 Bétons à hautes performances non fibrés

Jacobsen et Sellevold (1996) ont rapporté des regains en fréquence de résonance presque complets pour des bétons à hautes performances endommagés par cycle de gel-dégel puis cicatrisés. En revanche, ils notent de faibles regains en résistance en compression (de l'ordre de 5 %).

Granger *et al.* (2007) ont étudié des bétons à ultra-hautes performances (non fibrés pour développer une seule fissure en flexion trois points) d'un rapport  $E/C$  de 0,2. Ils observent eux aussi la restauration des fréquences de résonance en quelques semaines de conservation des éprouvettes dans l'eau. On observe aussi un changement net du comportement mécanique des éprouvettes en fonction de leur temps de cicatrisation : la rupture de pente en phase-pré-pic du rechargement est repoussée à mesure que le temps de cicatrisation augmente, comme illustré figure 2.19.

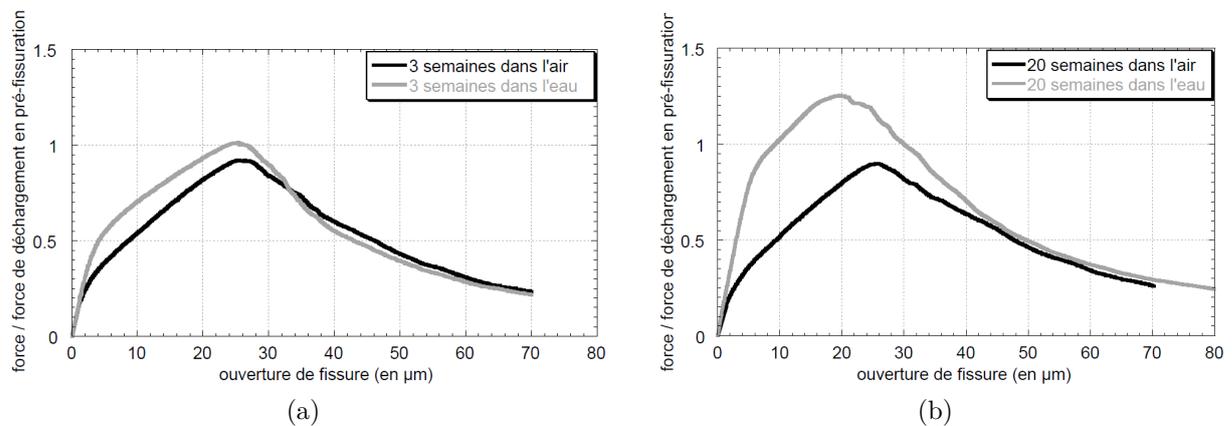


Figure 2.19 – Comportement moyen des éprouvettes pré-fissurées à  $10\ \mu\text{m}$  (a) cicatrisées pendant 3 semaines, (b) cicatrisées pendant 20 semaines (Granger, 2006).

Lors de la seconde partie de la phase pré-pic du rechargement, les matériaux nouvellement créés s'endommagent progressivement, ce qui conduit à une capacité portante à peine supérieure à celles des éprouvettes fissurées puis rechargées comme illustré figure 2.20. Ce très faible regain pourrait être expliqué selon lui par le mauvais remplissage des fissures par les nouveaux cristaux et leur disposition, loin de recréer la complexité du matériau sain issu de l'hydratation primaire.

### 2.5.2.4 Bétons fibrés

Des études ont été menées sur les regains de propriétés mécaniques de bétons fibrés avec des fissures de largeur généralement limitée à  $100\ \mu\text{m}$  maximum. Pimienta et Chanvillard (2005) rapportent la reprise de rigidité et des fréquences de résonance de bétons à ultra

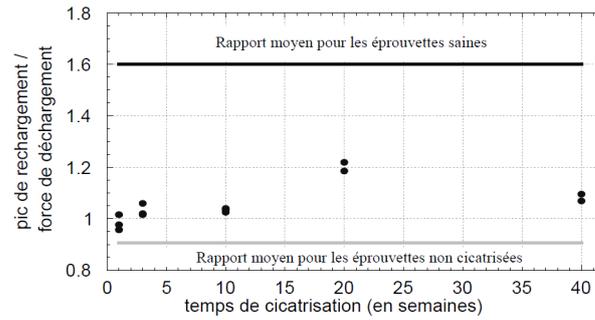


Figure 2.20 – Evolution du rapport entre force au pic de rechargement et force de déchargement en phase de pré-fissuration, en fonction du temps de cicatrisation (Granger, 2006).

hautes performances renforcés avec des fibres (*Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete : UHPFRC*). Les spécimens ne sont pas affectés par les conditions environnementales imposées (eau chaude, attaque chlorhydrique, cycle humidification-séchage) grâce au phénomène de cicatrisation.

De manière générale, les regains en rigidité sont très bons pour les fissures de largeur initiale inférieure à  $50\ \mu\text{m}$  comme le confirment les mesures de fréquences de résonance menées par Yang *et al.* (2009). Le regain a été plus modéré pour les fissures entre  $50\ \mu\text{m}$  et  $150\ \mu\text{m}$ . Les auteurs ont alors préconisé de limiter la largeur de fissure à  $50\ \mu\text{m}$  pour pouvoir cicatriser de manière efficace d'un point de vue mécanique.

Les regains de résistance en traction peuvent aussi être parfaits dans certains cas : Homma *et al.* (2009) ont observé la restauration complète de la résistance en traction de certains de leurs bétons fibrés incorporant les fibres les plus fines. Ils expliquent cela par la quantité de produits créés autour des fibres et adhérant de manière correcte aux lèvres de fissures.

### 2.5.2.5 Bétons autoplaçants

Abdel-Jawad et Dehn (2005) ont étudié le phénomène d'auto-cicatrisation sur des bétons autoplaçants de rapports E/C de 0,45, 0,5 et 0,55. Après une cicatrisation 28 jours dans l'eau suite à un endommagement par compression à 1 jour et 3 jours (à 40 %, 60 % et 80 % de leur résistance maximale), les résistances en compression et les vitesses de propagation d'ultrasons ont été mesurées. La vitesse des ondes ultrasonores a ré-augmenté après le processus de cicatrisation, ce qui montre, selon les auteurs, les capacités cicatrisantes des bétons autoplaçants.

Şahmaran *et al.* (2008) ont aussi mené des tests pour quantifier l'influence de l'addition d'une grande quantité de cendres volantes sur les capacités d'auto-cicatrisation des bétons autoplaçants. Ils ont mesuré un regain important des propriétés mécaniques après endommagement par compression : la résistance en compression qui avait diminuée de 27 % suite à un chargement à 90 % de la force maximale n'était plus que de 7 % inférieure aux échantillons témoins après cicatrisation pendant 30 jours dans l'eau.

## 2.6 Facteurs influençant l'auto-cicatrisation

### 2.6.1 Influence de la largeur de fissure

Dans l'optique d'une utilisation du phénomène d'auto-cicatrisation à l'échelle des structures, deux stratégies apparaissent :

- Pouvoir cicatrifier les fissures les plus larges de manière à cicatrifier un grand nombre de fissures, y compris des fissures anciennes,
- Cicatrifier rapidement des fissures de largeur faible de sorte que les fissures cicatrisent peu de temps après leur apparition.

Historiquement, les chercheurs se sont d'abord concentrés sur la première stratégie en cherchant à déterminer la largeur maximale des fissures pouvant être complètement cicatrisées. Les chiffres diffèrent selon les auteurs : 5 à 10  $\mu\text{m}$  (Jacobsen et Sellevold, 1996), 100  $\mu\text{m}$  (Reinhardt et Jooss, 2003), 150 à 200  $\mu\text{m}$  (Van Tittelboom, 2012), 200  $\mu\text{m}$  pour Edvardsen (1999b) qui a établi un tableau (cf tableau 2.1) regroupant les largeurs de fissures cicatrisables selon les conditions, 205  $\mu\text{m}$  (Aldea *et al.*, 2000a) et 300  $\mu\text{m}$  (Clear, 1985). Cependant, il apparaît clairement que, plus les fissures sont étroites, plus elles ont de chances de cicatrifier (Ter Heide, 2005; Schlangen *et al.*, 2006; Van Tittelboom, 2012). Quand les échantillons ne sont pas plongés dans l'eau mais soumis à une forte humidité relative, les largeurs de fissures cicatrisables semblent plus faibles (Ter Heide, 2005; Yang *et al.*, 2011a). Gagné et Argouges (2012) rapportent toutefois que des fissures jusque environ 250  $\mu\text{m}$  voient leur largeur diminuer quel que soit le rapport E/C initial (0,35, 0,45 et 0,6) lorsqu'elles sont conservées dans une humidité relative de 100 % sans pour autant complètement se refermer (même pour des largeurs plus faibles que 60  $\mu\text{m}$ ).

Tableau 2.1 – Largeurs de fissures cicatrisables selon le gradient hydraulique et la stabilité de la fissure (Edvardsen, 1999a).

Gradient hydraulique (m/m)	Largeur de fissure (mm) (mouvement faible)	Largeur de fissure (mm) (mouvement modéré)
40	0,10 - 0,15	0,10
25	0,15 - 0,20	0,10 - 0,15
15	0,20 - 0,25	0,15 - 0,20

Dans les bétons fibrés de type ECC conçus pour limiter la largeur de fissure et présenter un comportement ductile (Li *et al.*, 1998; Li, 2003; Şahmaran et Li, 2009; Qian *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2011a; Zhang *et al.*, 2014), malgré la faible largeur des fissures créées dans les ECC (voir figure 2.21), il semblerait que la cicatrisation ne soit pas uniquement due à la création d'hydrates mais aussi à la création de calcite comme le suggèrent des diffractométries de rayons X (Şahmaran *et al.*, 2013) et des analyses dispersives en énergie (EDS) (Kan et Shi, 2012; Zhang *et al.*, 2014). Şahmaran *et al.* (2013) distinguent les ECC contenant des fumées de silice qui développent des fissures d'une largeur comprise entre 30  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  qui cicatrisent semble-t-il avec une importante quantité de C-S-H et les ECC contenant des laitiers, qui développent des fissures plus larges (au moins 100  $\mu\text{m}$ ) et qui forment plus de calcite (mais aussi des C-S-H).

L'étude de la détermination de la (ou les) largeur maximale de fissure cicatrisable tire son intérêt de la comparaison éventuelle à certaines largeurs de fissures présentées dans des

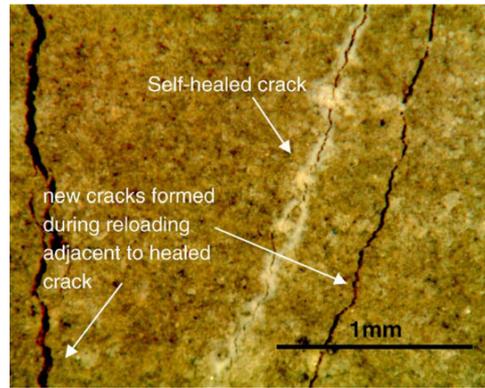


Figure 2.21 – Fissure développée dans la matrice de l’ECC à côté de fissures préalablement cicatrisées (Yang *et al.*, 2009).

codes de construction. Par exemple, l’Eurocode 2 recommande des largeurs de fissures de calcul maximales qui déterminent les résultats de dimensionnement des aciers (cf tableau 2.2). Le code précise que les largeurs recommandées ne sont que des indications théoriques et ne correspondent pas à des largeurs de fissure réelles. C’est à cause de cet écart entre largeur de fissure réelle et largeur de fissure de calcul que l’*American Concrete Institute (ACI)* a supprimé les mentions aux largeurs de fissures de calcul (*ACI Committee 318*, 2008).

Tableau 2.2 – Valeurs recommandées de largeur de calcul pour fissures en fonction des classes d’exposition et du type de béton selon l’Eurocode 2 (NF EN 1992-1-1) (en mm).

Classe d’exposition	Eléments en béton armée et éléments en béton précontraint à armature non adhérente et	Eléments en béton précontraints à armatures adhérentes
	Combinaison et quasi-permanente des charges	Combinaison fréquente des charges
X0,XC1	0,4	0,2
XC2,XC3,XC4	0,3	0,2

La largeur de fissure ne semble pas influencer la nature des produits la cicatrisant. Seul Kan *et al.* (2010) rapporte que des C-S-H sont observés dans des fissures très fines (quelques micromètres) alors que des fissures plus larges sont remplies de calcite.

### 2.6.2 Influence de l’endommagement global

Le phénomène d’auto-cicatrisation a aussi été étudié sur des matériaux endommagés de manière plus homogène et ne présentant pas nécessairement de macro-fissure apparente.

Les éprouvettes étudiées ont alors été préalablement endommagées par :

- compression (Şahmaran *et Li*, 2009)
- cycle gel-dégel (Stefan *et al.*, 1995; Jacobsen *et al.*, 1995; Jacobsen *et Sellevold*, 1996; Jacobsen *et al.*, 1996; Molez *et al.*, 2012)
- attaque chimique (attaque chlorhydrique (Stefan *et al.*, 1996))

De même manière que la largeur de fissure détermine l'apparition du phénomène d'auto-cicatrisation, il semblerait que l'endommagement initial global puisse déterminer l'apparition du phénomène. S'il est trop important, le phénomène apparaît mais de manière limitée alors qu'il est très important pour des endommagements faibles (Zhong et Yao, 2008).

### 2.6.3 Influence des dates de création de la fissure et de la cicatrisation par rapport au cycle de vie de la structure

Le phénomène d'auto-cicatrisation a été observé pour des fissures créées à des âges très différents dans des structures variées.

#### 2.6.3.1 Auto-cicatrisation au jeune âge

Dans l'espoir que la quantité importante de grains anhydres favorise la cicatrisation et les regains mécaniques, quelques recherches ont été menées pour quantifier l'auto-cicatrisation au jeune âge. Les résultats, déjà bien détaillés précédemment, montrent que les propriétés mécaniques, notamment la force portante et le module d'Young) peuvent être partiellement restaurées si la fissure est créée dans les premières heures et que la cicatrisation la suit immédiatement (Ter Heide, 2005; Yang *et al.*, 2011a). Cependant, ces résultats ont été obtenus pour des bétons fibrés (Yang *et al.*, 2011a), ou des mortiers subissant une compression refermant la fissure (Ter Heide, 2005). Dans les deux cas, c'est alors le phénomène de cicatrisation par hydratation des grains de clinker anhydres qui est avancé. Cependant, même si la quantité de grains de ciments anhydres peut être très importante dans la matrice du béton jeune et l'eau et les espèces chimiques assez libres de circuler dans un réseau poreux dont la densité est faible, la cicatrisation au jeune âge par hydratation de composés solides dans la fissure a été observée pour des fissures de très faible largeur (moins de 100  $\mu\text{m}$  (Yang *et al.*, 2011a), voire même sous la contrainte de devoir refermer les fissures via des dispositifs mécaniques appliquant une charge de compression sur les éprouvettes (Ter Heide, 2005)).

En dépit de ces résultats assez mitigés, savoir si des fissures créées dans un béton au jeune âge peuvent cicatrifier apparaît comme un sujet intéressant d'un point de vue industriel. En effet, des fissures et de l'endommagement apparaissent couramment dans des bétons au jeune âge, notamment à cause des phénomènes de retrait. Ces fissures et cet endommagement réduisent la durée de vie de la structure dès leur apparition. Pouvoir les cicatrifier permettrait des économies substantielles. Ainsi quelques études montrent que les fissures dues au retrait plastique de mortiers peuvent cicatrifier (Toledo Filho *et al.*, 2005), et la largeur de fissuration apparaît aussi comme un critère limitant.

#### 2.6.3.2 Auto-cicatrisation à l'âge de quelques semaines ou quelques mois

La majorité des essais expérimentaux menés étudie la cicatrisation de fissures créées après quelques semaines. L'intérêt majeur de la fissuration à cet âge, qui apparaît très faible par rapport à la durée de vie de la majorité des structures, réside dans la bonne maîtrise des techniques permettant la création de fissures et l'endommagement, ainsi que dans la bonne connaissance des matériaux du fait des contextes normatifs (tests à 28 jours). Les fissures sont de propriétés (taille, forme) très variables selon les besoins de l'expérimentateur. Jaroenratanapirom et Sahamitmongkol (2011) notent une légère différence dans la cinétique de cicatrisation lorsque les mortiers sont fissurés à 3 ou 28 jours. La différence la plus importante dans cette étude concerne ce que nous appelons

le potentiel de cicatrisation (largeur maximale de fissure cicatrisables) : des fissures de largeur initiale entre 200  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  peuvent être complètement comblées lorsqu'elles sont créées à 3 jours, ce qui n'est pas le cas lorsqu'elles sont créées à 28 jours. [Jiang et al. \(2015\)](#) rapportent un résultat dans le même sens : ils observent que la perméabilité de mortiers fissurés à 7 jours peut diminuer plus que la perméabilité de mortiers fissurés à 28 jours. De plus, en observant la largeur de fissure, il semble que la cicatrisation soit plus rapide pour les mortiers fissurés plus précocement. A des âges plus avancés, [Gagné et Argouges \(2012\)](#) rapportent peu de différences en terme de cicatrisation entre des fissures créées à l'âge de 28 jours et des fissures créées à l'âge de 6 mois sur des mortiers de rapport E/C compris entre 0,35 et 0,6 lorsqu'elles sont soumises à 100 % d'humidité relative.

### 2.6.3.3 Auto-cicatrisation sur des éléments matures ou anciens

Le phénomène a été observé sur des monuments anciens ([Nijland et al., 2007](#); [Lubelli et al., 2011](#)) à base de mortier de chaux, de mortier de chaux incluant des pouzzolanes ou à base de matériaux cimentaires contenant majoritairement du ciment Portland. Il est difficile de savoir à quel âge les fissures cicatrisées avaient été créées et comment la cicatrisation s'est développée mais les fissures étaient majoritairement comblées de carbonate de calcium (ou vaterite) et de portlandite (et dans une moindre mesure de gypse ou de brucite, cette dernière étant propre aux environnements marins). La cicatrisation naturelle observée a été possible seulement dans les structures contenant beaucoup de chaux libre (portlandite) et pas dans les structures à base de ciment Portland uniquement. L'étude de la cicatrisation de bétons ordinaires d'un âge avancé semble nécessaire dans l'optique d'une compréhension du phénomène à long terme.

## 2.6.4 Influence de la composition du matériau

Le phénomène d'auto-cicatrisation est d'ampleur différente selon la composition chimique de la structure lors du processus de cicatrisation ([Jacobsen et Sellevold, 1996](#)). Le phénomène macroscopique observé est souvent le fruit d'une précipitation à laquelle peut s'associer l'hydratation des grains de ciments anhydres présents à proximité de la zone endommagée.

L'influence de la composition de la matrice cimentaire sur le phénomène d'auto-cicatrisation a été largement étudiée sous plusieurs axes.

### 2.6.4.1 Influence du rapport Eau/Liant

Comme exposé précédemment, le phénomène de poursuite d'hydratation devrait se produire préférentiellement pour de relativement faibles rapport E/C du fait de la quantité plus importante de grains de ciment anhydres par rapport aux matériaux de fort rapports E/C ([Dhir et al., 1973](#)). Ainsi, de bonnes cicatrisations ont été obtenues pour des rapports E/C entre 0,3 et 0,4 ([Abdel-Jawad et Dehn, 2005](#); [Granger et al., 2007](#)). Plus le rapport E/C est faible, plus le phénomène d'auto-cicatrisation par hydratation d'anhydres est important ([Van Tittelboom et al., 2012](#)). De même, [Abd Elmoaty \(2011\)](#) est parvenu à augmenter la capacité d'auto-cicatrisation en mélangeant des polymères pour entourer les grains de ciment. Son étude a montré que la quantité plus importante de grains anhydres dans le béton ainsi formé était bénéfique à la cicatrisation. Cependant, pour des mortiers classiques de rapport E/C entre 0,3 et 0,4, [Lauer et Slate \(1956\)](#) ont obtenus de meilleurs regains en traction pour les rapports E/C les plus grands.

Le phénomène de précipitation de carbonate de calcium semble intervenir dans des bétons « ordinaires » de rapport E/C variables (Edvardsen, 1999b; Van Tittelboom *et al.*, 2012).

#### 2.6.4.2 Influence des liants : ciment, laitiers, cendres volantes, chaux

De manière parallèle, de nombreuses recherches se sont aussi articulées sur les capacités d'auto-cicatrisation de matériaux cimentaires plus respectueux de l'environnement : les matériaux incluant des additions. L'intérêt de ces recherches a été de quantifier les capacités auto-cicatrisantes de matériaux cimentaires incluant notamment des cendres volantes et des laitiers de haut fourneau. Les premières ont une activité pouzzolanique, elle réagissent avec la portlandite, les seconds réagissent avec l'eau en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pour activer les réactions impliquant les additions, une première hydratation du ciment du mélange est donc nécessaire. Leur intérêt dans le cadre de l'auto-cicatrisation réside dans le fait que leur hydratation est plus lente que celle du ciment : à un âge donné, il reste donc un nombre important d'additions minérales pouvant réagir. Cependant, a priori, la moindre proportion de portlandite dans des bétons avec additions pourraient réduire probablement la production de calcite (Van Tittelboom, 2012).

L'addition de cendres volantes augmente l'impact de l'auto-cicatrisation d'après Şahmaran *et al.* (2008); Termkhajornkit *et al.* (2009), comme l'utilisation d'un ciment plus fin (Liu *et al.*, 2005). Plus le taux de remplacement du ciment par des cendres volantes est important, plus le phénomène est efficace. Şahmaran *et al.* (2008) ont testé des taux de remplacement de 0 %, 35 % et 55 % dans des mortiers de rapport eau sur liant de 0,35 et ont noté un impact positif sur des éprouvettes endommagées en compression puis rechargées après 28 jours de cure dans l'eau. Ils expliquent cela par la quantité importante de cendres volantes qui reste non hydratée et qui, ainsi, favoriserait l'auto-cicatrisation. Ils réitèrent cette conclusion lors d'études menées sur des ECC (Şahmaran *et al.*, 2013). Termkhajornkit *et al.* (2009) ont étudié le comportement de mortiers avec des taux de remplacement du ciment par les cendres volantes de 0 %, 15 %, 25 % et 50 %. En se limitant aux comparaisons des résistances en compression et à l'évolution de la porosité globale (sans distinction particulière des fissures), ils montrent l'intérêt de l'addition de fumées de silice. Selon Jaroenratanapirom et Sahamitmongkol (2011), qui se sont basés sur des observations microscopiques de mortiers de faible rapport eau sur liant dont ils ont remplacés 10 % de ciment par des fumées de silice, ces dernières accélèrent la cicatrisation de fissures entre 200 et 300 micromètres (notamment pour des mortiers fissurés à 28 jours en comparaison à des mortiers fissurés à 3 jours).

Ter Heide (2005) a étudié l'influence des laitiers de haut fourneau sur la cicatrisation au jeune âge en comparant un ciment ordinaire (CEM I) et un ciment contenant des laitiers (CEM III). Au moment de la création des fissures, soit 24 h après le mélange, beaucoup de laitiers ne s'étaient pas encore hydratés. Elle espérait ainsi que les regains de propriétés mécaniques soient plus importants lors de la cicatrisation. Elle n'observa cependant pas de différence notable entre les deux matériaux.

Des études comparant les cendres volantes et les laitiers ont été menées récemment (Liu et Zuo, 2011; Abd Elmoaty, 2011; Van Tittelboom *et al.*, 2012; Olivier *et al.*, 2013a,b). Liu et Zuo (2011) et Abd Elmoaty (2011) ont conclu que les capacités de cicatrisation étaient augmentées lorsque des liants été utilisés en remplacement du ciment (les proportions les plus efficaces étant 30 % de laitier ou 40 % de cendres volantes, avec une proportion de sable idéale de 33 %). Cette conclusion se rapproche de celle de Holland (2012) qui a constaté, par des mesures microscopiques ou de diffusion d'ondes acoustiques (diffusivité et ATME) qu'un béton de rapport E/C de 0,3 avec 30 % de laitier cicatrise mieux qu'un

béton sans laitier lorsqu'il est plongé dans de l'eau enrichie en NaCl (165 g/l) proche de l'eau de mer. Selon [Van Tittelboom \*et al.\* \(2012\)](#), le remplacement du ciment par du laitier de haut fourneau est particulièrement efficace en terme de perméabilité. La précipitation de calcite est possible en présence des additions mais moins importante que pour un CEM I. [Olivier \*et al.\* \(2013a,b\)](#) ont constaté que, pour des mortiers fissurés à 7 jours, celui ne contenant pas de laitier cicatrise mieux pendant les 3 premières semaines, alors que celui avec un taux de remplacement de 50 % de laitier semble mieux cicatriser ensuite. Une corrélation entre le degré d'hydratation et le potentiel de cicatrisation est souvent avancée.

Quelques études ont aussi été menées sur des mortiers de chaux ([Anderegg, 1942](#); [Lubelli \*et al.\*, 2011](#)). Les mortiers de chaux sont employés depuis l'antiquité et ont servi de base à l'élaboration de structures toujours en état de service. Leur bonne durabilité est liée à leur bonne capacité de déformation mais aussi, à leur capacité d'auto-cicatrisation. De plus, l'intérêt porté à ces mortiers se justifie par le fait que le remplacement de ciment dans les mortiers par de la chaux constitue une alternative écologique intéressante. La quantité importante de calcium qu'ils contiennent permet une cicatrisation naturelle sur le long terme. Cependant, à quantité modérée, en mélange avec du ciment, leur intérêt semble limité ([Van Tittelboom \*et al.\*, 2012](#)).

### 2.6.4.3 État de carbonatation

Il est probable que l'état de carbonatation de la matrice influence le phénomène de précipitation de carbonate de calcium ([Lubelli \*et al.\*, 2011](#)). En effet, la création de calcite à partir de la portlandite (et composés C-S-H) et du dioxyde de carbone d'origine atmosphérique contenu dans la phase gazeuse des pores, conduit à une diminution de la solubilité des espèces contenant du calcium (la calcite est 100 fois moins soluble que la portlandite). L'apparition du phénomène de cicatrisation est alors moins probable. Étant donné que le phénomène de carbonatation apparait de préférence pour des bétons d'une humidité relative moyenne (30 % à 80 %), les bétons exposés à l'air libre (et au climat nantais) peuvent donc être moins sensibles à la cicatrisation même si leur cicatrisation est possible ([Granger, 2006](#)). Récemment, [Ducasse-Lapeyrusse \(2014\)](#) a mesuré une vitesse légèrement plus faible du phénomène d'auto-cicatrisation autogène lorsque le mortier est préalablement carbonaté. Il explique cela par la présence d'une couche de calcite en peau de l'échantillon.

### 2.6.4.4 Influence des granulats

Le rôle des granulats a été assez peu étudié, principalement parce que le phénomène d'auto-cicatrisation est généralement étudié sur des mortiers et non sur des bétons pour des raisons pratiques (taille des échantillons, bonne reproductibilité des essais). La nature des granulats courants ne semble cependant pas avoir d'effet sur le phénomène d'auto-cicatrisation lui-même ([Munday \*et al.\*, 1976](#)). On pourrait s'attendre à ce que des granulats calcaires augmentent la quantité de calcium disponible dans la matrice et favorisent la précipitation de carbonate de calcium ([Lubelli \*et al.\*, 2011](#)).

Des composants plus poreux (béton recyclé, roches volcaniques, argile expansée) ont été utilisés pour servir de support à des bactéries produisant de la calcite favorisant l'auto-cicatrisation autonome ([Jonkers, 2007](#); [Jonkers \*et al.\*, 2010](#); [Van Tittelboom \*et al.\*, 2010](#); [Wiktor et Jonkers, 2011](#)) en remplacement d'une partie du sable sur des mortiers. Les particules d'argile expansée réduisent considérablement les capacités mécaniques des bétons (−50 % de la résistance en compression selon [Jonkers \(2011\)](#)). L'utilisation de

bactéries portées par des composants poreux permet de cicatrifier de larges fissures jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  (Wiktor et Jonkers, 2011). Mais l'influence de tels composants poreux seuls sur le phénomène d'auto-cicatrisation n'est pas rapportée.

Il convient de noter que la taille et la forme des granulats influence la géométrie de la fissure. Pour une largeur de fissure mesurée à la surface donnée, l'ouverture conduisant à l'écoulement de l'eau dans la fissure est plus large dans le cas de petits granulats comme illustré sur la figure 2.22.

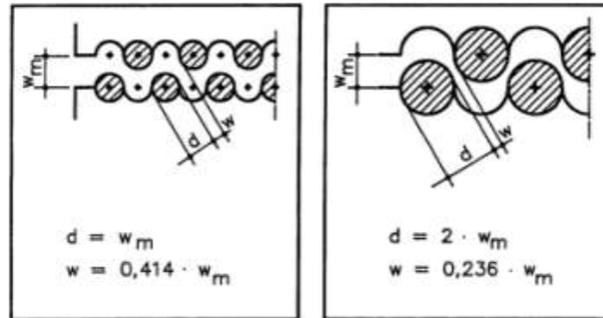


Figure 2.22 – Géométrie de fissures selon la taille des granulats (où  $w_m$  est l'ouverture de la fissure en surface,  $d$  le diamètre des granulats et  $w$  l'ouverture interne de la fissure géométrique (Meichsner et Stelzner, 1989).

#### 2.6.4.5 Influence des fibres

Les fibres, traversant les fissures, semblent augmenter le pouvoir auto-cicatrisant du béton puisqu'elles créent des zones où l'eau a une vitesse plus faible et constituent ainsi des ancrages pour les produits cicatrisant les fissures (Liu *et al.*, 2005; Homma *et al.*, 2009).

#### 2.6.4.6 Auto-cicatrisation et béton recyclé

Des études ont prouvé l'intérêt de l'auto-cicatrisation pour améliorer les propriétés mécaniques de granulats issus du recyclage de bétons courants : gains de résistance en compression du béton final incluant les granulats cicatrisés (Elhakam *et al.*, 2012). La précipitation de carbonate de calcium sur les granulats diminue aussi leur perméabilité et donc diminue l'eau absorbée (un principal désavantage des granulats recyclés). Étant donné le faible impact des granulats courants sur le phénomène d'auto-cicatrisation, il pourrait être intéressant d'étudier si des granulats de béton recyclés ont une influence sur le phénomène de cicatrisation.

### 2.6.5 Influence de la composition de l'eau en contact avec la fissure

D'après les premières études menées sur le sujet, la composition de l'eau, dans la mesure où elle reste proche d'une eau courante, ne semblait pas avoir d'impact significatif sur le phénomène d'auto-cicatrisation (un pH proche de 6 active sensiblement mieux la poursuite d'hydratation (Ramm et Biscopig, 1998), et un pH inférieur à 6 favorise la dissolution de calcite (Morse et Arvidson, 2002)). Néanmoins, il semblerait que la présence dans l'eau d'ions carbonates joue un rôle crucial lors de la précipitation de carbonates de calcium selon Sisomphon *et al.* (2013). Il a en effet observé très peu de précipitation

sur une eau préalablement bouillie et débarrassée des ions carbonates alors qu'elle a été abondante pour une eau d'une dureté normale (120 - 240 ppm). [Ranaivomanana \(2010\)](#) a mené des tests de perméabilité comparables à ceux de [Edvardsen \(1999b\)](#) en augmentant la quantité de dioxyde de carbone dissout dans l'eau traversant la fissure. Il a injecté de l'eau initialement déminéralisée en équilibre avec une pression partielle de  $\text{CO}_2$  égale à 5% de la pression atmosphérique alors que Edvardsen a utilisé de l'eau en équilibre avec l'atmosphère dans laquelle la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est de 0,03%. La cinétique de diminution du débit percolant est plus rapide notamment durant les premières heures de l'essai. Il explique cela par la favorisation de la réaction de précipitation entre les ions calcium présents sur les lèvres de la fissure et les ions carbonates présents dans l'eau. Récemment, Huang a étudié l'influence de l'ajout de calcium dans l'eau de cicatrisation. En saturant la solution en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , il a montré qu'une accélération de la cicatrisation est possible. Les produits formés demeurent les mêmes que dans de l'eau distillée mais ils précipitent plus rapidement durant les premières dizaines d'heures. La vitesse semble toutefois décroître par la suite et la quantité finale de produit formée ne semble pas supérieure (même si l'article ne le mentionne pas explicitement).

### 2.6.6 Influence de la température

Pour faire en sorte de se rapprocher des conditions de stockage ou de transport de fluides dans des structures en béton, l'influence de la température sur le phénomène d'auto-cicatrisation a été étudiée ([Reinhardt et Jooss, 2003](#)). En augmentant la température de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , le phénomène accélère et est traduit par une diminution beaucoup plus rapide de la perméabilité des échantillons testés, comme illustré figure 2.23. Étant donné que les bétons testés étaient des bétons à hautes performances d'un rapport E/C de 0,37, on peut probablement lier ce résultat à l'accélération des réactions chimiques conduisant à la fermeture des fissures. De même, une augmentation de température devrait augmenter le phénomène de précipitation de carbonate de calcium puisque la solubilité de la calcite décroît avec la température ([Lubelli et al., 2011](#)).

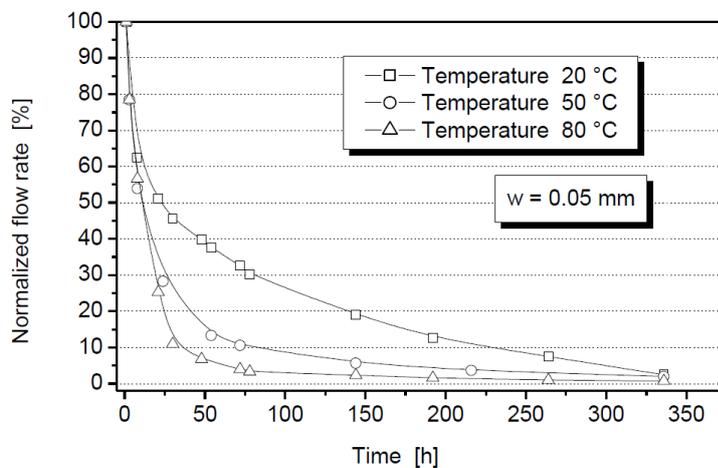


Figure 2.23 – Décroissance selon la température du débit de fuite à travers des bétons haute performance au cours de la cicatrisation ([Reinhardt et Jooss, 2003](#)).

## 2.7 Modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires

### 2.7.1 Modélisation autour de la cicatrisation autogène

#### 2.7.1.1 Modélisations de l'auto-cicatrisation par poursuite d'hydratation

Granger (2006) a cherché à modéliser le phénomène d'auto-cicatrisation par poursuite d'hydratation. Il a simulé des essais de flexion trois points sur des éléments finis poutres à couches (logiciel Efficos) en calant les paramètres d'une loi d'endommagement pour retranscrire ses observations (allure de la courbe force-CMOD et profondeur de fissure). Pour modéliser la cicatrisation et comprendre ses effets mécaniques, il a introduit de nouvelles propriétés mécaniques au niveau des zones endommagées lors de la fissuration pour simuler leur cicatrisation. Il a fait varier le module d'Young le long de la fissure pour conclure que la restauration de propriétés mécaniques se fait d'abord plus probablement au niveau de la base de la fissure (et non de la pointe). En conditionnant la cicatrisation au niveau initial d'endommagement des éléments, son modèle de cicatrisation ne prend pas en compte la propagation de l'eau, responsable de l'hydratation des anhydres, dans la fissure. Mais, en faisant varier les paramètres mécaniques des couches initialement endommagées manuellement, il montre que le comportement bi-linéaire en phase pré-pic du rechargement peut être expliqué par une résistance en traction plus faible des couches cicatrisées. Après cette étude préalable sur les influences des différents paramètres de comportement du matériau, il établit une loi de comportement pour le matériau cicatrisé. Ainsi, pour chaque couche bénéficiant de la cicatrisation, il identifie les paramètres matériaux permettant de reproduire le comportement global à différentes échéances de cicatrisation. L'évolution de ces paramètres dépend de l'endommagement initial et du temps de cicatrisation.

Lv et Chen (2012, 2013) ont proposé un modèle analytique permettant de calculer les quantités d'hydrates créés dans les fissures selon deux types de fracturation selon que la fissure traverse les grains de ciment anhydres ou se développe à leur périphérie.

Huang et Ye (2012); Huang *et al.* (2013) ont proposé un modèle pour calculer les volumes de produits d'hydratation créés dans une fissure plane à partir de l'eau libérée par une capsule à l'instant initial comme illustré figure 2.24. Le modèle prend en compte le transport de l'eau (capillarité et diffusion), la diffusion ionique et les lois thermodynamiques. Les paramètres étudiés étaient le volume des capsules, l'état de saturation du matériau et la durée de cicatrisation (durée de diffusion). Ce modèle n'est pas couplé à une modélisation mécanique. Le modèle a été revu à partir d'observations expérimentales (Huang *et al.*, 2013) montrant la prédominance d'hydroxydes de carbone (CH) dans les fissures par rapport aux C-S-H créés en périphérie des grains de ciment anhydres. En considérant que la fissure ne traverse plus les grains de ciment anhydres et en supposant que seulement les CH peuvent la remplir, Huang *et al.* (2013) obtiennent des taux de remplissage de fissures comparables aux résultats expérimentaux obtenus pour des bétons de rapport E/C de 0,3 après le calibrage du modèle. Ils mettent aussi notamment en évidence le fait que ce remplissage s'effectue essentiellement durant les 300 premières heures suivant l'immersion dans l'eau, ce qui est beaucoup plus rapide que les regains mécaniques observés par Granger (2006) obtenus après plusieurs semaines dans l'eau.

Au jeune âge, l'influence de la cicatrisation sur les propriétés mécaniques a été étudiée par Ter Heide (2005). Sa modélisation consiste en la description de la zone fissurée par un élément de type interface dont les propriétés varient en fonction du temps de cicatrisation. Les résultats montrent que, sous cette hypothèse, un échantillon cicatrisé 14 jours après

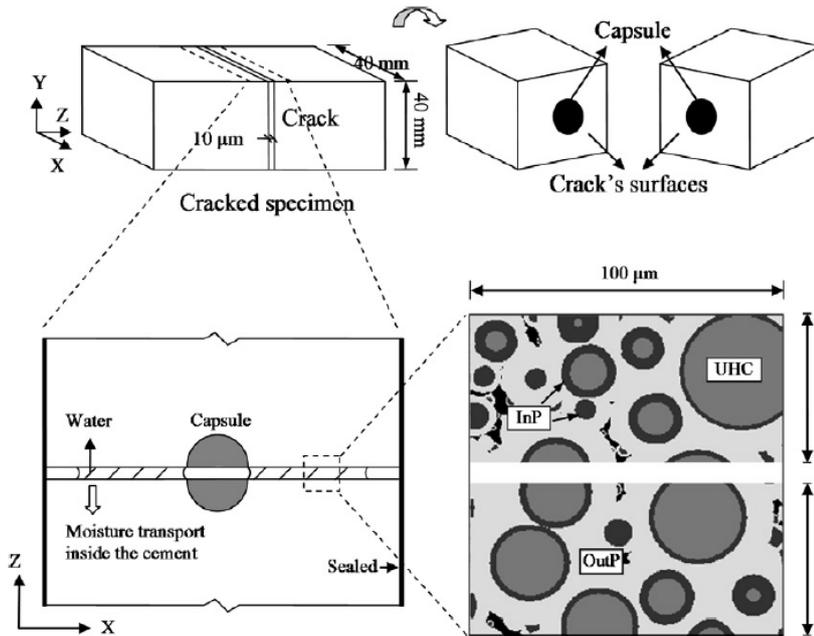


Figure 2.24 – Modèle de cicatrisation par poursuite de l'hydratation (UHC pour particules de ciment non hydratées, InP et OutP pour les produits créés (Huang et Ye, 2012).

avoir été fissuré à 24 heures, recouvre presque la même rigidité et la même force portante qu'un échantillon sain.

### 2.7.1.2 Modélisations de l'auto-cicatrisation par précipitation

Edvardsen (1999b) a proposé une formule empirique qui prend en compte le phénomène d'auto-cicatrisation pour donner une idée de l'évolution du débit de fuite dans les fissures en fonction du temps et de leur largeur initiale. Ranaivomanana *et al.* (2013) ont proposé un modèle analytique simple et assez général permettant de calculer le débit de fuite en prenant en compte les phénomènes impliqués dans la cicatrisation par précipitation ainsi que la présence d'une zone de précipitation (dans la fissure) et d'une zone de décalcification sur les cinquante premiers micromètres de la matrice.

### 2.7.2 Modélisation autour de la cicatrisation autonome

Quelques chercheurs ont étudié la cicatrisation autonome sous l'angle de la modélisation. Joseph *et al.* (2008); Joseph (2008) ont construit des modèles à treillis pour étudier l'influence d'une cicatrisation autonome sur les propriétés mécaniques des bétons cicatrisés. Lorsque la cicatrisation a lieu suite à une valeur d'ouverture de fissure donnée de 50 µm, les propriétés des éléments barre dans la fissures sont restaurées en tenant compte des propriétés de la colle (résistance en traction de 20 MPa pour les nouvelles barres). Le modèle reproduit les rigidités initiales et après cicatrisation, mais le comportement élastique non endommageable des barres limite les résultats à une simple comparaison. Il convient de noter que la cinétique de diffusion des colles liquides dans les fissures peut avoir son importance. Elle a été étudiée notamment par Gardner *et al.* (2012).

Le comportement des ECC a été modélisé par Schlangen *et al.* (2009). En incluant, en plus des éléments poutres du treillis, des éléments poutres représentant des fibres endommageables (représentant des capsules ou un dispositif de cicatrisation quelconque),

ils ont montré l'intérêt d'inclure une bonne proportion de ces fibres (environ 4%). Une trop faible proportion de telles fibres conduirait à une mauvaise cicatrisation.

## Bilan

D'après les différentes études, le phénomène d'auto-cicatrisation autogène des matériaux cimentaires semble avoir diverses origines : de la précipitation d'hydrates (portlandite, C-S-H voire calcite après carbonatation) supposée due à la présence de grains anhydres ([Lauer et Slate, 1956](#); [Granger, 2006](#)), à la précipitation de calcite possible sur des structures anciennes ([Edvardsen, 1999a](#)). Les précipités se développent préférentiellement dans l'eau même si des cas de cicatrisation ont été rapportés pour des fortes humidités relatives.

De très nombreuses techniques expérimentales ont été développées pour mettre en évidence le phénomène : de l'observation microscopique au microscope classique (2D) jusqu'au microscope électronique à balayage (MEB), des tests de perméabilité ou bien des tests de rechargement mécanique après cicatrisation. Il en ressort que plusieurs facteurs peuvent influencer la cicatrisation : la largeur de fissure puisque la cicatrisation naturelle semble limitée à des largeurs de quelques dizaines voire, au mieux, centaines de micromètres, la date de création de la fissure notamment pour les regains mécaniques ([Lauer et Slate, 1956](#)), la composition du matériau avec l'inclusion d'additions par exemple, ou la nature de l'environnement comme le suggèrent quelques rares études.

Enfin, la modélisation du phénomène demeure très parcellaire malgré de récents développements cherchant principalement à quantifier l'évolution du volume des produits de cicatrisation au cours du temps ([Huang et Ye, 2012](#); [Lv et Chen, 2012](#)).





## Méthodes et techniques expérimentales

« Quaevis terra patria. », Erasme, *Adages*, 1193.



## Matériaux, conditions de cicatrisation et récapitulatif des essais

A la suite des travaux réalisés par [Granger \*et al.\* \(2007\)](#), les connaissances concernant la caractérisation mécanique des regains possibles ont indéniablement progressées. Cependant, une compréhension fine des phénomènes mis en jeu semble toujours manquer (relation produits créés - regains) et seuls des travaux relativement anciens se sont intéressés au sujet ([Lauer et Slate, 1956](#)). C'est en grande partie pour cette raison que l'aspect mécanique mérite d'être approfondi. Pour cela, nous avons principalement étudié des mortiers contenant un volume assez important de pâte ( $500\text{l/m}^3$ ) fissurés par flexion trois points à différents âges et cicatrisés pendant différentes périodes. Une comparaison avec des échantillons de Ductal<sup>®</sup> non fibrés similaires à ceux étudiés par [Granger \*et al.\* \(2007\)](#) a aussi été réalisée.

D'un autre côté, les regains d'imperméabilité rapportés ainsi que la vitesse de cicatrisation peuvent être très disparates. De ce fait, même si nous n'avons pas réalisé d'essai de perméabilité, le phénomène a été suivi par différentes méthodes, dont des méthodes non-destructives, pour dégager l'influence de certains paramètres de formulation ou environnementaux sur le comblement des fissures, tout cela dans l'optique d'une future utilisation sur des structures in situ.

## 3.1 Compositions, mise en œuvre et cure

### 3.1.1 Mortiers

Afin d'étudier le phénomène par poursuite d'hydratation, des mortiers de faible rapport E/C (0,35) ont été étudiés et éventuellement analysés grâce aux mesures non-destructives. Des mortiers de rapports E/C plus élevés et avec la même proportion de pâte et le même sable ont été réalisés pour comparaison. Les différentes formulations des mortiers sont détaillées dans le tableau 3.1. Les matériaux utilisés pour la confection sont les suivants :

- sable Palvadeau : granulométrie 0/2,
- ciment CEM II A-LL 42.5 R CE PM CP2 NF (Airvault)(voir fiche technique en Annexe A.1) très proche d'un CEM I,
- superplastifiant CHRYSO® Fluid Optima 206 (de type carboxylate, voir fiche technique en Annexe A.2).

Tableau 3.1 – Composition des mortiers étudiés (pour un mètre cube).

Nom du mortier (abréviation)	Mortier 0,35 (M-0,35)	Mortier 0,42 (M-0,42)	Mortier 0,5 (M-0,5)
Rapport E/C	0,35	0,42	0,5
Sable (kg)	1248	1248	1248
Ciment (kg)	742	683	615
Eau (l)	260	287	308
Superplastifiant (kg)	8,2	0	0

Après malaxage, des éprouvettes de dimensions  $7 \times 7 \times 28$  (cm<sup>3</sup>) ont été fabriquées grâce à un malaxeur pour bétons pouvant mélanger des volumes compris entre 10 et 100 l puis elles ont été vibrées en deux couches sur une table vibrante horizontale, 1 min à chaque fois. Un soin particulier a été apporté à la vibration des éprouvettes destinées aux mesures non-destructives afin qu'elles soient le plus homogène possible et sans défaut. Après une cure isolées du milieu ambiant de 24 h, à une température de 20 °C, les éprouvettes ont été démoulées. Des entailles de 5 mm de large et 7 mm de haut ont été sciées au centre des éprouvettes pour initier la fissuration, puis, en règle générale, les éprouvettes ont été immergées dans de l'eau courante à 20 °C jusqu'à fissuration (certaines éprouvettes destinées au suivi microscopique ont subi des conditions de cure sèche).

### 3.1.2 Mortiers de bétons fibrés ultra-performants

Afin d'éclairer les résultats principaux obtenus par Sébastien Granger sur des éprouvettes de matrice de bétons à ultra hautes performances (Ductal® non fibré) et de les comparer autant que faire se peut aux mortiers de composition courante détaillée ci-dessus, un nombre restreint d'éprouvettes de matrice de Ductal® a pu être réalisé. L'accent a été mis sur l'étude de l'âge de fissuration. Ces éprouvettes seront regroupées sous la désignation **D**. La composition détaillée du Ductal® utilisé ne nous a pas été fournie pour des raisons de confidentialité. Il est issu du mélange d'un premix G2 (contenant, en masse, entre 30 et 40 % de ciment CEM I 52,5, entre 30 et 75 % de silice cristalline et moins de 15 % de fumée de silice amorphe, selon la fiche de données de sécurité du produit) et d'un fluidifiant F2. Son rapport E/C est de 0,2.

### 3.1.3 Pâtes de ciment

Pour effectuer des tests mécaniques et des observations microscopiques, des pâtes de ciment ont été fabriquées à partir du même ciment que celui des mortiers. Pour les tests mécaniques ou les éprouvettes destinées au microscope avec une fissure réelle (et non pas artificielle plane), des éprouvettes de dimensions  $7 \times 3 \times 28$  (cm<sup>3</sup>) ont été fabriquées grâce à un malaxeur pour pâtes et mortiers classique. Après une cure isolées du milieu ambiant de 24 h, à une température de 20 °C, les éprouvettes ont été démoulées. Des entailles de 5 mm de large et 7 mm de haut ont été sciées au centre des éprouvettes pour initier la fissuration, puis les éprouvettes ont été immergées dans de l'eau courante à 20 °C jusqu'à fissuration. Ces éprouvettes seront désignées par la lettre **P** dans la suite du document.

## 3.2 Pré-fissuration par flexion trois points

La première étape du processus expérimental menant à l'auto-cicatrisation est la création de la fissure. Les fissures ont été réalisées grâce à un essai de flexion trois points piloté en déplacement pour plusieurs raisons :

- grâce au capteur d'ouverture de fissure, l'ouverture de fissure résiduelle peut être choisie de manière assez précise (seule l'inconnue de la pente au déchargement persiste),
- l'essai de flexion trois points donne des renseignements sur le comportement en traction du matériau (et est plus aisé à réaliser que l'essai de traction directe),
- étant donné que la fissure se propage suivant son chemin initial après cicatrisation dans le cas de la cicatrisation naturelle étudié ici, l'essai permet d'accéder directement au comportement mécanique des produits de cicatrisation,
- la localisation de l'endommagement au niveau de la fissure unique (et dans la *Fracture Process Zone* associée) permet la distinction de l'effet de la fissuration localisée et de la cicatrisation par les méthodes d'observation destructives ou non-destructives.

La presse utilisée pour réaliser les essais de flexion trois points est une presse Instron d'une capacité de 160 kN équipée d'une cellule de 25 kN. Les essais sont pilotés en ouverture de fissure grâce à un capteur d'ouverture de fissure (*Crack Mouth Opening Displacement* (CMOD)) Instron de type 2670-116 d'une course de  $\pm 2$  mm avec une précision de l'ordre du dixième de micromètre. Le capteur est disposé sous l'échantillon en contact avec deux plaques métalliques collées de part et d'autre de l'entaille et distantes de 1,0 cm. Ainsi, la largeur de fissure mesurée par le capteur CMOD est légèrement supérieure à la largeur réelle de la fissure à sa base du fait de la répartition triangulaire de la largeur de fissure (Alam *et al.*, 2014). Les éprouvettes étant de largeur 28 cm, les appuis sont ajustés à une distance de 20 cm. Un des deux appuis est rotulé pour éviter un éventuel gauchissement des éprouvettes. Le dispositif expérimental est illustré sur la figure 3.1.

Pour les mortiers, la vitesse de chargement est de 0,3  $\mu\text{m/s}$ . Elle représente un compromis entre le temps d'essai (environ 5 à 20 minutes selon la largeur de fissure finale désirée) et le temps nécessaire pour l'asservissement permettant des mesures fiables. Au final, les paramètres sauvegardés au cours de l'essai sont la force appliquée par le vérin, l'ouverture de fissure CMOD et la position du vérin. Après l'essai, la largeur de fissure résiduelle est généralement mesurée au microscope pour s'assurer d'une bonne reproductibilité. La figure 3.2 représente les courbes de pré-fissuration obtenues pour les éprouvettes de mortier fissurées à 24 h de largeurs de fissure résiduelles réelles de 5, 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de

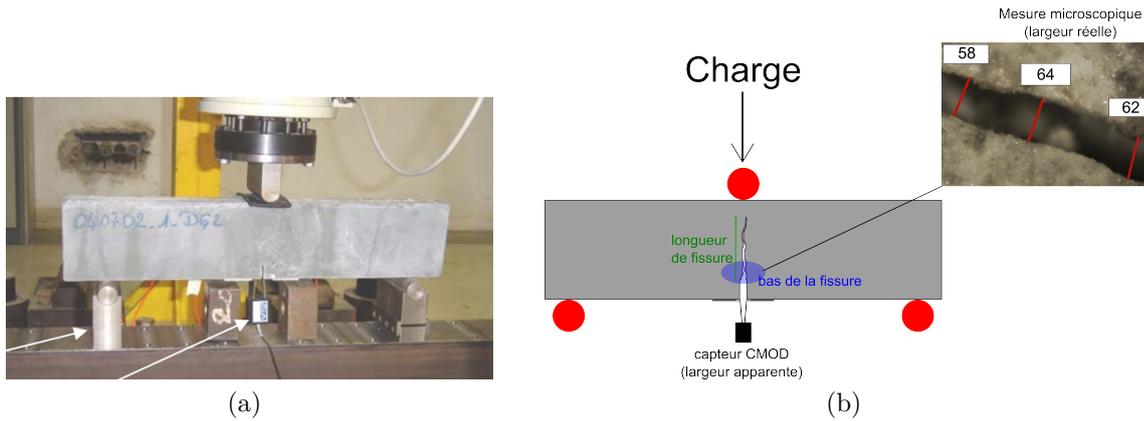


Figure 3.1 – Configuration du dispositif de flexion 3 points : a) photographie de l'installation (Granger, 2006) et schéma illustratif d'une éprouvette fissurée et des mesures réalisées pour la caractérisation de la géométrie de la fissure.

CMOD auxquelles initier le déchargement sont choisies à partir d'essais de chargement - déchargement multiples réalisés sur des éprouvettes ad hoc en amont. Malgré un léger fluage entre la fin de la phase de chargement et le début de la phase de déchargement, l'ouverture de fissure finale est bien reproductible pour les trois largeurs de fissure avec une erreur maximale de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

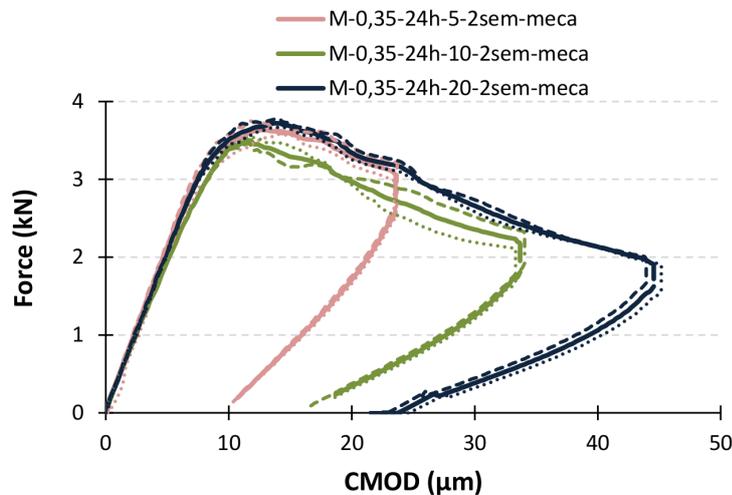


Figure 3.2 – Courbes de pré-fissuration des éprouvettes de mortier à 24 h pour des ouvertures finales résiduelles de fissure de 5, 10 et 20  $\mu\text{m}$  (traits pleins : moyennes, traits discontinus : valeurs brutes pour chaque échantillon).

### 3.3 Conditions de cicatrisation et vieillissement

Tout comme la cure initiale, la cicatrisation est généralement effectuée par immersion dans de l'eau courante, sans renouvellement puisque cela semble n'avoir pas d'effet sur les regains mécaniques (stage Annabelle Defrance). Quelques éprouvettes de mortier ont été cicatrisées dans de l'eau chargée en  $\text{CO}_2$  à 20  $^\circ\text{C}$  afin d'observer l'influence des carbonates sur la précipitation de calcite et de comparer les résultats au modèle de transport réactif.

Enfin, les pâtes de ciment avec fissures planes ont été cicatrisées dans de l'eau déminéralisée et isolées de l'atmosphère ambiante pour favoriser le phénomène de cicatrisation par poursuite de l'hydratation et, si possible, limiter le phénomène de carbonatation dû au contact avec l'air ambiant.

### 3.4 Rechargement des éprouvettes après vieillissement

Après la période de vieillissement - cicatrisation, les éprouvettes sont rechargées pour caractériser les regains mécaniques. Pour ce faire, les éprouvettes sont sorties de l'eau puis laissées à l'air libre environ deux heures pour permettre un séchage partiel et éventuellement le collage des plaques nécessaires à la fixation du capteur de mesure de l'ouverture de fissure. Ce temps de séchage est volontairement réduit au maximum pour éviter l'altération des produits de cicatrisation. Puis les éprouvettes sont réinstallées sur la presse comme décrit précédemment. L'essai est alors piloté à nouveau en ouverture de fissure (à partir d'une ouverture nulle, étant donné qu'il est impossible de placer le capteur exactement au même endroit). Pour les mortiers, la vitesse de rechargement est ajustée à  $0,3 \mu\text{m/s}$ . Mais pour les échantillons de Ductal<sup>®</sup> et les pâtes de ciment, la vitesse de rechargement a dû être réduite du fait du caractère fragile des éprouvettes après cicatrisation. Ainsi la vitesse de rechargement a généralement été prise égale à  $0,05 \mu\text{m/s}$ .

Des échantillons non fissurés ayant subi des conditions de cure identiques aux conditions de cicatrisation ont été choisis comme éprouvettes de référence. Les éprouvettes de référence ont été fissurées jusqu'à une ouverture de fissure égale à celle des éprouvettes pré-fissurées avant la cicatrisation. Puis elles ont été immédiatement rechargées pour simuler une fissure qui n'aurait pas eu le temps de cicatriser comme illustré figure 3.3. Cette approche est vraisemblablement la plus simple à mettre en œuvre pour obtenir une éprouvette de référence se rapprochant de l'état « non cicatrisé », même si le profil de la fissure créée au jeune âge diffère sensiblement de celui d'une fissure créée à un âge plus avancé (Ter Heide, 2005). Pour cette raison et étant donné la variation assez importante possible sur les courbes de rechargement pour des durées de cicatrisation de quelques semaines (due au fluage observé entre fin du chargement et déchargement), nous avons préféré comparer les éprouvettes cicatrisées aux éprouvettes saines.

### 3.5 Récapitulatif des essais

Au cours de la thèse, nous avons cherché à approfondir la compréhension des regains mécaniques possibles grâce à la cicatrisation à la fois d'un point de vue expérimental et d'un point de vue numérique. Ainsi, une grande partie des échantillons réalisés a été destinée à des tests mécaniques destructifs (avec, à chaque fois, 2 éprouvettes cicatrisées et une éprouvette de référence par moule, 2 ou 3 moules réalisés par gâchée pour différentes séries, ou pour des tests de répétabilité sur certaines séries) alors que des observations microscopiques au MEB ou de micro-indentation ont été réalisées sur des pâtes de ciment en priorité (pour s'affranchir de la présence des grains de sable et des interfaces pâte - sable) avec un échantillon par temps de cicatrisation. Ensuite, pour mieux comprendre la cinétique et le développement du phénomène couplé entre reprise de l'hydratation et précipitation de calcite ainsi que l'influence des paramètres environnementaux, nous nous sommes focalisés sur des essais d'observation microscopique (2D avec une moyenne sur 2 échantillons et 3D) et des essais non destructifs basés sur l'analyse de la coda. Le tableau

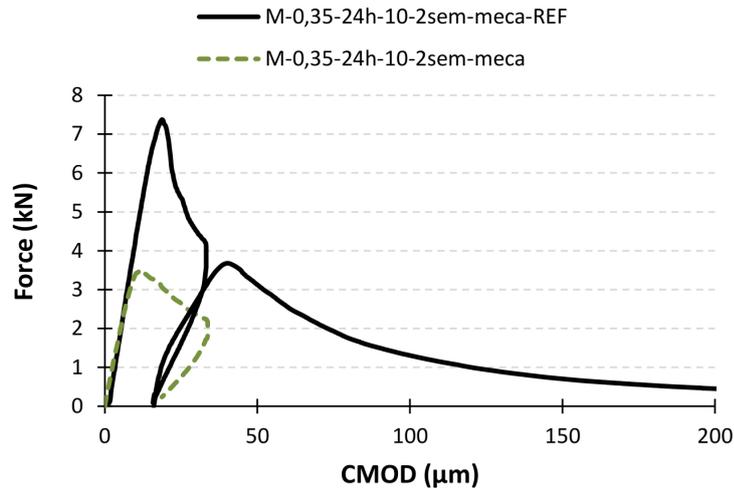


Figure 3.3 – Courbe de fissuration et rechargement immédiat de l'éprouvette de référence pour les éprouvettes de mortier fissurées à 24 h d'une ouverture de fissure réelle de 10 µm et comparaison avec la courbe de pré-fissuration moyenne.

3.2 résume le planning expérimental suivi avec les différentes séries d'éprouvettes réalisées selon la finalité. Pour des raisons de clarification, ce tableau est simplifié autant que faire se peut en regroupant les éprouvettes voire les séries en utilisant un référencement générique.

Le nom d'une série est abrégé sous le format suivant :

**type d'éprouvette - E/C - âge à immersion après fissuration - largeur réelle de fissure - temps de cicatrisation - utilisation (- détails)**

où la largeur réelle de fissure est celle observée au microscope juste après fissuration (en micromètres) et le diminutif pour l'utilisation faite des échantillons peut être :

- « Meca » pour la caractérisation mécanique par flexion trois points,
- « Mic2D » pour l'observation microscopique grâce à un microscope droit classique (2D),
- « Mic3D » pour l'observation microscopique grâce à un microscope 3D,
- « MEB » pour l'observation au microscope électronique à balayage,
- « Coda » pour la caractérisation non-destructive via la modulation non-linéaire de la CODA,
- « Tomo » pour la caractérisation par la méthode de tomographie à rayons X.
- « Ind » pour les essais de micro-indentation.

Dans le cas où une éprouvette n'est pas cicatrisée (test coda), la mention « 0j » est employée.

Ainsi, la série de mortiers de rapport E/C égal à 0,35, fissurés à 24 h avec une fissure de largeur initiale 10 µm, cicatrisés 2 semaines et utilisés pour la caractérisation mécanique se nomme « **M-0,35-24h-10-2sem-meca** » et la (ou les) référence(s) associée(s) « M-0,35-24h-10-2sem-meca-REF ».

Pour les éprouvettes non fissurées ayant servi aux tests de calibration de micro-indentation, le format du nom est légèrement modifié pour être : type d'éprouvette - E/C - âge - Ind (- détails). Les éprouvettes ont toutes subi une cure immergées dans de l'eau saturée en chaux pour éviter la dégradation des hydrates par lixiviation. Les éprouvettes désignées par la lettre **MG** sont des éprouvettes de mortier réalisées par Sébastien

Tableau 3.2 – Récapitulatif des essais.

Nom des échantillons	Utilisation détaillée
M-0,35-(10h-24h-3j-8j)-10-2sem-meca	Influence de l'âge de fissuration
M-0,35-24h-(5-10-20)-2sem-meca	Influence de la largeur de fissure
M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca	Influence du temps de cicatrisation
M-0,35-3j-10-(2-5sem)-meca	Variation du rapport E/C
M-0,5-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem)-meca	Variation du rapport E/C
M-0,42-24h-10-(2sem-5sem)-meca	Variation du temps de cicatrisation
D-0,2-24h-10-(3j-2sem-6sem)-meca	Variation de la largeur de fissure
D-0,2-24h-20-2sem-meca	Variation de l'âge de fissuration
D-0,2-4j-10-10j-meca, D-0,2-8j-10-5sem-meca,	+ temps de cicatrisation croissant
D-0,2-2sem-10-4sem-meca, D-0,2-6sem-10-10sem-meca	Variation du rapport E/C sur pâte
P-(0,25-0,3-0,35)-24h-10-5sem-meca	
M-0,35-18j-95-3sem-Mic2D,	Références observation microscopique,
M-0,35-18j-300-3sem-Mic2D-carbo	Comparaison modèle transport
M-0,35-18j-85-3sem-Mic2D-endo	Influence cure endogène
M-0,35-18j-(85-360)-3sem-Mic2D-endo-carbo	Cure endogène, eau carbonates
M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec	Cure 80% HR
M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec-carbo	Cure 80% HR, eau carbonates
M-0,35-14j-65-0j-Coda-sec,	Détection fissure
M-0,35-14j-(17-30)-0j-Coda-endo	Détection cicatrisation
M-0,35-3m-50-7j-Coda	Suivi cicatrisation
M-0,35-(7j-3sem)-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo	
P-0,25-(1j-2j-3j-7j-3m)-20-4sem-MEB-art	Analyse produits cicatrisation, fissure artificielle
P-0,25-1j-20-2j-MEB-art	Analyse premiers produits
P-0,5-1j-20-(1sem-4sem)-MEB-art,	Variation E/C
P-0,5-7j-20-4sem-MEB-art	
P-0,25-(1j-5j)-10-3m-MEB	Analyse fissure réelle
MG-(0,35-0,5-0,65)-8ans-Ind,	Calibration de l'indentation, (force, matrice, déconvolution)
P-(0,25-0,35)-2m-Ind	Produits de cicatrisation et autour de la fissure
P-0,35-1j-10-3m-Ind	

Granger en 2007 sur lesquelles nous avons réalisé des essais de micro-indentation sur la pâte de ciment uniquement.

## **Bilan**

Les matériaux utilisés, leurs conditions de cicatrisation, la technique que nous avons employée pour leur fissuration ainsi que le programme expérimental développé pour tenter de répondre à la problématique ont été présentés dans ce chapitre. La majeure partie du programme établi est dédiée à la compréhension des regains mécaniques possibles grâce à la cicatrisation, à la fois grâce à des tests mésoscopiques et des essais microscopiques au MEB ou de micro-indentation. Le protocole de fissuration est basé sur la création de fissures de largeurs précises mesurées au microscope après l'essai de fissuration par flexion trois points piloté en ouverture de fissure. La quantification des regains est ensuite basée sur la comparaison des échantillons cicatrisés avec des échantillons de référence ayant subi des conditions de cure identiques aux conditions de cicatrisation des premières éprouvettes. La seconde partie du programme, qui n'est pas sans lien avec la première, traite de la cinétique et du potentiel de comblement des fissures sans, ou avec très peu, de regains mécaniques. Pour cela, des techniques d'observation non-destructives variées seront utilisées.

---

## Caractérisation et suivi non-destructif

Comme cela a été détaillé dans la synthèse bibliographique, de nombreuses techniques de caractérisation et de suivi ont été développées autour du phénomène d'auto-cicatrisation. Afin d'obtenir des informations variées concernant la cinétique du phénomène ou son étendue, ainsi que des renseignements sur la nature des produits de cicatrisation ainsi que leurs propriétés, nous allons présenter dans ce chapitre les différentes techniques utilisées. Tout d'abord, nous détaillerons les techniques de microscopie en partant du classique microscope 2D puis en détaillant l'utilisation du microscope 3D et du microscope électronique à balayage et l'analyse parallèle de micro-indentation. Puis nous présenterons le dispositif permettant les mesures de modulation non-linéaire de la coda, avant de terminer par présenter brièvement le matériel et les paramètres choisis pour la tomographie à rayons X.

## 4.1 Observation microscopique

### 4.1.1 Microscopique optique 2D

Afin de suivre le phénomène d'auto-cicatrisation à échéances régulières ou connaître l'état instantané d'un échantillon, les éprouvettes ont été retirées de l'eau, laissées à l'air libre entre 2 et 3 h le temps de sécher puis observées au microscope avant d'être éventuellement plongées à nouveau dans l'eau pour que la cicatrisation se poursuive. Pour réaliser l'observation microscopique, un microscope à focale inverse Nikon a été employé en utilisant des grossissements entre  $\times 5$  et  $\times 20$ . Pour les études spécifiques de suivi, plusieurs largeurs de fissures ont été mesurées à partir de plusieurs zones réparties le long de la fissure qui ont été repérées à l'aide de traits au crayon bille. Les mesures ont été réalisées de manière concentrée durant les premières heures de cicatrisation avec, si possible, une mesure à 12 h ou à 24 h (selon l'heure de fissuration), une à 48 h et une à 60 h. Ainsi, des graphiques permettant le suivi de l'évolution de différentes largeurs locales d'une même fissure peuvent être tracés comme illustré par la figure 4.1.

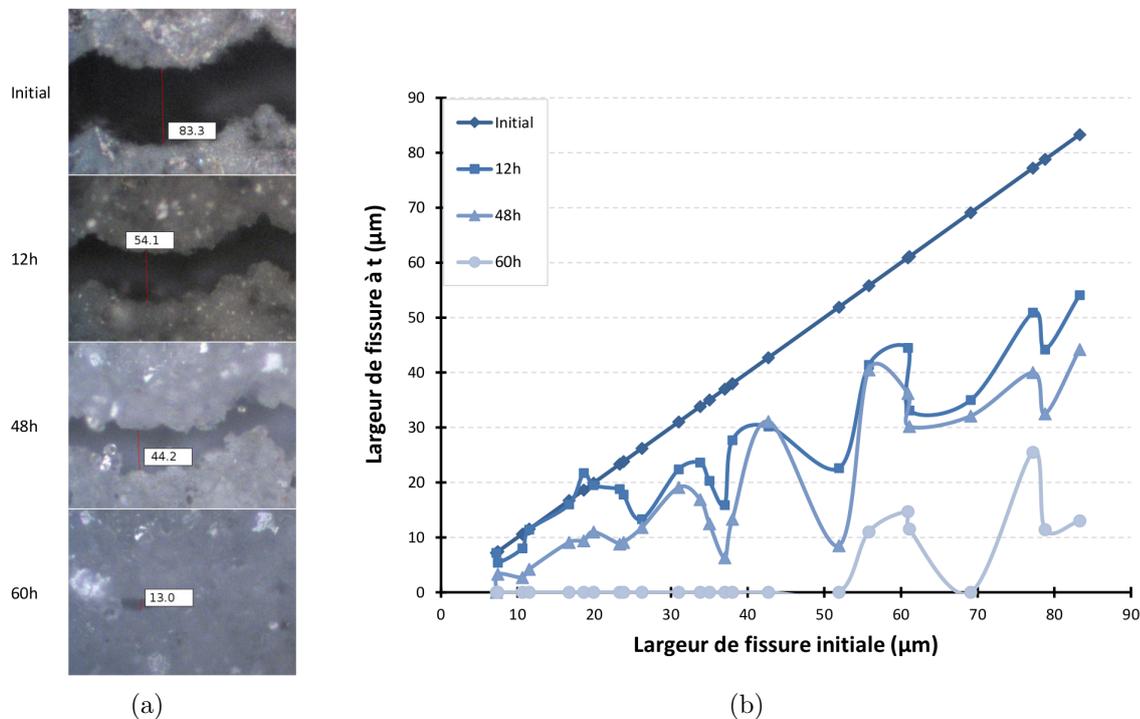


Figure 4.1 – Principe de suivi microscopique de la cicatrisation (éprouvette M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec-carbo) : a) mesure locale de la largeur de fissure à l'aide du microscope 2D à différentes échéances et b) graphique résumant l'évolution des différentes largeurs mesurées le long de la fissure à différentes échéances de cicatrisation

Ce type de suivi à l'aide d'un microscope 2D est très classique et relativement aisé lorsque des moyens de repérage sont utilisés. Néanmoins, la nature ponctuelle des résultats obtenus (des largeurs ici, au mieux des aires) et la dépendance au matériel (profondeur de champ, résolution) constituent des désavantages à ne pas négliger.

### 4.1.2 Microscopique optique 3D

Dans le but d'obtenir des informations volumiques sur le développement de la cicatrisation, des mesures ont pu être réalisées en utilisant un microscope 3D de marque Alicona

présent dans le laboratoire de l'équipe MAST de l'IFSTTAR Nantes. Le principe général de fonctionnement d'un microscope 3D réside dans la réalisation d'une série d'images 2D en faisant varier la distance entre l'objectif et l'échantillon de manière à ce que, selon la profondeur de champ, chaque image contienne un certain nombre de pixels nets. Ainsi, en sélectionnant les différents pixels nets dans les différentes images, le logiciel de traitement reconstitue une image 3D en fournissant l'altitude des différents pixels de l'image. L'image 3D reconstituée peut donc fournir des informations volumiques telles que le volume de fissure apparent. En effet, comme nous le verrons par la suite, une fissure réelle n'étant pas plane, le volume fissuré perçu par le microscope est généralement fini et d'une profondeur limitée.

La procédure de préparation des éprouvettes avant l'essai est la même que pour l'observation au microscope 2D. Ensuite, contrairement au microscope 2D permettant des mesures locales de largeur de fissure, le microscope 3D permet la reconstruction d'images 3D sur de larges zones en quelques dizaines de secondes, typiquement d'une longueur de 1 mm pour un grossissement  $\times 20$  (ou de quelques centimètres pour un grossissement plus faible  $\times 4$ ).

A la suite de la reconstruction automatique des images en 3D, il est alors possible d'appliquer plusieurs outils de post-traitement de différentes natures. Dans l'étude menée centrée sur le suivi de la cicatrisation de manière comparative entre techniques non-destructives, nous nous sommes particulièrement intéressés au profil des fissures, au volume fissuré et aux courbes de Abbott-Firestone (distribution cumulée des hauteurs) associées aux images.

### 4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et micro-indentation

Comme évoqué dans la synthèse bibliographique (section 2.4.1.1), l'utilisation du microscope électronique à balayage permet l'investigation des produits de cicatrisation à l'échelle microscopique ainsi que la détermination de leur composition chimique grâce à l'analyse dispersive en énergie (sonde EDS). De manière très générale, l'utilisation du MEB a permis des avancées considérables en terme de compréhension de la microstructure des matériaux cimentaires depuis les années 1980 - 1990. Une description éclairante du principe de fonctionnement du MEB et de la sonde EDS peut être trouvée dans [Granger \(2006\)](#).

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à déterminer les différents produits de cicatrisation précipités dans des échantillons de pâte de ciment en étudiant plusieurs paramètres comme l'âge de fissuration, le temps de cicatrisation, etc. L'objectif principal était d'éclaircir l'origine des regains mécaniques pour des compositions courantes.

L'observation au MEB a été réalisée sur deux types d'échantillons :

- les échantillons à fissure artificielle initialement plane,
- les échantillons à fissure naturelle, créée par flexion trois points.

En effet, il peut être intéressant de réaliser des fissures artificielles planes pour mieux observer les produits de cicatrisation comme rapporté par [Huang \*et al.\* \(2013\)](#). Il convient toutefois de comparer les résultats avec ceux obtenus sur des fissures réelles tortueuses (car la géométrie pourrait éventuellement influencer la précipitation des produits de cicatrisation).

La préparation des échantillons avec fissures artificielles pour l'observation au MEB s'est donc déroulée en deux étapes, une fois avant cicatrisation et une seconde fois après

cicatrisation. Tout d'abord, pour créer une fissure artificielle deux parallélépipèdes de pâte de dimensions voisines de  $3\text{ cm} \times 1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$  ont été découpés dans les éprouvettes de dimensions  $3\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 28\text{ cm}$  ou des éprouvettes  $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 16\text{ cm}$  coulées pour l'occasion. Puis les deux morceaux ont été polis selon deux faces adjacentes de dimensions  $3\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$  avant d'être fixés entre eux grâce un mastic à prise rapide comme illustré sur la figure 4.2 (avec un éventuel découpage des bords, polis de manière moins homogène et pouvant conduire à l'écartement de deux parties de fissure dans la partie centrale). Le polissage a été réalisé en utilisant des draps silice-carbure 1200 (la qualité de sciage initiale étant très bonne, nous avons vérifié qu'un premier polissage avec un papier 1200 était amplement suffisant), 2000 et 4000 puis un spray diamanté  $1\text{ }\mu\text{m}$  pulvérisé sur un drap dédié. Toutes les étapes de polissage et de rinçage intermédiaires ont été réalisées en utilisant des solutions à base d'alcools (éthanol majoritairement) afin d'éviter une quelconque influence sur l'hydratation. Les temps de polissage ont été ajustés après mesure de la rugosité des échantillons pour différents temps de polissage. Ainsi, en utilisant un spray diamanté de  $1\text{ }\mu\text{m}$  et une vitesse de polissage de 180 tours/minute, la rugosité  $R_a$  mesurée sur une distance de  $250\text{ }\mu\text{m}$  est d'environ  $300\text{ nm}$  après 2 min de polissage pour une pâte de rapport E/C égal à 0,25. En utilisant ensuite un spray diamanté de  $1/4\text{ }\mu\text{m}$  pendant 1 min, la rugosité peut diminuer jusqu'à environ  $150\text{ nm}$  ce qui a été jugé suffisant, y compris pour nos essais de micro-indentation. Des temps de polissage plus importants, de l'ordre de plusieurs heures, avec des dispositifs adaptés pour contrôler le parallélisme peuvent conduire à des rugosités plus faibles, inférieures à quelques dizaines de nanomètres, ce qui semble nécessaire pour effectuer des essais de nano-indentation de qualité (Vandamme, 2008). Après le polissage de chaque échantillon, la qualité du polissage a été contrôlée de plusieurs manières. Premièrement une inspection visuelle a été réalisée sur chaque échantillon pour vérifier la réflectivité globale et uniforme de l'échantillon comme illustré sur la figure 4.3. Ensuite, chaque échantillon a été observé au microscope optique à des grossissements compris entre  $\times 10$  et  $\times 40$  pour vérifier l'absence de rayures et la planéité globale (en utilisant la perte de netteté de l'image due à la faible profondeur de champ du microscope utilisé).

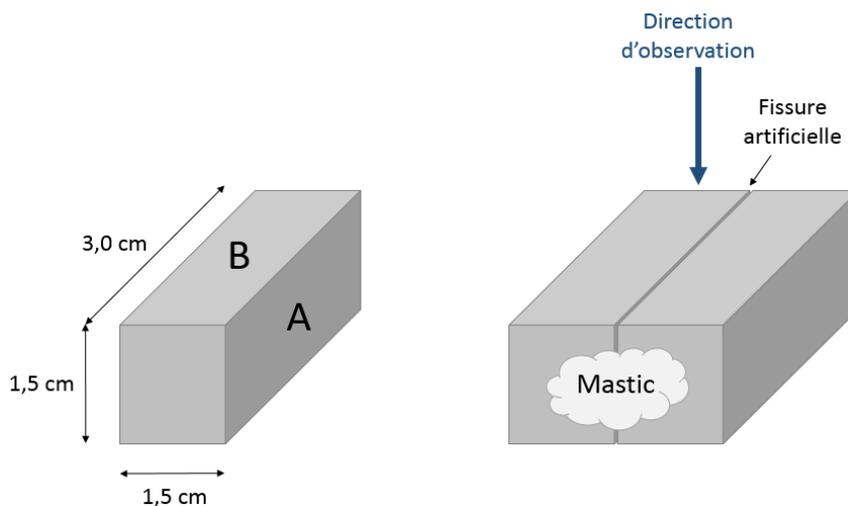


Figure 4.2 – Principe de création des fissures artificielles (largeur finale entre 10 et  $40\text{ }\mu\text{m}$ ) : pré-polissage des faces A et B puis assemblage selon les faces A et fixation par utilisation d'un mastic à prise rapide.

Après la période d'immersion dans l'eau pour la cicatrisation, les éprouvettes ont été polies à nouveau en utilisant les papiers 2000, 4000 et le spray  $1\text{ }\mu\text{m}$  (voire  $1/4\text{ }\mu\text{m}$  pour



Figure 4.3 – Contrôle visuelle de la qualité de polissage par analyse de la réflectivité (distinction possible entre deux néons plafonniers).

les éprouvettes testées en micro-indentation) et en diminuant autant que faire se peut les temps de polissage à environ 30 s par étape pour éviter le décrochage des produits de cicatrisation puisque les éprouvettes n'ont pas été imprégnées pour éviter une quelconque influence de la résine sur les résultats d'indentation. De cette manière la rugosité reste convenable avec toutefois des différences notables de niveau entre les gros anhydres et la pâte comme l'indiquent les mesures réalisées au microscope 3D Keyence SHX 5000 lors d'une démonstration (illustré sur la figure 4.4). Mais les variations locales restent limitées à environ  $1\ \mu\text{m}$  ce qui rend possible l'observation au MEB et l'utilisation de la micro-indentation puisque la rugosité locale demeure plus faible que la taille de la zone étudiée (cube de dimension environ  $4\times$  la profondeur des empreintes).

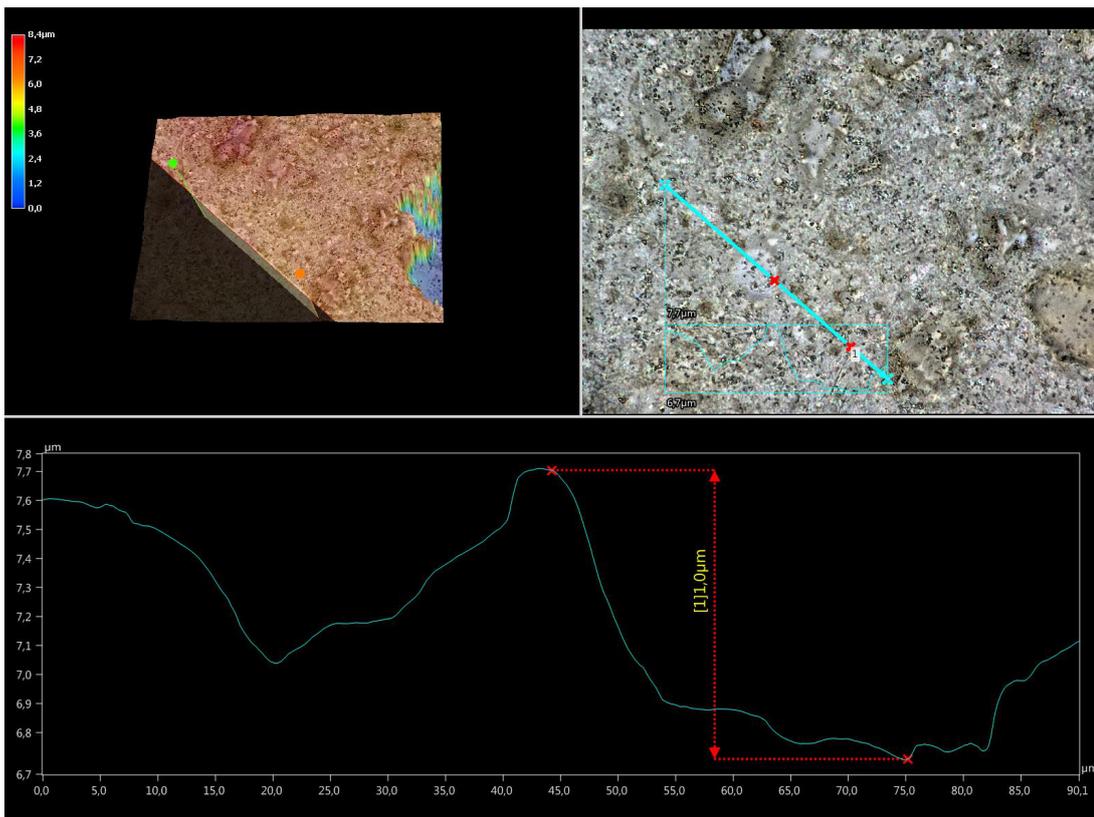


Figure 4.4 – Contrôle de la qualité de polissage après cicatrisation par tracé de profil au microscope 3D.

Pour les essais de micro-indentation, après avoir poli du mieux que possible les échantillons tout en conservant un parallélisme convenable des faces supérieures et inférieures (pour éviter l'obtention d'empreintes dissymétriques et un glissement de la pointe diamantée lors de l'essai), les échantillons ont été placés sous l'objectif  $\times 4$  du micro-indenteur

Fischerscope<sup>®</sup> HM2000 présenté dans la figure 4.5 pour repérer la zone où réaliser la matrice d'indents, puis la localisation de la zone a été ajustée plus finement grâce à l'objectif  $\times 10$  de manière à ce que la matrice n'intersecte pas de pore. Comme nous l'exposerons dans la partie concernant les résultats, plusieurs forces d'indentation comprises entre 2 mN et 20 mN ont été testées pour en sélectionner une qui forme des empreintes de taille plus grande que la rugosité et relativement petites pour inclure peu de phases, et conduise ainsi à des résultats permettant l'analyse de l'influence de la cicatrisation sur les propriétés mécaniques locales dans et autour de la fissure. Une fois la force d'indentation sélectionnée et les dimensions de la matrice enregistrées (typiquement les indents ont été espacés de 10  $\mu\text{m}$  dans l'optique de l'analyse par déconvolution, ou, plus rarement, 5  $\mu\text{m}$  dans le cas où une cartographie précise de la zone investiguée devait être réalisée), la machine déplace le plateau sous la pointe d'indentation pyramidale à base carrée (« type Vickers ») et enchaîne les mesures en déplaçant le plateau (avec une précision horizontale de déplacement de 1 à 2  $\mu\text{m}$  selon la documentation constructeur). Il est possible de contrôler quasiment en temps réel les courbes force - déplacement ainsi que les grandeurs calculées (module élastique d'indentation  $E_{IT}$ , dureté Mertens HM, dureté Vickers HV, à partir des profondeurs d'indentation  $h_p$  selon la norme EN ISO 14577-1 ; une explication générale de la théorie de l'indentation peut être trouvée dans Keinde (2014) et un travail analytique selon les formes d'indenteurs dans Franco Jr. *et al.* (2004)) une fois chaque indent réalisé. Lorsque toute la matrice a été réalisée, le plateau peut être ramené sous les objectifs du microscope pour vérifier la localisation et l'allure de la matrice comme illustré par la figure 4.6.

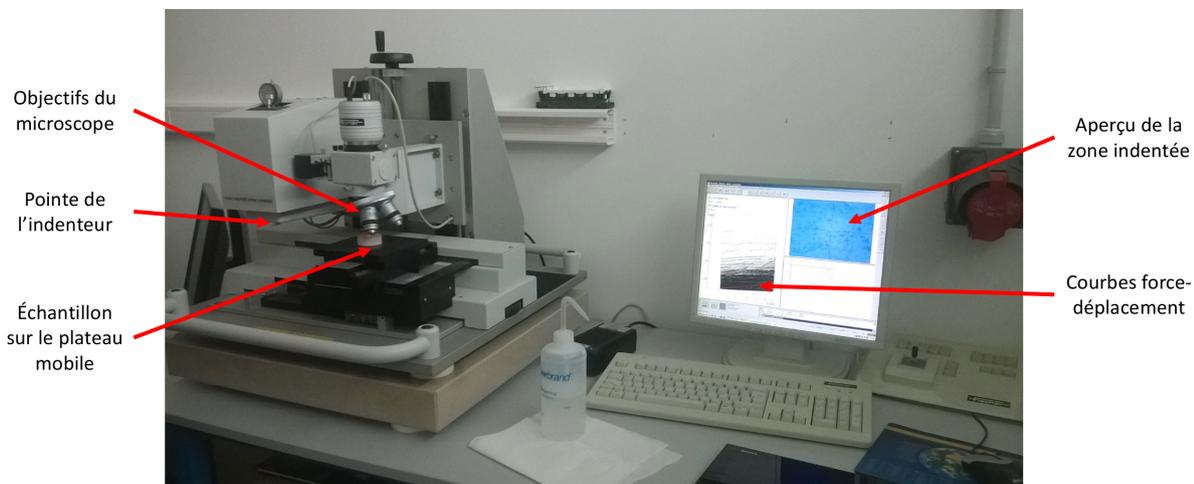


Figure 4.5 – Dispositif Fischerscope<sup>®</sup> HM2000 utilisé pour réaliser les essais de micro-indentation.

Afin d'obtenir des informations sur les différentes phases présentes dans les pâtes de ciment ainsi que leur répartition, nous avons procédé à une analyse statistique des résultats. En faisant l'hypothèse que chaque phase peut être décrite par des paramètres mécaniques suivant des lois normales, il est possible d'appliquer un algorithme de déconvolution pour, à partir de la répartition des modules d'Young ou des duretés obtenus, retrouver les propriétés intrinsèques des phases et leur répartition. Ainsi, en supposant le nombre de phases connu (C-S-H faible densité, C-S-H haute densité, portlandite, anhydres) nous avons programmé un algorithme heuristique de tirage aléatoire permettant d'approcher la répartition cumulée des modules d'Young (Constantinides *et al.*, 2003) en diminuant l'erreur quadratique. Dans le cas où ne nous intéressons pas aux anhydres, nous

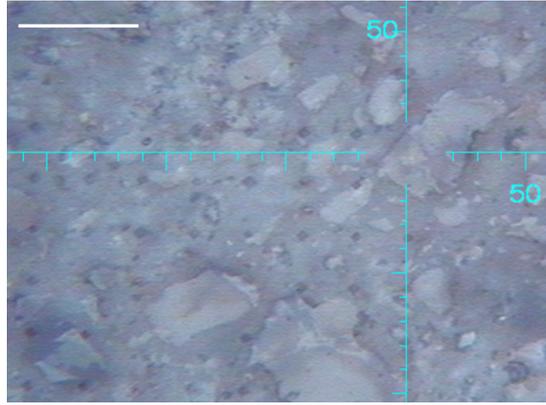


Figure 4.6 – Observation microscopique d’une matrice d’indents à la fin du processus d’indentation sous une charge de 10 mN (unités du réticule en micromètres, la barre d’échelle représente 50  $\mu\text{m}$ ).

avons filtré les résultats bruts pour conserver uniquement les valeurs de module d’Young inférieures à une valeur comprise entre 45 et 50 GPa comme illustré sur la figure 4.7.

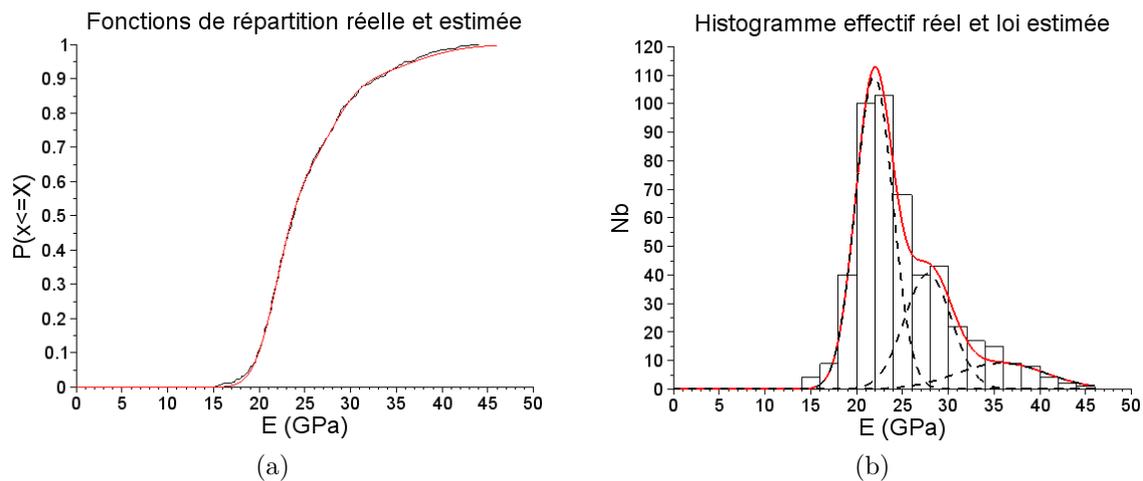


Figure 4.7 – Exemple de données brutes de module d’Young issues d’une matrice d’indentation filtrées à 45 GPa et résultats de la déconvolution associés.

Afin de comprendre plus en détail l’influence de la cicatrization sur les propriétés mécaniques des phases à proximité de la fissure, nous avons étudié la possibilité de réaliser des cartographies des propriétés mécaniques à petite échelle. Ce travail présente aussi un intérêt en terme de vérification des résultats d’indentation puisque l’essai d’indentation sur une machine classique comme celle utilisée est réalisé sans la possibilité d’obtenir un impact sur une phase précise. Puisque la matrice d’indentation est réalisée par lignes, il est possible de connaître la position exacte des indents et ainsi, d’obtenir la répartition spatiale des propriétés mécaniques. Comme on le voit sur la figure 4.8, la cartographie permet de facilement repérer les anhydres conformément aux images microscopiques de la zone indentée. On peut aussi noter la présence de quelques valeurs vraisemblablement erronées à proximité immédiate des anhydres : des valeurs très faibles parfois probablement dues à l’enfoncement excessif de la pointe diamanté à cause de la différence d’altitude entre les anhydres et le reste de la pâte pour les temps de polissage utilisés, ou des valeurs proches de 50 GPa dues à l’enfoncement partiel d’hydrates et d’anhydres. Néanmoins,

en réalisant une analyse précautionneuse des résultats, l'utilisation de la cartographie de propriétés mécaniques présente un intérêt certain et pourrait mettre en évidence des fronts de dégradation ou le développement de phénomènes induisant des anisotropies à petite échelle.

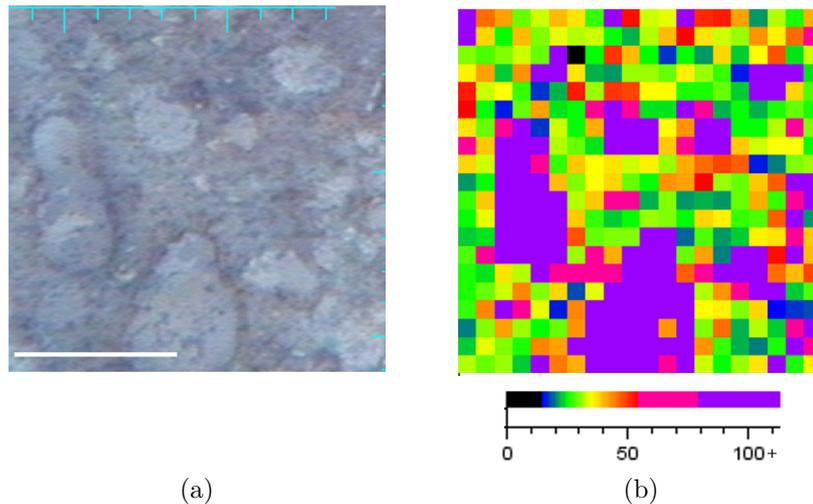


Figure 4.8 – Illustration du tracé de cartographie des propriétés mécaniques par micro-indentation : a) zone investiguée en micro-indentation avec une force de 2 mN sur la pâte de ciment P-0,25-2m-Ind (la barre d'échelle en bas à gauche représente 50  $\mu\text{m}$ ) et, b), cartographie correspondante des valeurs de module d'indentation (en GPa) avec échelle des couleurs.

## 4.2 Technique de modulation non-linéaire de la coda

### 4.2.1 Dispositif expérimental et procédure de mesure

Comme expliqué dans la synthèse bibliographique (section 1.3.2.3), l'analyse de l'interférométrie non-linéaire de la coda est utile pour caractériser l'état d'endommagement d'un matériau. Afin de fournir plus de données concernant l'application de la méthode aux matériaux cimentaires, nous nous sommes attachés à l'étudier pour la caractérisation de l'état de fissuration d'échantillons de mortier. Dans un second temps, nous avons appliqué la technique pour réaliser le suivi de la cicatrisation en essayant de comprendre quels sont ses avantages et ses inconvénients par rapport à d'autres techniques ultrasonores (In *et al.*, 2013).

Afin d'obtenir des résultats relatifs à l'influence d'un paramètre matériau sur les observables coda, nous avons procédé par comparaison d'échantillons. Ainsi, pour connaître l'influence de la fissuration des éprouvettes sur les observables, nous avons comparé des échantillons fissurés et des échantillons non fissurés servant aussi d'éprouvettes de référence pour le suivi en température et l'éventuelle correction associée.

Pour réaliser les mesures, chaque éprouvette a été équipée d'un émetteur d'onde ultrasonore haute fréquence, d'un récepteur placé de l'autre côté de l'entaille à environ 10 cm de l'émetteur pour enregistrer les signaux reçus, et d'une pastille piézoélectrique disposée sur le côté de l'échantillon afin d'induire une excitation acoustique d'amplitude variable appelée « onde de pompe » (voir figure 4.9). Les mesures ont généralement été effectuées sur six éprouvettes en parallèle afin de les comparer puisque nous disposons d'une carte

d'enregistrement à huit voies (dont une était réservée pour enregistrer la source). Chaque éprouvette a été disposée horizontalement sur un morceau de mousse isolante et les câbles ont été agencés de manière à se croiser le moins possible pour éviter toute éventuelle perturbation électromagnétique. La figure 4.10 fournit un aperçu du dispositif expérimental déployé.

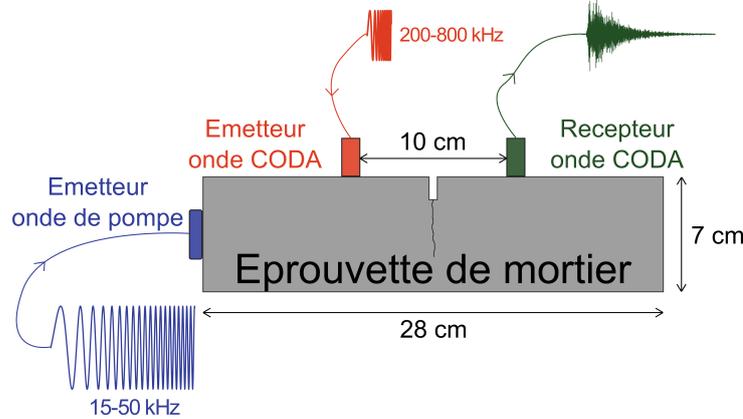


Figure 4.9 – Représentation schématique de l'instrumentation d'une éprouvette pour la réalisation des tests non-destructifs de modulation non-linéaire de la coda.

Le signal généré par le capteur émetteur est une onde de faible amplitude (*probe wave*) de fréquence variable (*chirp*) (variation linéaire entre 200 et 800 kHz). Ainsi, les ondes de plus hautes fréquences ont une longueur d'onde voisine de la taille des grains de sable utilisés de diamètre 2 mm, ce qui favorise la diffusion multiple générant la coda (en plus des multiples réflexions sur les bords de l'échantillon). Le récepteur enregistre les signaux reçus de manière synchrone à une fréquence d'échantillonnage de 5 MHz sur une durée de 4 ms avec une résolution en amplitude de 16 bits. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, une moyenne sur 256 acquisitions successives avec une fréquence de répétition de 100 Hz a été retenue comme étant le signal coda reçu. Les ondes de pompe, destinées à exciter l'échantillon selon ses modes de vibration propres pour induire une modulation non-linéaire des ondes de l'émetteur, ont été émises en variant linéairement la fréquence entre 15 kHz et 50 kHz (de manière à exciter au moins une quinzaine de modes propres des échantillons, selon un calcul numérique réalisé sous Cast3M). Les signaux de pompe ont été amplifié jusqu'à 100 V RMS (niveau 60 dB dans le reste du document) grâce un

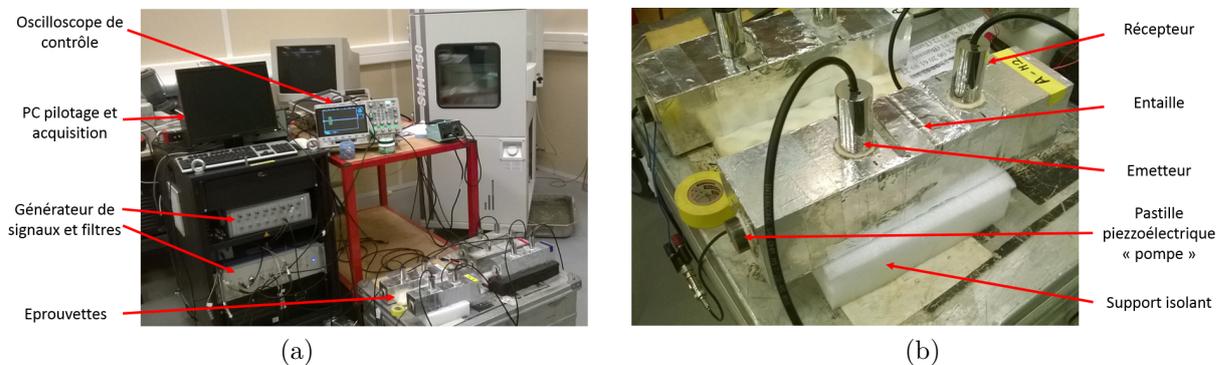


Figure 4.10 – Aperçu du dispositif expérimental nécessaire aux mesures de modulation non-linéaire de la coda : a) vue globale de l'installation dans la salle climatisée de l'Ecole Centrale, b), zoom sur une éprouvette.

amplificateur Bruël & Kjør® type 2713. La figure 4.9 présente un schéma récapitulatif de l'instrumentation d'une éprouvette.

En faisant varier les niveaux d'excitation des pompes par paliers entre 0 dB et 60 dB et en réalisant au moins 10 mesures par palier, on peut en déduire le comportement des éprouvettes sous une sollicitation croissante, puis à l'arrêt brutal de celles-ci. Nous avons vérifié que la durée des paliers est bien suffisante pour obtenir la stabilisation des mesures. Enfin, pour caractériser la variabilité des mesures, nous avons enchainés plusieurs mesures d'une durée de 20 min environ en les espaçant de 2 h pour assurer le retour à un état stationnaire.

## 4.2.2 Analyse des signaux reçus

La partie finale des signaux reçus (coda) peut être analysée de manière à en déduire deux observables quantifiant l'état du matériau : la variation de vitesse des ondes dans le milieu entre un état de référence et l'état à caractériser et le coefficient de décorrélation de ces signaux. Pour y parvenir, nous avons utilisé la méthode de *Stretching* présentée dans la synthèse bibliographique (1.3.2.1). Nous avons sélectionné en entrée une partie des signaux reçus où le décalage temporel entre état excité et non excité semblait suffisant sur les éprouvettes fissurées (comme illustré sur la figure 4.11) et où le rapport signal sur bruit restait faible de manière ne pas influencer le calcul des observables. Ce sont donc les parties de signaux entre 0,3 ms et 0,5 ms qui ont été sélectionnées pour les séries M-0,35-14j-65-0j-Coda-sec et M-0,35-14j-(17-30)-0j-Coda-endo comme illustré par la figure 4.12, alors que Jean-Baptiste Legland, qui a mené l'analyse des éprouvettes M-0,35-(7j-3sem)-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo a choisi une fenêtre temporelle comprise entre 0,2 ms et 0,4 ms.

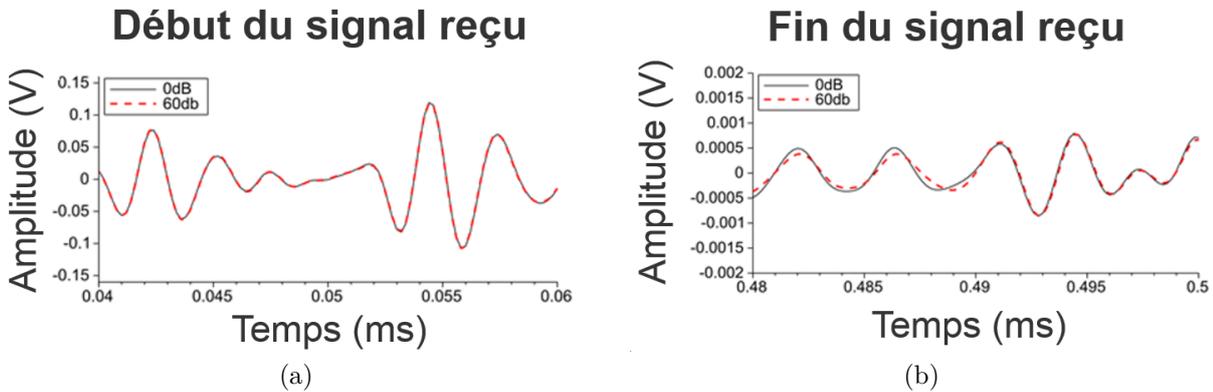


Figure 4.11 – Intérêt de l'analyse de la coda pour la détection de petites évolutions des signaux reçus induites par l'excitation par une pompe d'un échantillon fissuré : a) changement imperceptible pour une fenêtre temporelle au début du signal, b), changement perceptible pour une fenêtre temporelle en fin de signal.

Plusieurs méthodes de compensation du biais thermique ont été étudiées : la compensation linéaire entre le début et la fin de la période de variation des états de pompe, possible étant donné la courte durée de l'expérience (environ 20 min), ou la compensation des variations de vitesse par soustraction sur une éprouvette à caractériser des variations de vitesse mesurées sur l'éprouvette de référence associée comme proposé par Zhang *et al.* (2013a).

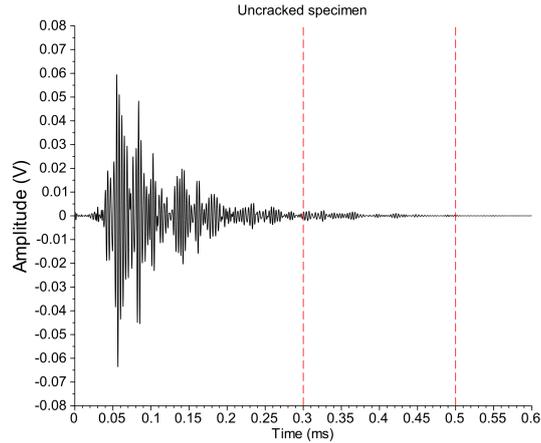


Figure 4.12 – Signal enregistré pour une éprouvette non fissurée et localisation de la fenêtre temporelle d’analyse.

### 4.3 Tomographie à rayons X

Afin d’obtenir des renseignements volumiques de localisation des produits de cicatrisation et de vérifier les résultats de modulation non-linéaire de la coda et d’observation au microscope 3D, des échantillons de mortier ont été découpés pour être analysés par tomographie à rayons X. Pour ce faire, un parallélépipède de section environ égale à  $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$  et de hauteur 5 cm a été scié à partir de la surface observée au microscope 3D des échantillons cicatrisés M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo et M-0,35-3sem-50-1sem-Coda-Mic3D-Tomo. Des essais préliminaires de sciage d’autres éprouvettes partiellement cicatrisées ont été réalisés afin de s’assurer que la fissure n’évolue pas à cause du sciage. Des éprouvettes de référence présentant des fissures non cicatrisées ont aussi été découpées selon les mêmes dimensions. Les éprouvettes ont ensuite été examinées individuellement dans le micro-tomographe du laboratoire Subatech de l’Ecole des Mines de Nantes. L’échantillon est alors fixé sur un socle pivotant continu entre la source de rayons X, placée le plus près possible de l’échantillon pour obtenir la meilleure résolution possible et l’imageur placé plusieurs dizaines de centimètres plus loin et qui permet la transformation du rayonnement électromagnétique reçu en signal électrique (voir figure 4.13). La tension et l’intensité de la source de rayons X ont été ajustées respectivement à 89 kV et 112  $\mu\text{A}$ . En sauvegardant une image chaque quart de degré, un total de 1440 images décrivent l’absorption de l’échantillon selon son orientation (comme illustré figure 4.14a).

Une image 3D a ensuite été reconstruite en utilisant le logiciel XAct (RX-Solutions) avec une taille de voxel associée inférieure à 15  $\mu\text{m}$ . Puis un programme a été développé par Elisabeth Lys sur le logiciel Mevislab pour le post-traitement (segmentation de la fissure, projection du volume 3D selon des plans 2D comme illustré figure 4.14b, calculs morphologiques (volumes, distances)). Pour la segmentation, les images de coupes sont d’abord binarisées en sélectionnant un seuillage en niveau de gris puis l’algorithme de croissance de région est appliqué à partir d’un pixel dont on connaît son appartenance à la fissure. Au cours de cette thèse, nous avons cherché à détecter et à localiser les produits de cicatrisation dans le but de confirmer les autres mesures non destructives ou les modèles développés.

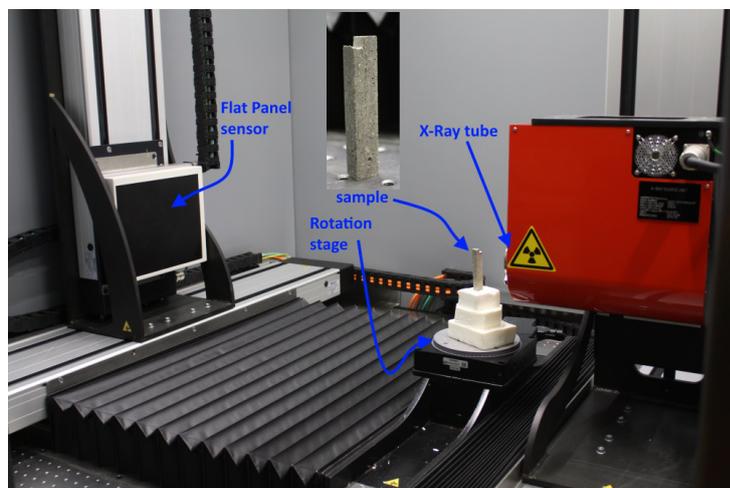


Figure 4.13 – Photographie du tomographe utilisé et disposition des différents éléments.

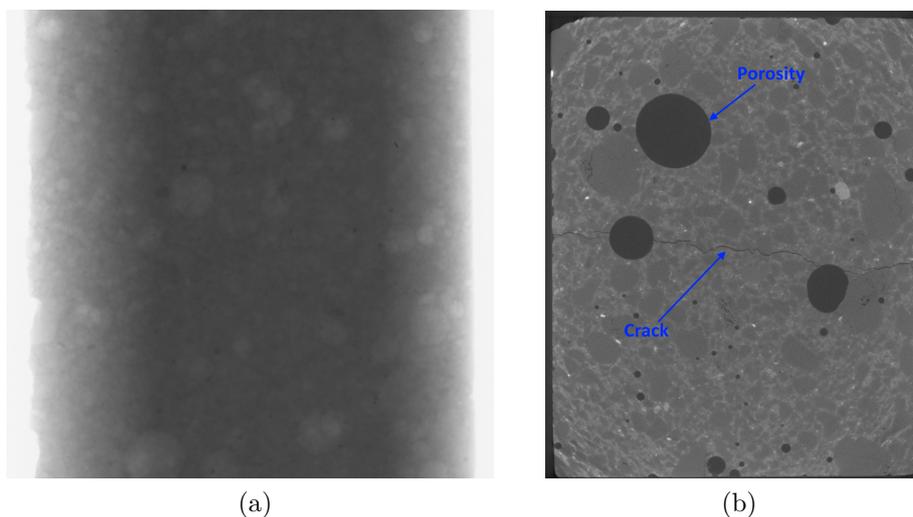
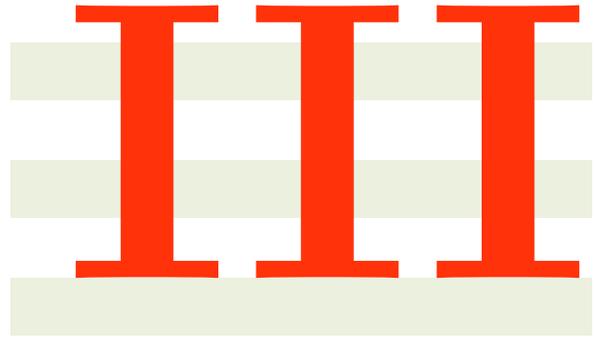


Figure 4.14 – Images 2D du mortier étudié issues de la technique de tomographie aux rayons X sur un échantillon d'environ 15 mm de large : a) image brute obtenue pour un certain angle d'orientation de l'échantillon de mortier par rapport à la source et, b) projection 2D selon un plan horizontal après la reconstruction.

## **Bilan**

Nous avons détaillé dans ce chapitre les différentes méthodes de caractérisation et de suivi que nous avons utilisé au cours de la thèse. Ces techniques variées et complémentaires permettent la caractérisation et le suivi multi-échelles du phénomène de cicatrisation.





## Cicatrisation au jeune âge et regains mécaniques

« C'est formidable les gens qui ont des certitudes, qui ne doutent jamais. Ce sont des gens en béton. Mais il faut se méfier du béton. La moindre fêlure dans le mur peut entraîner la chute de toute la maison. », Tahar Ben Jelloun, *L'auberge des pauvres*.



## Analyse des regains mécaniques mésoscopiques

Afin d'obtenir des informations nouvelles à propos des regains mécaniques possibles grâce à la cicatrisation dans le but de proposer une explication globale de l'ampleur de ces regains, nous avons réalisé des essais expérimentaux qui sont présentés dans ce chapitre et le chapitre suivant ainsi que des études numériques à différentes échelles présentées dans le chapitre 7.

Ce chapitre expose les résultats expérimentaux des mesures de regains mécaniques obtenus sur les éprouvettes de mortier fissurées puis rechargées par flexion trois points après une éventuelle cicatrisation. En parallèle, des essais similaires ont été réalisés sur les pâtes de ciment. Différents paramètres tels que la date initiale de fissuration, la largeur initiale de fissure, la durée de cicatrisation et le rapport E/C ont été étudiés dans le but de mieux comprendre le développement et la cinétique du phénomène dans l'espoir d'une possible optimisation de la cicatrisation. La quantification des regains sera discutée en détail à travers l'introduction de nouveaux indices moins sensibles aux données d'entrée.

## 5.1 Analyse globale et choix des indicateurs de regains

Lors des essais réalisés, nous avons obtenus des états de cicatrisation très variés avec des comportements parfois différents entre les mortiers classiques et les mortiers constitués de matrice de béton fibré ultra-performant. Il convient donc de définir des indicateurs de cicatrisation robustes, si possible indépendants de la nature du matériau, et permettant une comparaison entre des éprouvettes d'âges à fissuration, de largeurs de fissure et de compositions différents. A défaut, il est essentiel de prendre conscience des limites d'utilisation des indicateurs utilisés. Les courbes de chargement des différentes éprouvettes sont présentées en annexe B.

Globalement, les courbes de rechargement en flexion trois points des éprouvettes cicatrisées ou non cicatrisées peuvent présenter quatre allures illustrées dans la figure 5.1, avec une progression continue entre ces différentes allures à mesure que les regains associés à la cicatrisation progressent.

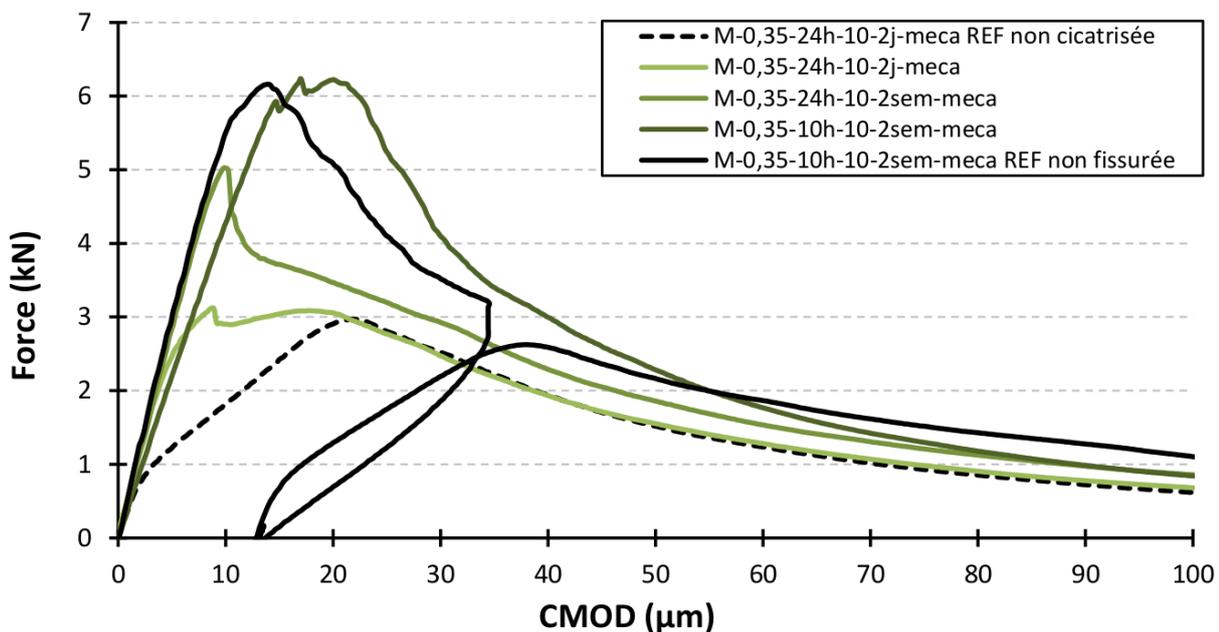


Figure 5.1 – Comportements possibles en flexion trois points lors du rechargement pour différents états de cicatrisation et comparaison avec les éprouvettes de référence correspondantes pour l'état non cicatrisé et l'état fissuré.

Tout d'abord, la courbe de rechargement d'une éprouvette non cicatrisée est classique : elle est très proche de la courbe de déchargement d'une éprouvette fissurée présentant une fissure similaire, si ce n'est qu'un léger phénomène d'hystérésis peut être observé dû aux frottements localisés des lèvres de fissure.

Ensuite, pour des états de cicatrisation modérés comme ceux observés par [Granger \(2006\)](#), on peut mesurer une reprise de rigidité, bien différente de la boucle d'hystérésis, mais la courbe pré-pic se caractérise par un comportement bi-pente. La force mesurée au changement de pente est inférieure ou de l'ordre de la force maximale résiduelle d'une éprouvette non cicatrisée lors de son rechargement. A ce stade de l'étude, l'hypothèse que nous pouvons avancer est que l'influence du produit de cicatrisation est principalement comprise dans la première partie du comportement bi-pente de la courbe de rechargement, alors que la seconde partie correspond à un mécanisme d'ouverture de fissure par fissura-

tion du produit de cicatrisation conduisant à retrouver le comportement d'une éprouvette non cicatrisée.

Le troisième comportement est caractérisé par une force au pic lors du rechargement notablement plus importante que celle d'une éprouvette non cicatrisée. Le point qui constituait le point de rupture de pente pour le deuxième comportement « devient » alors le pic de résistance maximale. Après ce pic, un comportement généralement fragile est observé puis la courbe post-pic tend vers celle d'une éprouvette non cicatrisée caractéristique de la propagation de la fissure dans le ligament résiduel de la poutre.

Enfin, lorsque l'échantillon présente un très bon état de cicatrisation d'un point de vue mécanique (généralement obtenu pour une fissure initiale de largeur très faible créée au très jeune âge), la courbe de rechargement peut présenter un aspect similaire à une courbe de chargement classique.

Pour pouvoir quantifier les regains mécaniques dus à la cicatrisation, nous avons choisi de distinguer des indicateurs concernant la résistance, et d'autres concernant la rigidité. En termes de regains de résistance, étant donné que l'obtention d'échantillons de référence représentant un état non cicatrisé est discutable pour une fissuration au jeune âge (comme expliqué dans la partie 3.4), nous avons comparé les forces maximales de rechargement des échantillons cicatrisés aux résistances d'échantillons de référence sains (équation 5.1 selon les grandeurs définies dans la figure 5.2).

$$\text{Ratio de Force}_{\text{cica/ref}} = \frac{F_{\text{cicatrisé}}}{F_{\text{ref}}} \quad (5.1)$$

Ce ratio est comparé au ratio défini de manière analogue entre la référence rechargée immédiatement après fissuration, représentant approximativement une éprouvette non cicatrisée, et l'éprouvette de référence. C'est la différence entre la valeur de ces deux ratios qui illustre l'impact de la cicatrisation. Des ratios similaires ont été définis dans la littérature (Ferrara *et al.*, 2014), la différence mineure étant que nous considérons la force de rechargement d'une éprouvette non cicatrisée (une référence rechargée après fissuration) plutôt que la force de déchargement de cette même référence qui peut être très différente notamment dans le cas d'une fissuration au jeune âge.

L'indice de regain de résistance défini par l'équation 5.2 quant à lui, varie entre environ 0 et environ 1 à mesure de la cicatrisation. Il présente l'avantage, a priori, de moins dépendre de la largeur initiale de fissure puisqu'il dépend de la résistance d'une éprouvette non cicatrisée qui est un indicateur de la largeur de fissure.

$$\text{Indice de Regain de Résistance (I.R.Res.)} = \frac{F_{\text{cicatrisé}} - F_{\text{non cicatrisé}}}{F_{\text{ref}} - F_{\text{non cicatrisé}}} \quad (5.2)$$

Même si les regains de rigidité semblent présenter un intérêt plus limité dans cette étude puisqu'ils sont tous relativement élevés, il est possible de calculer des coefficients traduisant les regains de rigidité de la même manière selon les équations 5.3 et 5.4.

$$\text{Ratio de Rigidité}_{\text{cica/ref}} = \frac{K_{\text{cicatrisé}}}{K_{\text{ref}}} \quad (5.3)$$

$$\text{Indice de Regain de Rigidité (I.R.Rig.)} = \frac{K_{\text{cicatrisé}} - K_{\text{non cicatrisé}}}{K_{\text{ref}} - K_{\text{non cicatrisé}}} \quad (5.4)$$

La rigidité est alors calculée comme la pente entre une force nulle et le premier pic de force (ou la force de changement de pente dans le cas d'une courbe bi-pente). Cela permet d'éviter le calcul de fractions de résistance maximale (généralement 40 %) et présente l'intérêt d'être valable où que soit positionnée la rupture de pente dans le cas d'une

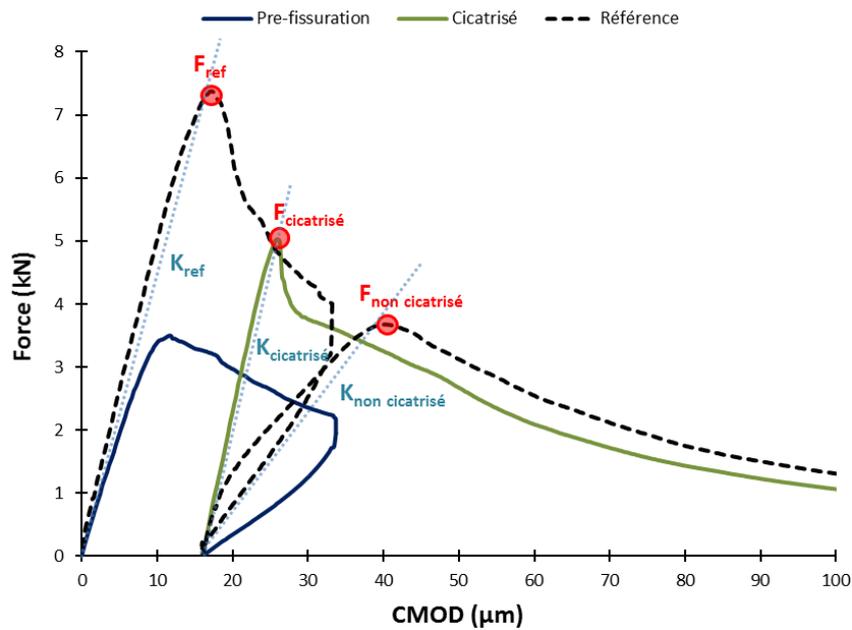


Figure 5.2 – Illustration des grandeurs sélectionnées pour la détermination des regains mécaniques.

cicatrisation menant à une courbe de rechargement bi-pente. Par soucis de productivité, les forces de rupture de pente ont été sélectionnées manuellement, mais l'intersection de deux régressions linéaires devrait être possible.

## 5.2 Paramètres influençant les regains mécaniques

### 5.2.1 Influence de l'âge de fissuration

Pour des conditions environnementales données, l'âge de fissuration semble être le paramètre le plus influent sur les regains mécaniques. Ainsi, les deux indicateurs (ratio de force et indice de regain de résistance) décroissent à mesure que la fissure est créée à un âge tardif (figure 5.3). Dans le cas des éprouvettes fissurées à 10 h, aucune macro-fissure n'a pu être observée au microscope et il est donc possible que l'endommagement soit plutôt de nature diffuse. Mais toutefois, il convient de noter que l'éprouvette cicatrisée exhibe une résistance plus élevée que l'éprouvette de référence. C'est donc la preuve que, même pour un endommagement en flexion (traction indirecte), une éprouvette peut recouvrer la totalité de sa résistance grâce à l'auto-cicatrisation, qui peut être rapide (ici seulement 2 semaines d'immersion dans de l'eau courante ont été nécessaires). De plus, on observe que les deux indicateurs diminuent graduellement pour des fissures créées entre 24 h et 1 semaine. Cela pourrait être expliqué par le degré d'hydratation des mortiers qui est beaucoup plus faible au jeune âge et donc favoriserait la création d'une quantité plus importante d'anhydres dans la fissure à mesure de la cicatrisation. On peut remarquer que les I.R.Res. sont relativement élevés, notamment par rapport aux indices similaires définis par Ferrara *et al.* (2014) atteignant au maximum 0,2 pour des échantillons de mortiers sans additifs fissurés à un âge plus avancé.

Si on calcule des ratios par rapport à la force de déchargement de l'éprouvette de référence lors de sa fissuration, comme Granger (2006), on s'aperçoit alors que les éprouvettes fissurées jusqu'à 3 j présentent un rapport supérieur à 1,1 alors que les éprouvettes

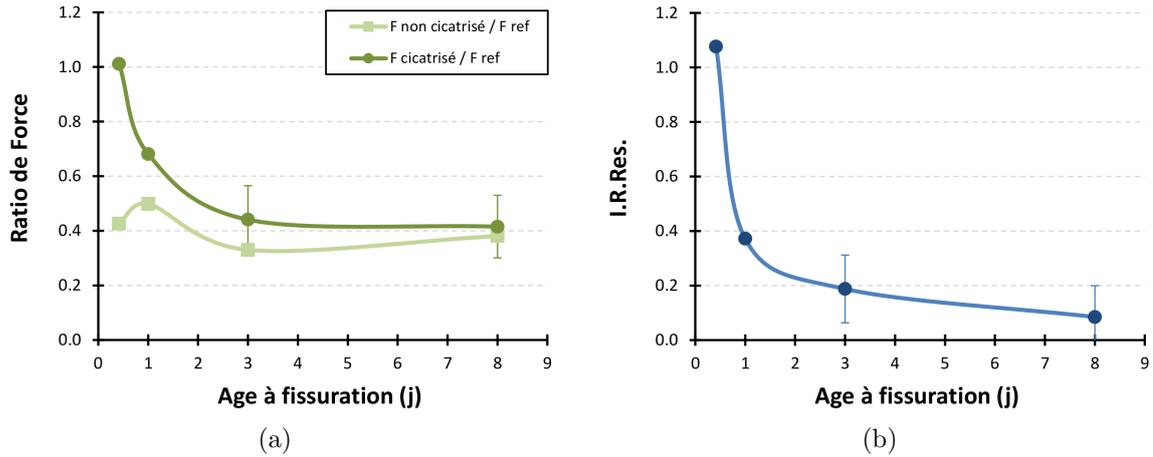


Figure 5.3 – Influence de l'âge de fissuration sur les indicateurs de regain de résistance pour les séries de mortier M-0,35-(10h-24h-3j-8j)-10-2sem-meca.

de référence fissurées présentent un rapport compris entre 0,9 et 1,0 comme observé par Granger (2006) sur ses éprouvettes de référence comme illustré sur la figure 5.4a. De même le ratio décroît bien en fonction de l'âge de création de la fissure. Enfin, il convient aussi de vérifier les forces au pic à partir des données brutes comme exposé figure 5.4b. On remarque ainsi la même tendance que sur la représentation proposée par Granger (2006) et la force au pic d'une éprouvette saine augmente bien à mesure que la fissure sur son homologue cicatrisée est créée tardivement, ce qui s'explique par un temps de cure plus important de l'éprouvette saine. Le travail d'analyse des données brutes a été effectué pour chaque série d'éprouvette mais, tout comme la représentation proposée par Granger (2006), les résultats ne seront exposés dans ce manuscrit que lorsque nous le jugerons intéressant, pour laisser place aux deux indicateurs globaux définis précédemment.

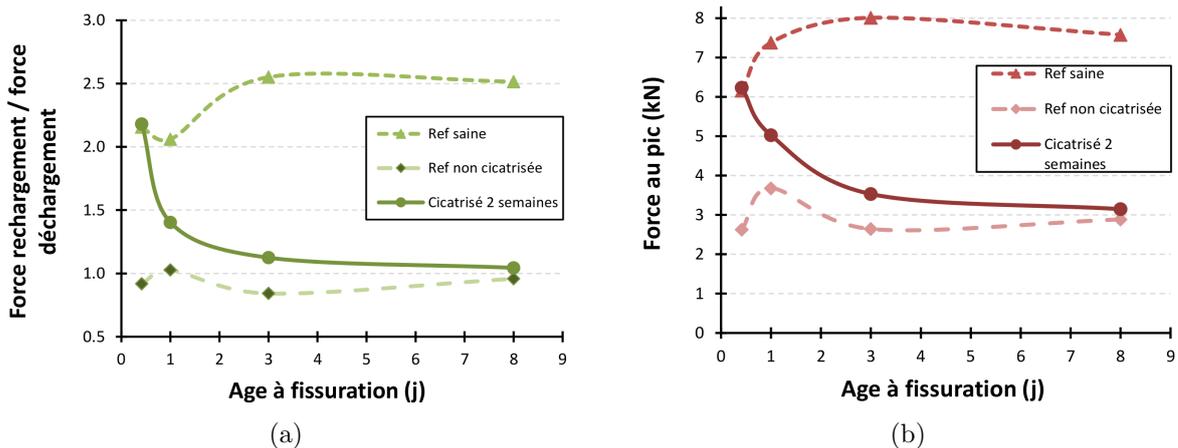


Figure 5.4 – Influence de l'âge de fissuration sur les indicateurs secondaires de regain de résistance définis par rapport à la force de déchargement (comme Granger (2006)) a) et, b) forces au pic obtenues pour les différentes éprouvettes pour les séries de mortier M-0,35-(10h-24h-3j-8j)-10-2sem-meca.

Ainsi, quelles que soient les représentations utilisées, on peut établir que seules les éprouvettes de mortier fissurées jusqu'à 3j développent des regains mécaniques en 15j d'immersion dans l'eau. Des temps d'immersion plus longs sont donc nécessaires pour

espérer augmenter les regains, mais, comme nous le verrons par la suite, cela n'est pas nécessairement le cas et engendre une plus grande variabilité.

L'évolution des regains mécaniques est similaire pour les éprouvettes de Ductal<sup>®</sup> testées en faisant varier l'âge de fissuration y compris en accroissant la durée de cicatrisation (de manière à ce qu'une éprouvette serve de référence à l'éprouvette précédente)(éprouvettes D-0,2-1j-10-3j-meca, D-0,2-4j-10-10j-meca, D-0,2-8j-10-5sem-meca, D-0,2-2sem-10-4sem-meca, D-0,2-6sem-10-10sem-meca) comme illustré sur la figure 5.5. Les valeurs de I.R.Res sont aussi assez similaires à celles obtenues sur mortier classique même si les temps de cicatrisation sont différents pour les éprouvettes de Ductal<sup>®</sup>. En revanche, il est notable d'après les ratios de force que les résistances après cicatrisation sont bien en deçà des résistances des éprouvettes saines et chutent à environ 20-25 % à partir du moment où la fissure est créée après 4j. Cela conduit à une allure des regains en bi-pente, comme ceux observés par Granger (2006).

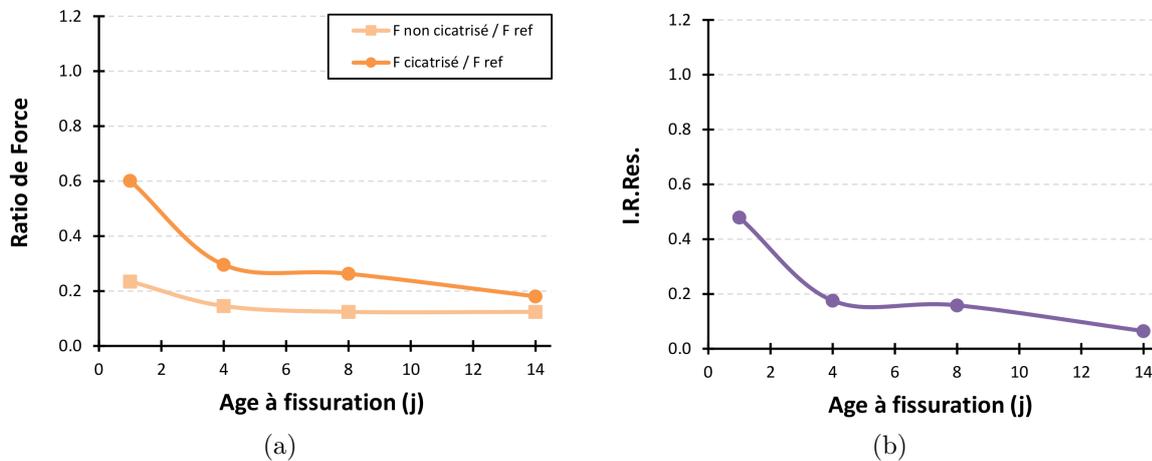


Figure 5.5 – Influence de l'âge de fissuration sur les indicateurs de regain de résistance pour les séries de mortier de Ductal<sup>®</sup> D-0,2-1j-10-3j-meca, D-0,2-4j-10-10j-meca, D-0,2-8j-10-5sem-meca, D-0,2-2sem-10-4sem-meca et D-0,2-6sem-10-10sem-meca.

Les regains de rigidité peuvent tous être qualifiés de parfait pour les éprouvettes de mortiers étudiées d'un rapport E/C de 0,35 qui ont été fissurées avant 8j. En effet, les deux indicateurs principaux sont proches de 1. Pour certaines éprouvettes, la rigidité de l'éprouvette cicatrisée est même plus importante que la rigidité de l'éprouvette de référence non fissurée. De même, pour toutes les éprouvettes de Ductal<sup>®</sup> étudiées, la rigidité après cicatrisation est de l'ordre de la rigidité des éprouvettes saines voire plus importante. La mesure d'une rigidité plus importante après cicatrisation pourrait indiquer la création de produits relativement rigides, présents en moins grande proportion dans la matrice.

En conclusion, une gradation des regains a lieu : pour un âge de fissuration de quelques semaines et une largeur de fissure limitée à quelques dizaines de micromètres, des regains de rigidité peuvent apparaître sans ou avec des regains de résistance, même si ces derniers sont généralement limités, alors que lorsque la fissure est créée au jeune âge, des regains de résistance conséquents peuvent se développer. Ces résultats sont en accord avec les résultats de traction de Lauer et Slate (1956) et corroborent ceux de Granger (2006) qui a observé des regains de rigidité mais peu de regains mécaniques pour de éprouvettes de Ductal<sup>®</sup> dont l'hydratation était maximale (donc se rapprochant de nos éprouvettes de Ductal<sup>®</sup> fissurés après plusieurs semaines).

### 5.2.2 Influence du temps de cicatrisation

Après avoir détaillé le paramètre qui nous semble le plus influent sur les regains de résistance, nous sommes en droit de nous interroger sur l'influence du temps de cicatrisation. En effet, si dans l'idéal la cicatrisation pouvait se poursuivre infiniment, des regains très importants pourraient être obtenus y compris pour des fissures larges.

Comme l'illustre la figure 5.6, les regains de résistance progressent fortement pour les séries de mortier entre 1 semaine et 5 semaines alors qu'elles ont été fissurées à 1j. Ce résultat est aussi obtenu pour des fissures créées à 3j qui exhibent des regains de résistance plus prononcés après une durée de cicatrisation de 5 semaines alors que ces regains étaient relativement faibles après 2 semaines de cicatrisation, comme nous l'avons vu dans la section précédente. Ainsi, il apparaît clairement d'après ce graphique que des regains de résistance équivalents se développent plus lentement sur les fissures créées à un âge plus avancé en comparaison avec des fissures créées à un plus jeune âge.

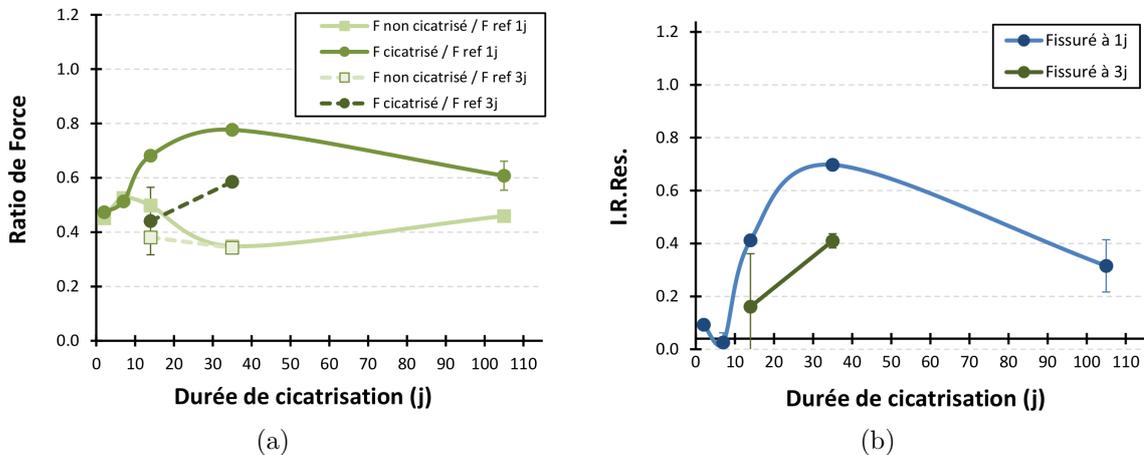


Figure 5.6 – Influence de la durée de cicatrisation sur les indicateurs de regain de résistance pour les séries de mortier M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca fissurées à 1j et M-0,35-3j-10-(2sem-5sem)-meca fissurées à 3j.

Mais le plus étonnant est que, dans certains cas, les regains sont moins importants pour un temps de cicatrisation plus long. C'est le cas par exemple des mortiers ayant cicatrisé pendant 15 semaines. Malgré la forte hétérogénéité des regains après cette échéance, cette observation est reconduite sur les échantillons de Ductal® fissurés à 1j qui voient leurs indicateurs de regains de résistance diminuer graduellement entre 3j et 6 semaines de cicatrisation (séries D-0,2-24h-10-(3j-2sem-6sem)-meca). Granger (2006) a aussi observé cette diminution de regain de résistance entre ses éprouvettes cicatrisées 10 semaines et ses éprouvettes cicatrisées 20 semaines. Cela pourrait traduire une possible dégradation des matériaux de cicatrisation au cours du temps, probablement par lixiviation ou carbonatation.

L'influence des durées de cicatrisation est aussi notable sur les regains de rigidité comme l'a observé Granger (2006). Ainsi, en traçant les ratios définis par Granger pour les éprouvettes de mortier fissurées à 1j ou à 3j comme présenté par la figure 5.7a, on remarque une augmentation notable des rigidités des éprouvettes cicatrisées entre 7j et 14j. Après 14j et 35j de cicatrisation, le ratio est même supérieur au ratio d'une éprouvette de référence, ce qui pourrait signifier que, du fait de la cicatrisation, la rigidité de l'éprouvette peut dépasser celle d'une éprouvette saine. Le même comportement est observable pour les éprouvettes fissurées à 3j et cicatrisées 35j, ce qui renforcerait l'idée que

la cicatrisation est plus lente sur les éprouvettes fissurées plus tardivement. Enfin, étant donnée la forte disparité des ratios et le fait que les ratios correspondant aux éprouvettes de référence ne sont pas constants (contrairement aux éprouvettes de Granger (2006)), il est particulièrement intéressant de tracer les indices de regain de rigidité afin de « normaliser » les résultats comme illustré en figure 5.7b. On peut constater notamment que les valeurs des I.R.Rig. sont considérablement plus élevées que les valeurs des I.R.Res. présentées figure 5.6b, ce qui confirme la plus grande facilité à regagner de la rigidité, alors que les regains de résistance sont moins répandus.

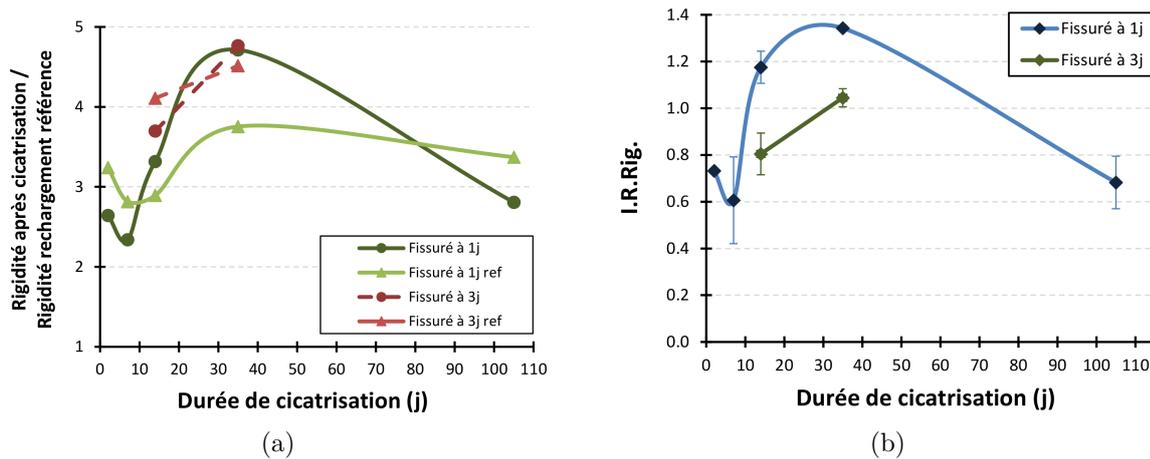


Figure 5.7 – Influence de la durée de cicatrisation sur les indicateurs de regain de rigidité pour les séries de mortier M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca fissurées à 1 j et M-0,35-3j-10-(2sem-5sem)-meca fissurées à 3 j.

### 5.2.3 Influence de la largeur de fissure

Le troisième paramètre que nous avons étudié est la largeur initiale de fissure. Puisque la création de fissures de largeur réelle supérieure à  $20\ \mu\text{m}$  était difficile au jeune âge pour la taille d'éprouvette considérée sans l'ajout de renforcements, nous avons décidé d'étudier 3 largeurs de fissures différentes comparables à celles étudiées par Granger (2006) : 5, 10 et  $20\ \mu\text{m}$ . Nous avons aussi effectué quelques rechargements d'éprouvettes fissurées après quelques semaines et cicatrisées quelques mois (avec un dépôt notable de calcite) sans observer des regains mécaniques du même ordre que ceux obtenus pour une fissuration au jeune âge. De ce fait nous ne détaillerons pas ces résultats qui confirment néanmoins la moindre proportion des regains pour une fissuration à un âge avancé toutes les conditions étant égales par ailleurs.

Etant donné les différentes largeurs de fissures créées, la comparaison des résultats peut s'avérer difficile. En effet, pour les largeurs de fissures considérées, les regains de rigidité sont déjà très bons après 2 semaines de cicatrisation puisque les I.R.Rig et ratios par rapport aux références sont supérieurs à 1 (voir figure 5.8a). Cela signifierait qu'un produit de cicatrisation fait déjà le lien entre les lèvres de fissure après seulement 14 j de cicatrisation pour une fissuration à 24 h. L'influence de ce produit de cicatrisation semble d'autant plus notable que la fissure est initialement large car les indices pour une fissure initiale de  $5\ \mu\text{m}$  sont très proches de 1 alors qu'ils sont nettement supérieurs à 1 pour des fissures plus larges. Ce résultat est déjà relativement étonnant à la vue des temps d'immersion très long qu'a dû attendre Granger (2006) pour obtenir des regains

de rigidité sur des fissures de largeur initiale de  $20\ \mu\text{m}$  pour les pâtes de Ductal® d'un rapport E/C de 0,2 fissurées après traitement thermique. Ces regains rapides de rigidité sont vraisemblablement explicables par le degré d'hydratation faible à 24 h. Ces résultats se rapprochent des résultats de [Yang \*et al.\* \(2009\)](#) qui ont observés des regains de rigidité rapides sur des ECC (regains en seulement quelques cycles humidité-séchage avec des fissures initiales inférieures à  $50\ \mu\text{m}$ ). Toutefois, il semblerait que la largeur initiale de fissure influence les regains de résistance possibles après une durée de cicatrisation donnée. En effet, en traçant les I.R.Res (figure 5.8b), on remarque une légère diminution de leur valeur pour une même durée de cicatrisation. Enfin, les éprouvettes cicatrisées de la série M-0,35-24h-20-2sem-meca présentent un caractère particulièrement fragile autour du pic, ce qui laisserait supposer que les produits de cicatrisation sont peu ductiles et/ou localisés.

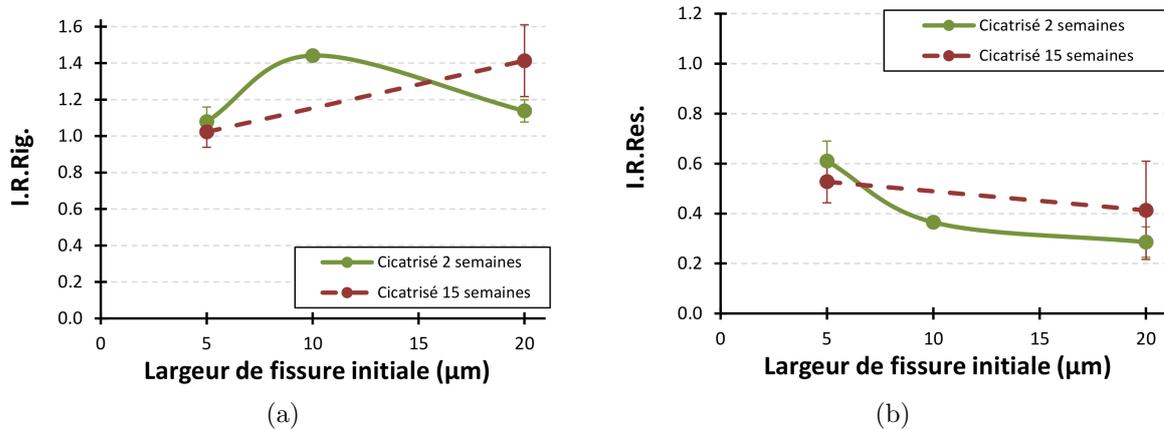


Figure 5.8 – Influence de la largeur initiale de fissure sur les indicateurs de regain de rigidité et de résistance pour les séries de mortier M-0,35-24h-(5-10-20)-2sem-meca et M-0,35-24h-(5-20)-15sem-meca.

#### 5.2.4 Influence de la formulation

Un autre paramètre devrait vraisemblablement influencer les regains mécaniques : la formulation. En effet, la quantité de produit de cicatrisation formée devrait être liée au degré d'hydratation et au rapport eau sur ciment voire à la présence d'additions minérales, comme postulé par de nombreux chercheurs (voir sections 2.5.2 et 2.6.4). Néanmoins, l'influence du rapport E/C semble contraire à la logique selon [Lauer et Slate \(1956\)](#) qui ont observé des regains en traction plus importants pour des mortiers de rapport E/C de 0,4 que sur des mortiers de rapport E/C de 0,32, eux même supérieurs aux regains observés pour des mortiers au rapport E/C de 0,28.

Pour essayer de comprendre l'influence du rapport E/C, nous avons tout d'abord réalisé des tests sur mortier en étudiant trois rapports E/C : 0,35, 0,42 et 0,5 (en réalisant des tests sans superplastifiant pour le rapport E/C de 0,35). Il en ressort que les meilleurs regains de résistance après une fissuration à 24 h peuvent être obtenus pour le rapport E/C intermédiaire de 0,42 (figure 5.9a). De plus, la cinétique de cicatrisation pour un rapport E/C de 0,5 semble plus rapide que pour un rapport E/C de 0,35. Cela pourrait s'expliquer par une plus grande porosité du mortier dans le cas du fort rapport E/C, ce qui favoriserait la cinétique de développement des produits de cicatrisation. Il semblerait aussi que les éprouvettes cicatrisées présentent un caractère moins fragile au rechargement lorsque le rapport E/C augmente, mais cela est peut-être lié au caractère moins fragile

des éprouvettes de rapport  $E/C$  élevé, observable aussi sur des éprouvettes saines. Ainsi, l'étude de l'influence de la formulation sur les regains mécaniques apparaît ardue à analyser sur des mortiers notamment à cause des différences de micro-structures affectant les propriétés mécaniques (densité, porosité, eau adsorbée à l'interface pâte - sable).

De ce fait, nous avons essayé de réaliser des tests sur des pâtes de ciment pour atténuer les différences micro-structurelles entre les échantillons et obtenir, si possible une meilleure répétabilité. Etant donné l'ouvrabilité des pâtes et la non disponibilité d'un malaxeur de taille adaptée, nous avons réalisé des éprouvettes de taille  $7 \times 3 \times 28$  (cm<sup>3</sup>) (voir section 3.1.3) de rapport  $E/C$  égal à 0,25, 0,30 ou 0,35. Malgré la difficulté à obtenir le comportement post-pic des échantillons cicatrisés du fait de leur très grande fragilité, il apparaît que les regains de résistance après une fissuration au même âge et une période de cicatrisation donnée sont meilleurs pour le faible rapport  $E/C$ , comme illustré par la figure 5.9b. On peut remarquer que l'I.R.Res de la pâte de rapport  $E/C$  de 0,35 cicatrisée 5 semaines est relativement proche de l'indice obtenu pour le mortier, ce qui pourrait signifier une faible influence du volume de sable lorsqu'il est compris entre 0 et 500l/m<sup>3</sup>. Cependant, un nombre plus important d'essais mécaniques sur pâtes serait le bienvenu.

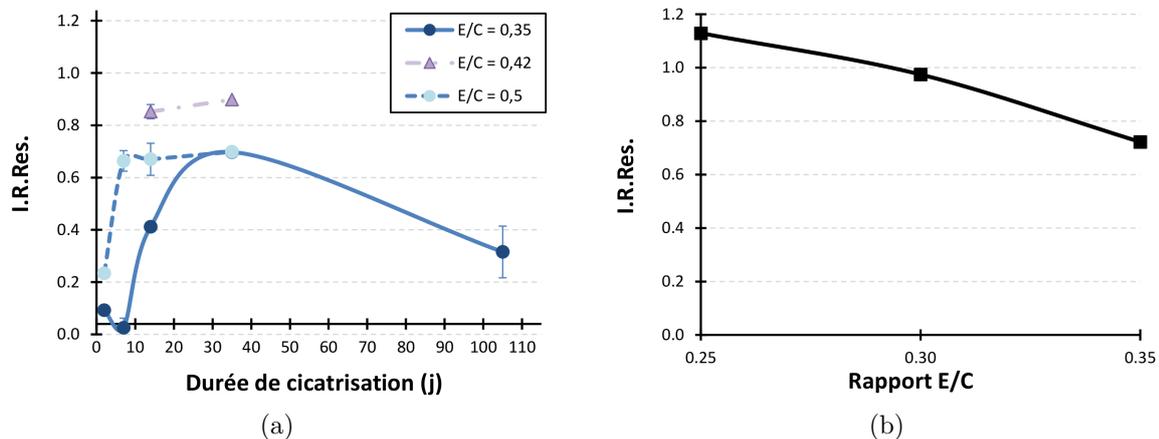


Figure 5.9 – Influence du rapport  $E/C$  sur les regains de résistance pour les séries de mortier M-0,35-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem-15sem)-meca, M-0,42-24h-10-(2sem-5sem)-meca et M-0,5-24h-10-(2j-1sem-2sem-5sem)-meca, et les séries de pâte de ciment P-(0,25-0,3-0,35)-24h-10-5sem-meca.

Bien que l'on ne connaisse pas le volume de pâte présent dans le Ductal<sup>®</sup>, on peut, toutes précautions gardées, comparer les regains obtenus pour les mortiers « classiques » et les éprouvettes de Ductal<sup>®</sup>. Dans sa thèse, Granger (2006) avait réalisé des bétons mais n'avait pas observés des regains aussi bons que sur ses éprouvettes de référence de Ductal<sup>®</sup>. Dans notre étude, il apparaît que les I.R.Res associés aux éprouvettes de Ductal<sup>®</sup> (figure 5.5b) sont du même ordre que les I.R.Res associés aux éprouvettes de mortier de rapport  $E/C$  de 0,35 fissurées au même âge et cicatrisées moins longtemps (figure 5.3b). Ainsi, il est difficile de soutenir quelque conclusion si ce n'est que la très faible perméabilité des éprouvettes de Ductal<sup>®</sup> nuit probablement à leur cicatrisation et peut induire des temps de cicatrisation assez longs avant l'observation de regains (Granger, 2006).

En conclusion, il apparaît que l'influence de la formulation est complexe. L'analyse des courbes de rechargement uniquement ne permet pas de dégager de conclusion forte et unanime. Ainsi, pour mieux comprendre les regains mécaniques et leur origine, nous nous sommes attachés à les caractériser à l'échelle microscopique par des observations au

MEB et des essais de micro-indentation.

## Bilan

Nous avons montré expérimentalement que l'auto-cicatrisation peut être à l'origine de regains mécaniques, principalement pour une fissuration au jeune âge et pour des fissures de largeur limitée. Cependant l'aspect fragile des échantillons après fissuration est notable. Les regains de rigidité précèdent les regains de capacité portante et peuvent se développer très rapidement en l'espace de quelques heures. Ainsi, ces regains de rigidité seraient à corrélérer avec la création de premiers produits de cicatrisation en nombre limité ou avec des propriétés mécaniques très faibles. Par la suite, l'augmentation continue de la quantité de produits et la possible évolution de leur nature conduirait à l'augmentation des regains de résistance traduits par l'augmentation de la force de changement de pente pour un comportement bi-pente jusqu'à un comportement mono-pente lorsque la résistance excède la force de rechargement d'une éprouvette non cicatrisée (qui est proche de la force de déchargement initiale lorsque le matériau évolue peu). L'influence du rapport E/C semble encore difficile à cerner dans le sens où certains mortiers de rapport E/C de l'ordre de 0,5 exhibent des regains plus rapides et parfois meilleurs que les mortiers de rapport E/C égal à 0,35 alors que pour les pâtes de ciment de rapport E/C entre 0,25 et 0,35, les regains mécaniques sont meilleurs pour les rapport E/C les plus faibles, ce qui pourrait s'expliquer par la plus grande quantité d'anhydres à un âge de fissuration donné.



---

## Observations et mesures micro-mécaniques

Comme en témoigne l'utilisation intensive de microscopes optiques ou de MEB (voir la section 2.4.1.1), le phénomène d'auto-cicatrisation se développe à une échelle microscopique dans des fissures de quelques dizaines de micromètres de largeur. Ainsi, même si les regains mécaniques ou d'imperméabilité auxquels il peut conduire se manifestent à l'échelle de l'élément ou de la structure, sa compréhension et sa caractérisation fine passent par une observation à l'échelle micrométrique. La nature des produits de cicatrisation semble assez bien connue mais leur rôle dans le développement des regains l'est moins.

Nous présenterons dans ce chapitre les essais de caractérisation microscopique : les observations au MEB équipé d'une sonde EDS et les essais de micro-indentation dans le but d'obtenir des renseignements sur les causes du développement éventuel des regains mécaniques observés à l'échelle mésoscopique et rapportés dans le chapitre précédent. Ces résultats expérimentaux seront plus tard comparés aux résultats de modélisation et présentent l'intérêt de fournir des données pour une fissuration au jeune âge pouvant mener à des regains mécaniques conséquents, jusqu'à l'âge de quelques jours où le potentiel de regains mécaniques est bien plus limité.

## 6.1 Observation des produits de cicatrisation au MEB

Des essais ont été réalisés pour observer les produits de cicatrisation probablement associés aux regains mécaniques. Ces essais ont été majoritairement conduits sur des échantillons présentant des fissures artificielles planes pour faciliter le repérage des produits formés, comme détaillé dans la section 4.1.3. Des analyses ont aussi été réalisées sur des échantillons présentant des fissures réelles cicatrisées dans les mêmes conditions pour comparer les produits de cicatrisation avec ceux observés dans les fissures artificielles planes. Dans la mesure où de nombreuses études se sont déjà intéressées à la nature des produits de cicatrisation, les principaux résultats présentés concerneront les produits créés après une fissuration au jeune âge et à leur comparaison avec les produits formés lors d'une fissuration à un âge plus avancé.

### 6.1.1 Nature et développement des produits de cicatrisation dans les fissures artificielles

Pour les pâtes de ciment réalisées, quatre produits de cicatrisation ont pu être identifiés au MEB avec une éventuelle analyse EDS complémentaire :

- la portlandite,
- les C-S-H,
- l'ettringite,
- la calcite.

Après seulement 2 j d'immersion à la suite d'une fissuration artificielle à 1 j, les premiers produits de cicatrisation sont déjà apparus : il s'agit quasiment exclusivement de cristaux de portlandite et de nuages d'un mélange de C-S-H - ettringite qui apparaissent dans la fissure comme illustré par la figure 6.1a, quelle que soit la profondeur a priori. Les cristaux de portlandite peuvent éventuellement présenter déjà une taille conséquente de plusieurs dizaines de micromètres, notamment en surface de l'échantillon (figure 6.1b). En utilisant les données issues de la sonde EDS, il apparaît que les amas qui apparaissent présentent un contenu en aluminium assez variable et appartiennent à la droite de compositions intermédiaires entre ettringite et C-S-H dans la représentation  $Al/Ca = f(Si/Ca)$  comme illustré par la figure 6.2a (voir par exemple Chabrelie (2010) page 50), ce qui laisserait penser que des C-S-H peuvent se développer en nucléant sur des aiguilles d'ettringite ou en croissant d'eux-mêmes en incluant des aluminates pour former des C-A-S-H. Ces amas présentent un contenu en aluminium plus riche que les amas observés par Huang *et al.* (2013) mais des contenus en aluminates menant à des rapports Al/Si relativement élevés compris entre 0,4 et 0,6 ont été rapportés par Amenta *et al.* (2015) après une fissuration à 7 j. L'aspect de ces produits de cicatrisation au jeune âge est similaire aux produits observés par Molez *et al.* (2012) sur des bétons à ultra-hautes performances. Ils avaient observés des « touffes » de cristaux présentant un aspect d'aiguilles ou de baguettes et contenant du calcium, du soufre, de l'aluminium et du silicium, ce qui les laissait suggérer qu'il s'agissait d'un mélange d'ettringite et de monosulfate. Dans notre cas, la quantité de soufre est très faible (et non analysée par le logiciel de la sonde EDS). Néanmoins, il apparaît donc très probable que les produits de cicatrisation observés dans nos échantillons et dans les échantillons de béton fibré à ultra-hautes performances de Molez *et al.* (2012) sont des produits d'hydratation secondaire.

La portlandite présente un aspect de feuillets (« *plate-like* ») rapporté par exemple par Huang *et al.* (2013), et contient une faible part de silice (figure 6.2b). Ainsi, après

seulement 2j de cicatrisation après une fissuration à 1j, la cicatrisation commence mais semble capable de cicatrifier seulement très partiellement les fissures d'une largeur initiale d'environ 10  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ . Cela pourrait expliquer les très faibles regains de résistance observés après cette durée de cicatrisation pour les mortiers précédemment évoqués. Les regains de rigidité, qui généralement précèdent les regains de résistance, pourraient être expliqués par la présence locale d'aiguilles d'ettringite ou de cristaux de portlandite liant les deux faces de la fissure. Cependant, des essais plus spécifiques seraient nécessaires pour étayer ce résultat.

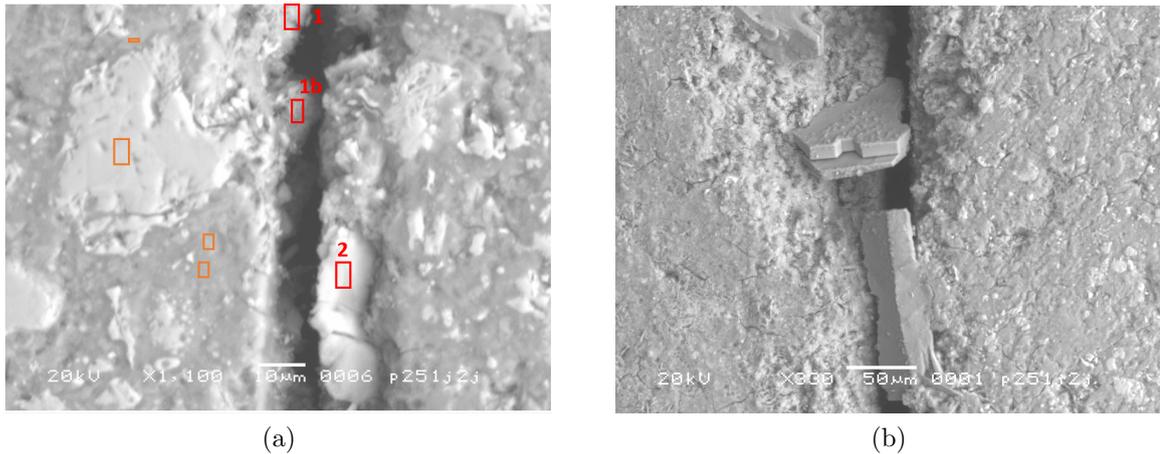


Figure 6.1 – Observation au MEB de la pâte de ciment avec une fissure artificielle créée à 1j et cicatrisée 2j (P-0,25-1j-20-2j-MEB-art) : a) premiers produits de cicatrisation détectés après polissage (zones analysées par EDS : numérotées pour les produits de cicatrisation, non numérotées pour la matrice), b) cristaux de portlandite volumineux obstruant la fissure.

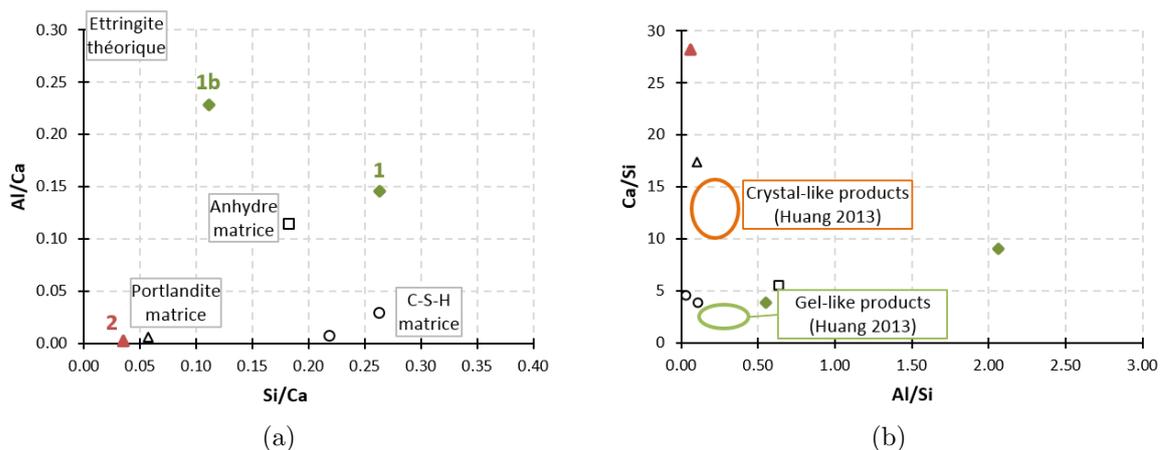


Figure 6.2 – Graphiques relatifs aux compositions chimiques des produits de cicatrisation et des zones de la matrice détaillés figure 6.1a : a)  $\text{Al}/\text{Ca} = f(\text{Si}/\text{Ca})$  et, b)  $\text{Ca}/\text{Si} = f(\text{Al}/\text{Si})$  avec éléments de référence correspondant aux deux types de produits de cicatrisation observés par Huang *et al.* (2013).

Après 4 semaines de cicatrisation, les produits remplissant les fissures créées au jeune âge (1j, 2j ou 3j) présentent des aspects similaires mais sont plus développés. On retrouve des amas de C-S-H dans les fissures ainsi que des cristaux de portlandite de plus ou

moins grande taille comme illustré par la figure 6.3a. Les amas de C-S-H trouvés ont une faible teneur en aluminium et un rapport Si/Ca proche de 0,3 (figure 6.3b), ce qui indiquerait qu'une proportion plus faible d'ettringite est développée qu'au jeune âge (ou que l'ettringite initialement présente s'est dissoute et/ou transformée en AFm). Il est intéressant de noter que la taille des produits de cicatrisation est suffisante pour créer des ponts localisés entre les deux lèvres de fissure, pour des fissures de largeur initiale comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ . En revanche, pour un échantillon poli accidentellement de manière irrégulière de sorte que la largeur de fissure initiale était localement de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  puis immergé à 3 j, les produits de cicatrisation sont très rares et localisés dans les premiers micromètres aux abords de la matrice (figure 6.4a ou des auréoles de diffusion sont visibles entre la matrice initiale et les produits de cicatrisation). Ainsi, pour des fissures créées entre 1 j et 3 j et cicatrisées 4 semaines, le développement des produits de cicatrisation observés au MEB pourrait expliquer les regains mécaniques consécutifs mesurés sur les éprouvettes de mortier.

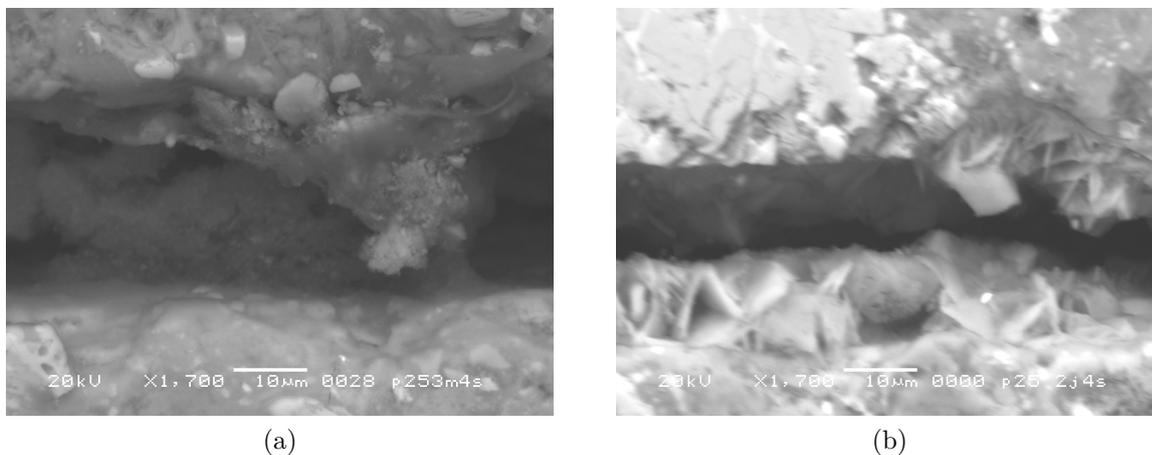


Figure 6.3 – Produits de cicatrisation observés au MEB après quatre semaines de cicatrisation : a) C-S-H de faible densité (P-0,25-1j-20-4sem-MEB-art) et, b) portlandite en feuillets (P-0,25-2j-20-4sem-MEB-art).

Généralement, la surface des échantillons fissurés au jeune âge est recouverte de cristaux en forme d'aiguilles, ce qui laisse présager la formation massive d'ettringite secondaire. La longueur des aiguilles ainsi formées peut atteindre l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres (environ 200  $\mu\text{m}$  sur la figure 6.4b). Avec un temps d'immersion croissant, de petits cristaux se forment aux extrémités de ces aiguilles, probablement dû à la carbonatation.

Lorsque la fissure est créée à 7 j ou 3 mois et cicatrisée 4 semaines, il est plus difficile de trouver des amas de C-S-H ou des aiguilles d'ettringite qui ne se développent que très localement : les produits de cicatrisation majoritaires sont la portlandite (figure 6.5a), présente sous forme de feuillets en surface et à l'intérieur des échantillons et des petits cristaux de calcite généralement présents en surface des échantillons (figure 6.5b) mais aussi parfois à l'intérieur des fissures (figure 6.5c). Les cristaux de calcite se sont développés en plus grande quantité sur l'échantillon fissuré à 3 mois. Les rares amas de C-S-H ont généralement précipité à proximité des anhydres et ont une épaisseur réduite à une dizaine ou au mieux une vingtaine de micromètres comme illustré sur la figure 6.5d. De ce fait, la quantité réduite de C-S-H et d'ettringite pourrait expliquer les très faibles regains de résistance observés pour une fissuration après 3 j sur les mortiers.

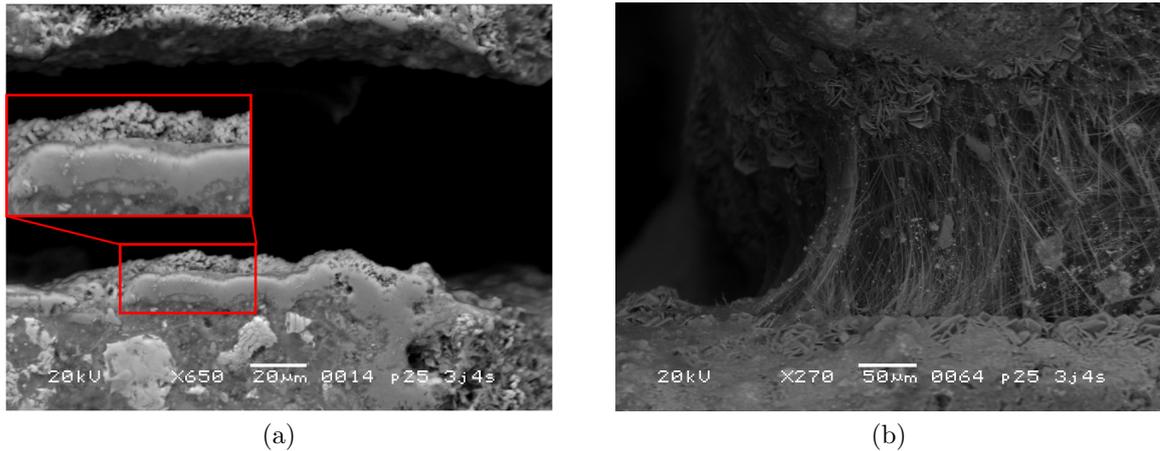


Figure 6.4 – « Cas extrêmes » de cicatrisation : a) cicatrisation très limitée pour une fissure de largeur locale initiale voisine de  $100\ \mu\text{m}$  avec auréoles de diffusion visibles (P-0,25-3j-20-4sem-MEB-art) et, b) cicatrisation surfacique d’une fissure de largeur initiale proche de  $200\ \mu\text{m}$  par précipitation d’aiguilles d’ettringite (P-0,25-7j-20-4sem-MEB-art).

Pour les pâtes de rapport E/C égal à 0,5, les produits de cicatrisation observés sont les mêmes (portlandite, C-S-H, ettringite et calcite) et, sans outil de quantification dédié, aucune différence particulière n’est observable, même si la quantité de C-S-H traversant la fissure semble plus faible. Cela pourrait s’expliquer par la moindre quantité d’anhydres disponible à un âge donné. Ainsi, le développement de produits de cicatrisation pour un rapport E/C de 0,5 étaye les regains mécaniques observés. De ce fait, une classification selon le rapport E/C n’est pas possible avec nos résultats et il serait intéressant de réaliser des observations de suivi au MEB pour des pâtes de ciment de rapport E/C plus variés et nombreux.

### 6.1.2 Observation des fissures réelles

L’observation de fissures réelles est plus fastidieuse car le repérage des produits de cicatrisation est moins aisé. Cependant, dans le cas des pâtes de ciment étudiées, la re-fissuration des échantillons permet de localiser les produits de cicatrisation de manière convenable puisque la nouvelle fissure se crée le plus souvent à l’interface entre les produits de cicatrisation et la matrice ou à travers les produits de cicatrisation comme illustré par la figure 6.6a. De plus, la couleur claire (presque blanche) de la fissure à l’œil nu ou au microscope optique facilite son repérage (cette couleur n’est souvent associée à aucun précipité présent dans la fissure, soit c’est une aberration optique, soit elle traduit la lixiviation - carbonatation très localisée). Toutefois, dans certains cas, le repérage demeure compliqué et savoir si une phase est un produit de cicatrisation ou non nécessite une analyse poussée comme l’illustre la figure 6.6b.

On retrouve les trois produits de cicatrisation principaux observés dans les fissures artificielles : la portlandite, les C-S-H et l’ettringite en faible quantité. Ces produits présentent un aspect plus ou moins fibreux observable après re-fissuration (figure 6.7). La distinction entre portlandite et C-S-H semble moins aisée que dans les fissures artificielles. En effet, en réalisant une analyse EDS dans des régions de l’image présentée en figure 6.7b, il en ressort que certaines zones contiennent plutôt des C-S-H alors que d’autres, qui présentent un aspect très similaire, sont constituées de portlandite comme le prouvent les graphiques  $\text{Al}/\text{Ca} = f(\text{Si}/\text{Ca})$  (figure 6.8a) et  $\text{Ca}/\text{Si} = f(\text{Al}/\text{Si})$  (figure 6.8b). Les produits de cicatri-

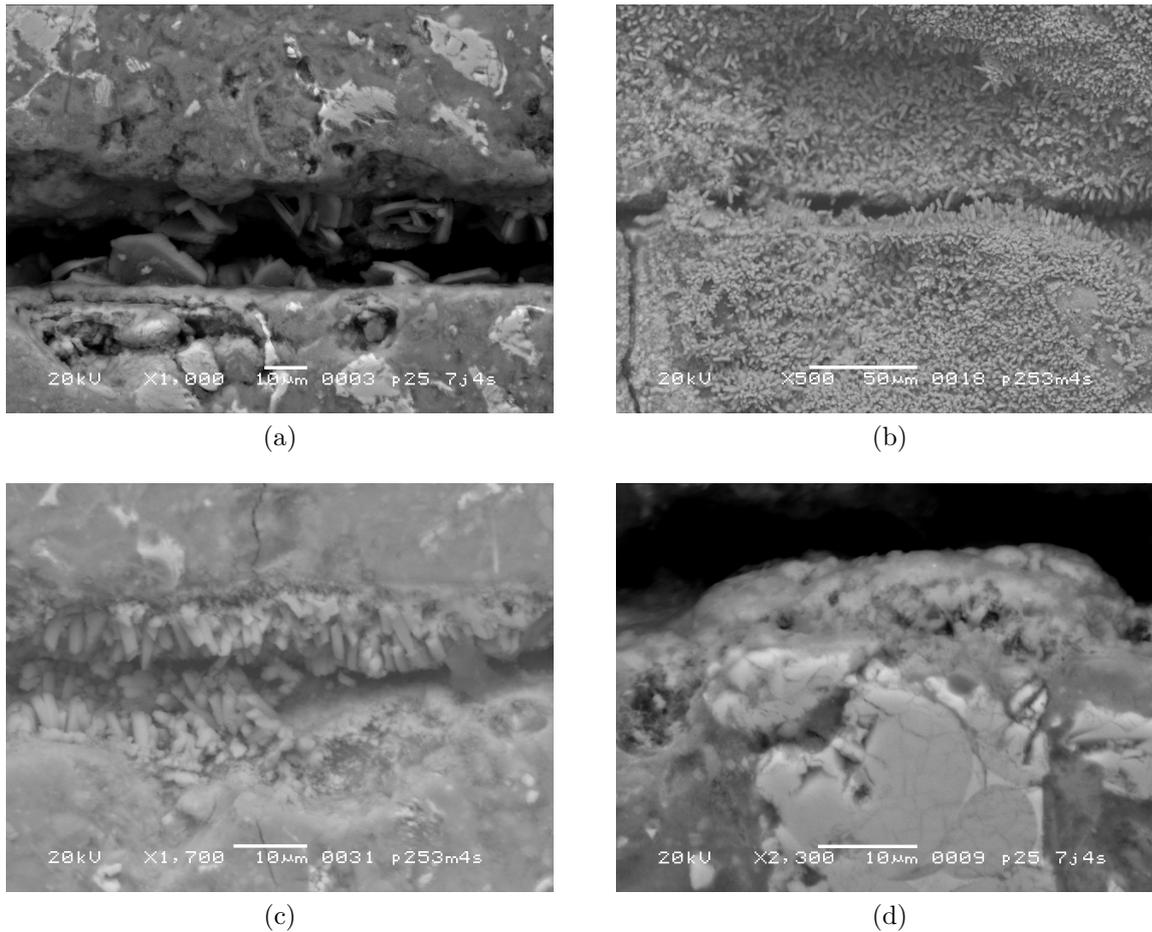


Figure 6.5 – Cicatrisation des fissures créées à 7j ou 3 mois : a) cristaux de portlandite dans la fissure (P-0,25-7j-20-4sem-MEB-art), b) efflorescence surfacique de calcite (P-0,25-3m-20-4sem-MEB-art), c) calcite présente à l’intérieur de la fissure (P-0,25-3m-20-4sem-MEB-art) et, d) C-S-H formé à proximité immédiate d’un anhydre (P-0,25-7j-20-4sem-MEB-art).

sation observés présentent une faible proportion d’aluminium et sont d’une composition proche des produits observés par [Huang \*et al.\* \(2013\)](#). L’aspect compact et relativement dense des produits de cicatrisation observés, qu’ils soient des C-S-H ou de la portlandite, s’explique probablement par le temps de cicatrisation plus long dont ont bénéficié ces éprouvettes, ce qui aurait conduit à une densification des C-S-H qui seraient apparus alvéolaires pour des temps de cicatrisation plus courts.

De manière générale, il ressort de l’observation au MEB équipé d’une sonde EDS des fissures artificielles ou réelles créées à différents âges que les regains mécaniques sont vraisemblablement attribuables aux trois produits de cicatrisation majeurs que sont la portlandite, les C-S-H et l’ettringite. Ces produits sont déjà présents après une période de cicatrisation courte de deux jours pour une fissuration à un jour et pourrait expliquer ainsi les développements précoces de rigidité observés sur les mortiers. Ces produits se développent, se multiplient et se densifient par la suite, ce qui cause probablement les regains de résistance observés dès deux semaines de cicatrisation pour les mortiers fissurés à un jour. Le contenu en aluminium des produits de cicatrisation peut être important au jeune âge du fait de la précipitation rapide de l’ettringite, et la proportion d’aluminium diminue par la suite pour donner des produits de cicatrisation de composition comparable aux pro-

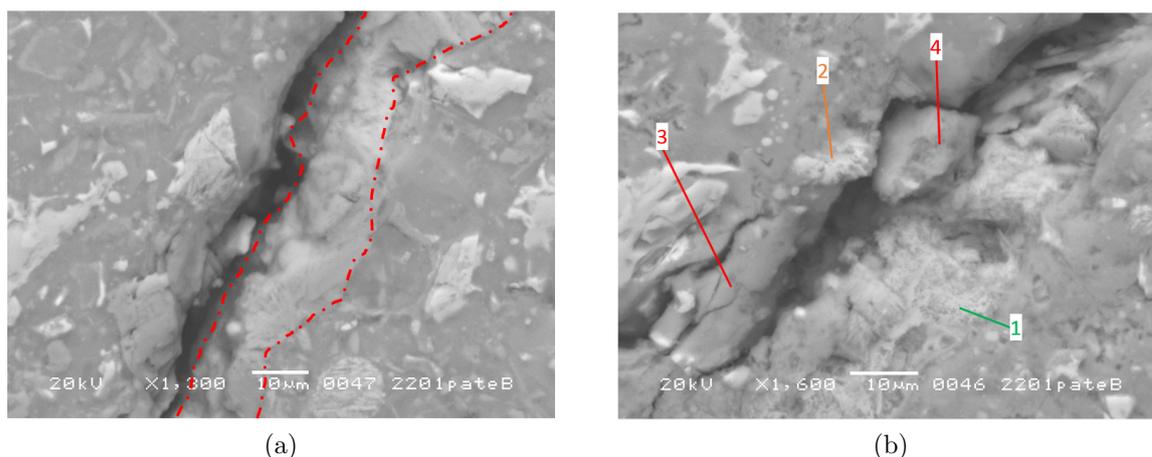


Figure 6.6 – Repérage des produits de cicatrisation : a) cas de repérage aisé avec refissuration entre les produits de cicatrisation et la matrice (P-0,25-1j-10-3m-MEB) et, b) cas de repérage fastidieux avec zones indiquées de 1 à 4 pouvant correspondre à des produits de cicatrisation (du plus probable au moins probable) (P-0,25-1j-10-3m-MEB).

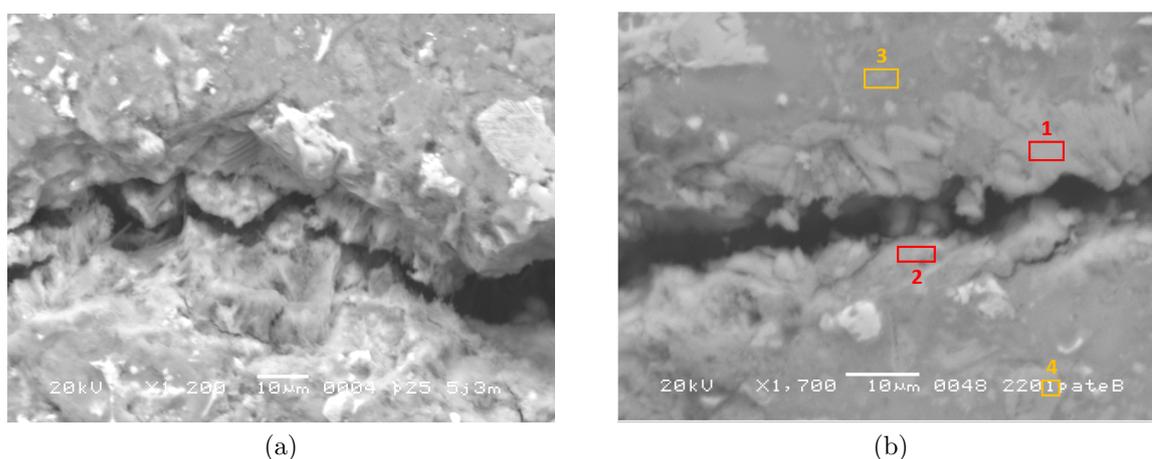


Figure 6.7 – Produits de cicatrisation dans des fissures réelles créées au jeune âge : a) produit fibreux re-fissuré (P-0,25-5j-10-3m-MEB) et, b) produit plus dense avec indication des zones analysés avec la sonde EDS (1 et 2 font partie du produit de cicatrisation, 3 et 4 sont respectivement des C-S-H et de la portlandite de la matrice) (P-0,25-1j-10-3m-MEB).

duits d'hydratation primaire, qui présentent toutefois une géométrie et une densité assez variable. Pour expliquer les regains de rigidité sans beaucoup de regains de résistance, il faudrait analyser d'autres échantillons où les produits de cicatrisation risquent d'être encore plus rares et dispersés, mais à la vue des observations effectuées, on pourrait imaginer que les produits de cicatrisation restent les mêmes. Ainsi, le microscope électronique à balayage donne des renseignements utiles sur la nature des produits de cicatrisation et livre des indices quant au développement des regains mécaniques. Néanmoins, à la vue de la diversité des produits de cicatrisation, plutôt en termes de densité et de géométrie que de nature, il peut apparaître intéressant d'étudier leurs propriétés micro-mécaniques via des essais de micro-indentation (ou nano-indentation). De plus, le développement de modèles pourrait vraisemblablement apporter des informations complémentaires quant au développement des produits de cicatrisation et leurs propriétés mécaniques, en plus d'introduire une vision plus globale du phénomène.

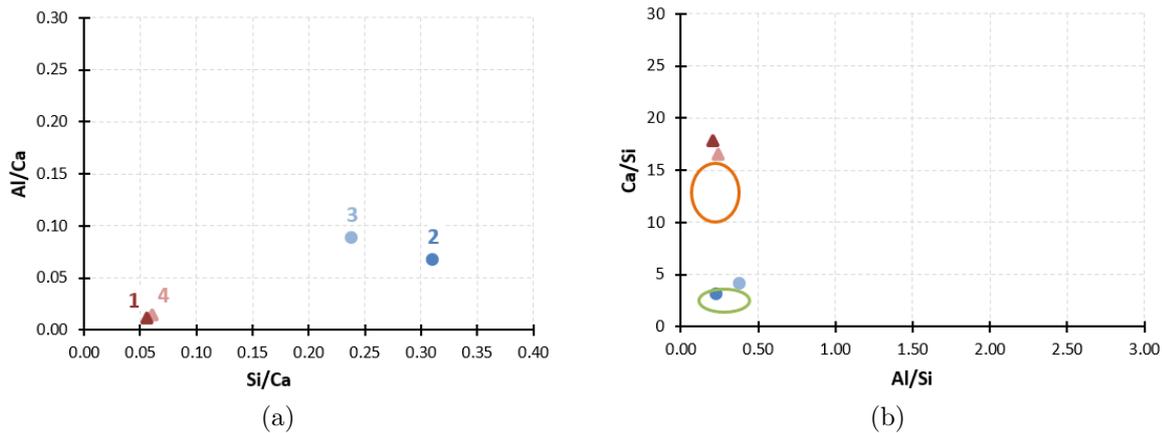


Figure 6.8 – Graphiques relatifs aux compositions chimiques des produits de cicatrisation et des zones de la matrice détaillés figure 6.7b pour une fissure réelle : a)  $Al/Ca = f(Si/Ca)$  et, b)  $Ca/Si = f(Al/Si)$  avec éléments de référence correspondant aux deux types de produits de cicatrisation observés par Huang *et al.* (2013).

## 6.2 Caractérisation mécanique par micro-indentation

Afin d'obtenir des informations de nature micro-mécanique au sujet des produits de cicatrisation, des essais de micro-indentation ont été réalisés. Etant donné que nous avons employé pour la première fois à destination des matériaux cimentaires une machine généralement utilisée pour d'autres matériaux de type métalliques ou composites au sein de notre laboratoire, nous présenterons succinctement quelques résultats préliminaires que nous avons obtenus sur des échantillons de mortier ou de pâte non fissurés. Ces résultats nous ont permis de valider notre bonne utilisation de la machine et les résultats que nous pouvons en obtenir au regard de résultats précédemment publiés dans la littérature. Puis nous avons tenté d'obtenir des valeurs caractéristiques des propriétés micro-mécaniques des produits de cicatrisation ou des produits présents aux abords de la fissure cicatrisée (dans le but de comprendre pourquoi la fissure réapparaît généralement au même endroit lors de la re-fissuration suivant la cicatrisation).

Si l'on devait décrire rapidement la micro-indentation et la nano-indentation dans le cadre de leur application aux matériaux cimentaires, on pourrait dire que ce sont des techniques en pleine expansion adaptées au cours de ces dix dernières années à partir de sciences étudiant des matériaux plus homogènes (métaux, céramiques). A partir de l'analyse du comportement en décharge d'un matériau plat homogène soumis à un enfoncement localisé, il est possible d'en déduire certaines de ses propriétés comme la dureté ou le module d'Young (Oliver et Pharr, 1992). Ainsi, en utilisant des essais de nano-indentation (profondeur de pénétration de 300 à 500 nm), Velez *et al.* (2001) déterminent les propriétés élastiques de certaines phases anhydres. Acker (2001) fournit des valeurs issues de mesures ponctuelles pour les C-S-H ( $20 \pm 2$  GPa pour les C-S-H d'un rapport C/S inférieur à 1 et  $31 \pm 4$  GPa pour les C-S-H d'un rapport C/S supérieur à 1) et la portlandite ( $36 \pm 3$  GPa) et explique le fluage par les mesures nanométriques de viscosité des C-S-H. Constantinides *et al.* (2003); Constantinides et Ulm (2004) introduisent l'utilisation d'outils statistiques pour l'analyse des résultats d'indentation : en réalisant 200 indents sur une surface d'environ  $1000 \mu\text{m}^2$  (pour se placer entre 2 éventuels gros grains de portlandite successifs), il est possible d'identifier les comportements des différentes phases puisque des pics distincts sont engendrés dans l'histogramme regroupant les mo-

dules d'indentation. En supposant que chacune des phases a un comportement qui suit une loi normale en appliquant un algorithme de déconvolution, il est même possible de dissocier des phases alors qu'elles n'engendrent pas des pics distincts (Ulm *et al.*, 2007). Constantinides *et al.* (2003); Constantinides et Ulm (2004) proposent une loi de séparation des échelles nécessaire à l'obtention de valeurs représentatives (équation 6.1 où  $\ell$  est la longueur représentative d'une phase,  $\mathcal{L} \approx 4 \times h_{max}$  est la longueur caractéristique associée à la zone indentée qui dépend de la profondeur d'indentation  $h_{max}$  et  $L$  est la longueur caractéristique associée au volume élémentaire représentatif multiphasique) qui doit s'ajouter à la condition de planéité de l'échantillon (la rugosité locale doit être très inférieure à la profondeur de l'indent). Ils proposent ainsi des valeurs de modules d'Young assez proches de celles mesurées par Acker (2001) :  $21,7 \pm 2,2$  GPa pour les C-S-H d'un rapport C/S inférieur à 1 et  $29,4 \pm 2,4$  GPa pour les C-S-H d'un rapport C/S supérieur à 1 ainsi que  $38 \pm 5$  GPa pour la portlandite, ce qui est proche de valeurs récentes (Jha *et al.*, 2015).

$$\ell \ll \mathcal{L} \ll L \quad (6.1)$$

Hughes et Trtik (2004) ont appliqué des chargements jusqu'à une profondeur de pénétration de 1500 nm, et ont réalisé un nombre restreint de pénétrations par phases. Ils montrent que les valeurs associées aux hydrates sont influencées par la présence proche d'anhydres même si les valeurs qu'ils attribuent à chaque phase paraissent très discutables. Zhu *et al.* (2007) introduisent les cartographies de module d'Young et de dureté en espaçant des indents d'une profondeur d'environ 300 à 400 nm d'une distance de 10  $\mu\text{m}$ . Par déconvolution, ils trouvent les propriétés des C-S-H :  $23,4 \pm 3,4$  GPa pour les C-S-H d'un rapport C/S inférieur à 1 et  $31,4 \pm 2,1$  GPa pour les C-S-H d'un rapport C/S supérieur à 1. Mondal *et al.* (2007) réalisent des essais de nanoindentation avec visualisation quasi-simultanée des zones associées à l'aide d'un seul microscope à sonde de balayage. Sorelli *et al.* (2008) réalisent des tests de nano-indentation sur des bétons fibrés à ultra hautes performances et obtiennent après déconvolution les propriétés effectives des principales phases. Les valeurs qu'ils obtiennent pour les C-S-H sont globalement en accord avec les résultats de la littérature ( $19,7 \pm 2,5$  GPa pour les C-S-H faible densité et  $34,2 \pm 5,0$  GPa pour les C-S-H haute densité). Vandamme (2008) applique la nano-indentation à des pâtes de ciment de rapport E/C variable entre 0,15 et 0,4. Il constate peu de variation des duretés et des modules d'élasticité des C-S-H en fonction du rapport E/C et retient les valeurs de  $23,3 \pm 8,5\%$  GPa pour les C-S-H faible densité,  $30,6 \pm 5,7\%$  GPa pour les C-S-H haute densité et  $43,2 \pm 5,1\%$  GPa pour les C(-S-)H ultra-haute densité. Miller *et al.* (2008) ont étudié les conditions de polissage et de mesure de la rugosité associée garantissant des résultats stables de nano-indentation. Ils proposent ainsi de vérifier que la profondeur d'indentation  $h$  de la phase correspondant au premier pic soit supérieure à 5 fois la rugosité  $R_q$  mesurée sur une longueur  $l = 200 \times h$  (car la mesure de la rugosité dépend de la longueur sur laquelle elle est mesurée). Nous discuterons de cette condition pour nos différentes forces d'indentation.

Récemment, l'obtention des propriétés des différentes phases par la technique de déconvolution a été remise en question. En effet, Trtik *et al.* (2009); Lura *et al.* (2011) affirment via des essais numériques de nano-indentation ou des mesures réalisées par sonde ionique focalisée permettant la reconstruction de la structure en 3D d'un échantillon (« *Focused ion beam nano-tomography* »), que la taille des phases homogènes est trop faible pour que l'on puisse observer un pic dans la distribution globale des modules d'élasticités ou de dureté. De ce fait, l'attribution de valeurs élastiques aux différentes phases ne serait pas robuste et dépendrait principalement des hypothèses faites à leur sujet. La méthode de

déconvolution serait influencée par les valeurs moyennes obtenues à la frontière entre plusieurs phases (notamment lorsqu'un indente est réalisé à proximité des anhydres) comme observé par Hughes et Trtik (2004); Chen *et al.* (2010). De plus, un mélange fin de C-S-H et de portlandite influencerait les résultats (Chen *et al.*, 2010; Davydov *et al.*, 2011).

En conclusion, les techniques de micro-indentation et nano-indentation apparaissent comme intéressantes pour caractériser les propriétés micro-mécaniques locales des matériaux cimentaires. Même si il convient de prendre des précautions à la vue des récentes critiques, les propriétés des différentes phases peuvent être estimées. Le développement des techniques couplées d'imagerie et d'indentation apparait nécessaire pour connaître l'emplacement exact des indents et les possibles volumes multi-phasiques investigués. Dans la suite de cette partie, nous discuterons les résultats obtenus en critiquant les rendus de la technique de déconvolution et nous analyserons les résultats de manière comparative si possible.

### 6.2.1 Essais préliminaires de micro-indentation sur pâtes de ciment et mortiers

Puisque la majorité des essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes de mortiers, nous avons voulu voir s'il était possible de pratiquer des essais de micro-indentation sur mortier avec le matériel que nous avons à disposition pour obtenir des informations complémentaires sur le phénomène d'auto-cicatrisation. La difficulté de polir convenablement les grains de sable a conduit à la confection d'échantillons de rugosité  $R_a$  de l'ordre de 600 nm sur une longueur de 250  $\mu\text{m}$ . Ainsi, le matériel utilisé n'a pas permis d'obtenir une rugosité suffisamment faible pour réaliser des empreintes d'une profondeur inférieure au micromètre. Nous avons donc indenté les échantillons avec une force constante de 20 mN conduisant à des profondeurs d'empreintes de l'ordre de 1,3  $\mu\text{m}$  pour des phases d'un faible module d'Young (18 GPa). Les résultats des essais réalisés sur les échantillons de mortier d'un rapport E/C égal à 0,35 et âgés d'un peu moins de 30 semaines sont présentés en figure 6.9. Il apparait clairement que les grains de sable et les anhydres conduisent à la mesure de valeurs de modules d'élasticité assez dispersés, même si des pics se dégagent (l'un autour de 20 GPa pour les hydrates et un autre autour de 110 GPa vraisemblablement pour les anhydres et une partie des grains de sable). De plus, le nombre conséquent de valeurs inférieures à 20 GPa indique probablement une forte porosité ou une forte rugosité. Ainsi, vu la dispersion des résultats obtenus sur mortier (pour 80 indents) et le nombre important d'indents nécessaire à réaliser pour un quelconque traitement statistique du fait de la présence d'un volume de sable égal à 0,5 fois le volume total, nous avons préféré continuer les expériences d'indentation sur des pâtes de ciment.

Des pâtes de ciment ont été préparées puis indentées après 2 mois (P-(0,25-0,35)-2m-Ind) et des essais complémentaires ont été réalisés sur des zones de pâte de ciment dans des mortiers conservés pendant 8 ans dans de l'eau saturée en chaux (MG-(0,35-0,5-0,65)-8ans-Ind). Les pâtes de ciment contiennent des anhydres de taille maximale de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres comme illustré par la figure 6.10a. Ainsi, dans l'optique d'appliquer un traitement statistique aux résultats obtenus, des matrices d'au moins 200 indents espacés d'au minimum 10  $\mu\text{m}$  ont été réalisées pour obtenir des matrices de dimensions finales très supérieures à la taille des anhydres (au moins 200  $\mu\text{m}$  dans chaque direction). L'espacement est aussi supérieur à 5 fois la plus grande profondeur d'indentation réalisée pour une force de 20 mN qui est d'environ 1,5  $\mu\text{m}$ . En ramenant les échantillons au MEB après indentation, il a été possible de retrouver les indents comme indiqué sur la figure 6.10b. On remarque que les indents sont correctement espacés et

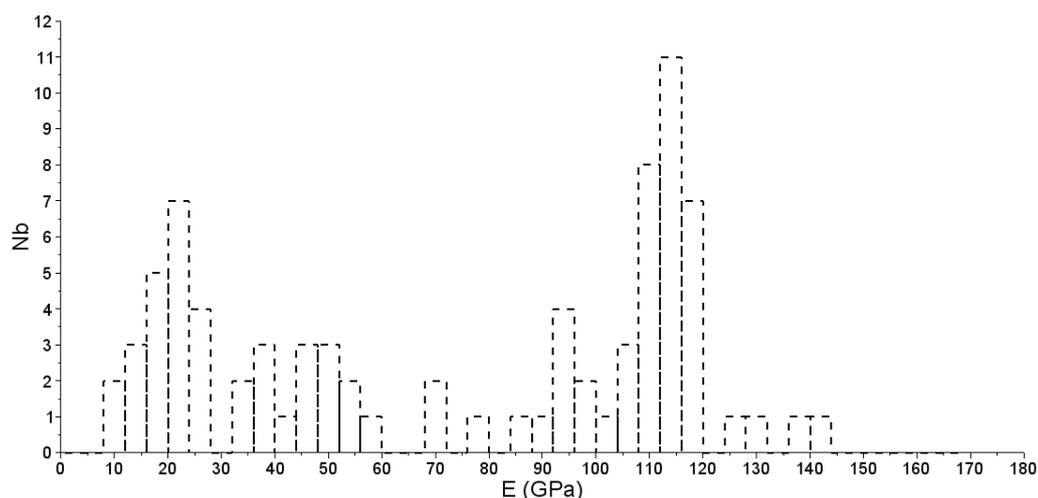


Figure 6.9 – Histogramme des modules d'Young calculés à partir des essais d'indentation réalisés sur mortiers.

impactent bien des phases indépendantes sans lien a priori les unes avec les autres.

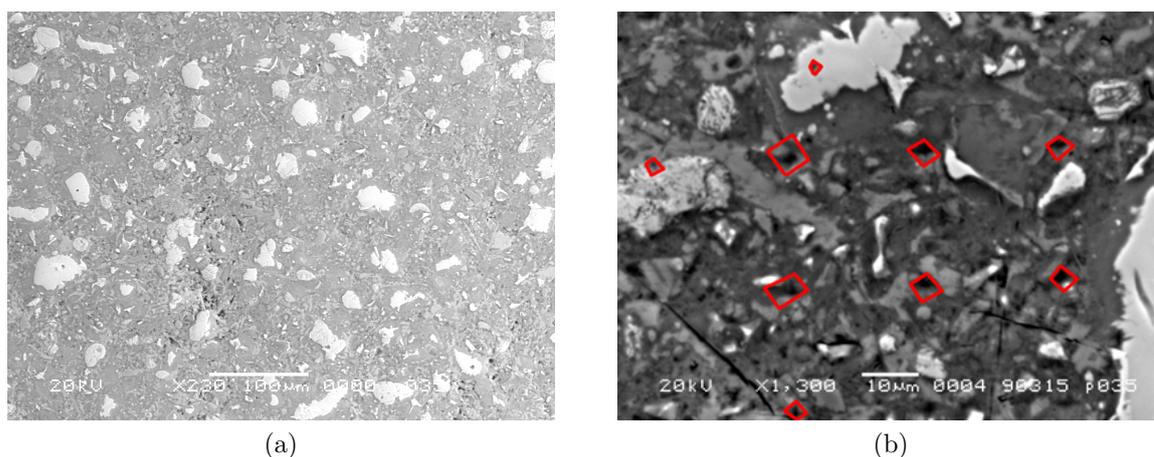


Figure 6.10 – Contrôles réalisés au MEB avant et après indentation : a) inspection de la taille des phases sur la pâte de ciment P-0,35-2m-Ind et, b) vérification a posteriori de l'espacement des indents et de leurs empreintes sur des phases dissociées.

Les résultats bruts d'indentation pour une force de 10 mN sont présentés figure 6.11 pour les pâtes P-(0,25-0,35)-2m-Ind. Comme on le voit clairement sur la fonction de répartition cumulée, le nombre d'indents menant à des modules d'indentation supérieur à 45 GPa dans la pâte de rapport E/C égal à 0,25 est bien plus important que pour la pâte de rapport E/C égal à 0,35. Cela peut s'expliquer par la quantité plus importante d'anhydres encore présents dans la pâte de faible rapport E/C. En effectuant un seuillage sur les niveaux de gris de l'image présentée en figure 6.10a, on peut estimer grossièrement la quantité d'anhydres entre 11 % et 15 %, ce qui correspond à des modules d'Young respectifs de 58 GPa à 40 GPa pour la distribution cumulée. Ainsi, il est probable que les mesures à la frontière des anhydres soient influencées par la présence d'anhydres, ce qui engendre des valeurs bien plus faibles que les valeurs des anhydres purs localisées autour de 130 GPa. Cela vient aussi perturber l'analyse des autres phases aux modules plus faibles. En regardant la figure 6.11b, on peut constater la plus grande proportion de modules autour de 20 GPa pour la pâte de rapport E/C de 0,35. Cela s'explique probablement par

la création plus importante de C-S-H de faible densité dans les pâtes de ciment de rapport E/C de cet ordre là.

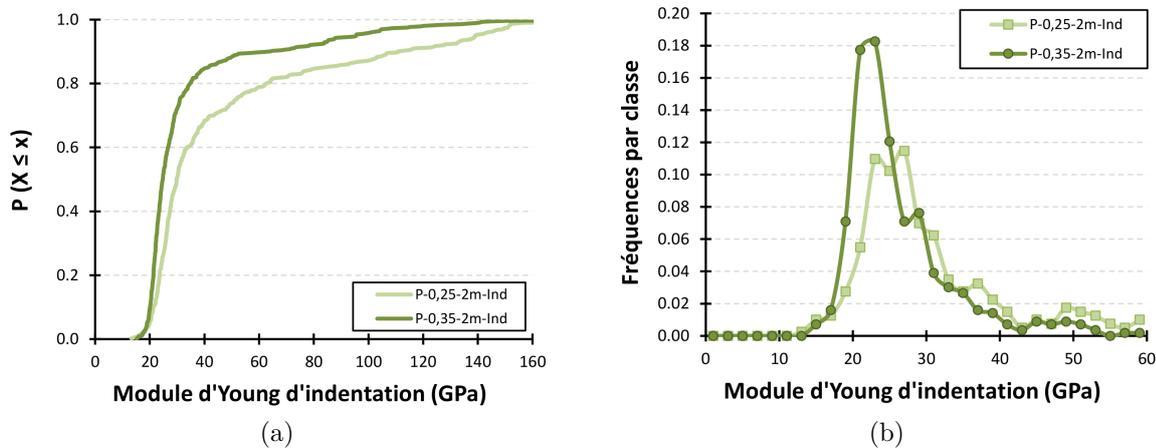


Figure 6.11 – Résultats d'indentation sur les pâtes de ciment non fissurées P-(0,25-0,35)-2m-Ind pour au moins 400 indents réalisés avec une force de 10 mN : a) fonction de répartition et, b) densité de probabilité.

Pour les zones de pâtes de ciment incluses dans les mortiers de 8 ans (MG-(0,35-0,5-0,65)-8ans-Ind) confectionnés par Sébastien Granger après sa thèse, les résultats sont présentés dans la figure 6.12b. Il en ressort une différence notable entre la pâte de ciment du mortier de rapport E/C égal à 0,35 et les pâtes de ciment des deux autres mortiers. En effet, la majorité des modules d'Young mesurés sur ce mortier avoisinent 30 GPa à 40 GPa alors que pour les deux autres, le pic de la densité de probabilité se situe plutôt aux alentours de 20 GPa. Nous n'avons pas réalisé d'analyse au MEB de ces échantillons mais il apparaît probable que cela soit dû à la plus forte proportion de C-S-H à haute densité ainsi qu'à la plus forte proportion d'anhydres. Il semble exister peu de différences entre les pâtes des mortiers de rapport E/C égaux à 0,5 et 0,65, si ce n'est que les valeurs mesurées sont un peu plus faibles pour la pâte de rapport E/C plus élevé. Si les propriétés des hydrates sont identiques, il est possible que cette différence soit due à la très faible proportion d'anhydres restant dans la pâte de rapport E/C égal à 0,5 (environ 8% des modules d'indentation sont supérieurs à 45 GPa ce qui correspond approximativement à la surface de anhydres visible sur la zone indentée) ou bien à la plus grande porosité de la pâte de rapport E/C égal à 0,65.

Enfin, si l'on ose la comparaison entre la pâte de rapport E/C égal à 0,35 âgée de 2 mois et celle âgée de 8 ans, on peut remarquer que les pics des fonctions de densité sont centrés respectivement autour de 23-25 GPa et 30-35 GPa. Cela traduit donc le durcissement des hydrates au cours du temps lors d'une immersion continue dans l'eau des matériaux cimentaires étudiés.

Avec les résultats bruts d'indentation, il est possible d'appliquer un algorithme de déconvolution pour obtenir les propriétés des différentes phases. Pour ce faire, nous avons codé un algorithme de déconvolution à l'aide de Scilab (alternative libre et open-source à Matlab®). Cet algorithme minimise, par tirage aléatoire borné, l'erreur quadratique entre la fonction de répartition cumulée expérimentale des modules d'indentation et une fonction de répartition théorique, pour un certain nombre de phases et des valeurs de départ déterminées approximativement par l'expérimentateur. Cet algorithme est donc similaire à celui employé par [Ulm et al. \(2007\)](#) qui avaient minimisé l'erreur sur les répartitions cumulées des modules d'indentation et de dureté.

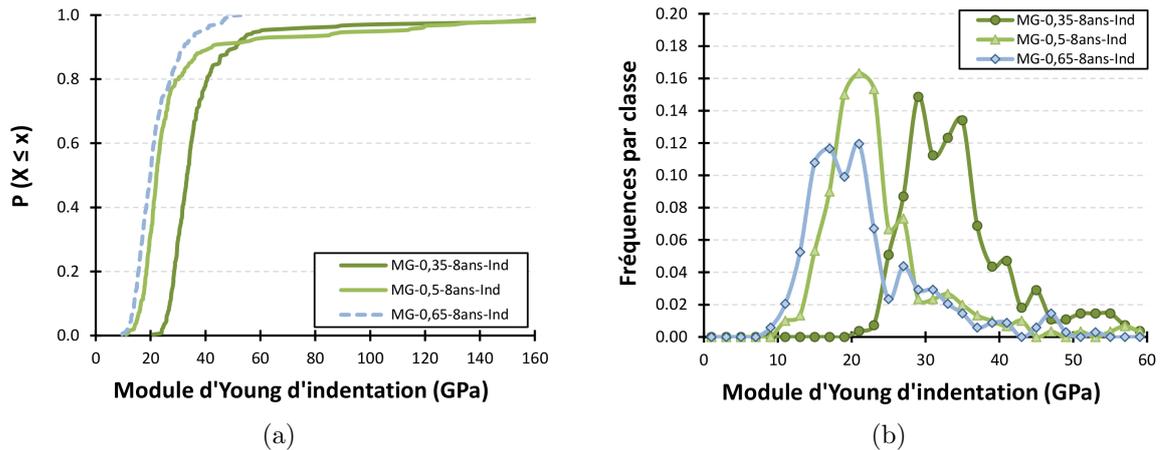


Figure 6.12 – Résultats d’indentation sur les pâtes de ciment des mortiers non fissurés MG-(0,35-0,5-0,65)-8ans-Ind pour au moins 250 indents réalisés avec une force de 10 mN : a) fonction de répartition et, b) densité de probabilité. La fonction de répartition associée à l’échantillon MG-0,65-8ans-Ind est une estimation réalisée en filtrant les résultats à 50 GPa étant donné la mesure de forts modules d’Young probablement associés à la proximité avec des grains de sable.

Les paramètres d’entrée de l’algorithme de déconvolution, à savoir le nombre de phases et les modules d’Young et écarts-types associés, influencent sensiblement les résultats, notamment les valeurs de modules d’indentation déconvolués associés aux anhydres comme l’illustre la figure 6.13a. Dans le cas où on fait l’hypothèse de départ que la pâte est composée de 5 phases (idéalement les distributions normales correspondraient aux C-S-H de faible densité, aux C-S-H de haute densité, à la portlandite, aux valeurs obtenues en frontière d’anhydres et les anhydres), on distingue clairement une imprécision sur la détermination des modules d’indentation associés aux phases de module élevé. Cette imprécision est vraisemblablement imputable à l’écart-type élevé des modules des phases anhydres dû à la grande proportion d’indents à la frontière entre anhydres et pâte. Pour les phases de modules plus faibles, i.e. les phases hydratées a priori, la dépendance des résultats aux paramètres d’entrée est bien plus faible. Ainsi, une fois les mesures d’indentation réalisées, l’algorithme de déconvolution est stable. Il est donc possible de comparer différentes pâtes entre elles. Pour une erreur faible (par exemple 0,12 pour le cas de la déconvolution à 5 phases appliqué à l’échantillon P-0,35-2m-Ind 10mN), la variation entre différents résultats fournis par l’algorithme est limitée (sauf pour les modules élevés). De ce fait l’écart-type des différentes valeurs moyennes calculées par l’algorithme (au maximum 0,5 GPa pour les deux premières phases, mais 1,6 GPa pour le « pic » de module autour de 37,4 GPa, ce qui pourrait expliquer les débats à propos de cette valeur attribuée à la portlandite) est bien inférieur à l’écart-type associé aux distributions expérimentales approximées par des lois normales (respectivement 8 et 3,5 fois plus grand avec des valeurs croissantes).

Etant donné que le module d’indentation attribué à la troisième phase semble assez variable, il peut être intéressant de voir quelle influence a la valeur calculée de ce module sur la répartition des phases entre hydrates entre eux ou entre hydrates et anhydres. Ainsi, comme on le remarque sur la figure 6.13b, la proportion des phases hydratées diminue légèrement en même temps que le module d’indentation moyen attribué à la phase 3 (ce qui est logique si les écarts-types restent à peu près constant) mais cet effet

reste relativement limité pour une variation assez étendue du module attribué à la phase « portlandite » (entre 35,9 GPa et 42,2 GPa). De plus, il convient de noter que la majorité des résultats de déconvolution associés à une faible erreur mènent plutôt à un faible module pour la phase « portlandite » dans ce cas de la pâte P-0,35-2m-Ind 10mN, donc si on ne retient que les résultats qui minimisent l'erreur (pratique appliquée dans toutes les autres études), la variation de répartition induite est encore plus limitée. Néanmoins, ces résultats dépendent l'implémentation de l'algorithme. Il apparait donc important, dans la cadre général de l'analyse des résultats d'indentation par déconvolution, de fournir des indicateurs de l'effet de l'algorithme, ses entrées et les hypothèses associées, sur les résultats obtenus comme nous avons essayé d'en présenter ici.

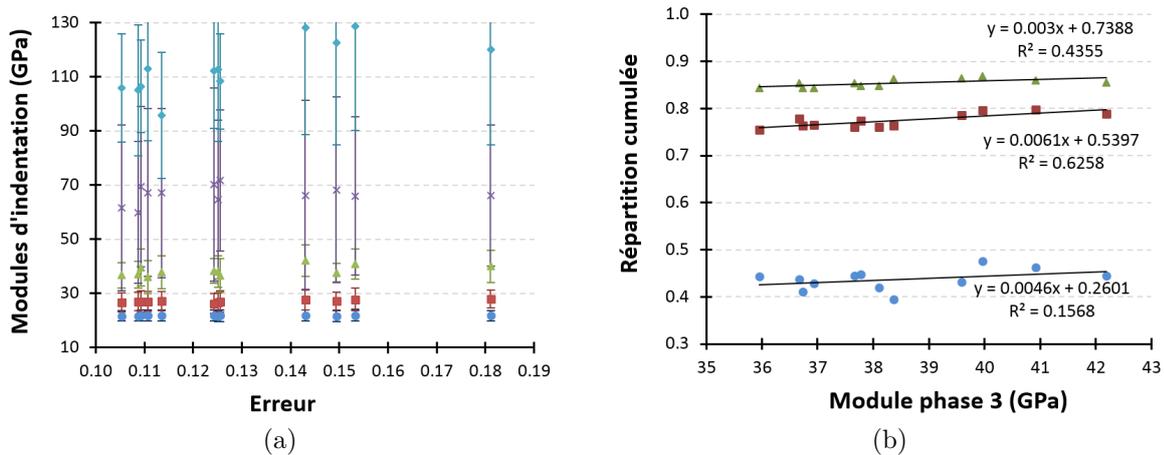


Figure 6.13 – Variabilité des résultats de l'algorithme de déconvolution pour plusieurs paramètres d'entrée appliqués au cas de l'échantillon P-0,35-2m-Ind 10mN en considérant initialement 5 phases : a) modules d'indentation attribués aux différentes phases en fonction de l'erreur et, b) influence du module d'indentation attribué à la troisième phase sur les proportions des phases.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la force d'indentation. Le choix de cette force résulte d'un compromis entre la nature de l'échantillon, à la fois la taille des phases et leur répartition, et, de l'autre côté, la qualité de polissage. La profondeur d'indentation, qui dépend de la force d'indentation, induit que les propriétés mécaniques obtenues peuvent être représentatives de plusieurs phases. Pour cela, l'algorithme de déconvolution a un intérêt. Cependant il est aisé d'imaginer qu'en cas d'une profondeur de pénétration trop importante, seules des propriétés homogénéisées peuvent être obtenues et l'algorithme de déconvolution fournit des résultats biaisés. La figure 6.14 montre que la force d'indentation sélectionnée a peu d'impact sur les modules des phases obtenus, si ce n'est sur les modules des anhydres. Le module d'indentation attribué aux anhydres après déconvolution diminue en effet très sensiblement avec la force d'indentation. A notre avis, cela peut provenir de deux facteurs : la mauvaise planéité des anhydres ou la disparité de leur composition traduite aussi par le fort écart-type de la distribution normale qui leur est attribuée. Les modules d'indentation attribués aux trois premières phases semblent aussi un peu diminuer avec la force d'indentation. Associer une valeur précise à une phase donnée semble donc risqué. La force d'indentation semble aussi avoir un impact sur les proportions des phases obtenues grâce à l'algorithme d'indentation. Même si les mesures devraient idéalement être réalisées sur une même zone pour obtenir les indents exactement aux mêmes endroits, ce qui n'est pas le cas, il semblerait que l'augmentation de la force

d'indentation tend à un augmenter le nombre de valeurs autour des valeurs médianes de l'ordre de 30 GPa.

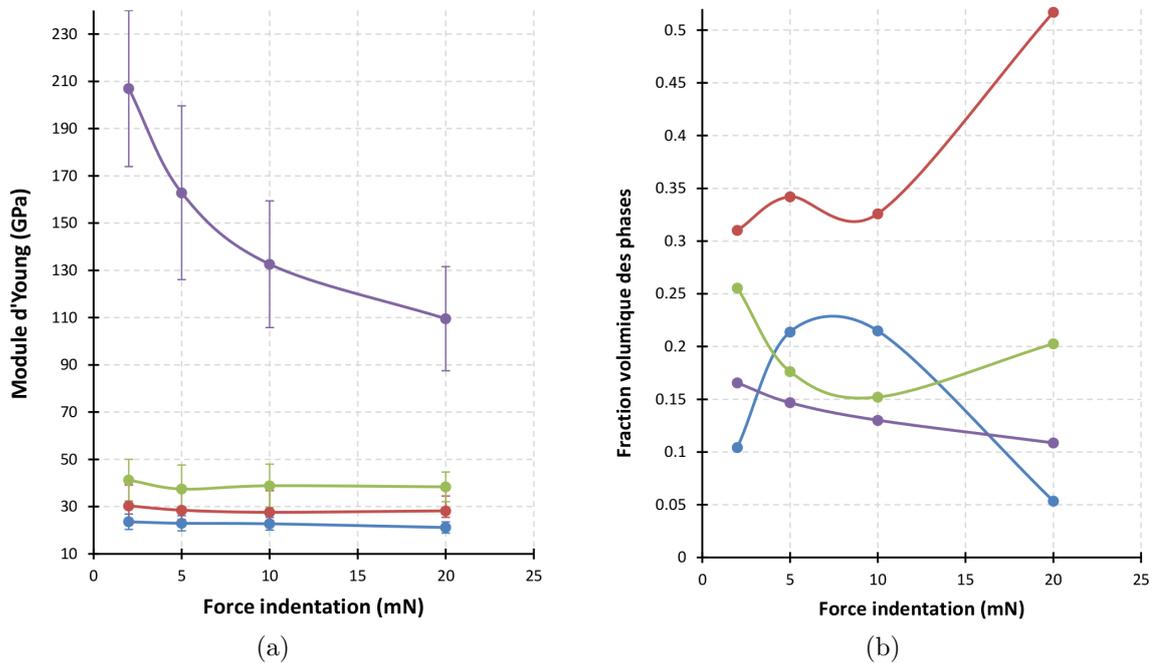


Figure 6.14 – Variabilité des résultats de l'algorithme de déconvolution pour plusieurs force d'indentation (échantillon P-0,25-2m-Ind 10mN) : a) modules d'Young calculés pour les trois premières phases et la dernière phase et, b) proportions correspondantes des phases.

Les valeurs moyennes de modules d'indentation identifiées par l'algorithme de déconvolution appliqué plusieurs fois aux différentes pâtes de ciment étudiées sont regroupées dans le tableau 6.1. Les valeurs obtenues sont assez proches des valeurs obtenues dans la littérature lorsqu'un algorithme de déconvolution à 5 phases est utilisé. En revanche, pour les valeurs de force d'indentation testées, les valeurs des modules calculées dépendent du rapport E/C comme illustré par la figure 6.15. En effet, pour les pâtes d'un même âge, le module d'indentation moyen diminue sensiblement à mesure que le rapport E/C augmente. Cela impliquerait que la présence locale d'eau diminue la résistance intrinsèque des phases. Ce qui est étonnant c'est que cet effet semble aussi valable pour les anhydres de module élevé. La répartition des phases déterminée par déconvolution semble aussi suivre une logique : avec l'augmentation du rapport E/C, la quantité d'anhydres diminue et les C-S-H de faible densité sont moins nombreux au profit de C-S-H de plus haute densité. De même, il y a une nette différence entre les pâtes âgées de 2 mois et celles âgées de 8 ans : les valeurs de module d'indentation attribuées aux C-S-H sont bien plus regroupées dans le cas des pâtes anciennes, ce qui pourrait traduire l'homogénéisation, soit vers des modules d'indentation proches de 30 GPa pour le mortier de rapport E/C égal à 0,35, soit vers 20 GPa pour les mortiers de rapport E/C de 0,5 et 0,65.

Pour obtenir plus de détails sur la proportion des différentes phases, il est possible d'observer la zone indentée a posteriori au MEB. Cependant, le repérage de la zone indentée n'est pas aisé étant donné la différence de rendu entre les images du MEB et les images issues de microscopes optiques ainsi que les éventuelles transformations subies par les différentes images numériquement (symétries). De ce fait, nous n'avons pas réussi à localiser individuellement chaque indent, mais seulement une zone correspondant ap-

Tableau 6.1 – Modules d’indentation issus de l’algorithme de déconvolution pour les différents échantillons de pâte de ciment (déconvolution suivant 5 phases sauf pour l’échantillon MG-0,65-8ans-Ind 5mN où une déconvolution à 3 phases a été appliquée pour les valeurs inférieures à 45 GPa).

Nom de l'échantillon	Modules d'indentation des phases				
	Module $\pm$ écart-type moyen (GPa)				
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
P-0,25-2m-Ind 2mN	23,6 $\pm$ 3,2	30,3 $\pm$ 5,4	41,2 $\pm$ 8,7	91 $\pm$ 45	206 $\pm$ 33
P-0,25-2m-Ind 5mN	22,9 $\pm$ 3,2	28,5 $\pm$ 3,9	37,4 $\pm$ 10	60 $\pm$ 21	162 $\pm$ 36
P-0,25-2m-Ind 10mN	22,7 $\pm$ 2,6	27,6 $\pm$ 3,4	38,8 $\pm$ 9,0	57 $\pm$ 24	132 $\pm$ 26
P-0,25-2m-Ind 20mN	21,1 $\pm$ 2,3	28,2 $\pm$ 2,7	38,3 $\pm$ 6,3	51 $\pm$ 14	109 $\pm$ 22
P-0,35-2m-Ind 10mN	21,7 $\pm$ 2,0	27,0 $\pm$ 3,6	37,4 $\pm$ 5,6	65 $\pm$ 29	105 $\pm$ 22
MG-0,35-8ans-Ind 5mN	20,2 $\pm$ 1,3	31,1 $\pm$ 4,0	40,1 $\pm$ 4,3	54 $\pm$ 4	119 $\pm$ 75
MG-0,5-8ans-Ind 5mN	20,7 $\pm$ 3,5	30,1 $\pm$ 4,2	39,7 $\pm$ 7,0	82 $\pm$ 15	109 $\pm$ 79
MG-0,65-8ans-Ind 5mN	18,0 $\pm$ 1,9	29,1 $\pm$ 3,6	38,6 $\pm$ 4,8	/	/

proximativement à la zone indentée du l'échantillon P-0,35-2m-Ind, comme illustré par la figure 6.16. On voit ainsi que pour une force d'indentation de 10 mN, certains indents déforment plusieurs phases même si leur empreinte fait généralement moins de 5  $\mu\text{m}$  (c'est à dire environ 4 fois la profondeur maximale de pénétration). Ainsi, pour cette force, l'emploi de l'algorithme de déconvolution se justifie. Grâce à une analyse EDS rapide de quelques images et en utilisant l'algorithme de détection des phases associé au logiciel, on peut calculer approximativement la proportion des phases : 30 % pour les C-S-H de haute densité (même si cette valeur est surévaluée comme l'indique la trop grande proportion de bleu sur l'image), 22 % à 25 % de C-S-H de faible densité (même si cette valeur semble sous-estimée), entre 15 % et 19 % de portlandite et entre 12 % et 17 % d'anhydres, avec environ 10 % non attribués. Ainsi, les résultats d'indentation réalisés (présentés figure 6.15b) sont en bon accord avec la mesure obtenue par analyse EDS. Toutefois, il semble exister une tendance à la surestimation du volume de la phase avec un module d'indentation intermédiaire autour de 30 GPa. Cela s'explique très probablement par les indents réalisés entre deux phases (par exemple entre une phase de module proche de 20 GPa et une phase de module proche de 40 GPa). C'est pour cela qu'il convient de réaliser les tests avec la force la plus faible possible pour une qualité de polissage donnée afin d'éviter cet effet. Une autre solution pourrait être d'introduire des lois mélanges dans l'algorithme de déconvolution.

En conclusion, les essais d'indentation constituent un bon moyen de connaître les propriétés micro-mécaniques des matériaux cimentaires. Le repérage des phases indentées et l'utilisation de profondeurs de pénétration limitées sont souhaitables, mais, sous certaines précautions, il est possible d'obtenir des résultats intéressants, au moins de manière comparative, pour des forces d'indentation nous plaçant à la frontière entre nano-indentation et micro-indentation, c'est à dire de l'ordre de 2 mN à 20 mN.

### 6.2.2 Micro-indentation sur pâtes fissurées éventuellement cicatrisées

Afin d'obtenir des données micro-mécaniques en rapport avec l'auto-cicatrisation, nous avons mené deux types d'essais : des essais sur les produits de cicatrisation créés dans les

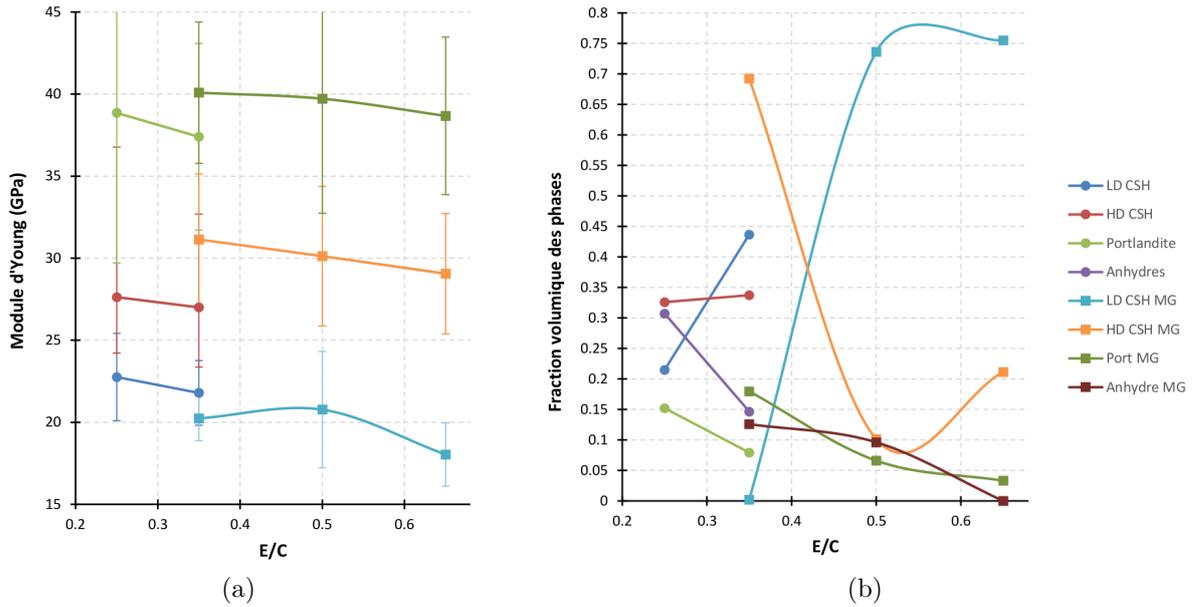


Figure 6.15 – Influence du rapport E/C sur les résultats d'indentation déconvolués : a) modules d'Young et, b) proportions des phases.

fissures artificielles de forme semblable à la portlandite observée au MEB, et des essais aux abords d'une fissure cicatrisée puis refissurée.

L'indentation sur les produits de cicatrisation a fourni des informations limitées. En effet, en impactant des cristaux de portlandite, dont l'image obtenue au MEB a posteriori est présentée par la figure 6.17a, la vitesse d'approche de l'indent de  $1 \mu\text{m/s}$  ainsi que la vitesse de chargement de  $20 \text{ mN/s}$  on conduit à un enfoncement conséquent en début de chargement, sûrement dû à une perte d'adhérence entre le cristal et la matrice comme l'illustre la figure 6.17b. Ainsi, il apparaît que les deux cristaux de portlandite indentés ont un assez mauvais lien avec la matrice. Cependant, les cristaux ne s'effondrent pas totalement dans la fissure puisque on obtient au final une courbe de chargement d'un aspect correct. Néanmoins, il semblerait que les valeurs obtenues à la suite de ce test (module d'indentation inférieur à  $10 \text{ GPa}$  et dureté Mertens inférieure à  $0,1 \text{ GPa}$ ) soient très inférieures aux valeurs rapportées pour les hydrates de pâtes de ciment non fissurées (au moins  $20 \text{ GPa}$  pour les C-S-H de faible densité et dureté Mertens supérieure à  $1 \text{ GPa}$  (Ulm *et al.*, 2007)). Pour obtenir des valeurs plus réalistes, il faudrait vraisemblablement imprégner les échantillons avant de les polir, en veillant à indenter les produits de cicatrisation assez loin de la résine pour ne pas influencer les résultats d'indentation par les propriétés de la résine. Etant donné la taille de nos fissures artificielles de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ , cette solution nous est apparu difficilement réalisable à la vue de la taille de indents réalisés.

Nous avons donc opté pour une autre stratégie de caractérisation indirecte. Une éprouvette de pâte de ciment ayant cicatrisé plusieurs mois (P-0,35-2m-Ind) a été re-fissurée. Puis la zone la plus proche de la fissure nouvellement créée a été indentée, car à défaut de pouvoir être certain qu'il s'agissait de produits de cicatrisation, certains produits de cette zone présentaient une couleur blanche au microscope optique. Ainsi, il est possible que les produits indentés ne soient pas des produits de cicatrisation mais il peut être intéressant de connaître les abords des fissures cicatrisées pour comprendre notamment pourquoi la fissure se propage préférentiellement à cet endroit même après cicatrisation. Etant donné la planéité correcte obtenue après polissage il a été décidé de réaliser une matrice d'indents de  $10 \text{ mN}$  espacés de  $5 \mu\text{m}$  dans une direction et de  $10 \mu\text{m}$  dans l'autre

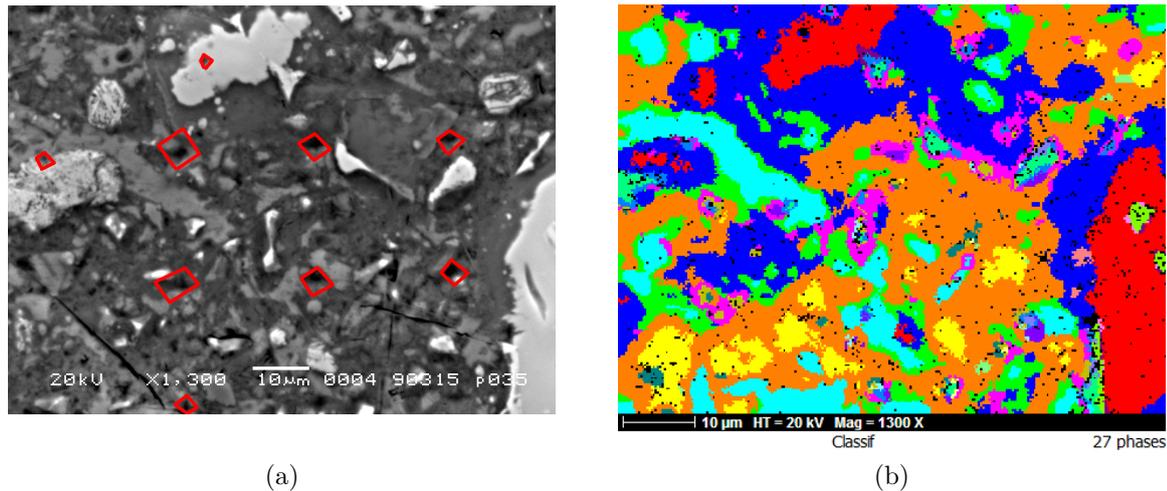


Figure 6.16 – Visualisation au MEB d’une sous-zone de la matrice d’indents réalisée sur l’échantillon P-0,35-2m-Ind : a) repérage des indents et, b) coloration des différentes phases détectées par le logiciel de post-traitement des données issues de la sonde EDS.

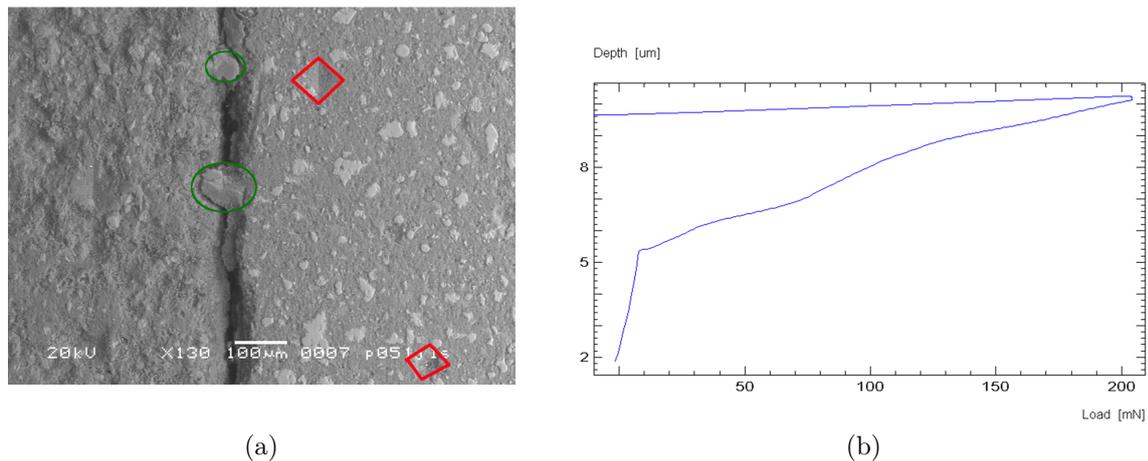


Figure 6.17 – Essai d’indentation sur des produits de cicatrisation : a) Visualisation au MEB des cristaux indentés avec indents de repérage et, b) courbe profondeur d’indentation - charge obtenue.

direction, comme illustré par la figure 6.18. La zone en haut à gauche de cette matrice est celle qui présentait l’aspect blanc. On peut noter que les anhydres sont clairement visibles sur l’image et il en reste assez proches de la fissure à environ  $30\ \mu\text{m}$ . Néanmoins, ils sont sensiblement moins gros que ceux présents dans la matrice (y compris à d’autres endroits le long de la fissure), ce qui indique probablement leur meilleure hydratation du fait de la présence proche de la fissure.

La cartographie des valeurs de modules d’indentation présentée en figure 6.19 révèle la présence de très faibles modules de l’ordre de  $15\ \text{GPa}$  à  $20\ \text{GPa}$  dans la zone située en haut à gauche de l’image. Les courbes d’indentation correspondantes présentent une forme classique en phase de chargement, il est donc peu probable que ces mesures soient influencées par la présence proche de la fissure. De plus les mesures correspondantes à la partie en bas à droite de l’image retranscrivent bien la présence d’anhydres aux modules élevés.

Le nombre d’indents correspondant à des modules inférieurs à  $25\ \text{GPa}$  est conséquent

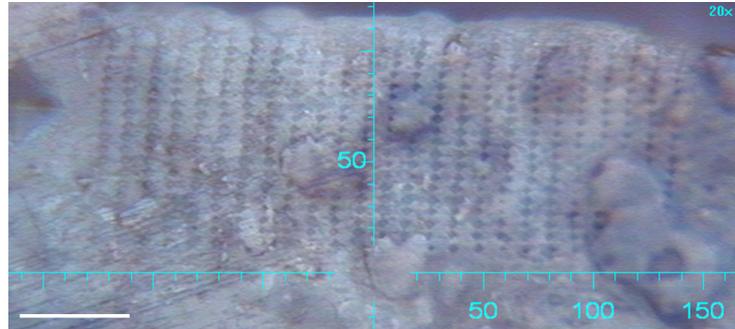


Figure 6.18 – Observation au microscope de la zone indentée proche de la fissure cicatrisée et refissurée (unités du réticule en micromètres, la barre d'échelle représente 50  $\mu\text{m}$ ).

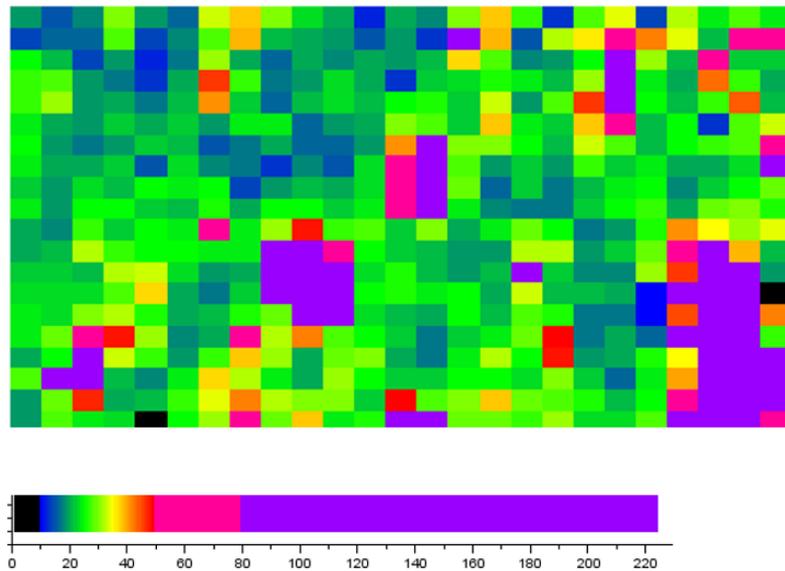


Figure 6.19 – Cartographie des modules d'indentation calculés pour la zone d'indentation située à proximité de la fissure cicatrisée puis refissurée présentée en figure 6.18.

dans les premiers 40 - 50  $\mu\text{m}$  de la matrice (environ 60 % du total), ce qui correspond à une distance réelle au bord de la fissure d'environ 50 à 60  $\mu\text{m}$  comme l'illustre le graphique présenté en figure 6.20.

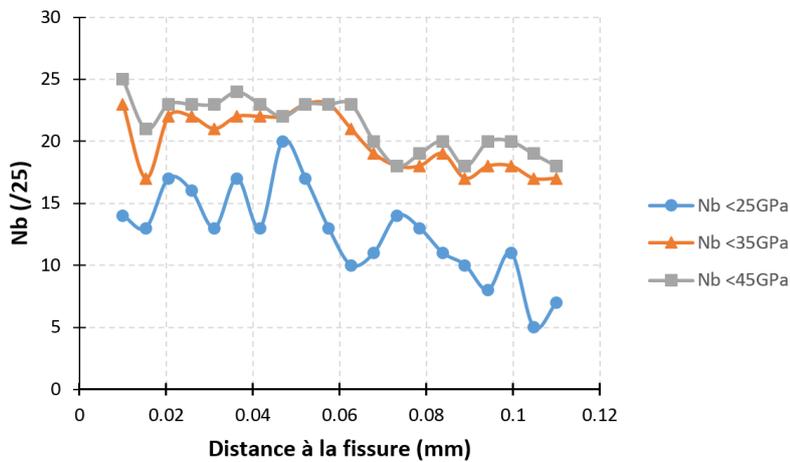


Figure 6.20 – Répartition des modules d'indentation en fonction de la distance à la fissure.

Ainsi, en appliquant l'algorithme de déconvolution sur les valeurs obtenues dans les premiers 40  $\mu\text{m}$ , il semble apparaître qu'une nouvelle distribution normale apparaît avec un pic à 14,8 GPa et un écart-type de 1,4 GPa alors que les autres modules d'indentation sont similaires à ceux rapportés dans le tableau 6.1 pour l'échantillon P-0,35-2m-Ind 10mN. La proportion cumulée attribuée à ce pic et au pic suivant aux alentours de 21 GPa est de 55 %, ce qui correspond à l'analyse brute. Cette tendance s'explique par la faible proportion de modules de l'ordre de 30 GPa. Ainsi, il apparaîtrait que des produits de faible résistance mécanique sont créés aux abords de la fissure (dans la fissure ou dans les premières dizaines de micromètre à l'intérieur de la matrice), ou alors que les produits présents avant la fissuration initiale se retrouvent dégradés du fait de la présence proche d'eau dans la fissure.

## Bilan

Selon nos observations au MEB équipé d'une sonde EDS, les produits de cicatrisation à l'origine des regains pourraient être de plusieurs natures : C-S-H, portlandite, ettringite ou même C-A-S-H du fait de la forte proportion d'aluminium dans certains produits créés au jeune âge. La cinétique de développement semble correspondre à la cinétique des regains mesurés sur mortiers à savoir relativement rapide les premières semaines pour une fissuration au jeune âge, et vraisemblablement bien plus lente pour une cicatrisation tardive. Cela conforte donc l'idée que les regains sont majoritairement attribuables aux produits d'hydratation secondaire, selon le degré d'hydratation de l'échantillon au moment de sa fissuration. Mais il reste difficile d'expliquer la différence entre les regains de rigidité et les regains de résistance. A la vue de nos résultats, il est probable que la rigidité est restaurée de manière rapide et soudaine dès que les premiers produits de cicatrisation tels que l'ettringite ou les C-A-S-H traversent la fissure. En revanche, les regains de résistance se développent graduellement dans le temps à mesure que les liens entre les lèvres de fissure sont plus nombreux. A la lumière des résultats d'indentation, il apparaît néanmoins que le lien entre certains cristaux de portlandite et la matrice est faible, ce qui indiquerait qu'ils ont un rôle limité dans les regains mécaniques. Enfin, les indents réalisés à proximité

d'une fissure cicatrisée et refissurée, indiquent la présence de zones de faibles propriétés mécaniques avec des modules d'indentation de l'ordre de 15 GPa, ce qui pourrait expliquer pourquoi même après cicatrisation, la zone cicatrisée reste une zone faible propice à la propagation d'une nouvelle fissure.

Le développement d'essais à différentes échelles nous a donc permis de quantifier les regains mécaniques et de proposer des scénarios plus précis quant à leur origine et leur développement. Néanmoins, la difficulté d'implémentation de certains essais comme ceux de fissuration au jeune âge ou de création de fissure artificielles réduit la quantité de résultats et limite l'étude des paramètres influençant le phénomène (l'influence d'additions n'a pas été traitée par exemple). Pour pallier ces difficultés expérimentales et obtenir un regard nouveau sur le phénomène, nous avons donc développé des modèles relatifs aux regains mécaniques que nous présenterons dans les chapitres suivants.



## Modèles chemo-hydro-mécaniques

Dans ce chapitre, deux modèles chemo-hydro-mécaniques sont présentés pour la caractérisation des regains mécaniques possibles grâce à l'auto-cicatrisation. Un premier modèle mésoscopique est établi dans le but d'étudier les capacités de regains mécaniques d'éprouvettes de mortier de béton à ultra hautes performances. L'objectif principal de ce modèle s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus par Sébastien Granger ([Granger, 2006](#); [Granger et al., 2007](#)) est d'obtenir des informations sur les propriétés des produits de cicatrisation et leur répartition. Ce travail s'inscrit dans la continuité des premiers travaux de modélisation réalisés par [Granger \(2006\)](#). Les éprouvettes réalisées expérimentalement par [Granger et al. \(2007\)](#) avaient un rapport E/C faible de 0,2, a priori propice au développement de la cicatrisation et présentaient des fissures fines de largeurs initiales 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  ou 30  $\mu\text{m}$ , qui, comme nous l'avons vu précédemment, rendent possible le développement des regains mécaniques. Dans la seconde partie de ce chapitre, un modèle micro-mécanique basé sur le couplage d'un logiciel d'hydratation (CEMHYD3D) et d'un logiciel de modélisation aux éléments finis (Cast3M) sera présenté. Ce modèle se veut complémentaire du premier modèle dans le sens où il permet d'obtenir des informations à une échelle inférieure.

## 7.1 Modèle mésoscopique

### 7.1.1 Description du modèle

#### 7.1.1.1 Hypothèses

La simulation du processus de cicatrisation repose sur une décomposition en trois processus élémentaires :

- un premier problème mécanique correspondant à la création initiale de la fissure par flexion trois points (P1),
- un problème chemo-hydrique de cicatrisation par poursuite de l'hydratation à proximité de la fissure par immersion dans l'eau (P2),
- un deuxième problème mécanique pour le rechargement des éprouvettes cicatrisées (P3).

En appelant  $V$  le volume représentant l'échantillon, les problèmes mécaniques (P1) et (P3) peuvent être décrits par la résolution des équations dont les solutions sont les champs de déplacement ( $\bar{u}(\bar{y})$ ), les champs de déformation ( $\bar{\varepsilon}(\bar{y})$ ) et de contrainte ( $\bar{\sigma}(\bar{y})$ ) reliés par le tenseur de rigidité  $\tilde{C}^t(\bar{y})$  d'ordre quatre dépendant du temps (à  $t = 0$  il correspond au problème (P1), à  $t > 0$  il correspond au problème (P3)) et la déformation plastique  $\bar{\varepsilon}^p(\bar{y})$ , tels que :

$$\overline{\text{div}}\bar{\sigma} = \bar{0}, \quad y \in V \quad (7.1)$$

$$\bar{\sigma}(\bar{y}) = (1 - d(\bar{y}))\tilde{C}^t(\bar{y}) : (\bar{\varepsilon}(\bar{y}) - \bar{\varepsilon}^p(\bar{y})), \quad y \in V \quad (7.2)$$

$$\bar{\varepsilon}(\bar{y}) = \frac{1}{2}(\overline{\nabla}\bar{u}(\bar{y}) + {}^t\overline{\nabla}\bar{u}(\bar{y})), \quad y \in V \quad (7.3)$$

Des conditions aux limites en déplacement  $\bar{U}_i$  ou en force  $\bar{F}$  sont considérées sur les frontières  $\Gamma_i^u$  (resp.  $\Gamma^\sigma$ ) pour les problèmes (P1) et (P3) et des conditions en concentration sont appliquées sur le contour  $\Gamma^c$  de l'échantillon pour le problème (P2) :

$$\bar{u}(\bar{y}) = \bar{U}_i, \quad y \in \Gamma_i^u \quad (7.4)$$

$$\bar{F} = \bar{\sigma}(\bar{y}) \cdot \bar{n}, \quad y \in \Gamma^\sigma \quad (7.5)$$

La loi d'endommagement s'écrit sous la forme (Fichant *et al.*, 1999) :

$$d = 1 - \frac{\varepsilon_{d_0}}{\varepsilon_{eq}} \exp(B_t(\varepsilon_{d_0} - \varepsilon_{eq})) \quad (7.6)$$

où  $B_t = \frac{f_t}{\frac{G_f}{h} - \frac{f_t \varepsilon_{d_0}}{2}}$  représente un paramètre d'endommagement destiné à contrôler

la pente adoucissante en fonction de la taille  $h$  des éléments et de l'énergie de fissuration  $G_f$  (Matallah *et al.*, 2013),  $\varepsilon_{d_0} = \frac{f_t}{E}$  est le seuil de déformation et  $\varepsilon_{eq}$  la déformation équivalente ( $\varepsilon_{eq} = \sqrt{\bar{\varepsilon}^e} : \bar{\varepsilon}^e$  avec  $\bar{\varepsilon}^e$  la déformation élastique).

Pour modéliser la phase d'auto-cicatrisation (problème P2), les conditions extérieures d'humidité sont considérées en imposant une concentration initiale d'eau égale à 1 à l'extérieur de l'échantillon et égale à 0,2 dans l'échantillon afin d'obtenir un temps d'adsorption

capillaire de l'eau dans la fissure réaliste. L'entrée de l'eau dans l'échantillon avec une vitesse  $U$  est simulée par la résolution de l'équation de Fick modifiée prenant en compte l'endommagement :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D(d) \frac{\partial U^2}{\partial X^2} \quad (7.7)$$

où  $D(d)$  représente le coefficient de diffusion dépendant de l'endommagement (Picandet *et al.*, 2001; Khelidj *et al.*, 2006). L'évolution de ce coefficient est calibrée selon l'évolution du coefficient de perméabilité en fonction de l'endommagement (Khelidj *et al.*, 2006; Choinska, 2006) (équation 7.8).

$$\log(k) = (1 - d) \log(k_p) + d \log(k_d) \quad (7.8)$$

où  $k_p = u^2/12$  est la perméabilité lorsque l'endommagement est proche de 1 ( $u$  est l'ouverture de fissure) et  $k_d = k_0 \exp((\alpha D)^\beta)$  est la perméabilité pour les faibles valeurs d'endommagement entre 0 et 0,15 ( $k_0$  est la perméabilité initiale,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes entre respectivement 9,4 à 12,3 et 1,4 à 1,6) (Picandet *et al.*, 2001).

Pour des petites valeurs d'endommagement, cela correspond à une loi exponentielle et pour les endommagements proches de 1, cela rejoint la loi de Poiseuille. L'évolution du coefficient de diffusivité en fonction de l'endommagement est représentée figure 7.1.

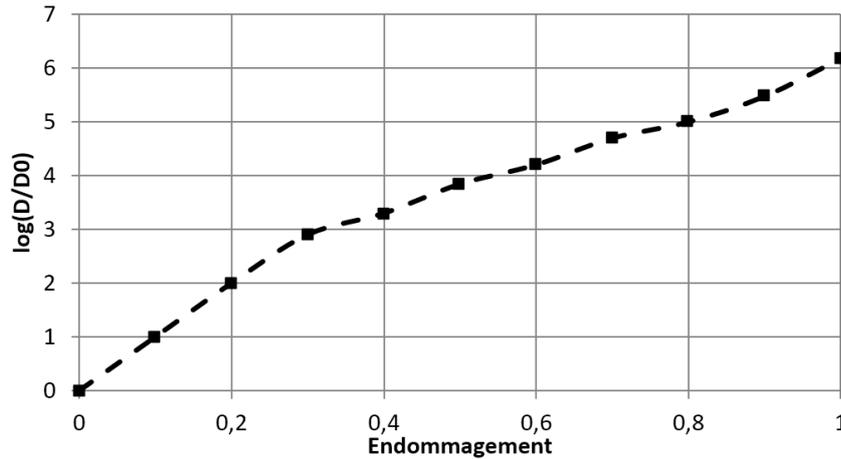


Figure 7.1 – Evolution du coefficient de diffusivité en fonction de l'endommagement adoptée pour la simulation de l'entrée de l'eau dans la fissure

La quantité locale d'eau dans la fissure est alors utilisée pour activer le processus d'hydratation qui détermine le volume de chaque constituant selon la loi d'Arrhenius (Bernard *et al.*, 2003; Grondin *et al.*, 2010) :

$$\tau_i \frac{d\xi_i}{dt} = \tilde{A}(\xi_i) \quad (7.9)$$

où  $\tilde{A}$  et  $\tau$  représentent l'affinité normalisée et un temps caractéristique et  $\xi_i$  le degré d'hydratation du clinker  $i$ .

Le processus d'hydratation conduit à la dissolution des clinkers et à la formation des hydrates avec un volume défini par :

$$V_k^p(t) = \sum_{l=1}^n (V_i^0 \frac{n_k^p M_k \rho_c}{n_l^r M_l \rho_k}) \xi_l(t), \quad k = 1, m \quad (7.10)$$

où  $V_i^0$  représente le volume initial de clinker (volume résiduel après la phase de pré-fissuration),  $V_k^p$  le volume des hydrates formés,  $M_k$  les masses molaires,  $\rho_k$  les densités et  $n_k$  les quantités en moles. L'indice  $k$  représente les produits,  $l$  les réactifs et  $c$  le ciment.

Etant donné que l'endommagement peut être défini comme la proportion de vide dans le matériau, la diminution de l'endommagement due à la cicatrisation est alors considérée proportionnelle au volume de produit de cicatrisation créé qui remplit l'espace initialement vide de la fissure :

$$d_{final} = d_{initial} - k \frac{V_{hydrates}}{V_{total}} \quad (7.11)$$

où  $k$  est un coefficient à ajuster en fonction de la valeur finale de l'endommagement après cicatrisation (une valeur de 1 est choisie dans cette étude mais, étant donné la nature réelle des regains due à la création de ponts [donc sans regains au début tant qu'aucun pont n'est créé puis avec accroissement des regains ensuite dès qu'il y a liaison] un raffinement est souhaitable). De plus, il est possible que les regains mécaniques ne soient attribuables qu'à certains produits comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. La diminution locale de l'endommagement conduit ainsi à la diminution de la quantité d'eau absorbée dans la fissure du fait de la diminution du coefficient de diffusion, ce qui rejoint l'observation expérimentale du ralentissement de la cicatrisation après quelques semaines.

Un schéma résumant le modèle est proposé figure 7.2.

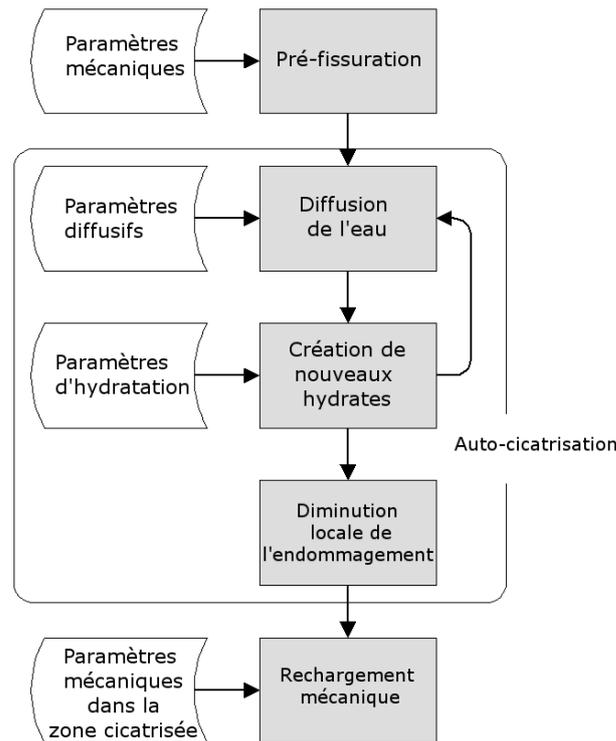


Figure 7.2 – Schéma récapitulatif du modèle mésoscopique destiné à l'étude des regains mécaniques dus à la cicatrisation.

### 7.1.1.2 Description du système

Les simulations aux éléments finis ont été réalisées sur des poutres de dimensions 50 cm × 10 cm × 5 cm avec une entaille de profondeur 2 cm comme celles étudiées expérimentalement par Granger *et al.* (2007). Les calculs ont été réalisés en deux dimensions

en assignant une épaisseur correspondant à l'épaisseur de la poutre. La partie centrale des éprouvettes a été discrétisée par des éléments de taille  $0,75 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ . Les tests de flexion trois points ont été réalisés avant et après cicatrisation pour simuler l'étape de pré-fissuration (P1) et l'étape de rechargement (P3) destinée à quantifier les regains.

Un déplacement vertical par paliers de  $0,5 \mu\text{m}$  a été appliqué au-dessus de l'éprouvette, alors que des supports reproduisant la forme cylindrique des supports expérimentaux ont été placés sous l'échantillon à une distance de 40 cm l'un de l'autre comme illustré par la figure 7.3. L'ouverture de fissure (CMOD) a été calculée en analysant les déplacements relatifs de deux noeuds placés sous la poutre aux mêmes positions que les deux branches du capteur expérimental d'une ouverture initiale de 1 cm.

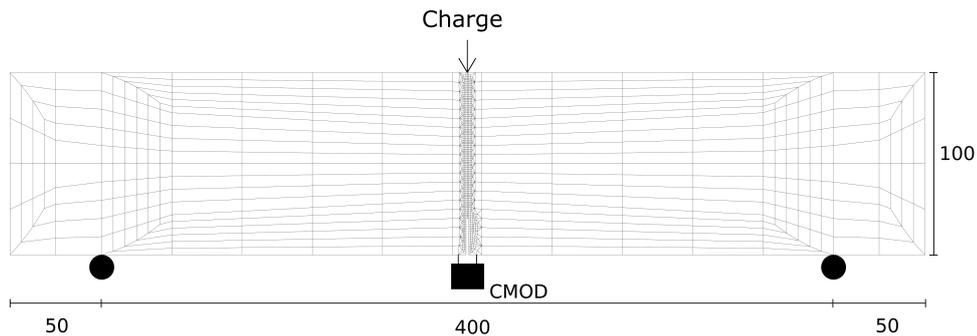


Figure 7.3 – Maillage, géométrie, schéma de position du capteur CMOD, de la force et des appuis des poutres numériques étudiées pour le modèle mésoscopique.

Pour le processus de cicatrisation, un coefficient de diffusion initial de  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  a été choisi pour les zones non endommagées (Picandet *et al.*, 2008).

Dans le but de décrire l'hydratation à une échelle mésoscopique, une fraction volumique uniforme de clinker de 0,12 a été choisie en l'absence de mesures expérimentales. Cela correspond approximativement à un volume de 50 % d'anhydres dans la pâte. La proportion volumique de clinker a été réduite à chaque pas de temps après la diffusion de l'eau selon la vitesse d'hydratation prédéfinie (égale à celle d'une hydratation primaire en première approximation). La vitesse de réaction a ensuite été réduite pour étudier son influence sur la cinétique de cicatrisation (cette hypothèse est étayée par l'observation au MEB d'anhydres avec très peu de produits de cicatrisation se développant à leur frontière [voir figure 6.5d]) ou accélérée. Plusieurs pas de temps de calcul ont aussi été étudiés pour la période de cicatrisation (de 1 s à 6 h).

## 7.1.2 Résultats

### 7.1.2.1 Pré-fissuration et paramètres mécaniques des échantillons sains

Des paramètres comme le module d'Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), les résistances en traction et en compression (resp.  $f_t$  et  $f_c$ ) avaient été mesurés expérimentalement. L'énergie de fissuration  $G_f$  a été ajustée pour obtenir une bonne correspondance entre les courbes expérimentales et les courbes numériques de pré-fissuration. Les paramètres mécaniques du modèle sont reportés dans le tableau 7.1. Ces paramètres permettent de bien reproduire la raideur initiale et la résistance maximale. Ils permettent aussi la reproduction correcte de la raideur de déchargement et des valeurs de CMOD finales (autour de  $10 \mu\text{m}$ ) qui sont essentielles puisqu'elles conditionnent la procédure de

rechargement. La figure 7.4 illustre la comparaison des courbes de pré-fissuration des éprouvettes expérimentales et numériques.

Tableau 7.1 – Paramètres mécaniques d’entrée du modèle pour la pré-fissuration des échantillons sains (les valeurs indiquées (\*) sont issues de mesures expérimentales (Granger, 2006)).

$E^*$	$\nu^*$	$f_t$	$f_c^*$	$G_f$
45 GPa	0.2	7 MPa	90 MPa	50 N/m

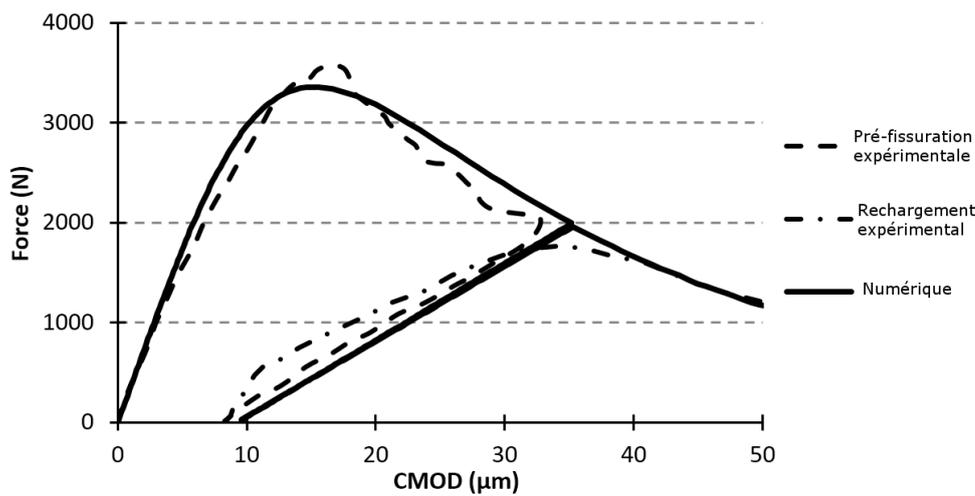


Figure 7.4 – Comparaison des courbes de pré-fissuration numérique et expérimentale (Granger *et al.*, 2007; Granger, 2006)

### 7.1.2.2 Cicatrisation

#### Influence des paramètres de cicatrisation

En considérant les hypothèses décrites précédemment, le modèle conduit à la précipitation de produits de cicatrisation tout le long de la fissure comme l’illustre la figure 7.5a, puisque la vitesse d’entrée d’eau de l’ordre de quelques secondes est très supérieure à la vitesse d’hydratation de quelques heures. Cela semble donc en accord avec les observations expérimentales réalisées sur les éprouvettes (Granger *et al.*, 2007; Granger, 2006). Cependant, en changeant la vitesse d’hydratation, notamment en l’augmentant, ce qui est possible pour l’hydratation secondaire selon Huang *et al.* (2013) du fait du volume important d’eau et d’anhydres en bordure de fissure, l’endommagement peut diminuer de manière rapide localement, ce qui conduit à une localisation des produits de cicatrisation comme l’illustre la figure 7.5b. Ensuite, la zone de cicatrisation grandit lentement vers le haut de la fissure en fonction de la loi diffusivité - endommagement considérée.

Ainsi, le modèle chemo-hydro-mécanique semble pouvoir reproduire plusieurs tendances, dont certaines semblent correspondre aux tendances observées expérimentalement. Cependant, ce modèle est particulièrement sensible aux paramètres d’entrée, dont la majorité sont mal connus (vitesse d’hydratation secondaire, relation diffusivité - endommagement) et peut conduire à des localisations des produits de cicatrisation variées. De ce fait, nous avons choisi de nous focaliser sur l’aspect mécanique du modèle en développant une procédure externe permettant de localiser les produits de cicatrisation en fonction de

l'analyse inverse des résultats expérimentaux puis de leur affecter des propriétés mécaniques. Ainsi, nous avons étudié principalement les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation en supposant a priori une localisation approximative donnée.

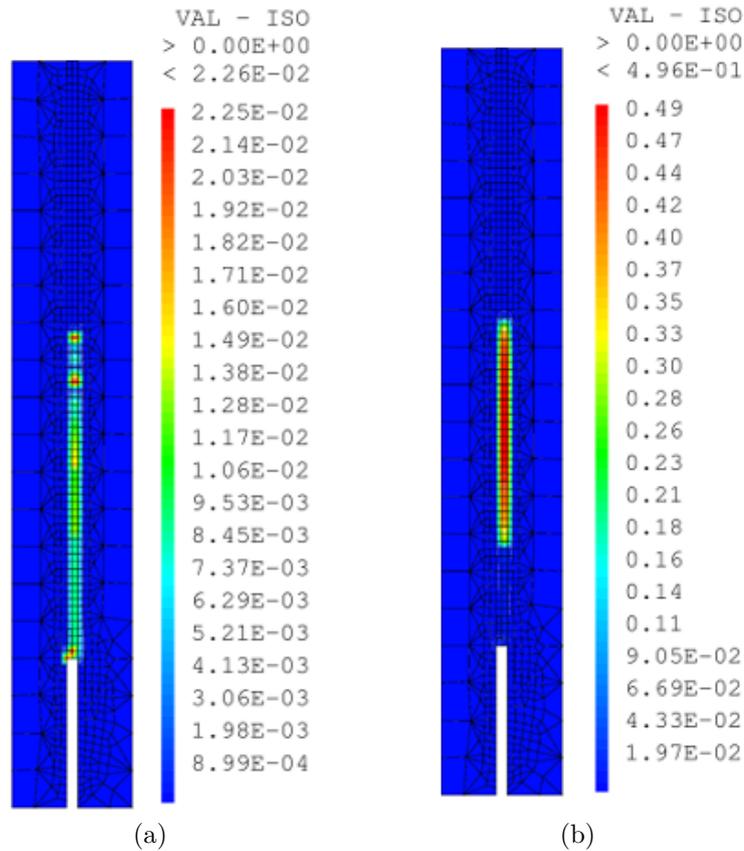


Figure 7.5 – Endommagement résiduel après 20 j de cicatrisation : a) avec un coefficient de diffusivité et une vitesse d'hydratation « normales » et, b) avec une vitesse d'hydratation accélérée (la fissure est rapidement comblée près des zones d'entrée d'eau et se comble plus lentement ensuite ailleurs).

### Procédure externe de localisation et modèle de cicatrisation à deux phases

Dans le but de limiter la dépendance des résultats à la vitesse d'hydratation et à la cinétique de diffusion de l'eau dans les zones partiellement endommagées, une procédure extérieure a été développée pour localiser les produits de cicatrisation en fonction de la largeur initiale de fissure locale. Cette procédure a été développée dans le but de facilement étudier les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation et l'influence de la taille de la zone cicatrisée. Les regains mécaniques ont été introduits à partir du bas de la fissure, là où l'eau peut réagir le plus rapidement avec les particules anhydres. Pour des fissures plus larges, il est possible que la partie concernée par les regains soit située plus haut dans la fissure, étant donné que les produits de cicatrisation se développent préférentiellement pour des largeurs de fissure initiale inférieures à 100 ou 200  $\mu\text{m}$  (Van Tittelboom *et al.*, 2012). De plus, il n'a pas été possible d'imposer des gradients de propriétés mécaniques, en fonction de la quantité de produit de cicatrisation formés par exemple.

Le calcul numérique de l'ouverture de fissure initiale a été réalisé grâce à la procédure OUVFISS implantée dans Cast3M (Matallah *et al.*, 2010). La largeur initiale de fissure calculée grâce à cette procédure est présentée par la figure 7.6a. La largeur initiale calculée

à la base de la fissure est de  $8,6 \mu\text{m}$ , ce qui paraît correct pour une valeur de CMOD voisine de  $10 \mu\text{m}$ .

Le modèle de cicatrisation à deux phases illustré par la figure 7.6b a ensuite été développé pour étudier les paramètres mécaniques des produits de cicatrisation et leur évolution à mesure de la cicatrisation. La partie basse de la fissure notée Z1, correspondant à la zone où la largeur initiale de fissure est plus grande que la limite entrée dans la procédure de localisation, s'est vu attribuer des paramètres mécaniques indépendants des paramètres mécaniques de l'échantillon sain pour représenter la zone cicatrisée (et notamment les nouveaux hydrates qui s'y créent comme les C-S-H). D'autres paramètres mécaniques ont été attribués à la partie haute de la fissure notée Z2. Cette partie est supposée représenter une zone plus faiblement cicatrisée d'un point de vue mécanique avec des produits de plus faible résistance. Ainsi, même si, a priori le modèle ne prend pas en compte la distribution des produits de cicatrisation, il permet de représenter le gradient des propriétés mécaniques à l'intérieur de la fissure.

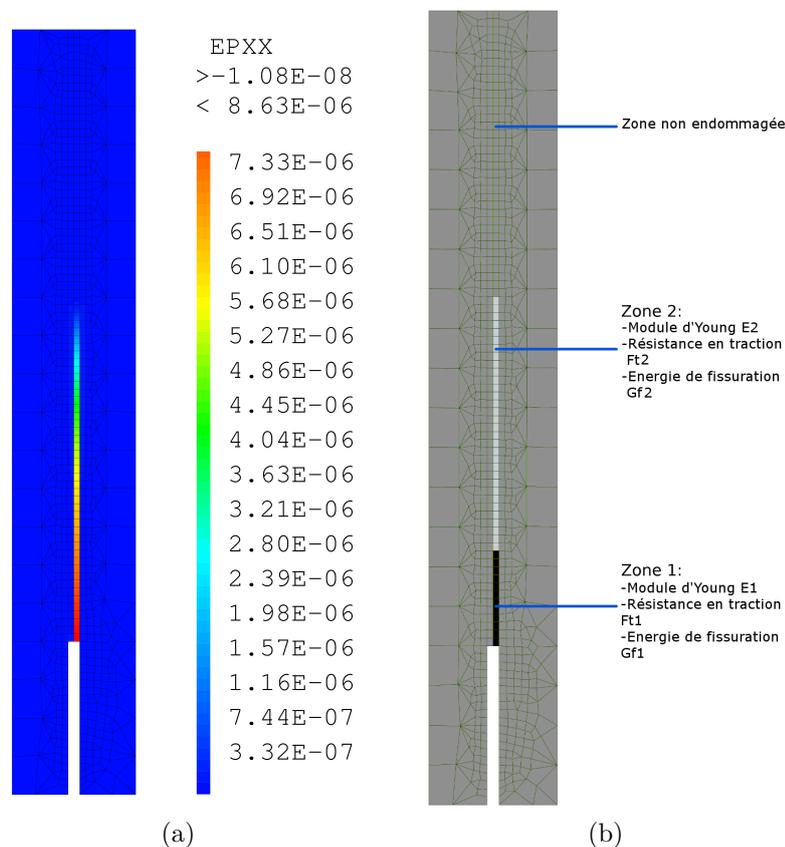


Figure 7.6 – Largeur de fissure numérique initiale (en mètres) (a) et, b) schéma explicatif du modèle de cicatrisation à deux phases.

### 7.1.2.3 Analyse des regains mécaniques numériques

#### Influence de la localisation et de l'étendue de la zone cicatrisée

Etant donné que l'intérêt principal de la procédure chemo-hydrique est la localisation de la zone cicatrisée, les influences de la position et de l'étendue de cette zone sur les regains mécaniques ont été étudiées en premier lieu grâce à la procédure de localisation externe. Plusieurs rechargements avec différentes tailles et positions de la zone cicatrisée ont donc

été effectués en attribuant les mêmes propriétés au produit de cicatrisation que le mortier sain initial en réduisant localement l'endommagement à 0.

Si la partie inférieure de la poutre n'est pas cicatrisée, la pente initiale de la courbe de rechargement force - CMOD est plus faible que toutes les pentes de rechargement obtenues expérimentalement après cicatrisation. Cela indique donc que des produits de cicatrisation sont formés dans la partie basse de la fissure, même si c'est la partie la plus large de la fissure, ce qui pourrait être expliqué par la faible ouverture de fissure comparable à la taille des particules de clinker anhydres présents à proximité qui pourraient s'hydrater rapidement et conduire à la création de produits de cicatrisation reliant les lèvres de fissure. La localisation des produits de cicatrisation pourrait vraisemblablement être différente pour des fissures de largeur initiale plus importante (100 - 300  $\mu\text{m}$ ) puisque les produits de cicatrisation ne pourraient pas traverser la fissure comme cela a été rapporté dans la littérature (Edvardsen, 1999b; Ter Heide, 2005; Van Tittelboom *et al.*, 2012) et comme nous l'avons vu grâce aux observations au MEB.

De plus, la cicatrisation dans la partie basse de la fissure n'est pas une condition suffisante pour garantir l'intégralité des regains en rigidité et en capacité portante même si le produit de cicatrisation a les mêmes propriétés mécaniques que le mortier sain (hypothèse favorable a priori). L'étendue de la zone de cicatrisation doit être « suffisante ». Dans notre modèle, une hauteur de cicatrisation d'au moins 1/4 de la hauteur de fissure initiale (ce qui correspond à la zone où la fissure est d'une largeur supérieure à 7  $\mu\text{m}$ ) semble nécessaire pour restaurer la pente initiale de la courbe force - CMOD et la capacité portante comme l'illustre la figure 7.7. Si la taille de la zone cicatrisée est plus faible (zone de largeur initiale de fissure supérieure à 8  $\mu\text{m}$  jusqu'à 8,5  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à 1/8 jusqu'à 1/10 de la fissure) la capacité portante est réduite à des valeurs proches des valeurs expérimentales mais la valeur de pente initiale est plus faible : on obtient alors un comportement bi-pente comparable à celui observé expérimentalement même si la pente initiale de la courbe de rechargement n'est pas correctement reproduite. Dans ce cas, la capacité portante de l'éprouvette cicatrisée augmente avec l'étendue de la zone cicatrisée, ce qui est en accord avec l'idée d'une progression de la cicatrisation.

Ainsi, en comparant ces premiers résultats numériques et les résultats expérimentaux montrant un regain relativement rapide de rigidité (différent du phénomène d'hysteresis), nous pouvons affirmer que du produit de cicatrisation a au moins été créé dans la partie basse de la fissure où sa largeur était initialement la plus importante et de l'ordre de la dizaine de micromètres. La cicatrisation a ensuite progressé spatialement ou quantitativement pour mener à des regains en force plus importants à mesure du temps d'immersion.

### **Influence des propriétés mécaniques des produits de cicatrisation**

Comme l'illustre la figure 7.7, la forme expérimentale bi-pente ne peut pas être parfaitement reproduite en assumant que les produits de cicatrisation ont les mêmes propriétés mécaniques que l'échantillon sain. Pour cela, des paramètres mécaniques indépendants ont été attribués aux produits de cicatrisation à travers l'utilisation du modèle à deux phases.

Selon les résultats du modèle à deux phases, l'allure bi-linéaire de la courbe de rechargement peut être principalement attribuée à la différence de module d'Young entre les deux phases. Ce résultat souligne donc l'hétérogénéité des produits de cicatrisation dans la fissure partiellement cicatrisée : une zone, située en bas de l'éprouvette dans notre cas, plus ou moins étendue, est cicatrisée avec des produits de cicatrisation présentant des bonnes propriétés mécaniques alors que d'autres zones présentent une cicatrisation beaucoup plus limitée et restent en grande partie fissurées (soit parce que spatialement

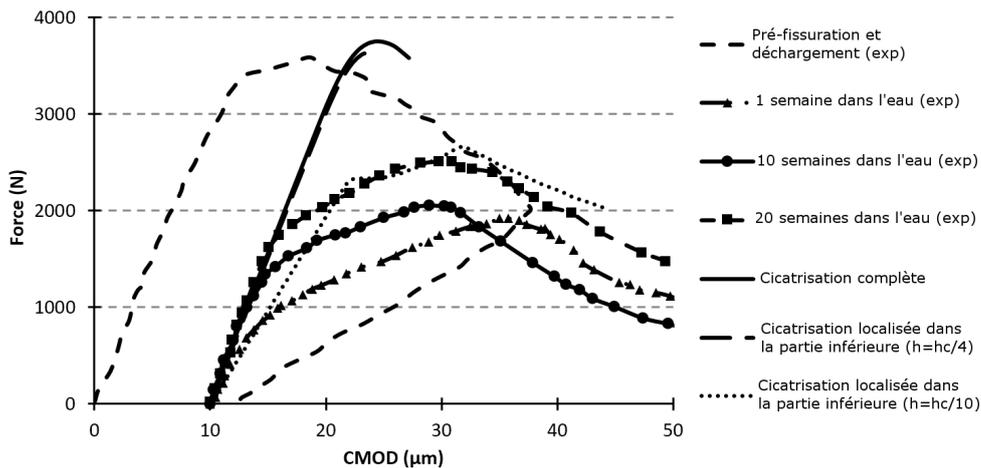


Figure 7.7 – Influence de l'étendue de la zone cicatrisée sur les courbes de rechargement mécanique numériques en comparaison avec les courbes expérimentales ( $h$  est la hauteur de la zone cicatrisée,  $hc$  est la hauteur initiale de la fissure).

les produits de cicatrisation sont moins développés, soit parce qu'ils ont des propriétés mécaniques moins bonnes).

En plus d'être influencée par l'étendue de la zone cicatrisée, la résistance maximale des éprouvettes cicatrisées est particulièrement influencée par les énergies de fissuration associées aux produits de cicatrisation. Ainsi, les faibles regains de résistance peuvent être expliqués par une énergie de fissuration plus faible pour les produits créés dans la fissure par rapport aux hydrates de la matrice saine. Cela conduit à une re-formation et une propagation plus aisée de la fissure lors de l'étape de rechargement qui a été rapportée expérimentalement (Granger *et al.*, 2007).

### Comparaison entre courbes de rechargement numériques et expérimentales, évolution des propriétés des produits de cicatrisation

Des simulations numériques ont été réalisées en ajustant la hauteur de la zone de cicatrisation  $Z1$  puis en sélectionnant les meilleurs paramètres mécaniques des zones  $Z1$  et  $Z2$  dans le but de reproduire des courbes proches des courbes expérimentales, à la fois en terme de rigidité initiale, de force de changement de pente et de résistance maximale. Ces différentes courbes obtenues pour les échéances de cicatrisation expérimentales étudiées ont été obtenues en entrant les paramètres détaillés dans le tableau 7.2 et sont représentées dans la figure 7.8.

On peut noter une légère surestimation de la charge correspondant au changement de pente sur toutes les courbes de rechargement numériques qui s'explique par la non continuité des paramètres mécaniques entre les deux zones du modèle à deux phases. De plus, la courbe de rechargement numérique dans le cas non cicatrisé correspond grossièrement à la courbe expérimentale puisque le modèle mécanique considéré ne reproduit pas le caractère hystérétique dû aux frictions entre les lèvres de fissure.

Selon les résultats obtenus, la taille de la zone  $Z1$  augmente à mesure de la cicatrisation. Cela indique que, même si la création des premiers produits de cicatrisation semble très rapide, des produits de cicatrisation sont toujours créés après plusieurs semaines à un rythme plus lent. Ainsi, le processus de cicatrisation par poursuite de l'hydratation pourrait aussi suivre une cinétique contrôlée par les espèces présentes en surface puis être contrôlé par la diffusion comme suggéré pour le processus de précipitation de calcite (Edvardsen, 1999b).

Tableau 7.2 – Paramètres mécaniques obtenus par analyse inverse des courbes expérimentales de rechargement dans éprouvettes de Granger *et al.* (2007).

Simulation	1 semaine	10 semaines	20 semaines
Largeur de fissure de la séparation Zone1/Zone2 ( $\mu\text{m}$ )	8	7,5	7
$E_1$ (GPa)	60	60	60
$f_{t1}$ (MPa)	7,2	7,2	7,2
$G_{f1}$ (N/m)	50	60	80
$E_2$ (GPa)	15	15	20
$f_{t2}$ (MPa)	7,2	7,2	7,2
$G_{f2}$ (N/m)	20	20	25

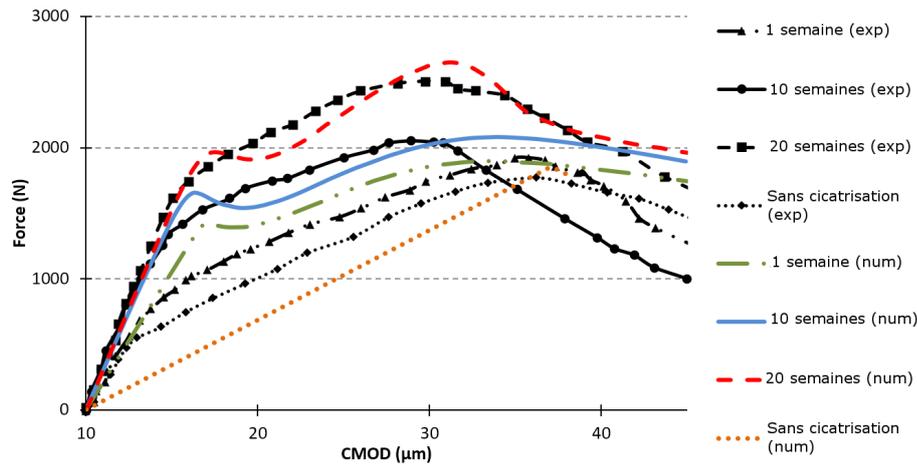


Figure 7.8 – Courbes de rechargement expérimentales et numériques pour différentes échéances de cicatrisation.

Les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation sont différentes des propriétés mécaniques du matériau sain à l'échelle mésoscopique. Le module d'Young et l'énergie de fissuration dans la zone Z1 sont supérieurs à ceux de l'échantillon sain ce qui pourrait s'expliquer par des meilleures propriétés mécaniques des produits de cicatrisation purs tels que le C-S-H par rapport au mortier. Cela confirme aussi la rigidité importante des produits de cicatrisation observée dans le chapitre précédent. On peut aussi souligner l'augmentation de l'énergie de fissuration des produits de cicatrisation de la zone Z1 avec le temps (Matallah *et al.*, 2013) ce qui indique que le produit de cicatrisation offre une meilleure résistance à la propagation de fissure à mesure que le temps de cicatrisation augmente. Les propriétés mécaniques affectées à la zone Z2 sont très faibles et correspondent bien à celles d'une zone presque complètement endommagée (avec une rigidité proche de 0, ce qui peut correspondre aux faces latérales de l'échantillon cicatrisées sur une faible épaisseur, non considérées dans le modèle 2D développé).

Le modèle mésoscopique présenté permet ainsi d'étudier les caractéristiques mécaniques des produits de cicatrisation des éprouvettes expérimentales de mortier à ultra-hautes performances réalisées par Granger (2006). La localisation et l'étendue des produits de cicatrisation a été déterminée à partir des simulations sur le modèle global chemo-thermo-hydrrique et des simulations réalisées à partir d'un modèle simplifié permettant la localisation en fonction de la largeur initiale de fissure. Les regains mécaniques dus à la cicatrisation ont été caractérisés à partir d'un modèle d'endommagement continu. Les principales conclusions qui peuvent être tirées de cette étude sont les suivantes :

- les propriétés mécaniques de la fissure cicatrisée sont globalement plus faibles que celles du mortier sain, ce qui est vraisemblablement dû en grande partie au caractère spatialement partiel de la cicatrisation qui conduit à des regains limités de capacité portante en flexion trois points,
- l'évolution des paramètres mécaniques (module d'Young, énergie de fissuration) des produits de cicatrisation en fonction du temps et/ou l'augmentation de leur proportion expliquent l'accroissement des regains à mesure du temps d'immersion dans l'eau,
- une cicatrisation partielle de la fissure à proximité des zones de contact de l'éprouvette avec l'eau extérieure peut être expliquée par la diminution de la quantité d'eau disponible dans le reste de la fissure du fait du comblement partiel de la fissure (difficulté à diffuser à travers les produits de cicatrisation).
- des propriétés mécaniques proches de celles de l'échantillon sain peuvent être obtenues pour de petites étendues de la zone cicatrisée, ce qui peut être intéressant dans le cas de la cicatrisation autonome par exemple.

Néanmoins, le développement de modèles à plus petites échelles permettrait de mieux cerner la nature des produits de cicatrisation ainsi que leur développement avant l'apparition de regains mécaniques. De plus, des modèles à des échelles inférieures permettraient une meilleure compréhension du phénomène et pourraient éventuellement permettre la calibration de modèle mésoscopiques.

## 7.2 Modèle micro-mécanique

Le développement du modèle mésoscopique présenté précédemment a fourni des informations sur les propriétés des produits de cicatrisation par analyse inverse. Mais, comme nous l'avons vu dans le chapitre 6, la cicatrisation est un phénomène microscopique qui conduit au développement de produits d'hydratation secondaire de natures variées d'une taille comprise entre quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres.

C'est pourquoi il convient de développer des modèles microscopiques afin d'étudier le phénomène plus en détails. Des modèles de ce genre ont été développés récemment (voir section 2.7), mais ces modèles ne livrent pas d'informations sur l'influence du développement des produits de cicatrisation sur les regains mécaniques. Dans cette section, nous allons donc présenter un modèle micro-mécanique basé sur le couplage d'un logiciel d'hydratation (CEMHYD3D) et d'un logiciel de modélisation aux éléments finis (Cast3M). Ce modèle se veut complémentaire du modèle précédent dans le sens où il permet d'obtenir des informations à une échelle inférieure avec ses avantages (la description plus fine) et ses inconvénients (la représentativité). Les résultats du modèle seront analysés à la lumière des expériences de flexion trois points réalisées dans le chapitre 5 et des observations microscopiques effectuées sur les pâtes de ciment présentées dans le chapitre 6.

### 7.2.1 Description du modèle

#### 7.2.1.1 De CemPy (CEMHYD3D) vers CemPP

Afin de réaliser le couplage entre CEMHYD3D et Cast3M, nous avons choisi<sup>1</sup> d'ajouter à CemPy la possibilité pour l'utilisateur de développer ses propres « passes » qui sont des additions au code originel pouvant être activées à différentes étapes lors de l'exécution. Ces passes doivent être codées sous la forme de classes C++ auxquelles une interface graphique dédiée a été associée. Les passes ont ainsi un accès complet à toute la simulation et sont faciles à utiliser grâce à l'interface graphique illustrée par la figure 7.9. Les passes peuvent être très variables : du remplacement d'éléments dans une zone donnée (pour la création de vides représentant la fissure), à l'analyse de la structure poreuse. Elles peuvent être activées via l'interface graphique pour être exécutées à différents moments prédéfinis de la simulation ou à une fréquence donnée, tout en conservant la continuité de la simulation.

#### 7.2.1.2 Génération de microstructures de pâtes de ciment

Des microstructures de taille  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  discrétisées par des voxels de taille  $1\ \mu\text{m}^3$  ont été générées en utilisant CemPP. L'hydratation est modélisée par des cycles de dissolution, diffusion, précipitation basés sur les réactions définies dans CEMHYD3D. La composition élémentaire du ciment utilisée est la formulation fournie par le cimentier. La répartition granulométrique exacte des grains de ciment mesurée par diffraction laser, reportée en annexe C.1, a été rentrée dans le modèle. Le temps d'induction  $t_0$  et le facteur de calibration  $\beta$  ont été ajustés à respectivement 4 et 0,0005 pour reproduire la cinétique d'hydratation mesurée expérimentalement par calorimétrie (voir annexe C.2).

1. à l'occasion du stage de Damien Hilloulin

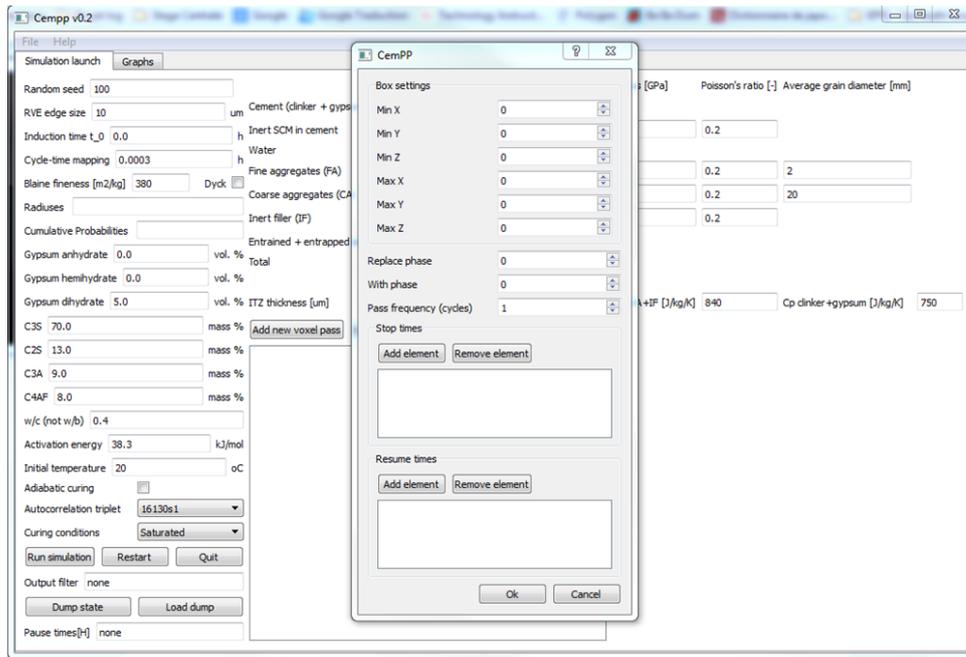


Figure 7.9 – Aperçu de l’interface graphique de CemPP avec au centre une fenêtre de définition d’une passe de transformation.

### 7.2.1.3 Cicatrisation par poursuite de l’hydratation

Les volumes produits par le code d’hydratation ont ensuite été fissurés numériquement aux âges correspondant aux âges auxquels les échantillons de mortier ont été fissurés expérimentalement soit 1 j, 3 j et 7 j. Pour ce faire, une fissure artificielle plane de largeur  $5\ \mu\text{m}$  ou  $10\ \mu\text{m}$  a été créée dans la microstructure en remplaçant une partie des voxels par des voxels d’eau en utilisant une passe. Puis le processus d’hydratation a été poursuivi en remplissant la fissure et les pores environnants par de l’eau à chaque cycle pour simuler la cicatrisation par immersion continue. Les équations de précipitation des hydrates ainsi que leur probabilité d’occurrence n’ont pas été changées pour étudier la possibilité d’utiliser le code *ad hoc* et déterminer dans quelle mesure il reproduit les observations expérimentales en termes de cinétique de cicatrisation et de nature des produits de cicatrisation. La figure 7.10 illustre le processus de cicatrisation.

Tout au long du processus de cicatrisation, les volumes cicatrisés ont été sauvegardés à différentes échéances correspondant aux durées de cicatrisation expérimentales par l’utilisation d’une passe. Des informations supplémentaires ont pu aussi être sauvegardées (distribution poreuse notamment). Ces volumes ont été analysés directement d’une part pour obtenir des informations sur la nature des produits de cicatrisation et leur distribution, ou ont été subdivisés en sous-volumes pour être entrés dans le modèle défini dans le code de calcul Cast3M pour l’obtention des propriétés mécaniques homogénéisées.

### 7.2.1.4 Calcul des propriétés mécaniques des échantillons cicatrisés

Pour quantifier les gains imputables à la cicatrisation, des tests de traction ont été réalisés sous le logiciel éléments finis Cast3M. Pour y parvenir, des sous-parties des volumes issus de CemPP ont été sélectionnées. Des sous-volumes centrés sur la fissure de taille  $20\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  (resp.  $20\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ ) ont été extraits selon les directions  $\vec{e}_1$  (perpendiculaire à la fissure),  $\vec{e}_2$  et  $\vec{e}_3$  (parallèles à la fissure) pour les fissures de largeur initiale  $5\ \mu\text{m}$  (resp.  $10\ \mu\text{m}$ ). Ces tailles de sous-volumes sont les plus petites

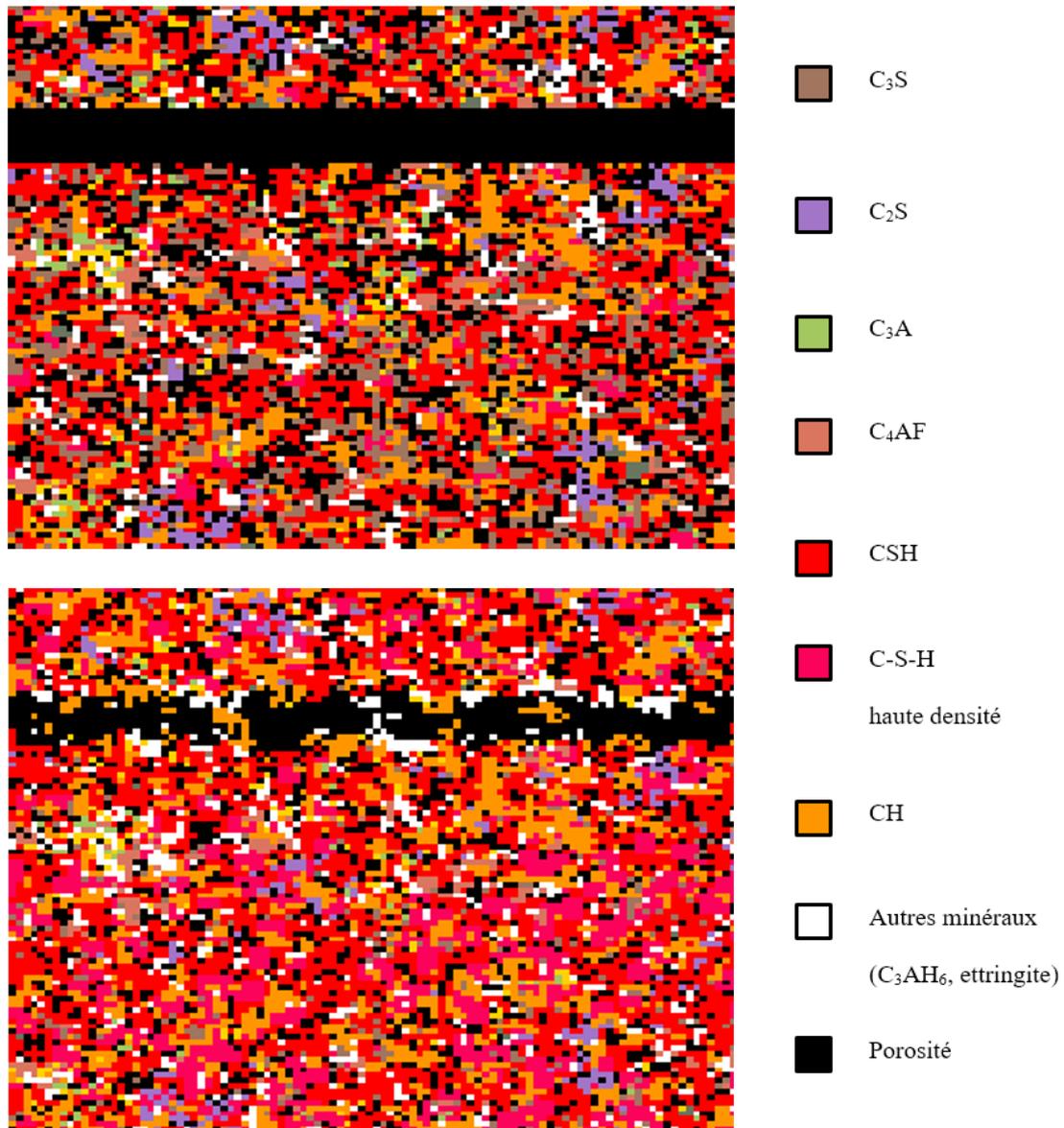


Figure 7.10 – Exemple du processus de cicatrisation en utilisant CemPP : en haut, coupe d'un volume de pâte avec une fissure de 10 µm venant d'être créée à 1 j et, en bas, même coupe après 196 h de cicatrisation.

conduisant à des résultats stables et constituent donc un compromis entre représentativité et temps de calcul. Pour des pâtes avec des inclusions de taille supérieure comme les fillers calcaires, les tailles minimales à considérer devraient vraisemblablement être plus grandes. Pour un volume initial donné (dépendant du nombre générateur de la répartition des sphères d'anhydres), les sous-volumes ont été choisis identiques pour tous les âges de création de fissures et tous les temps de cicatrisation afin d'assurer une comparaison non biaisée des capacités de cicatrisation. Des propriétés élastiques ont été attribuées aux différentes phases en fonction de résultats de nano-indentation obtenus dans la littérature et détaillés dans le tableau 7.3. Les modules élastiques homogénéisés sur le volume  $V$  ont ensuite été calculés en réalisant deux essais de traction numériques successifs :  $Y_1$  (resp.  $Y_2$ ) selon la direction  $\vec{e}_1$  (resp.  $\vec{e}_2$ ) par résolution du problème élastique linéaire classique décrit par les équations 7.12, 7.13 et 7.14, en considérant les conditions aux limites en déplacement croissants définies par l'équation 7.15 sur la frontière  $\partial V$  (resp. 7.16) en référence à la figure 7.11. Au final, les modules élastiques homogénéisés ont été pris égaux aux pentes des courbes  $(\sigma; \varepsilon)$  globales obtenues via les deux essais.

Tableau 7.3 – Modules d'élasticité attribués aux différentes phases des pâtes de ciment.

Notation cimentière	E (GPa)	$\nu$	Ref.
C <sub>3</sub> S	117,6	0,314	(Boumiz <i>et al.</i> , 1997)
C <sub>2</sub> S	Pareil que C <sub>3</sub> S		(Velez <i>et al.</i> , 2001)
C <sub>3</sub> A	Idem		(Velez <i>et al.</i> , 2001)
C <sub>4</sub> AF	Idem		(Velez <i>et al.</i> , 2001)
C-S-H	22,4	0,25	(Constantinides et Ulm, 2004)
CH	42,3	0,324	(Monteiro et Chang, 1995)

$$\overline{\text{div} \bar{\sigma}} = \bar{0}, \quad y \in V \quad (7.12)$$

$$\bar{\sigma}(y) = C^i(y) : \bar{\varepsilon}(y), \quad y \in V \quad (7.13)$$

$$\bar{\varepsilon}(y) = \frac{1}{2}(\bar{\nabla} u(y) + {}^t \bar{\nabla} u(y)), \quad y \in V \quad (7.14)$$

$$\bar{\varepsilon}(y) = \begin{cases} E_1 & \text{sur } \Gamma_1, \\ 0 & \text{sur } \partial V \setminus \Gamma_1. \end{cases} \quad (7.15)$$

$$\bar{\varepsilon}(y) = \begin{cases} E_2 & \text{sur } \Gamma_2, \\ 0 & \text{sur } \partial V \setminus \Gamma_2. \end{cases} \quad (7.16)$$

A mesure que le phénomène de cicatrisation a lieu, des ponts sont créés entre les deux lèvres de fissure et le rapport  $Y_1/Y_2$ , utilisé comme indicateur de la cicatrisation croit de 0 jusqu'à environ 1 dans le cas d'une cicatrisation parfaite. La procédure de couplage entre CemPP et Cast3M est résumée en figure 7.12.

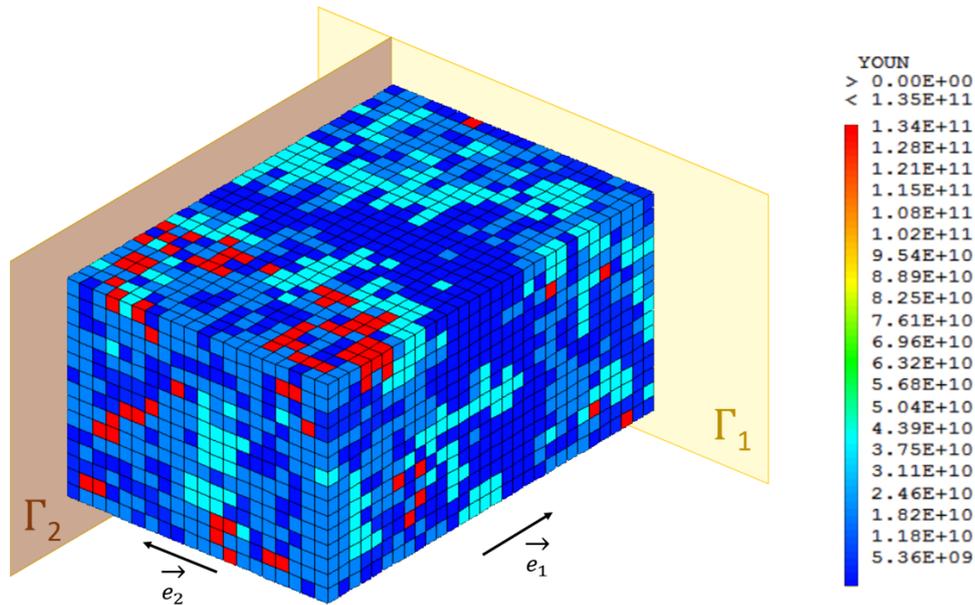


Figure 7.11 – Sous-volume utilisé pour les calculs micro-mécaniques pour l'échantillon fissuré à 24h et cicatrisé 194h (environ 8j) avec indication des conditions aux limites considérés pour le calcul et coloration selon les modules d'Young des phases.

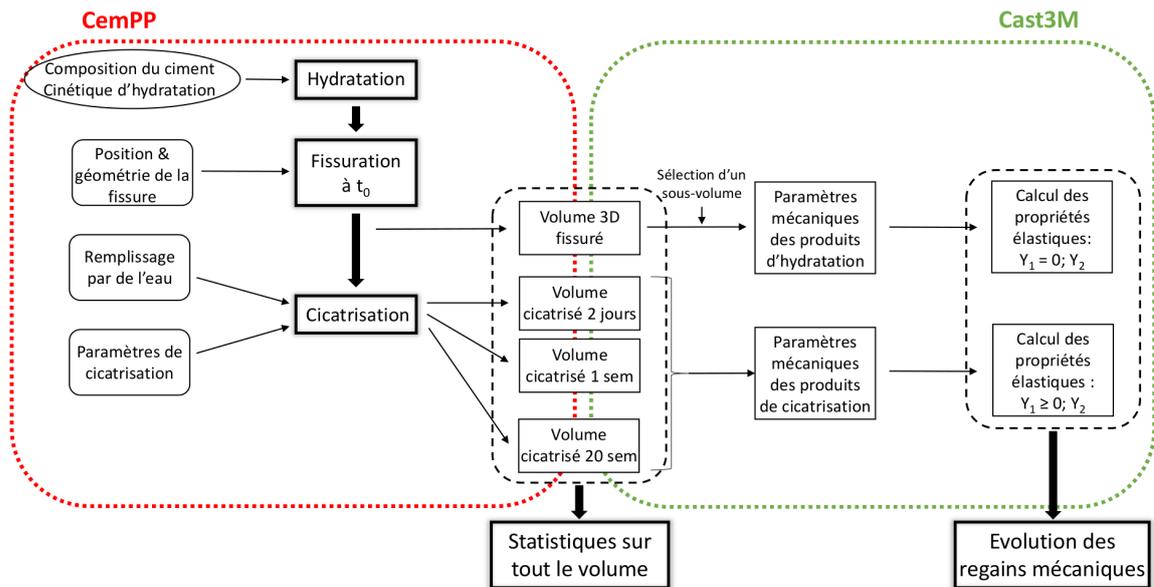


Figure 7.12 – Schéma récapitulatif du couplage CemPP - Cast3M.

## 7.2.2 Résultats

### 7.2.2.1 Nature et distribution des produits de cicatrisation

La composition et la distribution des produits de cicatrisation peuvent être déterminées par analyse des volumes entiers. Comme observé expérimentalement, les produits de cicatrisation remplissent bien la fissure en se développant des lèvres de fissure vers l'intérieur de la fissure, ce qui s'explique par la condition de collision pour la nucléation dans CEMHYD3D. Ainsi, le centre de la fissure est toujours la zone de plus forte porosité. A un âge donné, le contenu en C-S-H et portlandite est quasiment constant loin de la fissure (à plusieurs dizaines de micromètres), ce qui confirme l'impact assez faible de la fissure sur l'hydratation de la pâte de ciment à plusieurs dizaines de micromètres de la fissure. En revanche, à proximité de la fissure, une proportion plus grande de C-S-H de faible densité et de portlandite est créée alors que la proportion de C-S-H de haute densité est très faible comme l'illustre la figure 7.13a. Cette modification de la distribution des phases hydratées près de la fissure serait à rapprocher de l'observation issue de la micro-indentation (section 6.2.2).

Dans la fissure, les principaux produits de cicatrisation créés pour une pâte de rapport E/C initial de 0,35 sont la portlandite, les C-S-H de faible densité, ainsi que l'ettringite et l'hydrogrenat ( $C_3AH_6$ ) dû à l'hydratation des aluminates. La portlandite, plus mobile que les C-S-H, précipite aussi en plus grande quantité de sorte que le rapport C-S-H / CH est beaucoup plus faible dans la fissure (de l'ordre de 0,06) que dans la matrice (autour de 3) comme l'illustre la figure 7.13b, ce qui est en accord avec des résultats expérimentaux de la littérature (Huang *et al.*, 2013). Ce rapport évolue avec le temps selon la localisation. Dans la matrice et sur les lèvres de fissure le rapport augmente, traduisant l'avancement de l'hydratation « classique », alors que dans la fissure, la proportion de C-S-H diminue dans la mesure où plus de portlandite est créée et les C-S-H restent très localisés près des anhydres situés en bord de fissure.

Ainsi, le modèle reproduit assez bien la nature des espèces observées expérimentalement en grande partie, car les espèces observées expérimentalement sont très proches des produits d'hydratation classiques. En revanche, le modèle a des lacunes concernant certains produits de cicatrisation. A priori, peu d'hydrogrenat a dû être créé expérimentalement puisque nous n'en avons pas observé. L'hydratation des phases contenant de l'aluminium s'est donc a priori orientée vers la création d'ettringite, que le modèle prédit en assez faible quantité. De plus, le modèle ne reproduit pas la traversée de la fissure par des aiguilles d'ettringite. Lorsque des aiguilles d'ettringite sont formées par la gestion des affinités prédéfinie dans CEMHYD3D, elles sont localisées sur les lèvres de fissure, parallèlement à la fissure. Il faudrait donc changer les affinités pour qu'elles se développent différemment, voire si possible développer un modèle prenant en compte les réactions nouvelles ayant lieu lors de la cicatrisation puisque la fissure est un espace généralement plus vaste que la matrice poreuse initiale dans laquelle les produits d'hydratation « classiques » se forment. Ainsi, les résultats mécaniques du modèle semblent plutôt se rapprocher des gains de résistance que des gains de rigidité car le modèle ne semble pas assez précis pour simuler le développement d'espèces très localisées ou de petite taille comme les aiguilles d'ettringite observées au MEB. De ce fait, les résultats mécaniques issus du modèle sont plutôt à comparer aux résultats mécaniques de gains de résistance uniquement, plutôt d'une manière comparative dans un premier temps.

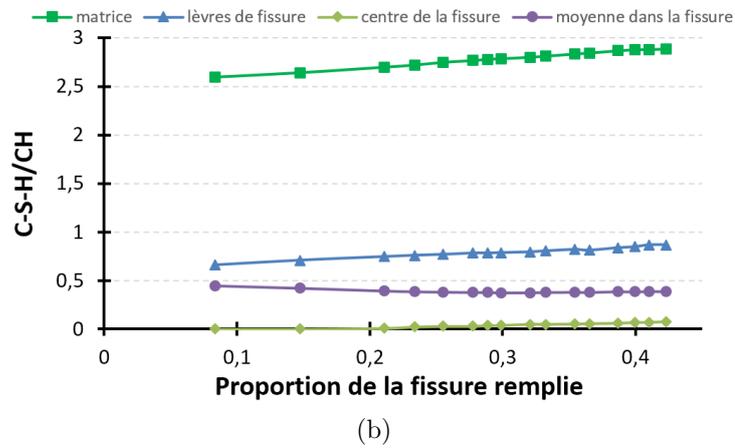
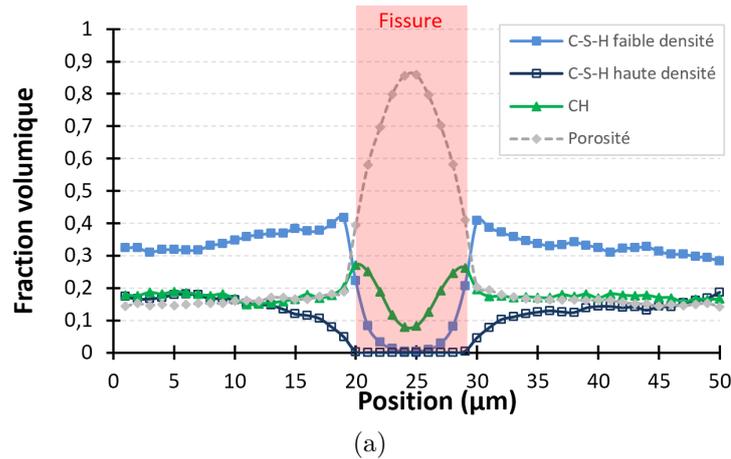


Figure 7.13 – Composition et distribution des produits de cicatrisation issus du modèle CemPP : a) distribution spatiale perpendiculaire à la fissure et, b) évolution du ratio C-S-H / CH à différents endroits à mesure du comblement de la fissure.

### 7.2.2.2 Cinétique et potentiel de cicatrisation

Une grande partie des résultats expérimentaux concernant la cinétique et le potentiel d'auto-cicatrisation observés expérimentalement (section 5.2) sont en accord avec les résultats du modèle.

Pour des fissures de largeur initiale  $10\ \mu\text{m}$ , seules celles créées à 24 h conduisent à des regains mécaniques durant les premières semaines (pour les fichiers de CemPP percolés, dans lesquels les anhydres sont plus dispersés que dans les fichiers non percolés). Lorsque la fissure est créée à 72 h ou 7 j, les regains mécaniques restent alors presque nuls jusqu'à au moins 10 semaines comme l'illustre la figure 7.14. Les premiers regains calculés par le modèle pour la fissure de largeur initiale  $10\ \mu\text{m}$  interviennent aux alentours de 100 h et augmentent fortement jusqu'à 300 h, ce qui est en accord avec la forte progression des regains expérimentaux entre 1 semaine et 2 semaines. Etant donné que des fissures planes de largeur  $10\ \mu\text{m}$  sont peut-être un peu trop larges pour représenter des fissures réelles tortueuses de même largeur, nous avons aussi étudié des fissures planes plus fines de largeur initiale égale à  $5\ \mu\text{m}$ . Pour les fissures de largeur  $5\ \mu\text{m}$ , on observe différents potentiels de cicatrisation selon l'âge de création de la fissure : après une durée de cicatrisation donnée, les regains sont nettement plus faibles pour la pâte fissurée à 72 h que pour la pâte fissurée 24 h, et ils sont un peu plus faibles pour la pâte fissurée à 7 j par rapport à la pâte fissurée à 72 h. Les regains mécaniques sont aussi plus rapides à apparaître lorsque la fissure est

créée tôt, et la période d'accélération des regains est plus abrupte pour une fissuration au jeune âge comme l'illustre la figure 7.15. Lorsque les fissures sont créées à 24 h des regains mécaniques quasi totaux peuvent être atteints en l'espace d'une quarantaine de jours, ce qui renforce l'observation de regains maximums expérimentalement pour cette durée de cicatrisation.

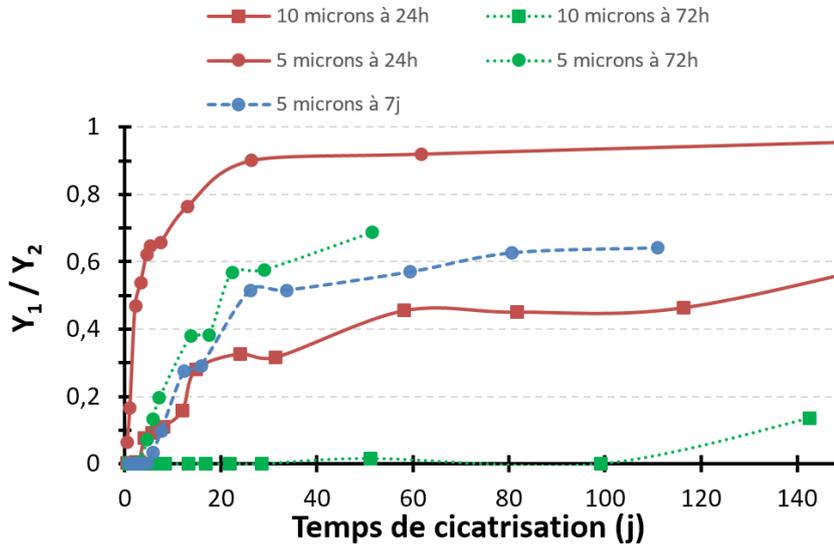


Figure 7.14 – Regains mécaniques prédits par le modèle CemPP en fonction du temps de cicatrisation pour des fissures initiales planes de largeur 5  $\mu\text{m}$  ou 10  $\mu\text{m}$  créées à différents âges.

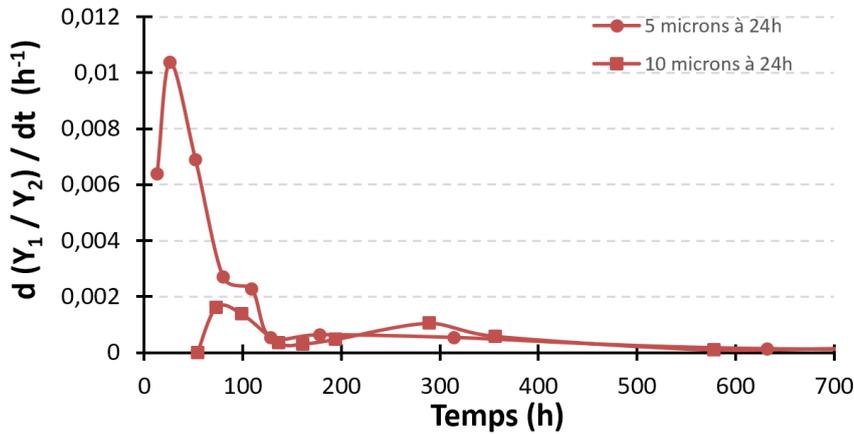


Figure 7.15 – Cinétique de regains pour des fissures initiales planes de largeur 5  $\mu\text{m}$  ou 10  $\mu\text{m}$  créées à 24 h.

Etant donné la symétrie de création des produits de cicatrisation dans le modèle due principalement à la répartition symétrique des phases anhydres, ce qui peut éventuellement ne pas être le cas lors de la présence de particules de grande taille (anhydres par exemple), et la nature assez homogène des produits de cicatrisation au cours du temps, le développement des regains mécaniques correspond à la proportion de produits de cicatrisation présents au milieu de la fissure comme l'illustre la figure 7.16. L'apparition des regains mécaniques est mesurée légèrement après l'apparition des premiers produits de cicatrisation au niveau du centre de la fissure, ce qui traduit la forte localisation

du phénomène à son commencement, ce qui explique la difficulté de l'observer expérimentalement. Cette corrélation confirme le fort développement du phénomène durant les premières centaines d'heures suivant l'immersion. Enfin, ce résultat montre qu'on peut éventuellement obtenir un indicateur des regains mécaniques sans les calculer formellement par méthode des éléments finis dans le cas d'un développement symétrique et avec des produits de cicatrisation homogènes au cours du temps.

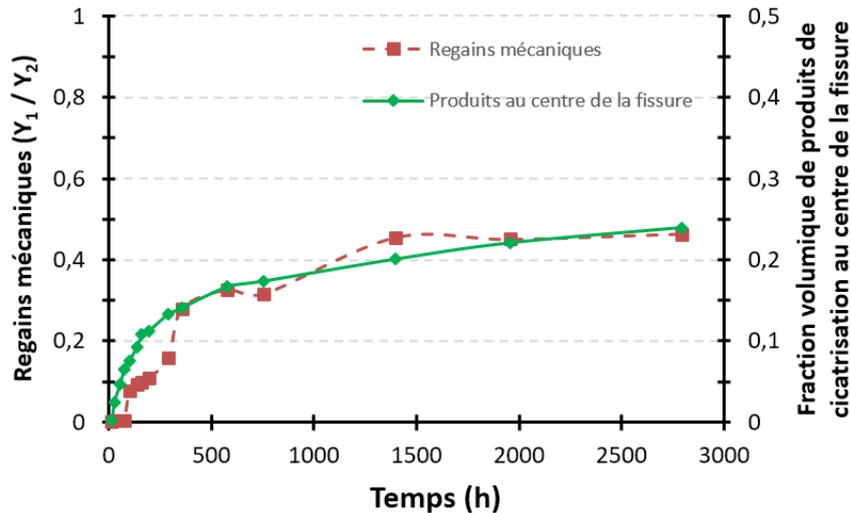


Figure 7.16 – Cinétiques comparées des regains mécaniques et du taux de remplissage au centre de la fissure pour des fissures initiales planes de largeur  $10\ \mu\text{m}$  créées à 24 h pour un rapport E/C de 0,35.

### 7.2.2.3 Influence du rapport E/C et de la finesse du ciment

En analysant les fichiers non percolés (« unperc ») issus de CemPP (fichiers avec des clusters d'anhydres, a priori plus représentatifs d'une pâte sans superplastifiant), on peut étudier l'influence de paramètres en relation avec la position des plus gros anhydres à l'aide des outils statistiques (mais pas de l'exportation vers Cast3M du fait de la taille très supérieure des volumes élémentaires représentatifs). En effet, les anhydres sont placés à des positions proches pour un même nombre « aléatoire » initialement fourni en entrée du code comme l'illustre la figure 7.17. Ainsi, l'aspect des pâtes numériques fissurées est comparable pour des variations mesurées de finesse du ciment ou du rapport E/C, même si la répartition entre les différentes espèces anhydres dans les grains n'est pas obligatoirement comparable (puisque cette étape est postérieure au positionnement des grains).

Ainsi, en analysant plusieurs pâtes de ciment dont la distribution granulométrique suit une loi de Rossin-Ramler fournie dans CemPy (Šmilauer, 2013) et qui est représentée en annexe C.1, nous pouvons étudier les paramètres influençant la cicatrisation liés au ciment. Il convient de noter que l'analyse des fichiers « unperc » conduit à une proportion de volume de fissure comblé plus grande que l'analyse des fichiers « perc » présentée précédemment comme l'illustre la figure présentée en annexe C.3. Les évolutions de quantités de produits de cicatrisation obtenues pour une pâte de rapport E/C égal à 0,3 en analysant les fichiers « unperc » présentées en annexe C.3 semblent légèrement sous-estimer les mesures expérimentales rapportées pour des âges à fissuration entre 7 j et 28 j (Huang *et al.*, 2013) (la quantité de C-S-H est comparable mais la proportion de portlandite plus

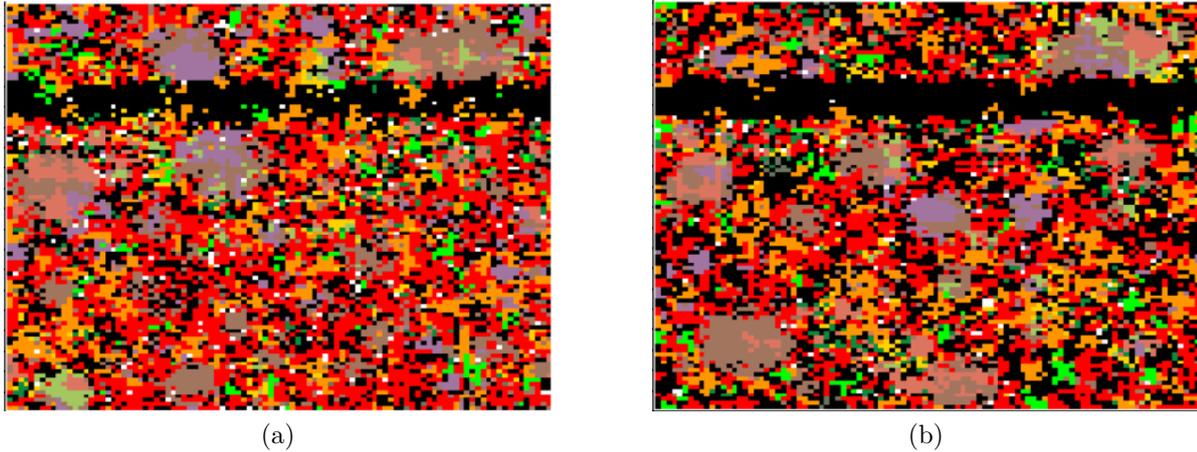


Figure 7.17 – Comparaison de deux pâtes après 24 h de cicatrisation suivant une fissuration à 24 h : pâte de rapport E/C de 0,2 et pâte de rapport E/C de 0,4.

faible dans notre cas, ce qui peut aussi s’expliquer par la disparité spatiale de la cicatrisation expérimentalement). Il faut donc faire attention aux hypothèses de modélisation dans le cas d’une comparaison du volume cicatrisé avec des données expérimentales. Malgré la taille importante de certains grains anhydres, les résultats que nous allons présenter sont assez stables quelle que soit la position de la fissure. Pour les trois positions de fissures testées, nous avons obtenu des écarts maximum en fraction volumique de remplissage de la fissure de l’ordre de 2 % après 3000 h de cicatrisation.

Le potentiel de cicatrisation diminue graduellement avec l’augmentation du rapport E/C alors que la cinétique est comparable pour toutes les pâtes comme l’illustre la figure 7.18a. Cela s’explique par la diminution de la quantité d’anhydres pouvant être dissouts pour un même degré d’hydratation. Ainsi, l’influence de la porosité croissante avec le rapport E/C n’est semble-t’il pas prise en compte sur la diffusion. Ces résultats se rapprochent donc de l’hypothèse classique de diminution du potentiel de cicatrisation avec la diminution du rapport E/C mais, l’influence du rapport E/C est vraisemblablement plus complexe comme nous l’avons vu dans la section 5.2.4 ou comme cela a été montré dans la littérature (Lauer et Slate, 1956). De manière similaire, la finesse du ciment n’a pas d’influence sur la quantité totale de produits de cicatrisation formés selon le modèle pour les deux finesses étudiées. En revanche, la répartition des produits de cicatrisation peut-être différente et, même si seulement deux cas ont pu être étudiés ici, il semblerait que plus de C-S-H peuvent précipiter dans la fissure pour les ciments les plus grossiers, ce qui va dans le sens d’observations expérimentales récentes (Li *et al.*, 2011; Rahmani et Bazrgar, 2014).

## Bilan

Dans ce chapitre, nous avons pu apprécier l’intérêt de développer des modèles chemo-hydro-mécaniques pour l’étude de l’auto-cicatrisation par poursuite de l’hydratation. A l’échelle mésoscopique, le comportement des éprouvettes peut être expliqué par les propriétés mécaniques de la fissure cicatrisée globalement plus faibles que celles du mortier sain. Le modèle micro-mécanique nous a permis de confirmer que cela est dû en grande partie au caractère spatialement partiel de la cicatrisation. En comparaison avec modèle mésoscopique, le modèle micro-mécanique permet une description plus fine du processus

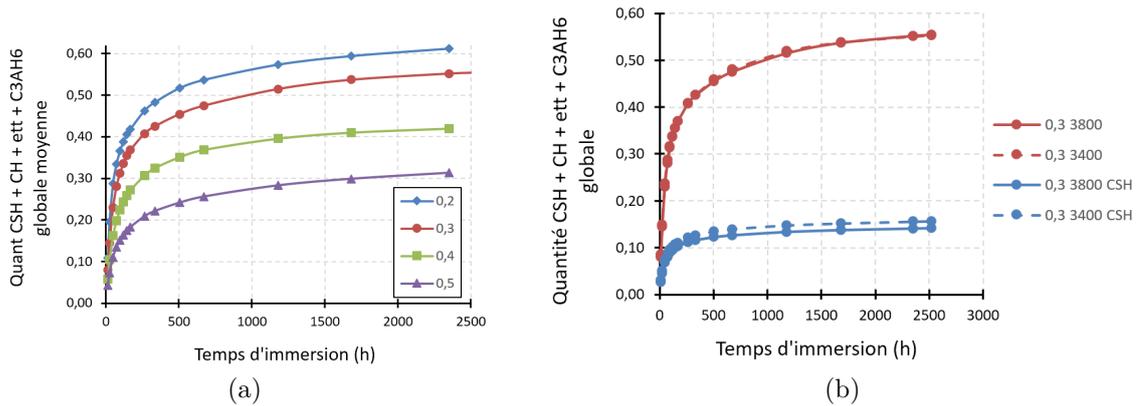


Figure 7.18 – Influence des paramètres liés au ciment : a) quantités de produits de cicatrisation dans la fissure pour des rapports E/C entre 0,2 et 0,5 et une finesse de  $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$  et, b) influence de la finesse du ciment sur la quantité totale de produits et la quantité de C-S-H créées pour des finesesses de  $3400 \text{ cm}^2/\text{g}$  et  $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

de cicatrisation, à la fois du fait de la meilleure reproduction des produits de cicatrisation et du fait du développement depuis les lèvres vers le centre de la fissure. Les principaux produits de cicatrisation sont la portlandite, les C-S-H, l'ettringite et l'hydrogrenat, qui correspondent, sauf pour le dernier, aux espèces observées expérimentalement. De plus, leur proportion semble bien reproduite par le modèle puisque la portlandite apparaît majoritaire.

Le couplage entre le logiciel d'hydratation CEMHYD3D et le code de calcul mécanique Cast3M à travers CemPP permet l'étude des regains mécaniques consécutifs à la cicatrisation de manière aisée. Il apparaît que les regains peuvent se développer rapidement (dans les premières centaines d'heures) pour des fissures de largeur limitée à une dizaine de micromètres lorsqu'elles sont créées tôt. Globalement, les résultats numériques obtenus confirment les résultats expérimentaux détaillés dans le chapitre 5, à la fois concernant la cinétique des regains mécaniques et le potentiel de cicatrisation en fonction de l'âge de fissuration. Enfin, même si des développements complémentaires sont nécessaires pour parfaire le réalisme des résultats numériques, le modèle peut fournir des informations sur les principaux paramètres de formulation influençant la cicatrisation.





## Cicatrisation à l'âge mature et problématiques d'imperméabilité

« The tragedy of old age is not that one is old, but that one is young. », Oscar Wilde, *Le Portrait de Dorian Gray*.



## Suivi non-destructif de la cicatrisation

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la reprise et/ou poursuite d'hydratation cicatrise les fissures les plus étroites avec des regains mécaniques pouvant être conséquents pour une fissuration au jeune âge. Cependant ces regains mécaniques diminuent avec l'augmentation du degré d'hydratation au moment de la fissuration et, rapidement, les produits d'hydratation secondaire ne sont pas en mesure de relier les deux lèvres de fissure en suffisamment d'endroits pour engendrer des regains mécaniques quantifiables.

Comme rapporté dans la littérature, la cicatrisation peut aussi être due à la précipitation de carbonate de calcium ([Edvardsen, 1999b](#)) qui permet des regains d'imperméabilité mais peu de regains mécaniques. Cependant, ce phénomène de cicatrisation semble limité aux fissures d'une largeur maximale de l'ordre de 100 – 200  $\mu\text{m}$  ([Van Tittelboom \*et al.\*, 2012](#)). C'est pourquoi des produits spécifiques (capsules, bactéries) sont développés afin d'espérer cicatriser les fissures les plus larges. Toutefois, une meilleure compréhension du phénomène naturel, des facteurs influents et de sa cinétique, pourrait éventuellement permettre la cicatrisation de fissures larges sans ajouts extérieurs.

Dans les deux chapitres de cette partie nous allons donc nous intéresser au phénomène de cicatrisation qui peut avoir lieu sur des éprouvettes de mortier âgées de quelques semaines et immergées dans de l'eau courante. L'absence ou la faible proportion de regains mécaniques traduit une évolution de la nature des produits de cicatrisation des produits d'hydratation vers la calcite comme nous le montrerons à travers des observations microscopiques. Dans un second temps, nous détaillerons le développement d'une technique non-destructive innovante basée sur l'analyse de la coda et les indications complémen-

taires fournies par la tomographie aux rayons X. Enfin, dans le chapitre suivant, nous détaillerons une proposition de modèle de transport réactif destiné à la description du processus de cicatrisation par création de calcite.

## 8.1 Observation microscopique

Nous avons réalisé quelques tests d'observation microscopique en parallèle des mesures non-destructives et en appui des modèles. Tout d'abord, nous avons mené des observations au microscope 2D pour étudier l'influence des conditions de cure initiales avant fissuration puis des conditions de cicatrisation. Ces mesures ont été réalisées en parallèle du développement du modèle présenté dans le chapitre suivant. Ensuite, dans le cadre de l'expérience comparative entre coda - microscopie et tomographie, nous avons étudié deux séries de mortier fissurées à des âges différents et pour lesquelles nous avons étudié l'influence de la durée de cicatrisation.

### 8.1.1 Observation au microscope 2D : influence des conditions de cure et de cicatrisation

Pour l'observation microscopique de la cicatrisation au microscope 2D, nous avons réalisé des éprouvettes de mortier de rapport E/C égal à 0,35 selon la formulation détaillée dans le tableau 3.1. Puis après une cure de 18j ou 36j, nous avons fissuré les éprouvettes par flexion trois points pour obtenir des ouvertures de fissure réelles de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  (équivalent à un CMOD de 90  $\mu\text{m}$ ) ou environ 150  $\mu\text{m}$  (équivalent à un CMOD de 300-350  $\mu\text{m}$ ) comme détaillé dans le tableau 8.1.

Tableau 8.1 – Conditions de cure, de cicatrisation et CMOD à la fin du déchargement pour les différents échantillons observés au microscope 2D.

Nom	Condition de cure	Age à fissuration (j)	CMOD ( $\mu\text{m}$ )	Condition de cicatrisation
M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec	80 % HR	36	90	eau courante
M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec-carbo	80 % HR	36	90	eau chargée en $\text{CO}_2$
M-0,35-18j-85-3sem-Mic2D-endo	emballé	18	85	eau courante
M-0,35-18j-85-3sem-Mic2D-endo-carbo	emballé	18	85	eau chargée en $\text{CO}_2$
M-0,35-18j-360-3sem-Mic2D-endo-carbo	emballé	18	360	eau chargée en $\text{CO}_2$
M-0,35-18j-95-3sem-Mic2D	eau	18	95	eau courante
M-0,35-18j-300-3sem-Mic2D-carbo	eau	18	300	eau chargée en $\text{CO}_2$

Après fissuration, les largeurs réelles de fissure sont mesurées à plusieurs endroits le long des fissures afin de constituer un point de relevé initial pour le suivi de leur évolution. Les éprouvettes sont ensuite soumises à différentes conditions de cicatrisation (tableau 8.1) : immersion dans de l'eau courante ou immersion dans de l'eau riche en  $\text{CO}_2$  dissout, placée dans une enceinte avec une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 4 % (à 20 °C et 65% HR). Les mesures de largeur de fissure sont réalisées 1 à 3 h après la sortie de l'eau pour s'affranchir de l'effet du gonflement de la matrice. Etant donné que l'épaisseur maximale du produit de cicatrisation formé est limitée par la largeur initiale de fissure  $w_{initial}$ , il peut être intéressant de comparer les résultats pour les différents échantillons en termes de taux de cicatrisation d'une fissure. Celui-ci correspond à la proportion de la fissure qui a été comblée par le produit de cicatrisation comme défini dans l'équation 8.1

où  $w_t$  est la largeur de la fissure à un instant  $t$  (qui vaut 0 quand la fissure est totalement comblée).

$$HP_{t,\%} = \frac{w_{initial} - w_t}{w_{initial}} \times 100 \quad (8.1)$$

Les conditions de cure initiales semblent avoir un impact important sur le potentiel de cicatrisation comme illustré par la figure 8.1. Les éprouvettes conservées à 80 % d'humidité relative puis immergées dans l'eau ont très peu cicatrisé en 1 semaine, et la diminution de la largeur des fissures n'est probablement pas due à la formation abondante de calcite (pas de trainée blanche caractéristique). En prolongeant l'observation 2 semaines, aucun signe de cicatrisation n'a pu être observé. De même, des échantillons supplémentaires, fissurés après 18j de cure à l'air libre ont très peu cicatrisé durant leurs premières semaines d'immersion, ce qui a conduit à l'arrêt des mesures (il est donc peu probable que ce soit l'âge des échantillons lors de leur immersion qui explique les différences observés entre les échantillons mentionnés dans le tableau 8.1). Au contraire, les échantillons isolés du milieu ambiant ou en cure par immersion ont cicatrisé très rapidement (quelques heures pour combler des fissures de 50  $\mu\text{m}$ , avec une limite d'environ 200  $\mu\text{m}$ ). Cela est probablement dû à la proportion importante de portlandite présente à proximité de la fissure, dû au fort dosage en ciment, qui se dissout rapidement au contact de l'eau pour réagir à proximité avec les ions bicarbonate présents dans l'eau. La cicatrisation est alors favorisée par la saturation de l'eau interstitielle à proximité de la fissure.

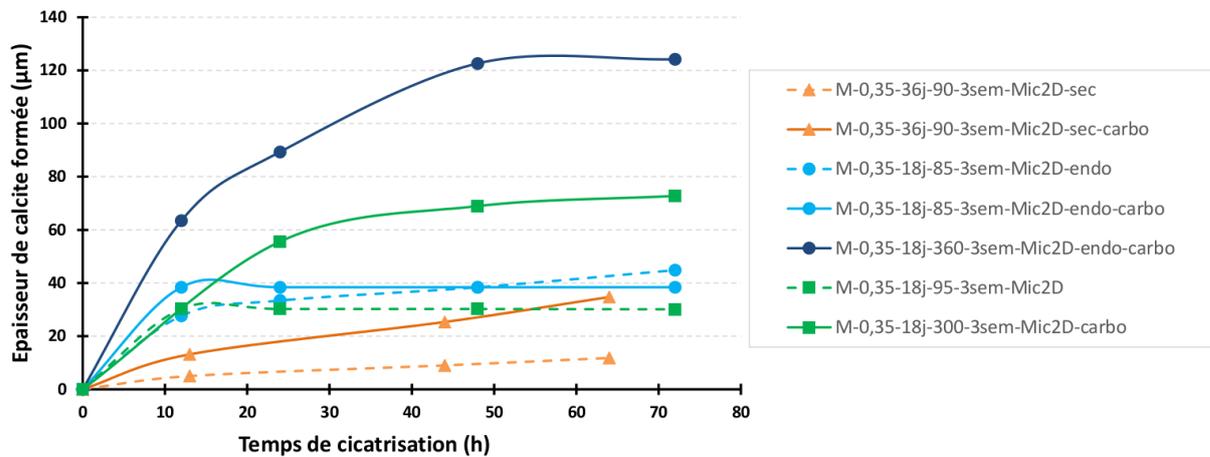


Figure 8.1 – Epaisseurs moyennes de calcite créée durant les trois premiers jours pour les différentes éprouvettes.

Pour les échantillons qui cicatrisent, les graphiques représentant l'évolution de la largeur locale de fissure au cours du temps permettent une quantification de l'état de cicatrisation si on leur adjoint des indicateurs simples comme ceux présentés en figure 8.2. En effet, comme expliqué dans (Hilloulin, 2012), le tracé de régressions linéaires ou affines permet une quantification rapide de l'état de cicatrisation et les coefficients de détermination associés aux régressions traduisent la disparité de la cicatrisation. Pour les échantillons étudiés ici, le coefficient de détermination diminue relativement peu (contrairement à des échantillons incluant des bactéries comme étudié dans (Hilloulin, 2012; Wang *et al.*, 2014a), ce qui indique qu'il existe probablement des zones favorables au développement de la cicatrisation mais dans une proportion plus faible que dans le cas de l'insertion d'entités isolées comme les bactéries. Le phénomène de cicatrisation par précipitation de calcite est

donc relativement homogène spatialement, au moins en surface des échantillons, dans le sens où des cristaux similaires précipitent régulièrement.

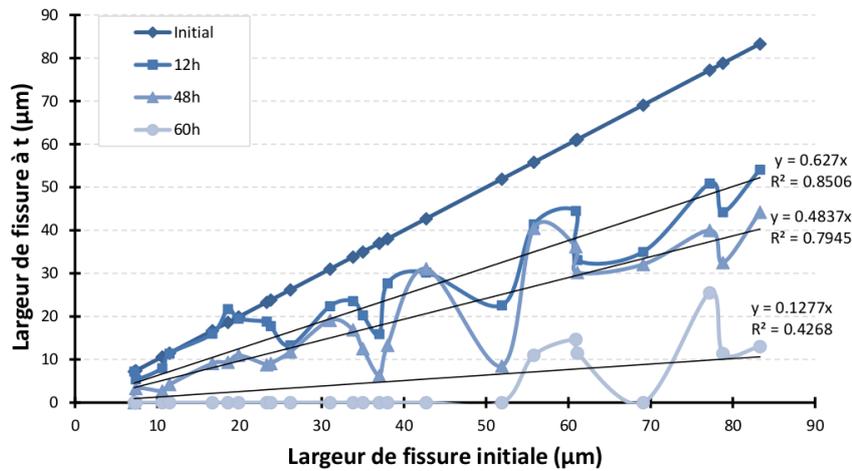


Figure 8.2 – Evolution des largeurs de fissures mesurées ponctuellement avec régressions linéaires choisies comme indicateurs simples de suivi.

L’immersion dans de l’eau chargée en  $\text{CO}_2$  permet de cicatrifier les échantillons ayant suivi une cure à 80 % d’humidité relative alors qu’ils n’ont pas cicatrisé dans de l’eau courante. Des cristaux cubiques sont formés en grande quantité comme l’illustre la figure 8.3. Cela conduit à la formation de plus de produit de cicatrisation (figure 8.4a). La figure 8.4b qui représente les pourcentages de cicatrisation à 48 h prouve que, pour une largeur de fissure initiale donnée, la production de produit de cicatrisation est plus importante dans l’eau chargée en  $\text{CO}_2$ . Ainsi, les conditions environnementales peuvent avoir un impact favorable sur la cicatrisation naturelle et même éventuellement permettre la cicatrisation d’éprouvettes qui ne cicatrisent pas dans de l’eau courante.

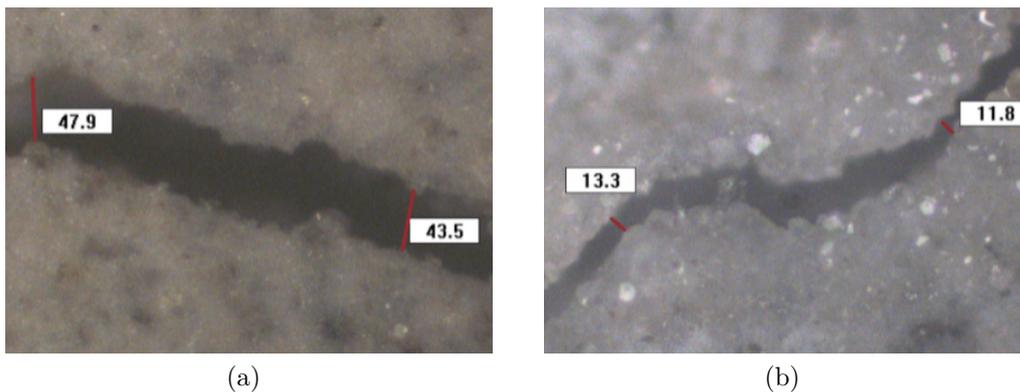


Figure 8.3 – Observation microscopique et largeurs de fissure ( $\mu\text{m}$ ) des échantillons ayant suivi une cure à 80 % d’humidité relative après 48 h d’immersion dans de l’eau courante (a) ou dans de l’eau chargée en  $\text{CO}_2$  (création de cristaux)(b).

Les observations au microscope 2D fournissent des renseignements primordiaux pour le suivi de la cicatrisation. Cependant, l’analyse généralement manuelle des images et la profondeur de champ limitée des microscopes impactent considérablement la facilité d’obtention de résultats. Les renseignements fournis par les indicateurs développés à partir des courbes de suivi de l’évolution des largeurs locales de fissures paraissent utiles mais

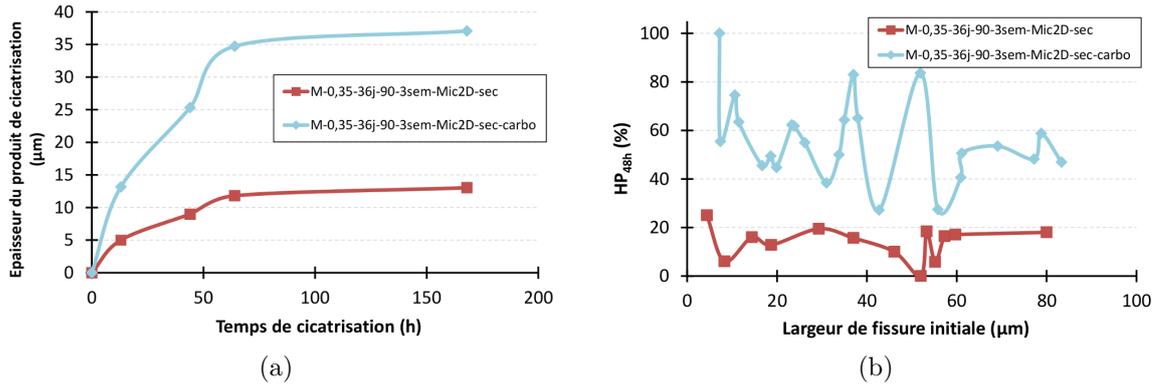


Figure 8.4 – Résultats des observations microscopiques des éprouvettes M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec et M-0,35-36j-90-3sem-Mic2D-sec-carbo après 48 h : (a) épaisseur du produit de cicatrisation, (b) pourcentage de cicatrisation.

peuvent nous faire nous interroger sur le développement du phénomène ainsi que sur leur pertinence. En effet, la diminution de la largeur de fissure semble plus rapide pour les fissures les plus larges (dans le cadre des largeurs de fissures étudiées ici, i.e. lorsque la largeur initiale réelle est inférieure à 150 µm). Si le phénomène était uniquement régi par des phénomènes de surface ou des phénomènes diffusifs (Edvardsen, 1999b), on pourrait s’attendre à une épaisseur constante de produit de cicatrisation créée à un âge donné quelle que soit la largeur initiale de la fissure. Il est donc possible que des phénomènes complexes interviennent, probablement influencés par la géométrie et la composition locales, voire même des aspects liés à la forme des produits de cicatrisation. Il est aussi probable que les outils d’analyse d’images en 2D révèlent des limites. C’est pourquoi nous nous sommes intéressés à l’utilisation du microscope 3D qui permet une meilleure description en volume des fissures et des produits de cicatrisation.

### 8.1.2 Observation au microscope 3D : outils topologiques pour l’analyse de fissures

L’utilisation des microscopes 3D ou confocaux connaît un certain développement depuis quelques années dans le monde de la recherche en Génie Civil. L’analyse d’images en 3D peut être utile pour obtenir des informations sur la topologie de surface, ou la coalescence des fissures ou, à une plus petite échelle, la classification en phases pour les éléments de surface. Ces multiples renseignements peuvent être utiles en tant qu’entrées dans des modèles (Nichols et Lange, 2006). La rugosité peut aussi être reliée aux performances du béton et au rapport E/C (Ficker *et al.*, 2010). De ce fait, l’utilisation de microscopes 3D ou confocaux, en tant qu’outils de mesure en 3D permettant des quantifications topologiques, paraît prometteuse.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à deux séries d’éprouvettes suivies parallèlement par analyse de la coda : M-0,35-7j-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo et M-0,35-3sem-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo. Chacune des deux séries comporte 3 éprouvettes immergées pendant 1, 3 et 7 j pour activer la cicatrisation et une éprouvette de référence non fissurée (principalement destinée à la correction de température pour l’expérience coda). Deux observations au microscope 3D ont été réalisées pour chaque éprouvette sur une face latérale : une après fissuration et une après immersion. Chaque observation a été divisée en 3 étapes pour observer 3 différentes zones le long de la fissure : une à la base de la fissure là où la largeur est maximale, une approximativement au milieu

de la fissure et une en pointe de fissure là où la largeur initiale est inférieure à  $10\ \mu\text{m}$ .

Le microscope 3D utilisé permet un balayage rapide de surfaces étendues. Pour un grossissement donné et une plage d'altitude spécifiée a priori, le microscope peut acquérir des centaines d'images et procéder à la reconstruction en quelques secondes. Par exemple, pour scanner une surface fissurée de taille  $450 \times 600\ \mu\text{m}^2$  avec une amplitude d'altitude de l'ordre de  $200\ \mu\text{m}$  et des résolutions latérales de l'ordre de  $1,5\ \mu\text{m}$  et verticales de  $500\ \text{nm}$ , il faut compter moins de 2 min. Ainsi, après reconstruction, il est possible d'identifier des produits de cicatrisation présents en profondeur grâce au microscope 3D, ce qui peut ne pas être le cas avec un microscope 2D comme illustré sur la figure 8.5 (notamment pour les produits de cicatrisation présents en bas de l'image). De plus, comme on le voit sur l'image, la géométrie des produits de cicatrisation est finement reproduite par le microscope 3D. Seuls éventuellement quelques très petits cristaux minoritaires de taille voisine de la résolution latérale ne sont pas bien décrits, notamment du fait de leur importante brillance. Cependant, la majorité des cristaux dont l'aspect est similaire sur tous les échantillons est bien décrite par le microscope.

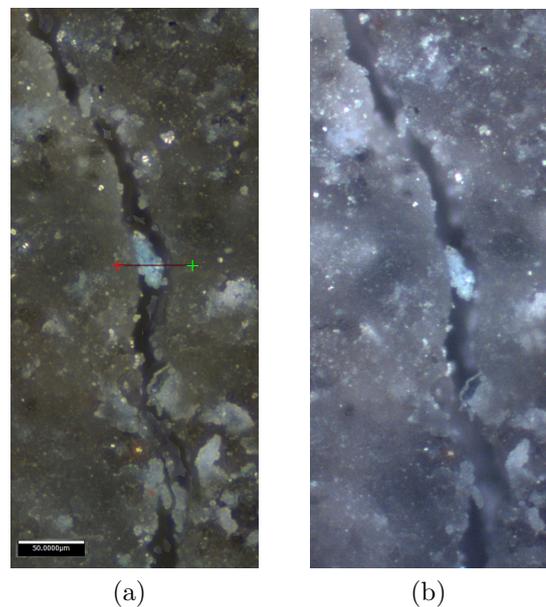


Figure 8.5 – Comparaison des images obtenues grâce aux microscopes pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo avec un grossissement  $\times 10$  : a) image reconstruite à partir du microscope optique 3D (la barre d'échelle représente  $50\ \mu\text{m}$ ), et b) image obtenue avec un microscope 2D à focale inverse.

L'analyse directe des images reconstituées avec un filtre d'altitude révèle que les bords des fissures initiales sont abrupts dans le sens où l'altitude associée aux pixels diminue brusquement entre la surface de l'échantillon et l'intérieur de la fissure. Cependant, une altitude peut être attribuée à une grande partie des pixels situés à l'intérieur de la fissure comme le montre la figure 8.6. Cela signifie que le changement de direction de la fissure, sa tortuosité, induit une profondeur apparente finie depuis la surface pour les largeurs de fissures considérées généralement inférieures à  $80\ \mu\text{m}$  ici. En revanche, dans le cas des éprouvettes cicatrisées, la présence de produits supplémentaires diminue la discontinuité et une grande majorité de pixels ont une altitude finie, ce qui pourrait signifier la précipitation de produits un peu partout, y compris à l'intérieur de l'échantillon.

Comme nous l'avons expliqué dans la section 4.1.2, nous avons appliqué différents outils de post-traitement aux images reconstituées afin de comparer l'état de cicatrisation des

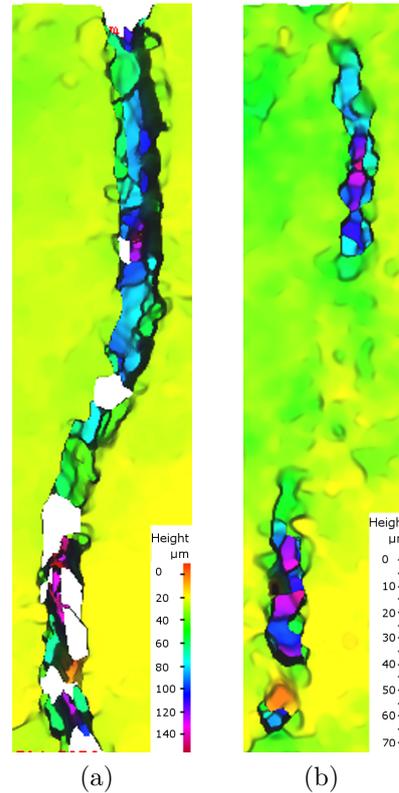


Figure 8.6 – Comparaison des images reconstruites avec filtre de hauteur pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-7j-Coda-Mic3D-Tomo : a) après fissuration et, b) après cicatrisation.

différents échantillons : l'analyse des profils des fissures, la quantification du volume fissuré apparent et la détermination des courbes de Abbott-Firestone (distribution cumulée des altitudes). L'objectif principal était d'étudier l'utilité de tels post-traitements, leur représentativité et leur précision en regard de leur degré d'automatisation (tel qu'implémenté dans la suite logicielle utilisée).

Tout d'abord, les profils locaux de fissures permettent bien le suivi de la cicatrisation et sont sensibles à la création de produits de cicatrisation venant obstruer la fissure. La profondeur mesurée au droit d'une fissure cicatrisée est généralement proche de 0, voire même positive (pour certains échantillons cicatrisés plusieurs semaines), ce qui indique que les produits de cicatrisation se forment au moins à proximité de la surface et sont même capables de remplir un volume supérieur au volume initial de la fissure. Néanmoins, la détermination de profils ponctuels est variable, dans le sens où des cristaux isolés peuvent apparaître à certains endroits comme c'est le cas après 3 j de cicatrisation sur la figure 8.6. Ainsi, pour obtenir des indicateurs plus représentatifs et moins sensibles à l'hétérogénéité spatiale de la cicatrisation, il est possible de calculer un profil moyen en agrégeant tous les profils sur une largeur donnée. En choisissant une largeur convenable pour que la zone reste bien perpendiculaire à la fissure (comme illustré sur la figure 8.7a), il est possible d'obtenir un profil moyen indiquant la qualité de la cicatrisation sur la largeur de profil considéré. Ainsi, dans notre cas, des largeurs de profil de 200  $\mu\text{m}$  conviennent particulièrement bien. Comme le montre la figure 8.7b, on constate que les produits de cicatrisation comblent la fissure majoritairement aux bords, et, pour certaines zones, la cicatrisation est suffisamment rapide pour qu'il y ait des produits comblant le milieu de la fissure aussi. Le calcul de profils ponctuels ou moyennés permet donc le suivi de la cicatrisation pour une éprouvette donnée. Cependant, cet outil semble limité lorsqu'il

s'agit de comparer les différentes éprouvettes entre elles même si leur ouverture de fissure initiale est semblable puisque la tortuosité selon la direction verticale d'observation semble peu reproductible. Seule éventuellement l'évolution de l'aire de la courbe de profil (donc le volume fissuré perceptible) pourrait constituer un indicateur permettant la comparaison entre les différentes éprouvettes.

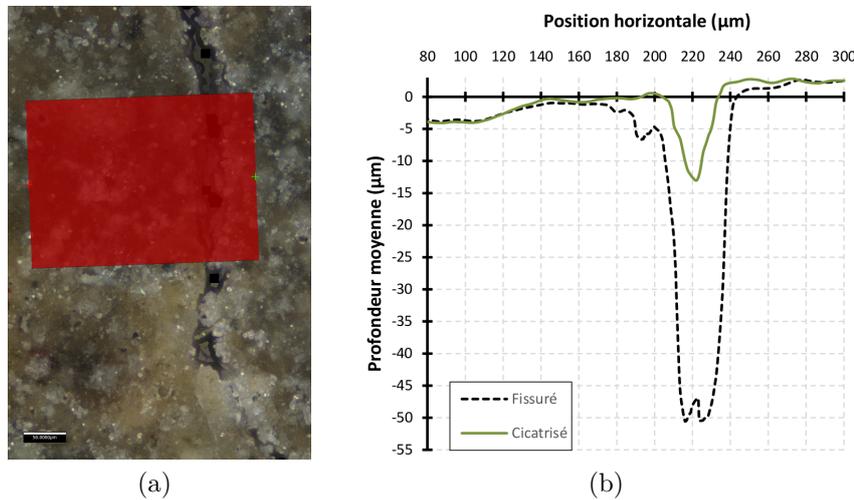


Figure 8.7 – Calcul d'un profil moyenné pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-7j-Coda-Mic3D-Tomo : a) aperçu de la zone sélectionnée perpendiculairement à la fissure d'une largeur de 200 µm (la barre d'échelle représente 50 µm) et, b) évolution du profil due à la cicatrisation.

Dans cette idée, nous avons donc calculé le volume fissuré perceptible grâce à un outil dédié. Etant donné le parallélisme correct entre les faces opposées des échantillons, nous avons calculé les volumes perceptibles de fissure en dessous de plans d'altitude fixée. Ces plans sont, quel que soit l'échantillon, situés légèrement en dessous des plans tangents à la surface de manière à mesurer le volume fissuré perceptible mais pas les produits de cicatrisation comme illustré par la figure 8.8a. En normalisant le volume de la fissure cicatrisée par le volume correspondant de la fissure initiale au même endroit, il est ainsi possible de représenter la proportion de la fissure cicatrisée, et de comparer les échantillons pour obtenir une courbe de suivi comme l'illustre la figure 8.8b. On peut ainsi observer la cicatrisation graduelle avec des temps d'immersion croissants. On remarque aussi la cicatrisation plus rapide des échantillons de la série M-0,35-7j-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo, ce qui étaye l'hypothèse d'une cicatrisation plus rapide au jeune âge observée dans la partie précédente. Le suivi du volume fissuré permet donc une classification selon l'état de cicatrisation et semble être un bon outil de suivi révélant l'agencement spatial des produits de cicatrisation. Cependant, pour des fissures de largeur initiale supérieure à 50 µm, l'impossibilité d'attribuer une altitude à certains pixels de la fissure dans une plage d'altitudes raisonnable peut fausser les résultats de calcul de volume. De ce fait, les volumes calculés ne représentent en général qu'une sous-partie des images.

Afin de prendre en compte le maximum d'informations liées aux altitudes des pixels de l'image, nous avons donc analysé en dernier lieu les courbes de Abbott-Firestone qui sont les courbes des répartitions cumulées des altitudes comme illustré par la figure 8.9. De plus, ces courbes peuvent être générées très rapidement de manière automatique par le logiciel de post-traitement. La partie de la courbe correspondant à la fissure peut être approximativement déterminée en traçant la dérivée de la courbe qui est un indicateur de

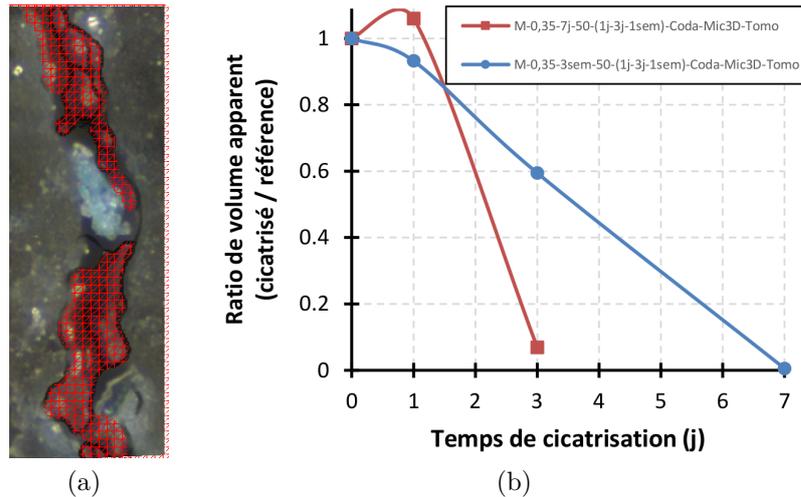


Figure 8.8 – Détermination du volume de fissure apparent à partir des observations au microscope 3D : a) principe de mesure du volume situé en dessous d'un plan parallèle à la surface pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo et, b) évolution du rapport entre le volume après cicatrisation et le volume initial après fissuration pour les différentes éprouvettes en fonction de leur temps de cicatrisation.

la variation globale d'altitude (ce pourcentage correspond bien à l'aire fissurée mesurable sur une image) (figure 8.9b). Ainsi, en analysant les hauteurs situées au-delà de 90 ou 95 % (selon la largeur initiale) dans les courbes de Abbott-Firestone, il est possible d'avoir un indicateur de l'évolution du comblement des fissures comme le montre la figure 8.9a. Avec la cicatrisation, l'altitude globale des pixels de l'image augmente, notamment pour les pixels initialement associés à des altitudes inférieures à  $5\ \mu\text{m}$ , c'est à dire initialement situés dans la fissure. L'analyse des courbes semble aussi indiquer que des produits sont créés en profondeur dans la fissure jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres puisque la proportion de pixels dont l'altitude est inférieure à  $40\ \mu\text{m}$  diminue. Les courbes de Abbott-Firestone, représentatives des images dans leur globalité, peuvent aussi servir d'outil de comparaison entre les différentes éprouvettes. Ainsi, en intégrant les courbes entre les abscisses correspondant à la fissure (par exemple 90 et 99,9 % pour éviter la considération de pixels auxquels une altitude infinie a été attribuée), on remarque que les courbes de suivi présentent un aspect similaire aux courbes de suivi de volume fissuré apparent (figure 8.10).

## 8.2 Modulation non-linéaire de la coda

Afin d'obtenir des renseignements sur la cicatrisation de manière non-destructive, nous avons utilisé une technique ultrasonore basée sur l'analyse de la coda, dernière partie du signal reçu, particulièrement intéressante car elle présente une bonne sensibilité aux évolutions du milieu de propagation. Nous avons articulé notre démarche selon deux objectifs principaux : la détection et la quantification de la fissuration pour les éprouvettes fissurées en flexion trois points puis le suivi de la cicatrisation pour différents état de cicatrisation.

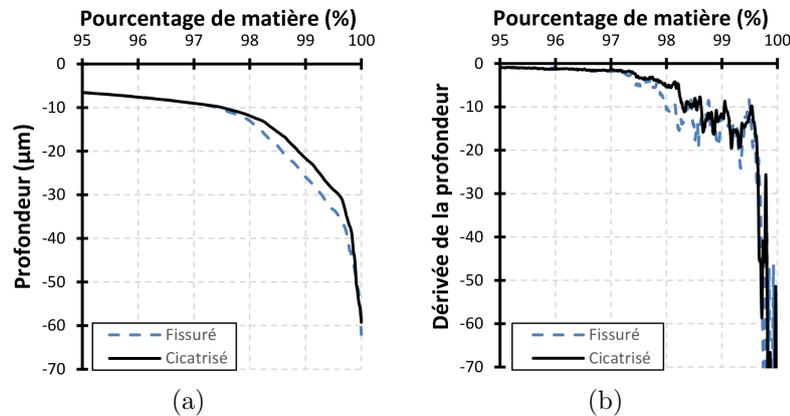


Figure 8.9 – Suivi de la cicatrisation par l'analyse des courbes de Abbott-Firestone associées aux images 3D : a) évolution de la courbe pour une même zone de l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo et, b) dérivées des courbes permettant la détermination approximative de l'aire fissurée.

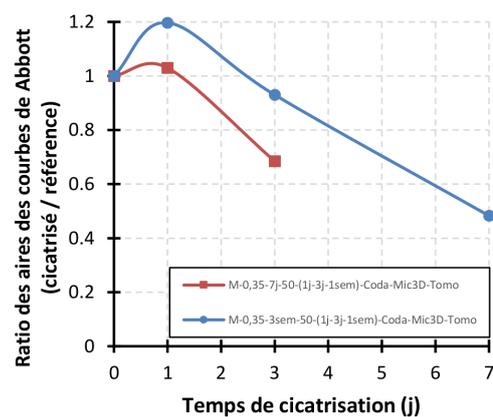


Figure 8.10 – Evolution des ratios des aires des courbes de Abbott-Firestone entre 90% et 99,9% entre éprouvettes cicatrisées et éprouvettes fissurées en fonction du temps d'immersion.

### 8.2.1 Détection et quantification de la fissuration

Afin de procéder à la détection et à la quantification de la fissuration par l'analyse de la coda, nous avons étudié 2 séries d'éprouvettes en leur faisant subir différentes conditions de cure pour obtenir des états de saturation et ou de micro-endommagement initiaux différents comme indiqué dans le tableau 8.2. Puis nous avons fissuré les échantillons par flexion trois points pour obtenir des fissures relativement fines dont la géométrie est détaillée dans le tableau 8.3, en gardant 1 ou 2 échantillons de référence par série. Les largeurs de fissure indiquées sont les largeurs maximales mesurées en bas de la fissure et les longueurs de fissure sont la distance entre le bas de la fissure (au-dessus de l'entaille) et l'endroit où les fissures ne devenaient plus visibles au microscope (là où leur largeur devenait inférieure à 1 ou 2  $\mu\text{m}$  environ).

Tableau 8.2 – Echantillons fissurés, conditions de cure et de cicatrisation pour la détection de la fissuration par la coda.

Nom de la série (diminutif)	Ech. fissuré ?			Conditions de cure (avant fissuration - après fissuration)
	A	B	C	
M-0,35-14j-65-0j-Coda-sec (1)	non	oui	non	80% RH - 50% RH
M-0,35-14j-(17-30)-0j-Coda-endo (2)	non	oui	oui	isolé - isolé

Tableau 8.3 – Paramètres géométriques des fissures.

Echantillon	CMOD après fissuration ( $\mu\text{m}$ )	Largeur de fissure ( $\mu\text{m}$ )	Longueur de fissure (cm)
1B	65,2	64,5	5,5
2B	34,9	17,0	4,0
2C	56,4	30,2	4,9

Après la mise en place du dispositif décrit dans la section 4.2.1, il apparaît des décalages temporels sur les signaux reçus. De légères distorsions des signaux reçus sont observables pour les échantillons fissurés lorsque l'on compare la coda des signaux obtenus sans mise en route de la pompe avec la coda des signaux obtenus pour les plus forts niveaux de pompe comme illustré par la figure 4.11. Cela indique qu'une modulation non-linéaire des signaux a lieu lorsque les pompes sont actives.

L'analyse des signaux reçus selon les principes d'interférométrie de la coda énoncés dans la section 4.2.2, confirme les premières observations. En effet, on note une variation de vitesse des ondes dans les échantillons fissurés qui croît avec l'amplitude de pompe comme illustré par la figure 8.11. Ainsi pour les échantillons fissurés, la vitesse calculée peut diminuer jusqu'à 0,025 % alors qu'une variation de vitesse très faible (de l'ordre de 0,005 %) est engendrée pour les échantillons non fissurés lorsque l'amplitude de pompe augmente au même niveau. La distinction entre échantillons fissurés et non fissurés devient évidente pour des amplitudes de pompe supérieures à 50 dB. De même, la forme d'onde change pour des amplitudes de pompe semblables comme le traduit l'évolution du coefficient de décorrélation. Les résultats d'interférométrie de la coda obtenus pour la série M-0,35-14j-(17-30)-0j-Coda-endo sont semblables et la présence d'une fissure est détectable pour les 2 échantillons fissurés.

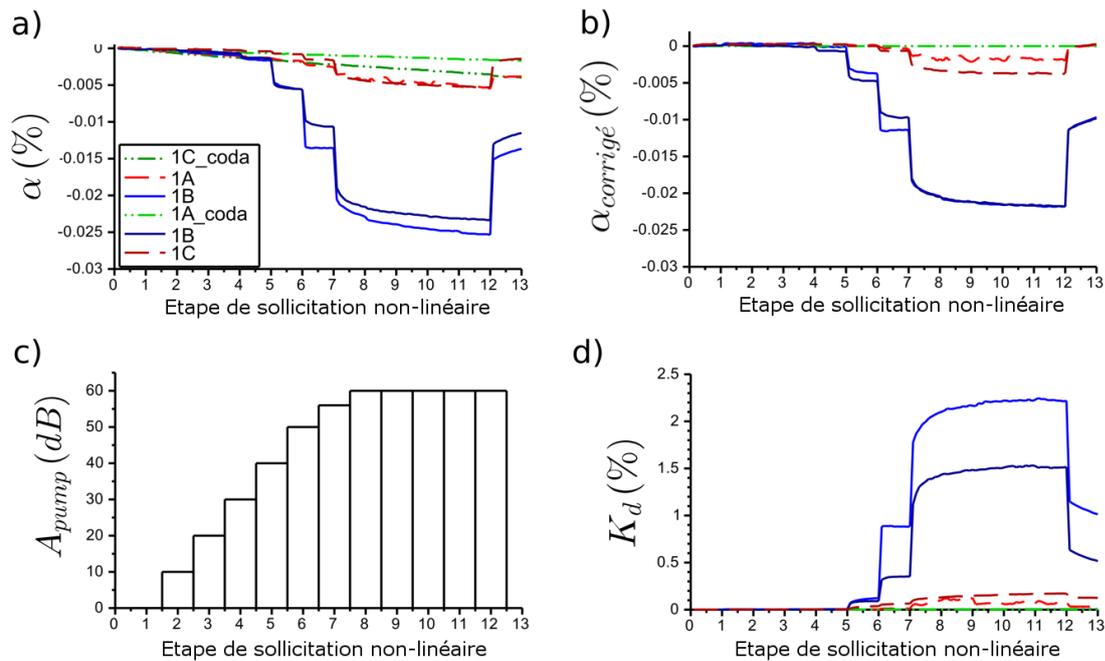


Figure 8.11 – Résultats de l’analyse d’interférométrie de la coda modulée par des ondes de pompe pour les éprouvettes de la série M-0,35-14j-65-0j-Coda-sec (1) : a) variations de vitesse des ondes en fonction de l’étape de sollicitation, b) variations de vitesse corrigées en fonction de l’étape de sollicitation, c) amplitude d’excitation pour chaque étape et, d) coefficient de décorrélation en fonction de l’étape de sollicitation. Un nom suivi de « \_coda » signifie que l’éprouvette n’est pas sollicitée par la pompe.

L’influence de la température est aussi observable sur la figure 8.11. En effet, étant donnée la durée de l’expérience inférieure à 20 min, la variation de température peut être considérée comme induisant une évolution linéaire de la variation de vitesse. Cette évolution est inférieure à 0,005 % dans le cas de l’échantillon 1C\_coda. Le changement de coefficient de décorrélation induit par la variation de température est minime (inférieur à 0,1 % pour les 2 échantillons non fissurés de la série M-0,35-14j-65-0j-Coda-sec) comparé au changement produit par la présence de fissure. Après correction du biais thermique par soustraction des variations de vitesse de l’éprouvette non excitée (Zhang *et al.*, 2013a), les deux répétitions de l’expérience réalisées à plusieurs heures d’intervalle présentent une bonne correspondance pour la variation de vitesse  $\alpha$ .

Les effets observés (dilatation et décorrélation) de l’excitation par les pompes peuvent uniquement être attribués aux effets non-linéaires associés à la présence de fissures. Comme la non-linéarité d’échantillons augmente de manière très importante avec leur fissuration (Johnson et Sutin, 2005), il est probable que les effets non-linéaires de pompe soient plus prononcés avec la présence d’une fissure.

La distinction entre les différentes éprouvettes devient plus évidente après le calcul des régressions linéaires de  $\alpha$  en fonction des facteurs d’amplification de pompe ou des régressions quadratiques des coefficients  $K_d$  en fonction de ces mêmes facteurs d’amplification comme l’illustre la figure 8.12. On peut aussi remarquer sur cette représentation l’accroissement de la variabilité des mesures avec l’augmentation de l’amplitude de pompe. Néanmoins, on peut distinguer efficacement l’éprouvette M-0,35-14j-17-0j-Coda-endo (2B) de l’éprouvette non fissurée de la même série, ce qui prouve l’intérêt d’analyser la coda en plus d’exciter les éprouvettes par des pompes. Il est donc possible de différencier une éprouvette non fissurée d’une éprouvette présentant une unique fissure de profil triangulaire.

laire avec une largeur maximale à sa base inférieure à 17  $\mu\text{m}$ . Les différents paramètres des régressions sont regroupés dans le tableau 8.4. On remarque l'augmentation conséquente des coefficients de régression pour les éprouvettes fissurées.

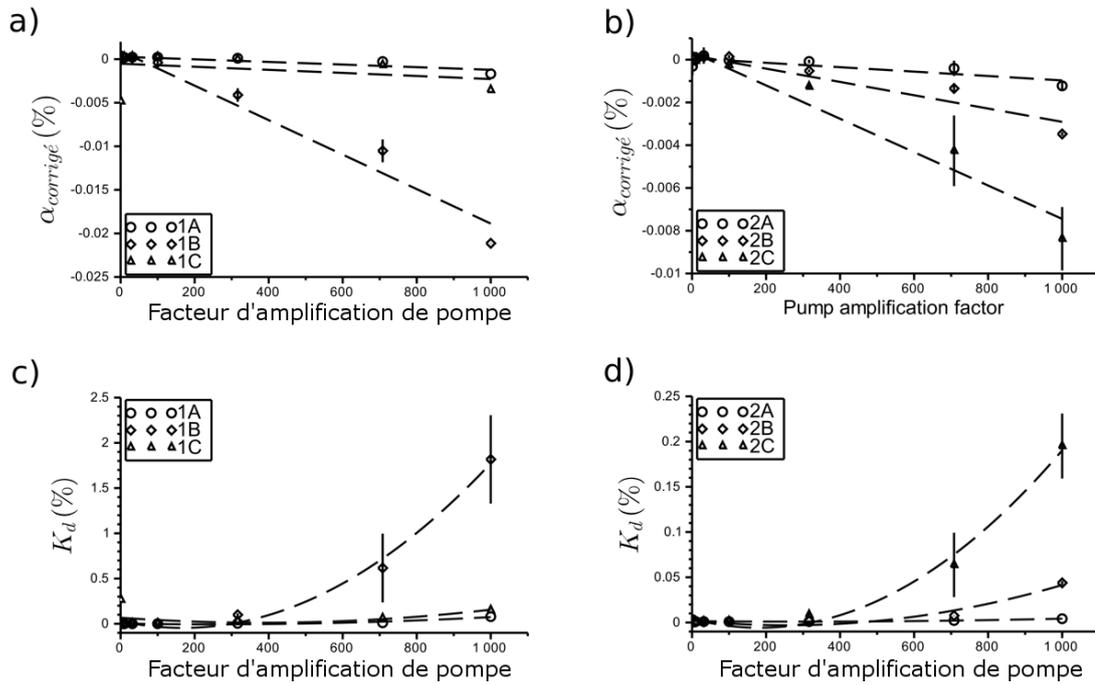


Figure 8.12 – Dépendance des mesurables coda en fonction des facteurs d'amplification de pompe pour les deux séries d'échantillons avec les régressions linéaires (resp. quadratiques) associées pour les coefficients de variation de vitesse (resp. coefficients de décorrélation).

Tableau 8.4 – Coefficients de régression linéaire (resp. quadratiques) de la dépendance des variations de vitesse (resp. coefficients de décorrélation) en fonction des facteurs d'amplification de pompe pour les deux séries d'échantillons. Les mesures correspondantes aux échantillons fissurés sont indiquées en gras.

Numéro de série	Coefficient linéaire de $\alpha$			Coefficient quadratique de $K_d$		
	A	B	C	A	B	C
1	$-3,6 \times 10^{-8}$	<b><math>-2,1 \times 10^{-7}</math></b>	$-2,5 \times 10^{-8}$	$-1,4 \times 10^{-9}$	<b><math>-2,9 \times 10^{-8}</math></b>	$-3,7 \times 10^{-9}$
2	$-1,0 \times 10^{-8}$	<b><math>-3,1 \times 10^{-8}</math></b>	<b><math>-7,8 \times 10^{-8}</math></b>	$-6,4 \times 10^{-11}$	<b><math>-8,0 \times 10^{-10}</math></b>	<b><math>-2,9 \times 10^{-9}</math></b>

Les coefficients des régressions linéaires pour  $\alpha$  des trois échantillons fissurés semblent liés à la taille de fissure et une relation linéaire entre les coefficients de régression et les volumes approximatifs des fissures semblent pouvoir être dégagée comme l'illustre la figure 8.13. Il convient aussi de noter que les coefficients de régressions associés aux éprouvettes non fissurées sont bien plus faibles pour la deuxième série ayant subi une cure endogène. Cela pourrait s'expliquer par le développement plus important de la microfissuration pour les éprouvettes de la première série.

L'analyse de la coda d'éprouvettes fissurées excitées par des pompes induisant une modulation acoustique des signaux semble donc très intéressante dans la mesure où il semble possible de comparer différents échantillons et de les classer selon leur niveau de fissuration. Nous avons donc cherché à appliquer la technique pour suivre l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires, afin d'obtenir des informations non destructives globales.

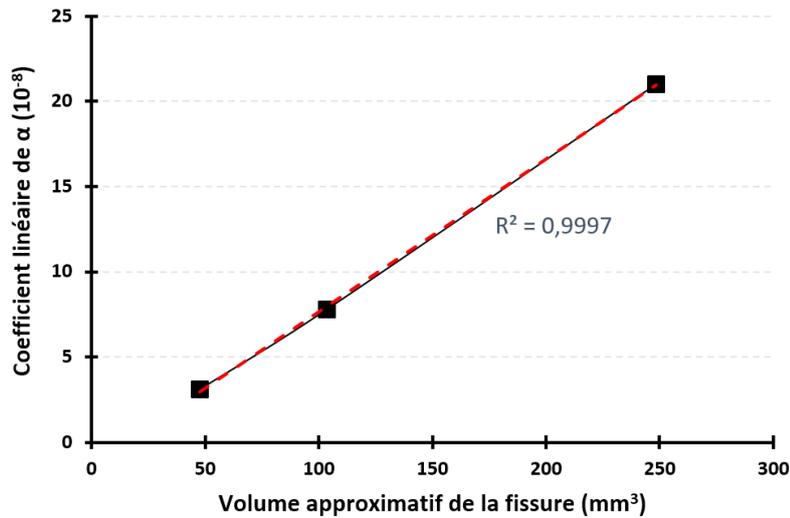


Figure 8.13 – Dépendance des mesurables coda en fonction des facteurs d’amplification de pompe pour les deux séries d’échantillons avec les régressions linéaires (resp. quadratiques) associées pour les coefficients de variation de vitesse (resp. coefficients de décorrélation).

## 8.2.2 Détection et suivi de la cicatrisation

### 8.2.2.1 Détection de la cicatrisation

Afin de déterminer l’influence de la cicatrisation sur les non-linéarités mesurables par l’analyse de la coda, nous avons décidé de mener une première expérience sur 6 éprouvettes de la série M-0,35-3m-50-7j-Coda subdivisée en deux sous-séries S1 et S2 selon que les éprouvettes ont été immergées dans une cuve à vide ou dans de l’eau du robinet à l’air libre pendant la cicatrisation. Pour caractériser l’influence de la cicatrisation, nous avons réalisé des mesures avant fissuration, après fissuration, après cicatrisation et après re-fissuration de certaines éprouvettes comme l’illustre la figure 8.14.

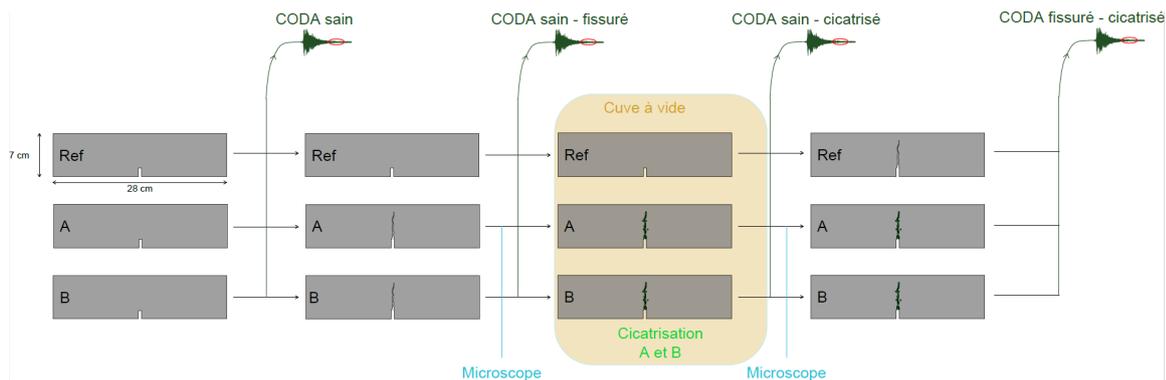


Figure 8.14 – Schéma illustratif de l’expérience pour 3 des 6 éprouvettes (série M-0,35-3m-50-7j-Coda-S1) avec mesures à l’état sain, après fissuration, après cicatrisation et après fissuration ou re-fissuration de certaines éprouvettes.

Afin de favoriser uniquement la cicatrisation par précipitation de calcite et nous affranchir de l’effet de la poursuite de l’hydratation, nous avons fissuré les éprouvettes à 3 mois après leur avoir fait subir une cure endogène, qui selon l’expérience précédente, réduit probablement le niveau de non-linéarité des échantillons non fissurés. Après fissuration (largeur réelle finale de l’ordre de 50  $\mu\text{m}$ ), les non-linéarités caractéristiques de la fissuration sont observables : des variations de vitesse comprises entre 0,005 % et 0,01 % sont

mesurables pour les échantillons fissurés avec l'augmentation de l'amplitude des pompes contre 0,001 % au maximum pour les échantillons sains. Après une période de cicatrisation de 7 j, les variations de vitesse diminuent considérablement au point d'atteindre presque le niveau des éprouvettes non fissurées de référence comme l'illustre la figure 8.15. Cette diminution de la variation de vitesse est bien corrélée à la cicatrisation partielle des éprouvettes comme le prouvent les images obtenues au microscope optique 2D (voir figure 8.16a). Il semblerait aussi que les éprouvettes cicatrisées dans de l'eau du robinet exposée à l'air libre ont mieux cicatrisé que les éprouvettes cicatrisées dans de l'eau du robinet placée dans une cuve à vide. Même si ce résultat mériterait d'être confirmé par des expériences similaires, cela montrerait encore l'influence des conditions environnementales sur la cicatrisation.

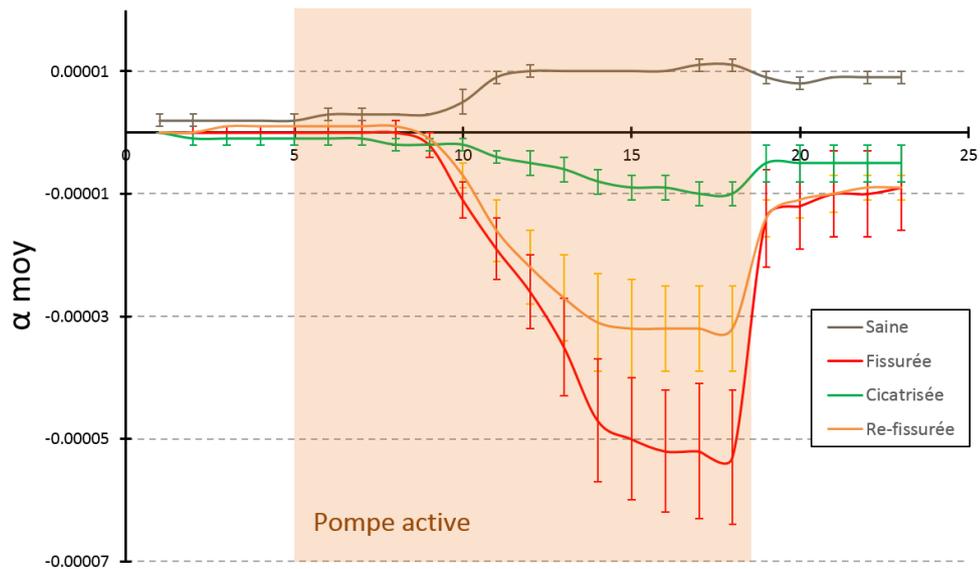


Figure 8.15 – Comparaison des alpha mesurés dans l'état sain, fissuré, cicatrisé, re-fissuré pour une même éprouvette (S1A).

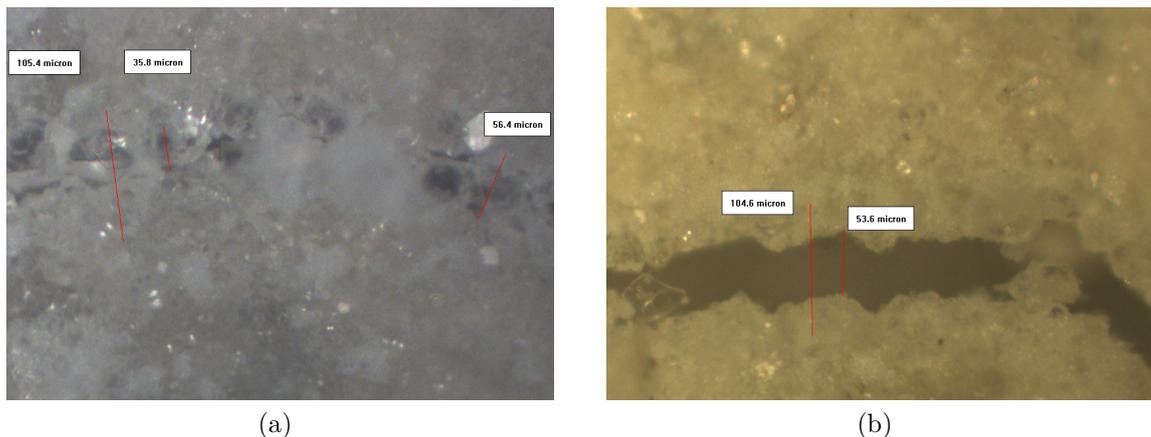


Figure 8.16 – Observation microscopique d'une zone fissurée de l'échantillon M-0,35-3m-50-7j-Coda-S1A après cicatrisation (a) et après re-fissuration (b).

Mais pour assurer que seule la cicatrisation est responsable de la diminution des variations de vitesse avec l'accroissement des amplitudes de pompe, nous avons fissuré ou re-fissuré certaines éprouvettes. Les éprouvettes préalablement fissurées qui ont été

re-fissurées présentent à nouveau des non-linéarités conséquentes alors que les éprouvettes cicatrisées qui ne sont pas re-fissurées présentent toujours des paramètres non-linéaires proches des éprouvettes de référence non fissurées. Toutefois, comme l'illustre la figure 8.15, bien que certaines éprouvettes ont été re-fissurées afin d'obtenir la même largeur de fissure que la fissure initiale, elles présentent en majorité un comportement non-linéaire plus faible. Cela pourrait s'expliquer par la persistance de certains ponts dus à la présence de produits de cicatrisation comme c'est le cas sur l'image 8.16b.

Ainsi l'analyse de la coda permet de différencier les échantillons cicatrisés (avec un niveau de cicatrisation partiel, i.e. avec des zones totalement comblées selon l'observation surfacique au microscope 2D et d'autres moins remplies) des échantillons fissurés non cicatrisés.

### 8.2.2.2 Suivi de la cicatrisation

Afin de pouvoir réaliser le suivi de la cicatrisation, nous avons réalisé deux séries de 4 éprouvettes : M-0,35-7j-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo (abrégé en série « S1 » dans cette section, S1-3 désigne par exemple l'échantillon M-0,35-7j-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo) et M-0,35-3sem-50-(1j-3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo (abrégé en série « S2 »). L'unique différence entre ces séries est la date de fissuration (et la date de début de cicatrisation qui est donc 7 j ou 3 semaines). Chaque série est constituée de 4 éprouvettes : une éprouvette de référence, et 3 éprouvettes subissant des durées de cicatrisation de 1, 3 ou 7 j. Etant donné que l'état de saturation des échantillons a un rôle important sur les variations de vitesse, nous avons opté pour la comparaison directe de plusieurs échantillons dans un état de saturation similaire à plusieurs moments, plutôt que de réaliser du suivi d'un nombre plus restreint d'éprouvette dont l'état de cicatrisation évolue au cours du temps mais aussi leur teneur en eau. Ainsi, environ 2 à 3 h après leur sortie de l'eau les éprouvettes ont été emballées dans de l'aluminium pour limiter leur séchage et l'aluminium n'a été enlevé provisoirement que pour les observations au microscope 3D.

Le dispositif de mesure coda est identique à celui détaillé dans la section 4.2.1 à l'exception que nous avons choisi de réaliser plus de paliers d'amplitude de pompe croissante et d'enregistrer 16 mesures par palier. Un repos de 2 h a été laissé aux éprouvettes entre 2 séries de mesures. L'analyse des signaux reçus a été plus détaillée : les paramètres de diffusion (« Arrival Time of Maximum Energy (ATME) », le coefficient d'amortissement  $\xi$  et le coefficient de diffusivité  $D$ ) ont été calculés en plus des paramètres de coda ( $\alpha$  et  $K_d$ ) décrits précédemment<sup>1</sup>.

Les paramètres de diffusion sont extraits de l'enveloppe en intensité du signal. Cette enveloppe illustrée figure 8.17 est obtenue en appliquant une transformation de Hilbert avec filtre passe bas.

Pour calculer les paramètres de diffusion, voici la démarche suivie :

1. l'ATME est égal au temps correspondant au pic dans l'enveloppe d'intensité du signal. Il est de l'ordre de plusieurs micro-secondes ici.
2. le coefficient d'amortissement  $\xi$  est extrait par une régression linéaire de la partie décroissante de l'enveloppe du signal entre les temps  $t_1 = 0,1$  ms et  $t_2 = 0,6$  ms (après l'ATME et avant un rapport signal-sur-bruit faible) en se basant sur l'équation de diffusion dans un milieu borné (Ramamoorthy *et al.*, 2004) :

---

1. Cette analyse a été menée par Jean-Baptiste Legland.

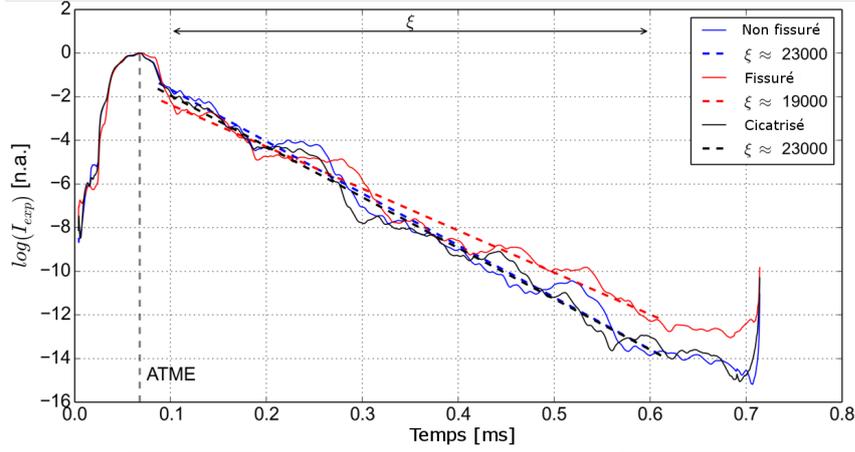


Figure 8.17 – Enveloppe de l'intensité normalisée de la coda enregistrée sur le même échantillon pour 3 états d'endommagement (sain, fissuré, cicatrisé) avec les différents coefficients de diffusion.

$$\begin{aligned}
 I(x, y, z, t) = I_0 \times & \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi x_0}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-D \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t\right) \right) \\
 & \times \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi y_0}{l}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{l}\right) \exp\left(-D \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 t\right) \right) \\
 & \times \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi z_0}{h}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{h}\right) \exp\left(-D \left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 t\right) \right) \\
 & \times \exp(-\xi \times t)
 \end{aligned} \quad (8.2)$$

avec  $L$ ,  $l$  et  $h$  les dimensions de l'échantillon,  $x_0$ ,  $y_0$  et  $z_0$  (resp.  $x$ ,  $y$  et  $z$ ) les positions de l'émetteur (resp. receveur). Le coefficient d'amortissement est alors proportionnel au logarithme de l'intensité.

- le coefficient de diffusion est obtenu en minimisant la fonction coût (Chekroun, 2008)

$$\epsilon = \sum_t \left( \frac{|I_{est}(t) - I_{exp}(t)|}{\text{moyenne}(I_{exp}(t - \tau < t < t + \tau))} \right)^2 \quad (8.3)$$

où  $I_{est}$  est calculé en utilisant l'équation 8.2,  $I_{exp}$  est l'intensité de l'enveloppe du signal expérimental et  $\tau$  est un paramètre de régularisation pour éviter la sous-estimation de la fin du signal par rapport au début. Les paramètres de calcul sont initialisés comme cela :  $I_0$  est égal à 1 par normalisation du signal par son maximum,  $\xi$  est égal à la valeur obtenue précédemment par la régression linéaire et  $\tau$  est initialisé à  $50/f_e$ . Le but du processus est de calculer le coût pour chaque valeur de  $D$  comprise entre 10 et 100 avec un pas de 1 pour la première boucle du script. Pour la seconde boucle du script  $\delta D$  est égal à  $\pm 10\%$  de  $D_{emin}$  est divisé en 100 pas. Cependant, le coefficient de diffusion ne peut pas être utilisé pour suivre la cicatrisation précisément dans notre étude car une variation de  $D$  de l'ordre de 20% n'engendre pas de variation de l'enveloppe du signal.

Les résultats obtenus confirment la diminution de la non-linéarité avec la cicatrisation comme l'illustre la figure 8.18. Le paramètre non-linéaire  $K_d$  évolue de manière quadratique avec l'amplitude des déplacements locaux mesurés au niveau de la pompe par

interférométrie laser, ce qui confirme l'observation précédente de la même forme de dépendance à l'amplitude d'excitation de pompe. On peut aussi remarquer que les amplitudes des déplacements sont très faibles, de l'ordre de quelques nanomètres. Ils ne risquent donc pas de casser ou détacher les produits de cicatrisation. Les coefficients de régressions quadratiques  $\alpha_{K_d}$  ont été choisis comme indicateurs principaux de la non-linéarité dans cette étude.

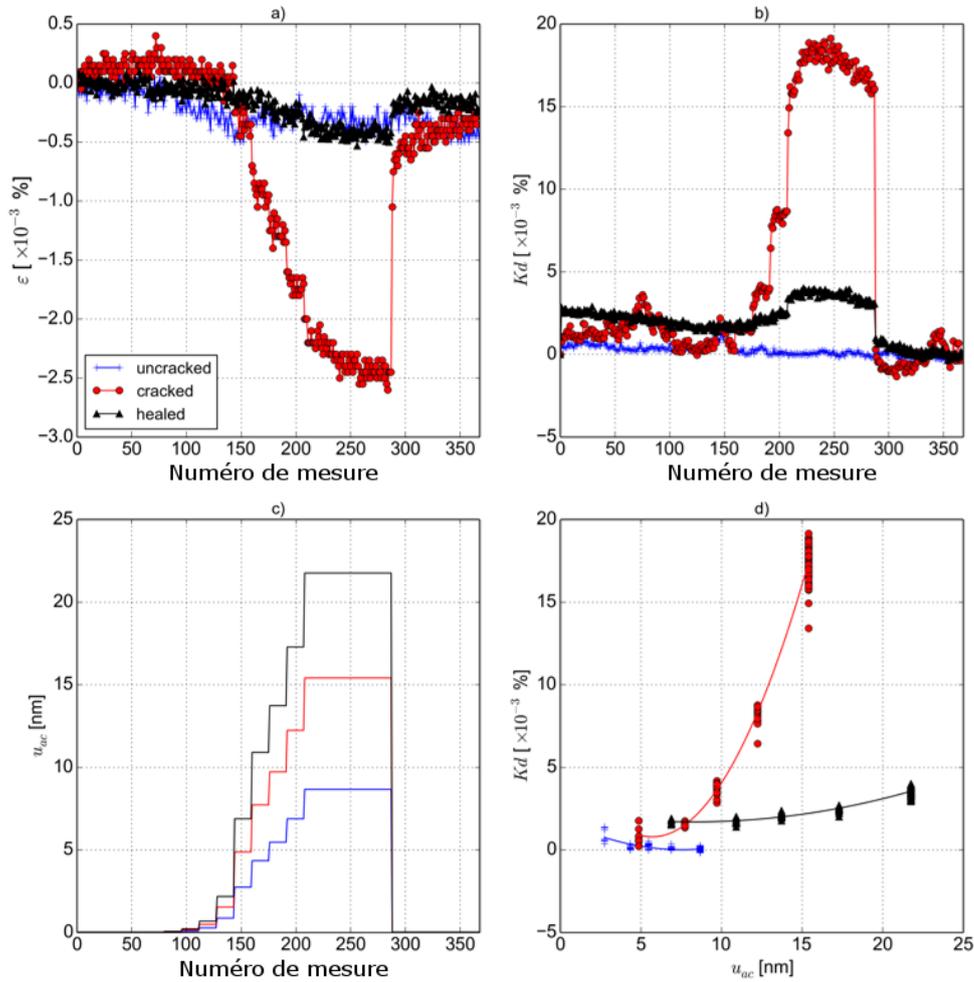


Figure 8.18 – Evolution des paramètres non-linéaires sur l'échantillon S2-7 pour 3 états d'endommagement (sain, fissuré, cicatrisé) en fonction des niveaux de pompes : a) évolution de la variation de vitesse, b) évolution du coefficient de décorrélation, c) déplacements mesurés à l'interféromètre laser pour les différents paliers d'amplitude de pompe imposés et, d) régression quadratique des valeurs de  $K_d$  en fonction des déplacements mesurés autour de la pompe pour les différents paliers d'amplitude de pompe.

En traçant l'évolution des paramètres  $\alpha_{K_d}$  pour les différents échantillon au cours du temps (figure 8.19), on remarque que quasiment toutes les valeurs de  $\alpha_{K_d}$  obtenues pour les mesures après cicatrisation sont inférieures aux valeurs initiales sauf certaines valeurs calculées pour les échantillons très peu cicatrisés. Les valeurs des échantillons cicatrisés 7 j sont plus stables que les valeurs obtenues pour les échantillons cicatrisés moins longtemps. Cela pourrait s'expliquer par la cicatrisation partielle des échantillons conduisant à une évolution de la teneur en eau plus rapide, ou même à la forte évolution des produits de cicatrisation dans ce cas (évolution due au séchage observée par (Lauer et Slate, 1956)). Des investigations plus poussées seraient nécessaires, notamment après avoir stabilisé la

teneur en eau des échantillons. Cela prouve l'intérêt de réaliser des analyses comparatives pour l'étude de la coda.

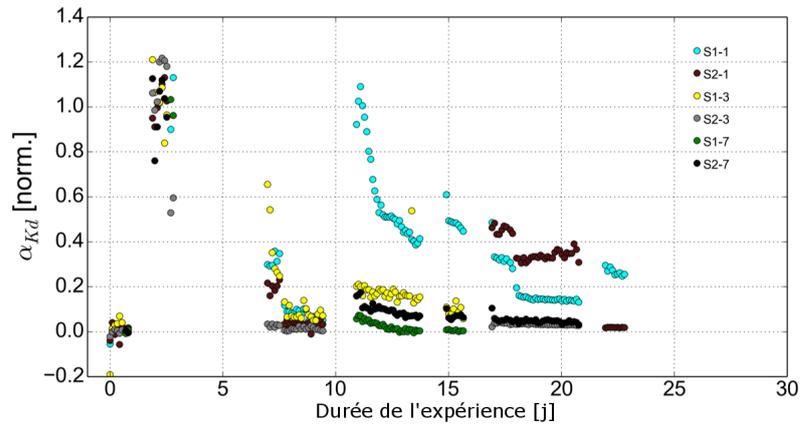


Figure 8.19 – Evolution du paramètre non-linéaire  $\alpha_{K_d}$  au cours du temps pour les différents échantillons. Au jour 0, les mesures correspondent à l'état sain, au jour 3, les mesures correspondent aux échantillons fissurés et ensuite aux échantillons cicatrisés.

En moyennant les valeurs de  $\alpha_{K_d}$  ainsi obtenues, on note que les valeurs moyennes  $\overline{\alpha_{K_d}}$  décroissent avec le temps d'immersion dans l'eau comme l'illustre la figure 8.20. Ainsi, l'analyse de la coda peut être utilisée pour suivre la cicatrisation puisqu'elle est sensible à différents état de cicatrisation graduels, d'une cicatrisation très partielle voir quasi inexistante pour les échantillons immergés 1 jour, à une cicatrisation avancée pour les échantillons immergés 7 jour. Même si la distinction entre les 2 séries semble moins évidente qu'avec le microscope 3D, on note tout de même une différence des valeurs à 1 j et 3 j, qui confirme la cicatrisation plus rapide des échantillons fissurés à l'age le plus jeune.

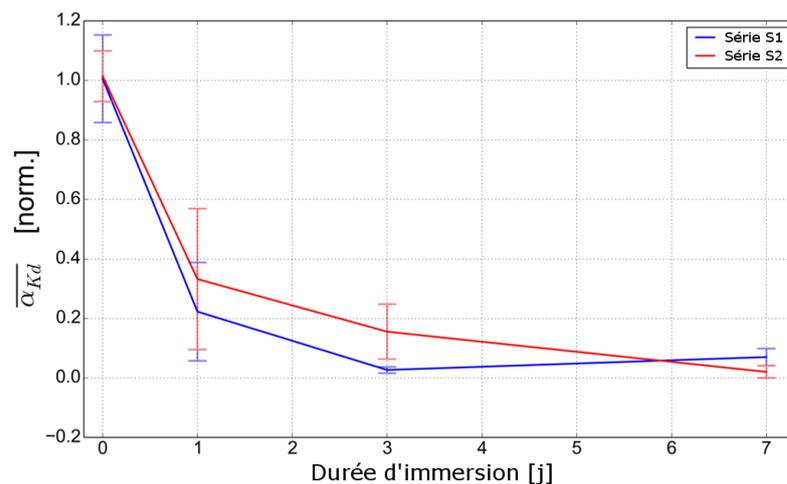
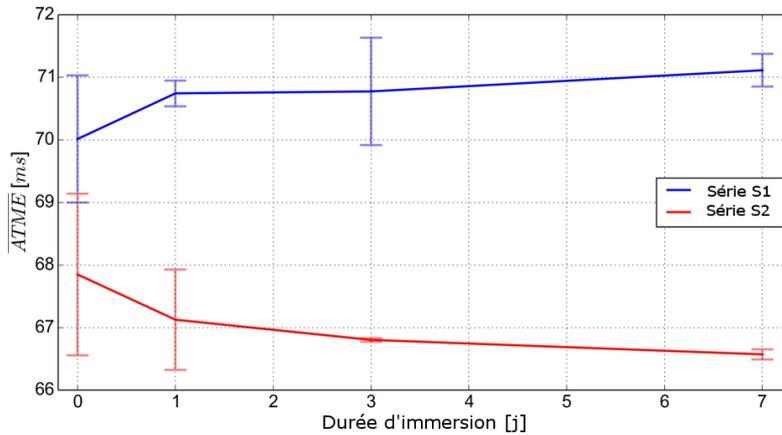


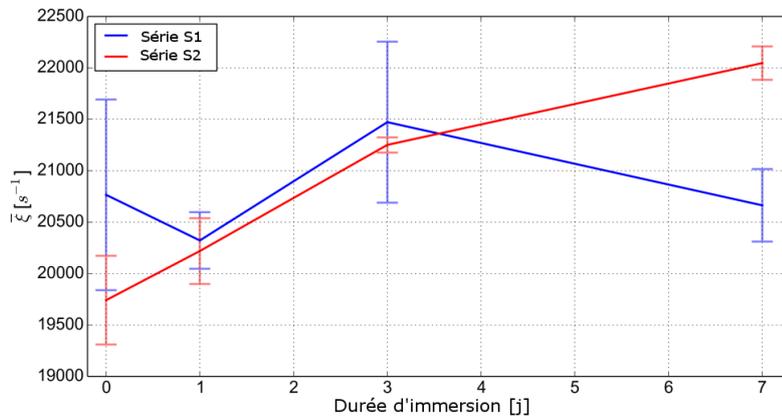
Figure 8.20 – Evolution du paramètre non-linéaire  $\alpha_{K_d}$  au cours du temps pour les différents échantillons. Au jour 0, les mesures correspondent à l'état sain, au jour 3, les mesures correspondent aux échantillons fissurés et ensuite aux échantillons cicatrisés.

Les paramètres de diffusivité ATME et  $\xi$  confirment leur intérêt pour le suivi de la cicatrisation comme observé dans la littérature (In *et al.*, 2013) comme l'illustre la figure 8.21. Pour les éprouvettes commençant la cicatrisation à 3 semaines, l'ATME décroît et le coefficient d'amortissement augmente avec la cicatrisation. En revanche, pour la série

d'éprouvettes immergées à 1 semaine, les valeurs calculées ne présentent pas d'évolution reconnaissable et semblent donc incapables de traduire la cicatrisation.



(a)



(b)

Figure 8.21 – Evolution des paramètres de diffusion au cours du temps pour les différents échantillons : a) ATME et, b) coefficient d'amortissement  $\xi$ .

Des résultats plus répétables, pour la coda ou les paramètres de diffusion, sont obtenus en sélectionnant les mesures réalisées plusieurs jours après la sortie des échantillons de l'eau (voir figure 8.19). Ces valeurs fournissent les mêmes tendances et nous avons présenté les résultats globaux pour éviter toute sélection arbitraire complaisante. Néanmoins, cela montre l'intérêt de contrôler au mieux la teneur en eau des échantillons car elle peut influencer les résultats directement ou indirectement (du fait des changements de propriétés des produits de cicatrisation).

### 8.3 Tomographie à rayons X

L'analyse des éprouvettes M-0,35-3sem-50-(3j-1sem)-Coda-Mic3D-Tomo a révélé la création de produits dans les fissures comme l'illustre la figure 8.22<sup>2</sup>. Les produits détectables par la méthode sont situés dans les premiers 0,5 mm depuis la surface exposée à l'eau. Les ponts ainsi identifiables réduisent localement le niveau de gris. Le niveau de gris est de l'ordre du niveau des gris les plus foncés dans la matrice, ce qui laisse présager une assez faible densité. Avec la taille de voxel de 12  $\mu\text{m}$  obtenue, on peut estimer la taille

2. Cette analyse a été menée par Elisabeth Lys.

des produits présents dans la fissure à quelques dizaines de micromètres. Enfin, on peut remarquer que les produits de cicatrisation observés présentent un aspect légèrement différent de ceux observés par Fukuda *et al.* (2012) qui étaient encore plus clair. Cela pourrait témoigner d'une nature sensiblement différente des produits.

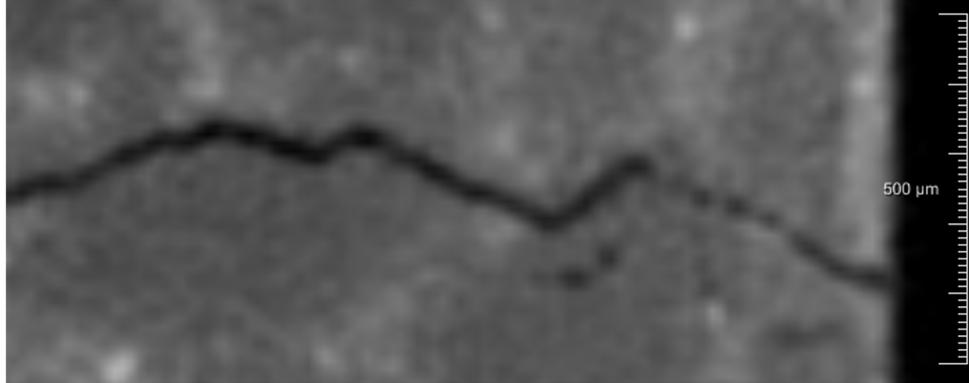


Figure 8.22 – Détection de produits comblant la fissure à proximité de la surface grâce à la tomographie aux rayons X pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-3j-Coda-Mic3D-Tomo.

Dans certains cas minoritaires, les ponts sont observés près de zones de couleur blanches de forme relativement irrégulière, donc probablement des anhydres comme illustré par la figure 8.23. Cela impliquerait que les produits de cicatrisation peuvent être des produits d'hydratation, même si, a priori, à cet âge d'immersion, les regains mécaniques sont très faibles donc leur nombre assez limité. Toujours est-il, il semble intéressant de noter que la cicatrisation occupe dans ce cas un faible volume comparé au volume de la particule anhydre. Cette observation corrobore certaines observations au MEB (figure 6.5d) qui laissaient apparaître une épaisseur de produits de cicatrisation relativement faible après plusieurs semaines alors que les particules anhydres adjacentes peuvent être de taille conséquente (plusieurs dizaines de micromètres).

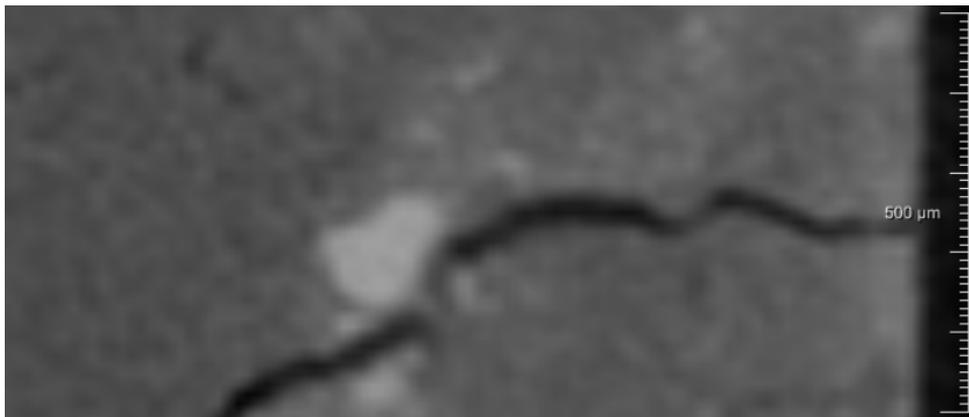


Figure 8.23 – Détection de produits de cicatrisation à proximité de particules claires présumées être des anhydres pour l'échantillon M-0,35-3sem-50-7j-Coda-Mic3D-Tomo.

Ainsi, l'observation à l'aide de la tomographie aux rayons X confirme la présence de produits de cicatrisation observés en surface au microscope 2D et dont la présence est suggérée par l'analyse de la coda. Les produits de cicatrisation se développeraieut aussi à l'intérieur de l'échantillon mais seulement à proximité de la surface (dans les premiers 0,5 mm) durant la période d'immersion considérée.

## Bilan

Les techniques non-destructives employées fournissent des renseignements complémentaires à propos de la cicatrisation. Le suivi microscopique en surface à l'aide d'un microscope 2D permet la mesure des largeurs locales de fissures qui laissent présager une cicatrisation autogène linéaire et relativement homogène. Cependant la nature et la représentativité des mesures laissent à désirer et le microscope 3D fournit des informations supplémentaires sur le volume de fissure apparent, en plus de permettre l'analyse de zones de plus grande taille avec une meilleure représentativité, notamment dans le cas d'une cicatrisation partielle. Ainsi, grâce au microscope 3D, on peut affirmer que des produits sont aussi créés à l'intérieur de la fissure sur les premières dizaines de micromètres. L'état de cicatrisation des éprouvettes peut être caractérisé par plusieurs méthodes de post-traitement dont le calcul du volume fissuré apparent et l'utilisation des courbes de Abbott-Firestone. Pour les éprouvettes ainsi observées, il apparaît que les éprouvettes fissurées plus tôt cicatrisent sensiblement plus vite que les éprouvettes fissurées quelques semaines plus tard. L'analyse au microscope 3D est en accord avec les mesures de suivi réalisées par l'analyse de la coda. La coda permet une différenciation des différentes éprouvettes selon leur état de fissuration, et mène notamment à la distinction entre une éprouvette saine et une éprouvette avec une fissure de largeur inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . La méthode développée est aussi sensible au comblement des fissures à mesure de la cicatrisation. Enfin, elle permet aussi la différenciation des éprouvettes selon leur état de cicatrisation même si des précautions sont à prendre vis à vis de l'état de saturation hydrique du matériau. En dernier lieu, la tomographie aux rayons X permet une visualisation volumique de la cicatrisation. Même si la faible résolution (taille de voxel de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ ) limite l'interprétation, on peut percevoir des produits comblant les fissures des éprouvettes considérées partiellement cicatrisées par l'analyse de la coda et le microscope 3D. Les produits créés semblent former des ponts à l'intérieur de la fissure à proximité de la surface (dans les premières centaines de micromètres).

La comparaison de différentes techniques non-destructives est donc une approche intéressante qui, en plus de valider certaines d'entre elles, permet d'obtenir des renseignements de localisation et de cinétique complémentaires des résultats relatifs aux regains mécaniques. Comme nous l'avons vu grâce à la tomographie aux rayons X, il est possible que des produits d'hydratation secondaire soient formés dans la fissure, même si, en surface, seuls des cristaux de calcite peuvent être observés et sont vraisemblablement, pour des fissures créées à un âge de plusieurs semaines ou plus, les produits de cicatrisation majoritaires responsables des regains d'imperméabilité. Dans le dernier chapitre, nous allons présenter un nouveau modèle posant des bases de la description numérique de la cicatrisation par précipitation de calcite.

## Modèle de transport réactif

Le phénomène d'auto-cicatrisation autogène par précipitation de carbonate de calcium permet de cicatrifier les fissures en entraînant des regains d'imperméabilité utiles pour la durabilité des structures (Edvardsen, 1999b). Cependant, il reste limité aux fissures d'une largeur maximale de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$  (Van Tittelboom *et al.*, 2012) et présente un caractère disparate en termes de largeur de fissures cicatrifiables (voir section 2.6.1), de localisation des produits de cicatrisation (Fukuda *et al.*, 2012), en plus de poser des problèmes de mesure (mesure de débit de fuite sujette à questions comme indiqué dans la section 2.5.1.1) ou les mesures microscopiques (voir développement de la section précédente). De plus, selon les études, la composition initiale du matériau cimentaire peut avoir une influence sur la cicatrisation ou non (voir section 2.6.4). Enfin, les conditions environnementales ont une influence (lire sections 2.3 et 2.6.5) mais il semble difficile d'en dégager les plus favorables entre immersion continue ou cycles immersion - séchage, sachant que la température (section 2.6.6) et les courants ainsi que la pression d'eau (voir section 2.3.2) changent vraisemblablement l'efficacité finale de la cicatrisation.

Peu de modèles ont été développés en rapport avec l'auto-cicatrisation, et, à notre connaissance, aucun ne traite de la précipitation de calcite directement alors que c'est le cas expérimentalement (la carbonatation est introduite après le comblement de la fissure dans certains modèles (Huang *et al.*, 2014)). D'un autre côté des modèles ont déjà été développés pour simuler la lixiviation et la carbonatation (Papadakis *et al.*, 1991a; Adenot, 1992; Van Balen et Van Gemert, 1994; Saetta *et al.*, 1995; Steffens *et al.*, 2002; Isgor et Razaqpur, 2004; Song *et al.*, 2006).

Dans ce chapitre, un modèle de transport réactif est présenté pour traduire le phénomène de précipitation de calcite par réaction, au niveau de la fissure, entre les ions calcium provenant de la matrice cimentaire par transport diffusif et le dioxyde de carbone de l'air

ou ses formes dissoutes comme les ions bicarbonates. Le développement du modèle a été mené en parallèle des essais décrits précédemment dans la section 8.1.1.

## 9.1 Description du modèle

### 9.1.1 But et limites du modèle

Le modèle a pour objectifs prioritaires de :

- fournir des informations à propos de l'influence des conditions environnementales sur la cicatrisation,
- permettre la qualification du potentiel et de la cinétique de cicatrisation par précipitation de calcite au regard de la formulation et des conditions de cure initiales.

Pour ce faire, nous avons considéré une unique réaction entre les ions calcium de la matrice (ayant pour origine l'eau interstitielle ou la dissolution de la portlandite) et des ions bicarbonates présents dans l'eau de la fissure au contact de la matrice. Cette approche met donc plutôt l'accent sur la partie transport que la partie réactive dans la mesure où de nombreuses autres réactions ont sûrement lieu dans le cadre du processus de cicatrisation, comme nous l'avons vu dans les parties précédentes. Nous nous sommes attachés à étudier l'influence de plusieurs paramètres de modélisation ainsi que l'impact de paramètres environnementaux sur les résultats dans l'espoir que cela puisse être utile à des développements futurs.

### 9.1.2 Géométrie du modèle et conditions aux limites

Un modèle de transport réactif 1D a été développé dans le code TOUGHREACT (Xu *et al.*, 2012) pour étudier la formation de précipités dans ou à proximité de la fissure par réaction des ions bicarbonates de l'eau et du calcium issus de la matrice cimentaire (soit de l'eau interstitielle, soit du fait de la dissolution de la portlandite ou des C-S-H). Un échantillon numérique d'une longueur de 5 mm en contact avec de l'eau à un côté est maillé par des cellules de 100  $\mu\text{m}$  (ou 50  $\mu\text{m}$  en peau du béton). Les premières couches d'eau, initialement à  $\text{pH} = 7$ , sont aussi discrétisées par des cellules de largeur 100  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir des informations sur les espèces chimiques présentes, et éventuellement les précipités tels que la calcite. Un schéma représentatif du modèle est présenté dans la figure 9.1. L'échantillon est considéré comme étant saturé afin de se focaliser sur la diffusion ionique et les réactions chimiques. La cellule d'eau à l'extrémité du modèle a un volume de plusieurs litres pour représenter la composition stable de l'eau loin de la fissure. Cette hypothèse a été considérée pour ne pas conduire à la saturation prématurée du volume d'eau total par les ions calcium et ainsi représenter la lixiviation d'une partie des ions dans l'eau extérieure à la fissure.

Une version 2D du modèle a aussi été développée afin d'étudier l'influence d'un flux d'eau dans la fissure. Pour ce faire, une largeur de de 2 à 4 mm a été assignée aux cellules du modèle 1D dans la direction  $y$  et les  $n$  cellules ainsi définies ont été assemblées 5 fois selon la direction  $y$  afin d'obtenir une matrice de taille  $5 \times n$ . La largeur des cellules a été choisie de l'ordre de quelques millimètres dans le but de représenter une échelle intermédiaire entre l'épaisseur du produit de cicatrisation (au maximum de quelques dizaines ou centaines de micromètres) et la taille d'un échantillon de laboratoire soumis à un essai de perméabilité (épaisseur de quelques dizaines de millimètres). Un flux d'eau a été imposé en entrée et en sortie dans les cellules les plus éloignées de la matrice (cellules éloignées

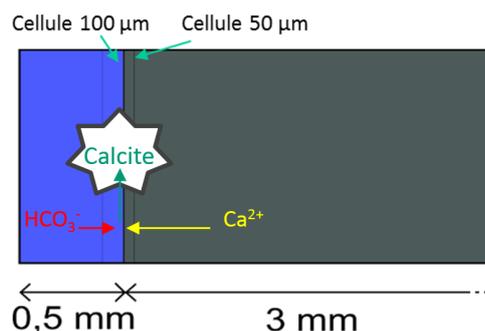


Figure 9.1 – Schéma du modèle de transport réactif 1D développé.

d'au moins  $300\ \mu\text{m}$ ) de manière à respecter la présence d'une zone de flux faible à proximité des bords de fissure. Trois vitesses d'écoulement ont été testées :  $0,3\ \mu\text{m/s}$ ,  $3\ \mu\text{m/s}$  et  $30\ \mu\text{m/s}$ . Ces vitesses sont faibles par rapport à la taille des cellules et au pas de temps de calcul (généralement  $30\ \text{s}$ , au maximum quelques minutes pour le modèle 2D), ce qui assure l'occurrence des réactions localement et la représentativité des équilibres et des pH calculés.

### 9.1.3 Paramètres liés aux conditions de cure et de cicatrisation étudiés

Afin d'étudier l'effet des conditions de cure sur l'auto-cicatrisation, des simulations ont été menées en considérant des fractions volumiques de portlandite plus faible en peau ( $10\%$  au lieu de  $20\%$ ) sur  $500\ \mu\text{m}$  ou en considérant une porosité plus importante en peau du béton ( $20\%$  au lieu de  $10\%$ ).

Plusieurs paramètres peuvent être étudiés pour prendre en compte les différentes conditions de cicatrisation. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'influence de la concentration en carbonates de l'eau ainsi que l'effet d'un courant d'eau parallèle à la fissure. En effet, certains chercheurs ont observé une limitation du phénomène lorsque les structures sont soumises à une pression importante d'eau (Meichsner et Stelzner, 1989).

## 9.2 Sélection d'hypothèses sur la diffusion et les précipitations

### 9.2.1 Hypothèses associées au modèle

La diffusion ionique suit la loi de Fick. Les espèces diffusantes sont considérées avec un coefficient de diffusion aqueuse de  $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$  qui est proche des coefficients réels de diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HCO}_3^-$  d'après (Weast *et al.*, 1988; Shen *et al.*, 2013). Les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  ne sont pas pris en compte pour des raisons de rapidité de calcul, ce qui conduit probablement à une accélération de la dissolution de portlandite et donc de la cicatrisation, même si la valeur de pH est initialement fixée autour de 13 grâce à l'ajustement automatique de la concentration en ions  $\text{H}^+$ . Les minéraux auxquels nous nous intéressons sont la portlandite, la calcite et les C-S-H, considérés à l'équilibre. Les constantes d'équilibre de réaction de dissolution / précipitation sont issues de la base thermodynamique THERMODDEM (Blanc *et al.*, 2012). Le couplage entre le transport et les réactions chimiques est résolu grâce à des équations de bilans massiques (équation 9.1 avec  $c_j$  (resp.  $c_m$ ) les concentrations en espèces primaires (ions) (resp. minéraux), avec les exposants 0

qui indiquent les valeurs initiales) ainsi que les équations d'équilibre (équation 9.2 où  $K$  désignent les constantes d'équilibre,  $\gamma$  les coefficients d'activités de Debye-Huckel et  $\nu$  les coefficients stoechiométriques).

$$c_j + c_j^0 + \sum \nu (c_m + c_m^0) = 0 \quad (9.1)$$

$$SI = \log_{10} \left( K^{-1} \prod (c^\nu \times \gamma^\nu) \right) = 0 \quad (9.2)$$

Des expériences menées en laboratoire sur des roches ont montré que des réductions, même assez faibles, de la porosité dues à des précipitations chimiques, peuvent causer de réduction importante de la perméabilité (Vaughan, 1987). De plus, le ralentissement, puis la fin du phénomène d'auto-cicatrisation, sont généralement considérés comme provoqués par la difficulté des ions à diffuser à travers les premières couches de calcite formées sur les lèvres de la fissure (Edvardsen, 1999b). Il apparait donc essentiel de s'intéresser à ce phénomène. C'est pourquoi, dans cette première approche, nous avons pris en compte l'influence des changements de porosité sur la diffusivité. La diffusivité  $D$  est alors réactualisée en fonction de la porosité  $\phi$ , de la tortuosité  $\tau$  et de la diffusivité initiale  $D_0$  selon l'équation 9.3.

$$D = \tau \times \phi \times D_0 \quad (9.3)$$

### 9.2.2 Influence des hypothèses associées au modèle

La dégradation des C-S-H n'est pas reproduite de manière réaliste par la base thermodynamique : ils passent de l'état solide à l'état de silice aqueuse, ce qui augmente la porosité de manière brutale. Il faudrait donc modifier la base pour inclure des états intermédiaires pour diminuer progressivement le rapport C/S. Cependant, à une date donnée, la quantité de calcite créée dans la fissure et dans les premières cellules de mortier est semblable pour les cas où on considère initialement un contenu en portlandite de 20 % ou une composition initiale de 10 % de portlandite et 10 % de C-S-H comme l'illustre la figure 9.2. C'est pour cette raison que nous avons négligé l'apport de calcium par la dégradation des CSH. Etant donné que la portlandite se dissout en premier et que nos expériences durent seulement quelques jours, cette approximation paraît justifiable dans la mesure où a priori peu de C-S-H ont le temps de se dissoudre. La vitesse de dissolution de la portlandite pourrait aussi être ajustée, mais en l'absence de résultats expérimentaux autre que des essais de lixiviation classiques, nous avons essayé d'ajuster la vitesse sur de tels essais (Adenot, 1992; Le Bellégo, 2001) (dans la mesure du possible, puisque les ions alcalins n'ont pas été simulés, voir annexe D.1).

On peut aussi noter la bonne prédiction du pH par le modèle : le pH initial fixé numériquement diminue à 12,6 après dissolution de la portlandite en la présence de C-S-H puis autour de 9 lorsque les hydrates sont dissouts et jusqu'à 7 dans la dernière cellule d'eau. De même, les concentrations locales en calcium semblent en accord avec des valeurs rapportées dans les études sur la lixiviation. La fraction volumique la plus élevée de calcite est aussi produite dans la zone où le pH est compris entre 9 et 10, ce qui est conforme à l'équation d'équilibre de la formation de la calcite.

La prise en compte de l'influence de l'évolution locale de la porosité sur l'écoulement conduit à la localisation plus prononcée de la calcite formée près de la surface comme illustré sur la figure 9.3. Avec la « barrière de calcite » peu poreuse (puisque la calcite comble la porosité) ainsi formée, cela conduit à un ralentissement du phénomène comme observé

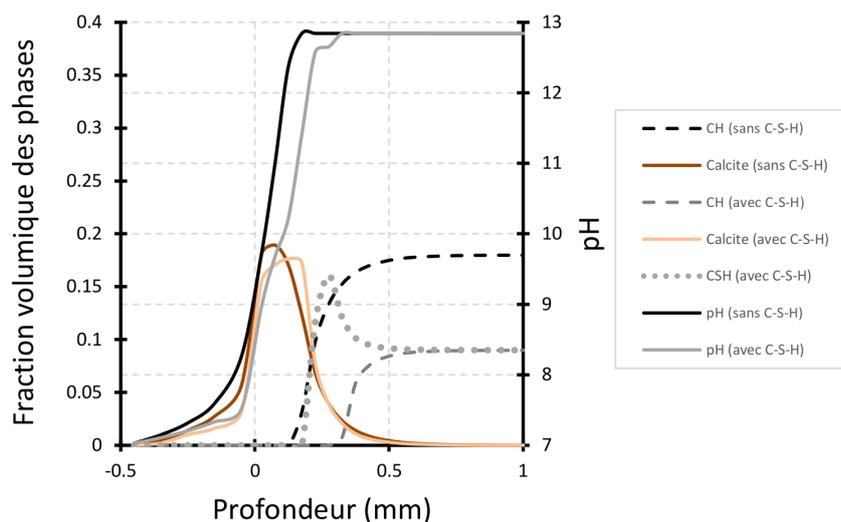


Figure 9.2 – Evaluation du contenu et du pH de l’eau de fissure et des premières couches de mortier pour les deux hypothèses : avec portlandite uniquement ou avec portlandite et C-S-H. Les profondeurs négatives correspondent à la fissure.

expérimentalement. Dans certains cas, l’annulation locale de la porosité conduit même à l’arrêt du phénomène de cicatrisation du fait de l’impossibilité des ions à diffuser comme l’illustre la figure 9.4. Cette hypothèse de calcul apparaît donc réaliste et prometteuse pour la modélisation du phénomène d’auto-cicatrisation et confirmerait les hypothèses émises suggérant que la fin du phénomène peut être causée par l’impossibilité de diffuser à travers la calcite formée, mais elle peut poser toutefois des problèmes numériques de convergence...

## 9.3 Résultats

### 9.3.1 Influence des conditions de cure

Selon le modèle, la quantité de portlandite disponible près de la surface a un fort impact car elle conditionne la quantité de calcite créée. Si on diminue la quantité initiale du produit d’hydratation près de la surface, la quantité de calcite qui précipite à cet endroit ou dans la fissure est considérablement limitée comme le montre la figure 9.5. Le potentiel de cicatrisation est diminué considérablement puisque la quantité de calcite précipitant dans la fissure est presque divisé par 2 lorsqu’on divise par 2 la quantité de portlandite initiale dans les premiers 500  $\mu\text{m}$  du mortier. Sachant qu’une cure à l’air libre diminue le degré d’hydratation (et donc la quantité de portlandite créée), le modèle confirme donc l’observation expérimentale de l’impact négatif d’une cure à l’air libre sur la cicatrisation.

La porosité de la peau a un effet plus faible et influe légèrement sur la localisation de la création de calcite dans la zone de forte porosité. Combinés, les deux hypothèses mènent à un potentiel de cicatrisation considérablement diminué comme cela a été observé expérimentalement en comparant les trois conditions de cure.

Enfin, dans certains cas particuliers, il est possible que les conditions de cure influencent la composition de l’eau interstitielle. C’est le cas par exemple d’une cure dans de l’eau saturée en chaux. Dans ce cas-là, nous avons observé une cicatrisation très rapide (de l’ordre de quelques jours pour des fissures de plus de 200  $\mu\text{m}$  pour des mortiers des sé-

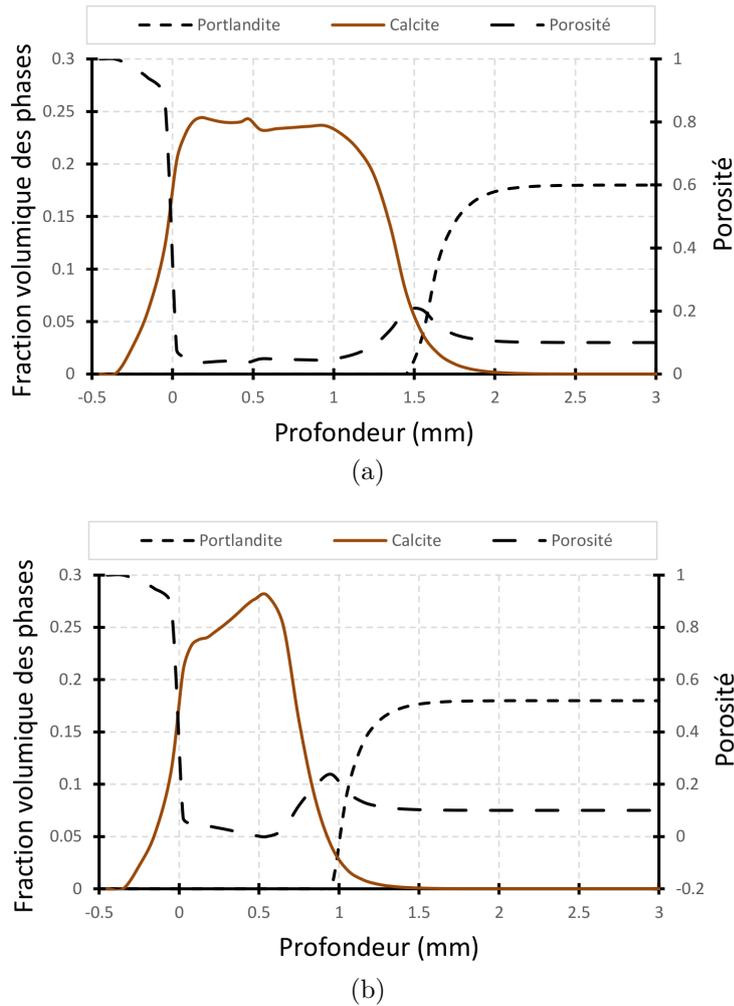


Figure 9.3 – Influence de la prise en compte de la diminution locale de la porosité sur le transport sur les profils de fractions volumiques de calcite et de portlandite ainsi que de porosité après 15 j d’immersion dans de l’eau enrichie en  $\text{CO}_2$  : a) sans prise en compte de l’effet de l’évolution de la porosité sur la diffusivité et, b) avec prise en compte de cet effet selon l’équation 9.3.

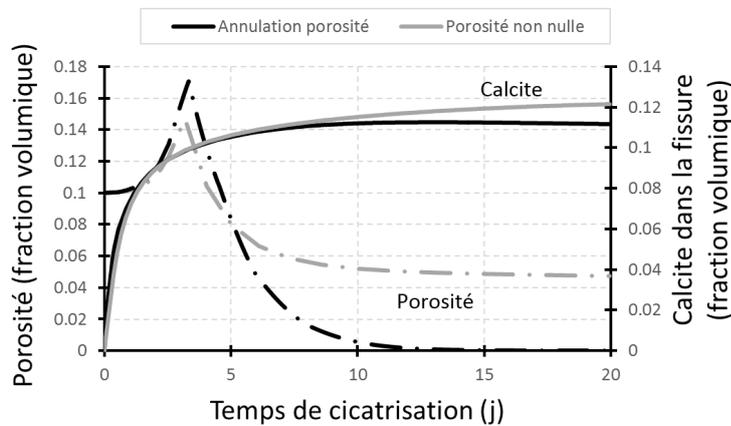


Figure 9.4 – Influence de la prise en compte de l’évolution de la porosité pour le calcul de la diffusivité sur l’évolution de la quantité de calcite créée et l’évolution de la porosité. L’annulation de la porosité a lieu dans le mortier à 0,5 mm de la surface dans ce cas-là.

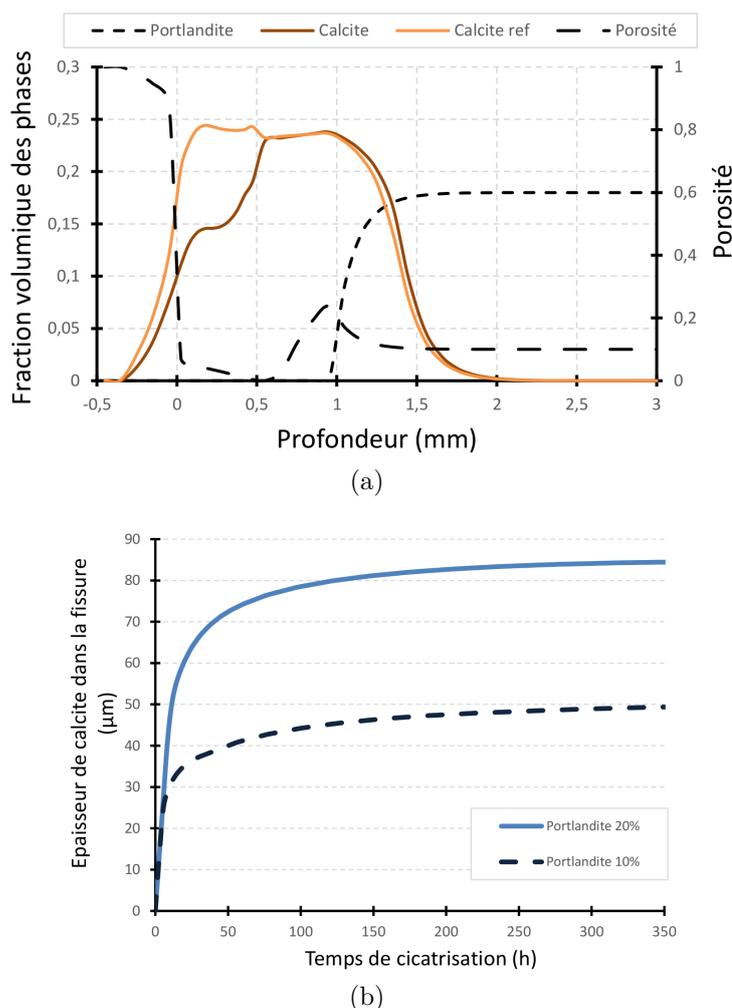


Figure 9.5 – Influence des conditions de cure sur le potentiel d'auto-cicatrisation : a) fractions volumiques des phases et porosité après 15j d'immersion dans l'eau pour un échantillon numérique de teneur en portlandite de 10 % et surface et l'échantillon de référence (teneur en portlandite homogène égale à 20 %) et, b) évolution respective dans épaisseurs de calcite précipitant dans la fissure.

ries MG-(0,35-0,5-0,65)-8ans-Ind), et il est vraisemblable que le modèle pourrait permettre d'analyser ce paramètre a priori très important. Néanmoins, par manque de mesures expérimentales concernant les compositions d'eau interstitielle, nous ne nous sommes pas penchés sur le sujet.

### 9.3.2 Influence des conditions de cicatrisation

L'augmentation du flux d'eau parallèle aux lèvres de fissure conduit à la réduction de la quantité de calcite dans certaines cellules près de l'arrivée d'eau et peut causer la dissolution de la calcite formée lors des premières heures (figure 9.6a). Bien que le modèle développé ne prenne pas en compte la géométrie de germination de la calcite et ses propriétés mécaniques, il montre que la calcite peut se redissoudre sous un flux d'eau à cause de la diminution du pH, et confirmerait l'hypothèse de limitation du phénomène lors d'une forte pression d'eau dans la fissure formulée par certains chercheurs à partir d'observations expérimentales (Meichsner et Stelzner, 1989).

L'augmentation de la concentration en bicarbonate dans l'eau augmente la vitesse de

création de la calcite dans la fissure et en surface. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales détaillées précédemment. Cependant, il apparaît dans le modèle que, pour un pas de temps de résolution donné, plus la concentration de carbonates dans l'eau est faible, plus la calcite a tendance à être localisée dans l'eau car, le gradient de concentration en carbonates étant moindre, il diffuse moins vite dans la matrice. Ainsi, il paraît plus correct d'apprécier le potentiel de cicatrisation en moyennant la quantité de calcite dans l'eau avec celle dans les premières couches en surface. Ainsi la figure 9.6b représente la différence de l'épaisseur de calcite « normalisée », définie comme la moyenne de la quantité de calcite formée dans les deux premiers millimètres de la matrice et les 0,2mm de l'eau en contact, le tout rapporté à l'épaisseur de la fissure considérée. Ainsi, on voit bien que la création de calcite est beaucoup plus lente pour une concentration en carbonates plus faible (les deux concentrations indiquées correspondent approximativement aux concentrations minimales (Volvic) et maximales (Saint-Yorre, Vichy Célestin) pour des eaux minérales commerciales françaises).

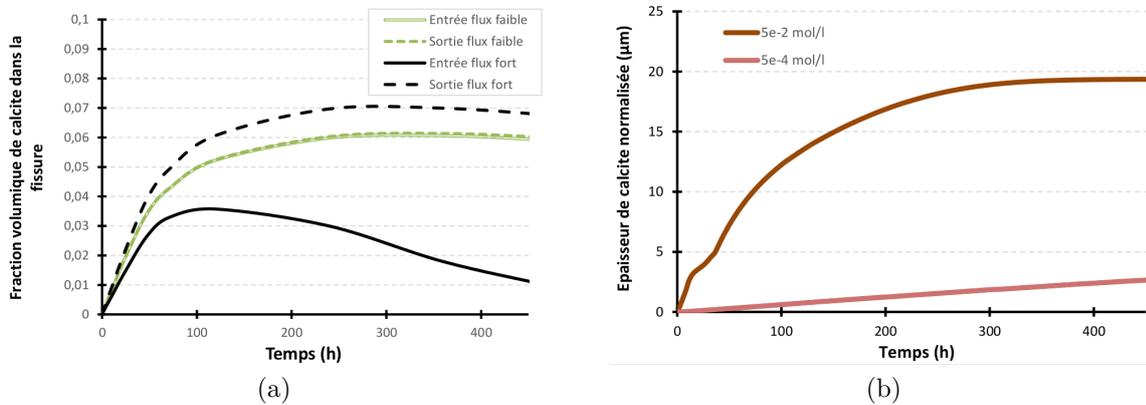


Figure 9.6 – Influence des conditions environnementales sur la cicatrisation : a) influence d'un flux d'eau parallèle à la fissure sur l'évolution du contenu en calcite dans la fissure et, b) influence de la concentration en ion bicarbonates dans l'eau sur la précipitation de calcite dans la fissure.

## Bilan

Le développement de modèles de transport réactif permet d'obtenir des renseignements d'une nature nouvelle sur le phénomène de cicatrisation. Bien que beaucoup de travail semble encore nécessaire pour améliorer ce genre de modèle, le caractère « durabiliste » de la cicatrisation par précipitation de calcite (entre carbonatation et lixiviation) encourage leur développement. Des premiers résultats prometteurs ont été obtenus dans cette thèse concernant l'influence des conditions environnementales et de cure initiale sur la cicatrisation. L'interaction entre les ions calcium et les ions bicarbonates mène à la précipitation de calcite sur les lèvres de fissure et dans les premières couches des mortiers étudiés. Un comblement local de la porosité peut conduire à l'arrêt du phénomène et les hypothèses de calcul ont un fort impact sur les résultats qui en découlent. La cinétique de cicatrisation est rapide durant les premiers jours et les premières semaines puis ralentit ensuite, ce qui rapproche le phénomène du phénomène de lixiviation. Cette cinétique peut être impactée significativement par les conditions environnementales comme nous l'avons observé expérimentalement. La composition du matériau cimentaire, c'est à dire les phases solides

qui le constituent, l'eau interstitielle qu'il contient et sa porosité, impactent la cinétique et le potentiel de cicatrisation. Par exemple, une cure sèche diminuerait le potentiel de cicatrisation puisque moins d'espèces réactives seraient présentes lors de l'immersion dans l'eau après fissuration. Enfin, le développement de tels modèles permet de s'interroger sur la durabilité de la cicatrisation dans un environnement donné. Une redissolution des produits de cicatrisation serait possible, ce qui étaye des observations de la littérature rapportant une cicatrisation faible ou limitée dans des structures soumises à une pression ou un écoulement d'eau (réservoirs notamment).



# Conclusions et perspectives

« Je leven zou wel erg leeg zijn als je nergens spijt van zou hebben. », Vincent van Gogh.



Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au phénomène d'auto-cicatrisation autogène des matériaux cimentaires. Ce travail avait pour objectif d'approfondir les connaissances relatives au développement et au potentiel du phénomène quant aux regains mécaniques possibles et à la problématique d'imperméabilité. Les différents résultats obtenus ont été présentés dans douze chapitres répartis en quatre parties.

Dans la première partie de synthèse bibliographique, nous avons résumé des résultats issus de la littérature à propos de l'auto-cicatrisation autogène des matériaux cimentaires et des techniques d'évaluation non-destructive des matériaux cimentaires après avoir évoqué quelques généralités en rapport avec le sujet concernant l'hydratation, le comportement mécanique et la dégradation des matériaux cimentaires. Nous avons énoncé de manière succincte les différentes techniques d'évaluation non-destructives à destination des matériaux cimentaires avec pour intérêt particulier la détection et la quantification de la fissuration. Les méthodes ultrasonores, qui connaissent un fort développement depuis une vingtaine d'année sont alors apparues comme des outils prometteurs pour le suivi de l'auto-cicatrisation. Le phénomène d'auto-cicatrisation autogène des matériaux cimentaires semble avoir deux origines principales : la précipitation d'hydrates (portlandite, C-S-H voire calcite après carbonatation) supposée due à la présence de grains anhydres à proximité de la fissure et la précipitation de calcite possible du fait de la réaction entre les ions calcium provenant de la matrice et les composés carbonatés provenant de l'environnement du matériau. Les précipités se développent préférentiellement dans l'eau même si des cas de cicatrisation ont été rapportés pour de fortes humidités relatives. De nombreuses techniques ont été développées au cours des dernières années pour mettre en évidence le phénomène ou assurer un suivi des regains mécaniques ou des regains d'imperméabilité qu'il peut engendrer. Il en ressort que plusieurs facteurs peuvent influencer la cicatrisation : la largeur de fissure puisque la cicatrisation naturelle semble limitée à des largeurs de quelques dizaines voire, au mieux, centaines de micromètres, la date de création de la fissure notamment pour les regains mécaniques, la composition du matériau avec l'inclusion d'additifs par exemple, ou la nature de l'environnement comme le suggèrent quelques rares études. Enfin nous avons montré que les travaux de modélisation concernant le phénomène d'auto-cicatrisation étaient peu nombreux et méritaient d'être développés pour mieux comprendre le développement du phénomène et les regains qu'il peut engendrer.

Pour répondre à la problématique, nous avons ainsi présenté dans la seconde partie le programme établi ainsi que les matériaux et les techniques expérimentales retenues. Le programme expérimental s'est essentiellement articulé autour d'essais mécaniques à l'échelle mésoscopique et des essais de caractérisation micro-mécanique pour essayer d'apporter des explications sur l'origine et le développement des regains mécaniques, en planifiant une comparaison avec les essais numériques. Parallèlement, des essais d'observation aux microscopes 2D et 3D ainsi que des essais non-destructifs de l'analyse de la coda ont été menés pour caractériser le comblement de la fissure par des produits de cicatrisation de type calcite permettant les regains d'imperméabilité. Cette seconde partie expérimentale a été élaborée en parallèle du développement du dernier modèle de transport réactif.

Les résultats expérimentaux et numériques en rapport avec les regains mécaniques possibles grâce à la cicatrisation ont été présentés ensuite dans la troisième partie. Dans un premier temps, nous avons analysé les résultats des essais de flexion trois points qui montrent que, pour différentes formulations, les regains sont bien plus conséquents lorsque la fissure est créée au jeune âge avant 72 h, alors que lorsque la fissure est créée plus tard, les regains de rigidité sont appréciables mais les regains de résistance en flexion sont bien plus limités. D'autres paramètres comme la largeur de fissure et le temps de cicatrisation

ont une influence sur la quantité de regains. Dans un second temps, nous avons présenté les résultats expérimentaux de caractérisation micro-mécanique des produits de cicatrisation relatifs aux regains mécaniques. Il ressort de notre observation au MEB de pâtes de ciment avec des fissures artificielles initialement planes ou des fissures réelles que les produits de cicatrisation sont majoritairement de la portlandite, des C-S-H et de l'ettringite lors d'une cicatrisation dans de l'eau isolée du milieu extérieur (donc avec peu d'échange de dioxyde de carbone). Ces produits ont des compositions semblables à des produits d'hydratation primaire sauf lors d'une fissuration à 24 h où des produits de type C-A-S-H ont été observés. Leur géométrie peut être aussi sensiblement différente puisque de larges cristaux de portlandite en forme de feuillet peuvent être créés en quelques jours de cicatrisation seulement. Enfin, nous avons pu tester les propriétés micro-mécaniques par micro-indentation de certains produits de cicatrisation dans la fissure ou obtenir des caractéristiques mécaniques de produits en bordure de fissure pour des échantillons cicatrisés puis ré-fissurés. Il apparaît ainsi que la liaison entre certains produits de cicatrisation (les feuillet de portlandite) et les lèvres de fissures peut être faible, et les propriétés mécaniques aux abords de la zone cicatrisée sont plus faibles que dans la matrice avec une abondance de produits aux caractéristiques similaires à celles des C-S-H de faible densité, ce qui expliquerait les regains limités mesurés à l'échelle mésoscopique. Dans le chapitre 7, nous avons présenté un premier modèle chemo-hydro-mécanique destiné à fournir des renseignements sur les caractéristiques mécaniques des produits de cicatrisation ainsi que des informations sur leur répartition à l'échelle mésoscopique. Même si la calibration de la vitesse de cicatrisation par poursuite d'hydratation et la relation entre la diminution de l'endommagement et la diffusivité de l'eau dans la fissure est difficile à réaliser, il ressort du modèle que pour les éprouvettes de matrice de béton fibré à ultra-hautes performances étudiées par [Granger \*et al.\* \(2007\)](#), les produits de cicatrisation sont localisés spatialement près des zones d'entrée de l'eau notamment en bas de la fissure là où sa largeur initiale était de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . De plus les propriétés des produits de cicatrisation semblent assez proches des produits de première hydratation même si ils sont plus fragiles à l'échelle mésoscopique du fait vraisemblablement de leur assez faible nombre. Leurs propriétés et leur densité évoluent au cours du temps, ce qui explique la progression des regains de résistance observés au fil des semaines d'immersion. Cependant, comme ce modèle ne fournit pas d'informations sur la nature des produits de cicatrisation, nous avons développé un second modèle complémentaire basé sur le couplage entre le logiciel d'hydratation CEMHYD3D et le code aux éléments finis Cast3M. Ce code, appelé CemPP, permet la modélisation de la cicatrisation de fissures initialement planes de quelques micromètres de largeur. Les produits de cicatrisation prédits par le modèle sont proches des produits observés expérimentalement dans le chapitre 6, à savoir de la portlandite majoritaire, puis des C-S-H, de l'ettringite et enfin de l'hydrogarnet (non observé expérimentalement, créé suite à la réaction par défaut d'hydratation des  $\text{C}_3\text{S}$ ). La cinétique de développement des ponts à travers la fissure correspond à celle du développement des regains mécaniques de rigidité homogénéisés en traction. Comme expérimentalement, l'âge lors de la fissuration est le paramètre qui semble le plus impactant sur le potentiel de regain. De plus, les regains peuvent se développer en quelques semaines lorsque la fissuration apparaît tôt avant 1 semaine.

Néanmoins, toutes les fissures des matériaux cimentaires n'apparaissent pas durant les premiers jours suivant leur mise en œuvre, et peu d'entre elles ont une largeur limitée à quelque dizaines de micromètres pouvant mener à des regains mécaniques rapides par poursuite d'hydratation comme présenté dans la partie III. Même si la cicatrisation rapide des fissures est souhaitable, elle est loin d'être une réalité. Heureusement, les maté-

riaux cimentaires exhibent généralement une capacité d'auto-cicatrisation reposant sur la précipitation de calcite dans les fissures. Dans le chapitre 8, nous nous sommes attachés à caractériser de manière non-destructive cette capacité de cicatrisation en introduisant notamment de nouvelles techniques comme le microscope 3D ou l'analyse de la coda. Ces techniques sont d'une grande sensibilité et la première fournit des indications volumiques sur le volume de fissure comblé près de la surface de manière automatisée, alors que la seconde permet une quantification globale de l'état de fissuration d'une éprouvette avec la distinction de très petites fissures jusqu'à une largeur de 20  $\mu\text{m}$ . Nous avons ainsi montré l'influence des conditions de cure initiales sur la cicatrisation (une cure à l'air libre réduit la cicatrisation), l'influence des conditions de cicatrisation (une cicatrisation dans de l'eau enrichie en  $\text{CO}_2$  est accélérée) et l'influence de l'âge de fissuration (la cicatrisation d'une fissure créée au jeune âge par dépôt de calcite est sensiblement plus rapide). L'utilisation de la tomographie à rayons X nous a permis de vérifier la création de ponts dans la fissure. Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons proposé un modèle de transport réactif permettant l'étude du phénomène d'auto-cicatrisation par précipitation de calcite. Ce modèle montre l'influence de la diminution locale de porosité engendrée par la précipitation de calcite sur l'arrêt éventuel du phénomène. Il nous a aussi permis de dégager quelques paramètres influents comme la quantité initiale de portlandite (et plus généralement la quantité de calcium) dans le mortier et les conditions environnementales de cicatrisation. Le modèle confirme certaines observations expérimentales comme l'accélération du phénomène avec l'augmentation du contenu en carbonates de l'eau de cicatrisation mais aussi des résultats de la littérature comme la limitation de la cicatrisation sous un flux (ou éventuellement une pression) d'eau.

\*

Ainsi, nous espérons que ce travail a permis d'apporter des éléments nouveaux sur la compréhension du phénomène d'auto-cicatrisation en confrontant des approches numériques et expérimentales variées. Néanmoins, un certain nombre de questions restent en suspens et des perspectives apparaissent à la lumière du travail réalisé.

Tout d'abord, nous avons choisi, dans l'articulation même de ce mémoire, de diviser regains mécaniques et précipitation de calcite conduisant aux regains d'imperméabilité. Cette distinction provient du fait que les deux phénomènes de poursuite de l'hydratation et de précipitation de calcite sont de nature différente. Mais, il apparaît très probable que ces deux phénomènes puissent être couplés dans le sens où ils peuvent se développer de manière simultanée et s'influencer respectivement. En effet, lors de l'immersion des éprouvettes destinées à la caractérisation des regains mécaniques, nous avons pu noter dans certains cas la présence de produits ressemblant à de la calcite en surface de fissures. Ces produits ralentissent probablement la pénétration de l'eau à l'intérieur de la fissure, et comme l'a montré le modèle mésoscopique, cela pourrait grandement influencer les regains mécaniques qui s'en suivent. Dans l'autre sens, certains ponts observés grâce au tomographe à rayons X sur les éprouvettes caractérisées par l'analyse de la coda et le microscope 3D présentent une allure plutôt semblable aux ponts d'hydrates observés au MEB après immersion dans de l'eau déminéralisée isolée de l'air ambiant (donc avec très peu de carbonates a priori). Cela indique donc que les résultats globaux de la coda seraient influencés dans une moindre mesure par la cicatrisation par création de nouveaux hydrates. Ainsi, une étude expérimentale de chacun des deux phénomènes (sur des éprouvettes ayant fini l'hydratation ou a contrario, des éprouvettes s'hydratant sans influence de l'environnement) nous apparaît nécessaire pour mieux les comprendre et éventuellement calibrer des modèles découplés puis couplés ensuite.

En second lieu, nous avons développé différents modèles au cours de cette thèse. Notre volonté étant d'étudier leurs possibilités respectives, des nombreux perfectionnements apparaissent encore possibles. Premièrement, un couplage entre un modèle micro-mécanique et un modèle mésoscopique serait souhaitable. Pour cela, il nous apparaîtrait intéressant d'améliorer la description micro-mécanique tout d'abord en se focalisant sur la nature des produits créés et leur géométrie (précipiter les aiguilles d'ettringite perpendiculairement à la fissure, créer des C-A-S-H en respectant la stœchiométrie locale) et, si possible, introduire des lois de diffusion - réactions plus réalistes que celles implantées d'origine dans CEMHYD3D, pour respecter la lixiviation des ions lorsque les fissures deviennent larges et introduire éventuellement la réaction avec le dioxyde de carbone créant la calcite près de la surface. Même si quelques propriétés intrinsèques de certains produits de cicatrisation semblent commencer à émerger à travers les essais de micro-indentation, l'obtention de ces propriétés est primordiale pour la modélisation. Enfin, le modèle de transport réactif mériterait d'être approfondi (considération de plus de réactions et d'espèces non réactives) à la lumière de résultats expérimentaux dédiés (mesures de pH, de compositions de l'eau interstitielle, profils de porosité en fonction de la profondeur). Même si le modèle que nous avons développé est une première esquisse, nous espérons qu'il montre l'intérêt de modéliser la création de calcite. La relation entre la quantité de calcite calculée et l'évolution de débits de fuite mésoscopique à travers les fissures mériterait aussi d'être approfondie.

Enfin, expérimentalement, de nouveaux outils ou techniques ont été utilisés pour la caractérisation de la cicatrisation. Il serait intéressant d'analyser plus en profondeur les paramètres influençant l'analyse de la coda comme la teneur en eau par exemple afin, si possible, de développer la localisation des non-linéarités dans le matériau et de proposer des protocoles de suivi plus robustes. D'un autre côté, le suivi microscopique de la cicatrisation pourrait aussi être étoffé. Le microscope 3D présente l'intérêt de permettre une quantification rapide de la cicatrisation en prenant en compte des informations volumiques. Mais ces informations concernent la proche surface et il est aussi intéressant d'obtenir des informations en profondeur. C'est pour cela que le développement de techniques de tomographie (à rayons X ou autres) présente un intérêt dans le cadre de la caractérisation de l'auto-cicatrisation.

Le phénomène d'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires est complexe et sa maîtrise actuelle imparfaite. L'étude de ses origines, de son développement et des facteurs qui l'influencent nous permettent toutefois de nourrir des espoirs réalistes quant à son implémentation future *in situ* pour différentes finalités.

# Références bibliographiques

« 路并不错，错的是行路的人。 », Gao Xingjian, *La Montagne de l'âme*.



- ABD ELMOATY, M. (2011). Self-healing of polymer modified concrete. *Alexandria Engineering Journal*, 50(2):171 – 178. (Cité pages 60, 74, 75).
- ABDEL-JAWAD, Y. et DEHN, F. (2005). Self-healing of self-compacting concrete. *In Fourth International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete (SCC 2005)*, pages 1023–1029. (Cité pages 60, 70, 74).
- ABDEL-JAWAD, Y. et HADDAD, R. (1992). Effect of early overloading of concrete on strength at later ages. *Cement and Concrete Research*, 22(5):927 – 936. (Cité pages 3, 60, 67).
- ABRAMS, A. (1925). Autogenous healing of concrete. *Concrete*, 10:50. (Cité pages 2, 68).
- ACI COMMITTEE 318 (2008). *Building code requirements for structural concrete and commentary*. American Concrete Institute 318. (Cité page 72).
- ACKER, P. (2001). Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms. *In Creep, shrinkage and durability mechanics of concrete and other quasi-brittle materials. (Proceedings of ConCreep6)*. (Cité pages 128, 129).
- ADENOT, F. (1992). *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans (France). (Cité pages xxvii, 26, 27, 29, 191, 194).
- AGGELIS, D., KORDATOS, E., SOULIOTI, D. et MATIKAS, T. (2010). Combined use of thermography and ultrasound for the characterization of subsurface cracks in concrete. *Construction and Building Materials*, 24(10):1888 – 1897. (Cité page 40).
- AGGELIS, D., SHIOTANI, T. et POLYZOS, D. (2009). Characterization of surface crack depth and repair evaluation using rayleigh waves. *Cement and Concrete Composites*, 31(1):77 – 83. (Cité page 42).
- AHN, T. et KISHI, T. (2009). The effect of geo-materials on the autogenous healing behaviour of cracked concrete. *Concrete repair, rehabilitation and retrofitting II, M.G. Alexander, Beushausen, H.-D., Dehn, F., Moyo, P., Editor. London.*, pages 235–240. (Cité pages 51, 56).
- AHN, T. H. et KISHI, T. (2010). Crack self-healing behaviour of cementitious composites incorporating various mineral admixtures. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 8:171–186. (Cité pages xxix, 51, 56).
- ALAM, S. Y. (2011). *Experimental study and numerical analysis of crack opening in concrete*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité page 40).
- ALAM, S. Y., SALIBA, J. et LOUKILI, A. (2014). Fracture examination in concrete through combined digital image correlation and acoustic emission techniques. *Construction and Building Materials*, 69:232 – 242. (Cité page 87).
- ALDEA, C., SONG, W., POPOVICS, J. et SHAH, S. (2000a). Extent of healing of cracked normal strength concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12:92–96. (Cité pages 60, 61, 71).
- ALDEA, C.-M., GHANDEHARI, M., SHAH, S. et KARR, A. (2000b). Combined effect of cracking and water permeability of concrete. *In Proceedings of the 14th Engineering Mechanics Conference*. (Cité page 58).

- AMENTA, M., KARATASIOS, I., MARAVELAKI, P. et KILIKOGLU, V. (2015). Morphology of self-healing products in nhl and lime-pozzolan mortars. *In Proceedings of the 15th Euroseminer Applied to Building Materials*. (Cité page 122).
- ANDEREGG, F. (1942). Autogeneous healing in mortars containing lime. *ASTM Bulletin*, pages 16–22. (Cité page 76).
- ANSTICE, D., PAGE, C. et PAGE, M. (2005). The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35(2):377 – 383. (Cité pages 33, 36).
- ANUGONDA, P., WIEHN, J. S. et TURNER, J. A. (2001). Diffusion of ultrasound in concrete. *Ultrasonics*, 39(6):429 – 435. (Cité page 43).
- AVRAMI, M. (1939). Kinetics of phase change : I. general theory. *Journal of Chemical Physics*. (Cité page 16).
- BAROGHEL-BOUNY, V. (1994). *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : Méthodes, analyse, interprétations*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages 14, 15, 22).
- BAROGHEL-BOUNY, V. (2008). *La durabilité des bétons*, chapitre La durabilité du béton d’enrobage. Numéro ISBN : 978-2-85978-434-8. (Cité page 34).
- BARY, B. et SELIER, A. (2004). Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(10):1859–1872. (Cité page 36).
- BENTZ, D. P. (1995). A three-dimensional cement hydration and microstructure program. i. hydration rate, heat of hydration, and chemical shrinkage. *NISTIR 5756*. (Cité pages 17, 18).
- BENTZ, D. P. (1997). Three-dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1):3–21. (Cité pages xxvii, 18, 19).
- BENTZ, D. P. (2000). Cemhyd3d : Athree-dimensional cement hydration and microstruture development modelling package. version2.0. *NISTIR 6485*. (Cité page 18).
- BENTZ, D. P. (2005). Cemhyd3d : a three-dimensional cement hydration and microstructure development modeling package. version 3.0. *NISTIR 7232*. (Cité page 18).
- BENTZ, D. P. (2006). Quantitative comparison of real and cemhyd3d model microstructures using correlation functions. *Cement and Concrete Research*, 36(2):259 – 263. (Cité page 17).
- BERNARD, F., KAMALI-BERNARD, S. et PRINCE, W. (2008). 3d multi-scale modelling of mechanical behaviour of sound and leached mortar. *Cement and Concrete Research*, 38(4):449 – 458. (Cité page 18).
- BERNARD, O., ULM, F.-J. et LEMARCHAND, E. (2003). A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 33(9):1293 – 1309. (Cité pages 16, 145).
- BERRIMAN, J., PURNELL, P., HUTCHINS, D. et NEILD, A. (2005). Humidity and aggregate content correction factors for air-coupled ultrasonic evaluation of concrete. *Ultrasonics*, 43(4):211 – 217. (Cité page 43).
- BIER, T. A., LUDIRDJA, D., YOUNG, J. F. et BERGER, R. L. (1988). The effect of pore structure and cracking on the permeability of concrete. *MRS Online Proceedings Library*, 137. (Cité page 53).
- BISHNOI, S. (2008). *Vector Modelling of Hydrating Cement Microstructure and Kinetics*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. (Cité page 17).
- BISHNOI, S. et SCRIVENER, K. L. (2009a).  $\mu$ ic : A new platform for modelling the hydration of cements. *Cement and Concrete Research*, 39(4):266 – 274. (Cité page 17).

- BISHNOI, S. et SCRIVENER, K. L. (2009b). Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using  $\mu$ ic. *Cement and Concrete Research*, 39(10):849 – 860. (Cité page 17).
- BLANC, P., LASSIN, A., PIANZONE, P., AZAROUAL, M., JACQUEMET, N., FABBRI, A. et GAUCHER, E. (2012). Thermoddem : A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, 27(10):2107 – 2116. (Cité page 193).
- BOND, L. J., KEPLER, W. F. et FRANGOPOL, D. M. (2000). Improved assessment of mass concrete dams using acoustic travel time tomography. part i - theory. *Construction and Building Materials*, 14(3):133 – 146. (Cité page 41).
- BORGES, P. H., COSTA, J. O., MILESTONE, N. B., LYNSDALE, C. J. et STREATFIELD, R. E. (2010). Carbonation of ch and c-s-h in composite cement pastes containing high amounts of bfs. *Cement and Concrete Research*, 40(2):284 – 292. (Cité page 35).
- BOULAY, C., PONT, S. D. et BELIN, P. (2009). Real-time evolution of electrical resistance in cracking concrete. *Cement and Concrete Research*, 39(9):825 – 831. (Cité page 40).
- BOUMIZ, A., SORRENTINO, D., VERNET, C. et COHEN TENOUDJI, F. (1997). Modelling the development of the elastic moduli as a function of the degree of hydration of cement pastes and mortars. In *Proceedings 13 of the 2nd RILEM Workshop on Hydration and Setting : Why does cement set ? An interdisciplinary approach*, edited by A. Nonat (RILEM, Dijon, France, 1997). (Cité page 158).
- BOURBON, X. (2002). Réactivité chimique et données élémentaires sur les principaux hydrates des matériaux cimentaires. approche sur un modèle phénoménologique de comportement. Rapport technique, Rapport Andra C RP AMAT 01.033. (Cité pages xxvii, 25, 26).
- BRANDEIS, F. (1937). Autogenons healing of concrete. *Beton u. Eisen*, 36. (Cité page 52).
- BROWNE, R. D. (1982). Design prediction of the life for reinforced concrete in marine and other chloride environments. *Durability of Building Materials*, 1:113–125. (Cité page 40).
- BURDEN, D. (2006). The durability of concrete containing high levels of fly ash. Mémoire de master, University of New Brunswick. (Cité page 34).
- CARDE, C. (1996). *Caractérisation et modélisation des propriétés mécaniques dues à la lixiviation des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse. (Cité page 28).
- CARINO, N., SANSALONE, M., et HSU, N. (1986). A point source - point receiver technique for flaw detection in concrete. *Journal of the American Concrete Institute*, 83:199–208. (Cité page 41).
- CHABRELIE, A. (2010). *Mechanisms of Degradation of Concrete by External Sulfate Ions under Laboratory and Field Conditions*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. (Cité page 122).
- CHAIX, J.-F., GARNIER, V. et CORNELOUP, G. (2003). Concrete damage evolution analysis by backscattered ultrasonic waves. *NDT & E International*, 36(7):461 – 469. (Cité pages 42, 43).
- CHANVILLARD, G. (1999). *Le matériau béton : connaissances générales*. ALEAS Editeur. (Cité pages xxvii, 12).
- CHEKROUN, M. (2008). *Caractérisation mécanique des premiers centimètres du béton avec des ondes de surface*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité page 185).
- CHEN, B. et LIU, J. (2004). Experimental study on {AE} characteristics of three-point-bending concrete beams. *Cement and Concrete Research*, 34(3):391 – 397. (Cité page 62).
- CHEN, J. J., SORELLI, L., VANDAMME, M., ULM, F.-J. et CHANVILLARD, G. (2010). A coupled nanoindentation/sem-eds study on low water/cement ratio portland cement paste : Evidence for c-s-h/ca(oh)<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(5):1484–1493. (Cité page 130).

- CHEN, X., KIM, J.-Y., KURTIS, K., QU, J., SHEN, C. et JACOBS, L. (2008). Characterization of progressive microcracking in portland cement mortar using nonlinear ultrasonics. *NDT & E International*, 41(2): 112 – 118. (Cité page 43).
- CHOI, S. et SHAH, S. (1997). Measurement of deformations on concrete subjected to compression using image correlation. *Experimental Mechanics*, 37(3):307–313. (Cité page 40).
- CHOINSKA, M. (2006). *Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes et Université de Nantes. (Cité page 145).
- CLARK, M., MCCANN, D. et FORDE, M. (2003). Application of infrared thermography to the non-destructive testing of concrete and masonry bridges. *NDT & E International*, 36(4):265 – 275. Structural Faults and Repair. (Cité page 40).
- CLAUDOT-LOOSVELDT, H. (2002). *Étude expérimentale des comportements hydraulique et poromécanique d'un mortier sain ou dégradé chimiquement*. Thèse de doctorat, Université Lille 1. (Cité page 28).
- CLEAR, C. A. (1985). The effect of autogenous healing upon leakage of water through cracks in concrete. Rapport technique, Cement and Concrete Association. (Cité pages 51, 71).
- COLLA, C., SCHNEIDER, G., WÖSTMANN, J. et WIGGENHAUSER, H. (1999). Automated impact-echo : 2- and 3-d imaging of concrete elements. *NDT.net*, 4. (Cité page 41).
- CONSTANTINIDES, G. et ULM, F.-J. (2004). 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*, 34:67–80. (Cité pages 128, 129, 158).
- CONSTANTINIDES, G., ULM, F.-J. et VAN VLIET, K. (2003). On the use of nanoindentation for cementitious materials. *Materials and Structures*, 36(3):191–196. (Cité pages 29, 98, 128, 129).
- ÇOPUROĞLU, O. et SISOMPHON, K. (2010). Stabilization of vaterite and aragonite in carbonated ggbfs cement paste by na-mfp. In *Proceedings of the 32nd International Cement Microscopy Conference Meeting, New Orleans, USA*. (Cité pages xxix, 54, 56).
- CORR, D., ACCARDI, M., GRAHAM-BRADY, L. et SHAH, S. (2007). Digital image correlation analysis of interfacial debonding properties and fracture behavior in concrete. *Engineering Fracture Mechanics*, 74:109–121. (Cité page 40).
- DAIMON, M., AKIBA, T. et KONDO, R. (1971). Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(9):423–428. (Cité page 33).
- DAMIDOT, D., ATKINS, M., KINDNESS, A. et GLASSER, F. (1992). Sulphate attack on concrete : limits of the aft stability domain. *Cement and Concrete Research*, 22:229–234. (Cité page 11).
- DARCY, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Librairie des Corps imperiaux des ponts et chaussées et des mines. (Cité page 19).
- DAVYDOV, D., JIRASEK, M. et KOPECKY, L. (2011). Critical aspects of nano-indentation technique in application to hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 41(1):20 – 29. (Cité page 130).
- DE SUTTER, S., REMY, O., TYSMANS, T. et WASTIELS, J. (2014). Development and experimental validation of a lightweight stay-in-place composite formwork for concrete beams. *Construction and Building Materials*, 63:33 – 39. (Cité page 3).
- DEBIEB, F., COURARD, L., KENAI, S. et DEGEIMBRE, R. (2010). Mechanical and durability properties of concrete using contaminated recycled aggregates. *Cement and Concrete Composites*, 32(6):421 – 426. (Cité page 3).
- DELAGRAVE, A. (1996). *Etude des mécanismes de pénétration des ions chlore dans les bétons conventionnels et à haute performance*. Thèse de doctorat, Université de Laval. (Cité page 28).

- den HEEDE, P. V. et BELIE, N. D. (2014). A service life based global warming potential for high-volume fly ash concrete exposed to carbonation. *Construction and Building Materials*, 55:183 – 193. (Cité page 3).
- DÉROBERT, X., AUBAGNAC, C. et ABRAHAM, O. (2002). Comparison of ndt techniques on a post-tensioned beam before its autopsy. *NDT & E International*, 35(8):541 – 548. (Cité page 40).
- DÉROBERT, X., IAQUINTA, J., KLYSZ, G. et BALAYSSAC, J.-P. (2008). Use of capacitive and gpr techniques for the non-destructive evaluation of cover concrete. *NDT & E International*, 41(1):44 – 52. (Cité page 41).
- DEROO, F., JACOBS, L. J., KIM, J. Y., QU, J. et SABRA, K. (2010). Damage detection in concrete using diffuse ultrasound measurements. *AIP Conference Proceedings*, 1211(1):1509–1516. (Cité page 43).
- DESMETTRE, C. et CHARRON, J.-P. (2012). Water permeability of reinforced concrete with and without fiber subjected to static and constant tensile loading. *Cement and Concrete Research*, 42(7):945 – 952. (Cité page 65).
- DEWAELE, P., REARDON, E. et DAYAL, R. (1991). Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation. *Cement and Concrete Research*, 21(4):441 – 454. (Cité page 34).
- DHEILLY, R. et TUDO, J. (1996). Etude du système cao-h<sub>2</sub>o-co<sub>2</sub> pour un stockage optimal de la chaux. *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, 820:161–164. (Cité page 36).
- DHIR, R. K., SANGHA, C. M. et MUNDAY, J. G. L. (1973). Strength and deformation properties of autogenously healed mortars. *Journal of the ACI*, 70:231–236. (Cité pages 3, 53, 67, 68, 74).
- DONSKOY, D., SUTIN, A. et EKIMOV, A. (2001). Nonlinear acoustic interaction on contact interfaces and its use for nondestructive testing. *NDT & E International*, 34(4):231 – 238. (Cité page 43).
- DROUET, E. (2010). *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Cachan. (Cité page 36).
- DRY, C. (1994). Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices. *Smart Materials & Structures*, 3:118–123. (Cité page 51).
- DRY, C. et CORSAW, M. (1998). A time-release technique for corrosion prevention. *Cement and Concrete Research*, 28(8):1133 – 1140. (Cité pages 51, 61).
- DRY, C. et McMILLAN, W. (1996). Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete. *Smart Materials and Structures*, 5(3):297. (Cité page 51).
- DUCASSE-LAPEYRUSSE, J. (2014). *Étude du potentiel d'autocicatrisation et de biocicatrisation de matériaux cimentaires fissurés*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai (France) et Université de Sherbrooke (Canada). (Cité pages 2, 76).
- DUNSTER, A. M. (1989). An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 2:99–106. (Cité page 31).
- DUVAL, R. (1992). *La durabilité des bétons*, chapitre La durabilité des armatures et du béton d'enrobage. Collection de l'ATHIL, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages 34, 35).
- EDVARSDEN, C. (1994). *Wasserdurchlässigkeit und Selbstheilung von Trennrissen in Beton (Water Permeability and Autogenous Healing of Cracks in Concrete)*. Thèse de doctorat, Institute of Building Materials Research, University of Technology, Aachen. (Cité page 54).
- EDVARSDEN, C. (1996). *Water permeability and self-healing of through-cracks in concrete (in German)*. DAfStb Bull. (Cité pages xxix, 63, 64, 65).
- EDVARSDEN, C. (1999a). Self-healing of concrete cracks. *Cement*. (Cité pages xxxvii, 71, 81).

- EDVARDSEN, C. (1999b). Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Materials Journal*, 96(4):448–454. (Cité pages [xxix](#), [2](#), [51](#), [52](#), [53](#), [64](#), [71](#), [75](#), [78](#), [80](#), [151](#), [152](#), [169](#), [173](#), [191](#), [194](#)).
- EL HACHEM, R. (2010). *Etude multi-critères de la dégradation des matériaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité page [11](#)).
- EL HACHEM, R., ROZIÈRE, E., GRONDIN, F. et LOUKILI, A. (2012). New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34(3):357–364. (Cité page [11](#)).
- ELHAKAM, A. A., MOHAMED, A. E. et AWAD, E. (2012). Influence of self-healing, mixing method and adding silica fume on mechanical properties of recycled aggregates concrete. *Construction and Building Materials*, 35(0):421 – 427. (Cité page [77](#)).
- FELDMAN, R. et SEREDA, P. (1968). A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 1(6):509–520. (Cité pages [xxvii](#), [14](#), [15](#), [23](#)).
- FERRARA, L. et KRELANI, V. (2013). A fracture testing based approach to assess the self healing capacity of cementitious composites. In *Proceedings of the 8th Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures*. (Cité page [69](#)).
- FERRARA, L., KRELANI, V. et CARSANA, M. (2014). A ‘fracture testing’ based approach to assess crack healing of concrete with and without crystalline admixtures. *Construction and Building Materials*, 68(0):535 – 551. (Cité pages [60](#), [69](#), [111](#), [112](#)).
- FICHANT, S. (1996). *Endommagement et anisotropie induite du béton de structures. Modélisations approchées*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan. (Cité page [39](#)).
- FICHANT, S., LA BORDERIE, C. et PIJAUDIER-CABOT, G. (1999). Isotropic and anisotropic descriptions of damage in concrete structures. *Mechanics of Cohesive-frictional Materials*, 4(4):339–359. (Cité pages [39](#), [144](#)).
- FICKER, T., MARTIŠEK, D. et JENNINGS, H. M. (2010). Roughness of fracture surfaces and compressive strength of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 40(6):947 – 955. (Cité page [173](#)).
- FORDE, M. C. et MACKIE, R. I. (1996). Non-destructive evaluation of a bond external reinforced concrete response function method. In *Proceedings of the First International Conference on Composites in Infrastructure*. (Cité page [42](#)).
- FRANCO JR., A. R., PINTAÚDE, G., SINATORA, A., PINEDO, C. E. et TSCHIPTSCHIN, A. P. (2004). The use of a vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and vickers hardness. *Materials Research*, 7:483–491. (Cité page [98](#)).
- FUJII, K. et KONDO, W. (1974). Kinetics of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(11):492–497. (Cité page [16](#)).
- FUKUDA, D., NARA, Y., HAYASHI, D., OGAWA, H. et KANEKO, K. (2013). Influence of fracture width on sealability in high-strength and ultra-low-permeability concrete in seawater. *Materials*, 6(7):2578–2594. (Cité page [57](#)).
- FUKUDA, D., NARA, Y., KOBAYASHI, Y., MARUYAMA, M., KOKETSU, M., HAYASHI, D., OGAWA, H. et KANEKO, K. (2012). Investigation of self-sealing in high-strength and ultra-low-permeability concrete in water using micro-focus x-ray ct. *Cement and Concrete Research*, 42(11):1494 – 1500. (Cité pages [57](#), [189](#), [191](#)).
- FURSA, T. V., YU OSIPOV, K., LUKSHIN, B. A. et UTSYN, G. E. (2014). The development of a method for crack-depth estimation in concrete by the electric response parameters to pulse mechanical excitation. *Measurement Science and Technology*, 25. (Cité page [42](#)).
- GAGNÉ, R. et ARGOUGES, M. (2012). A study of the natural self-healing of mortars using air-flow measurements. *Materials and Structures*, 45(11):1625–1638. (Cité pages [52](#), [58](#), [63](#), [71](#), [74](#)).

- GARBOCZI, E. et BENTZ, D. (1996). Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 10(5):293 – 300. (Cité page 17).
- GARDNER, D., JEFFERSON, A. et HOFFMAN, A. (2012). Investigation of capillary flow in discrete cracks in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 42(7):972 – 981. (Cité page 80).
- GARNIER, V., PIWAKOWSKI, B., ABRAHAM, O., VILLAIN, G., PAYAN, C. et CHAIX, J. F. (2013). Acoustic techniques for concrete evaluation : Improvements, comparisons and consistency. *Construction and Building Materials*, 43(0):598 – 613. (Cité page 43).
- GARTNER, E. M., J.F., Y., DAMIDOT, D. et JAWED, I. (2002). *Structure and Performance of Cements*, chapitre Hydration of Portland Cement, pages 57–113. CRC Press. (Cité page 9).
- GLANVILLE, W. H. (1926). *The Permeability of Portland Cement Concrete*. [Building Research Board. Technical Paper. no. 3.]. (Cité page 53).
- GLASSER, F. P., LACHOWSKI, E. E. et MACPHEE, D. E. (1987). Compositional model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, their solubilities, and free energies of formation. *Journal of American Ceramic Society*, 70:481 – 485. (Cité page 17).
- GLASSER, F. P. et MATSCHEI, T. (2007). Interactions between portland cement and carbon dioxide. In *12th International Congress on the Chemistry of Cements*. (Cité pages xxviii, 32, 33).
- GONCALVES, A. et RODRIGUES, X. (1991). The resistance of cements to ammonium nitrate attack. In *Proceedings of 2nd CANMET, ACI International conference on Durability on concrete*, pages 1093–1118. (Cité page 28).
- GOUEYGOU, M., LAFHAJ, Z. et SOLTANI, F. (2009). Assessment of porosity of mortar using ultrasonic rayleigh waves. *NDT & E International*, 42(5):353 – 360. (Cité page 43).
- GRANGER, S. (2006). *Caractérisation expérimentale et modélisation du phénomène d'auto-cicatrisation des fissures dans les bétons*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. (Cité pages xxix, xxx, xxxi, xxxiii, xxxvii, 3, 52, 53, 54, 62, 63, 68, 69, 70, 76, 79, 81, 88, 95, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 118, 143, 148, 154).
- GRANGER, S., LOUKILI, A., PIJAUDIER-CABOT, G. et CHANVILLARD, G. (2007). Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material : Mechanical tests and acoustic emission analysis. *Cement and Concrete Research*, 37(4):519 – 527. (Cité pages xxix, xxxiii, xxxvii, 3, 42, 52, 62, 69, 74, 85, 143, 146, 148, 152, 153, 204).
- GÉRARD, B. (1996). *Contribution des couplages mécaniques-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs*. Thèse de doctorat, ENS Cachan - Université de Laval. (Cité pages xxviii, 28, 29).
- GÉRARD, B., LE BELLEGO, C. et BERNARD, O. (2002). Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments. *Materials and Structures*, 35(10):632–640. (Cité page 30).
- GRONDIN, F., BOUASKER, M., MOUNANGA, P., KHELIDJ, A. et PERRONNET, A. (2010). Physico-chemical deformations of solidifying cementitious systems : multiscale modelling. *Materials and Structures*, 43(1-2):151–165. (Cité page 145).
- GUYER, R. A. et JOHNSON, P. A. (1999). Nonlinear mesoscopic elasticity : evidence for a new class of materials. *Physics Today*, 52:30–36. (Cité page 41).
- HADDAD, R. et AL-QADI, I. (1998). Characterization of portland cement concrete using electromagnetic waves over the microwave frequencies. *Cement and Concrete Research*, 28(10):1379 – 1391. (Cité page 41).
- HADDAD, R. H. et BSOU, M. A. (1999). Self-healing of polypropylene fiber reinforced concrete; pozzolan effect. In *Proceedings of the Fifth international symposium on utilization of high strength/high performance concrete*. (Cité page 56).

- HADZIHOANNOU, C., LAROSE, E., COUTANT, O., ROUX, P. et CAMPILLO, M. (2009). Stability of monitoring weak changes in multiply scattering media with ambient noise correlation : Laboratory experiments. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 125:3688–3695. (Cité page 44).
- HAECKER, C.-J., GARBOCZI, E., BULLARD, J., BOHN, R., SUN, Z., SHAH, S. et VOIGT, T. (2005). Modeling the linear elastic properties of portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 35(10):1948 – 1960. (Cité page 18).
- HAGA, K., SHIBATA, M., HIRONAGA, M., TANAKA, S. et NAGASAKI, S. (2005). Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cement and Concrete Research*, 35(5):943 – 950. (Cité page 27).
- HAUWAERT, A. V., THIMUS, J.-F. et DELANNAY, F. (1998). Use of ultrasonics to follow crack growth. *Ultrasonics*, 36:209 – 217. (Cité pages 41, 43).
- HEARN, N. (1996). Comparison of water and propan-2-ol permeability in mortar specimens. *Advances in Cement Research*, 8:81–86. (Cité pages 53, 58).
- HEARN, N. (1998). Self-sealing, autogenous healing and continued hydration : What is the difference? *Materials and Structures*, 31(8):563–567. (Cité pages 2, 64).
- HEARN, N. et MORLEY, C. (1997). Self-sealing property of concrete - experimental evidence. *Materials and Structures*, 30(7):404–411. (Cité page 64).
- HENAULT, J.-M., QUIERTANT, M., DELEPINE-LESOILLE, S., SALIN, J., MOREAU, G., TAILLADE, F. et BENZARTI, K. (2012). Quantitative strain measurement and crack detection in rc structures using a truly distributed fiber optic sensing system. *Construction and Building Materials*, 37(0):916 – 923. (Cité page 40).
- HERBERT, E. N. et LI, V. C. (2013). Self-healing of microcracks in engineered cementitious composites (ecc) under a natural environment. *Materials*, 6(7):2831–2845. (Cité page 61).
- HERNANDEZ, M., IZQUIERDO, M., IBANEZ, A., ANAYA, J. et ULLATE, L. (2000). Porosity estimation of concrete by ultrasonic nde. *Ultrasonics*, 38:531 – 533. (Cité page 43).
- HEWLETT, P. C. (2013). *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier, 4ème édition. (Cité page 14).
- HILLOULIN, B. (2012). Design of polymeric capsules for self-healing concrete. Mémoire de master, Ecole Centrale de Nantes. (Cité page 171).
- HILLOULIN, B., VAN TITTELBOOM, K., GRUYAERT, E., DE BELIE, N. et LOUKILI, A. (2015). Design of polymeric capsules for self-healing concrete. *Cement and Concrete Composites*, 55(0):298 – 307. (Cité page 51).
- HOEGH, K. et KHAZANOVICH, L. (2015). Extended synthetic aperture focusing technique for ultrasonic imaging of concrete. *NDT & E International*, 74(0):33 – 42. (Cité page 41).
- HOLLAND, R. B. (2012). *Durability of precast prestressed piles in marine environments*. Thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology. (Cité page 75).
- HOMMA, D., MIHASHI, H. et NISHIWAKI, T. (2008). Experimental study on the self-healing capability of fiber reinforced cementitious composites. In *Proceedings of the 7th RILEM International Symposium on Fibre Reinforced Concrete : Design and Applications*, pages 769–774. RILEM. (Cité pages xxix, 56, 57, 65).
- HOMMA, D., MIHASHI, H. et NISHIWAKI, T. (2009). Self-healing capability of fibre reinforced cementitious composites. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7:217–228. (Cité pages 65, 70, 77).
- HOUST, Y. F. et WITTMANN, F. H. (1994). Influence of porosity and water content on the diffusivity of co2 and o2 through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 24(6):1165 – 1176. (Cité page 33).

- HOUST, Y. F. et WITTMANN, F. H. (2002). Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 32(12):1923 – 1930. (Cité page 36).
- HUANG, H. (2014). *Thermodynamics of Autogenous Self-Healing in Cementitious Materials*. Thèse de doctorat, Delft University. (Cité page 52).
- HUANG, H. et YE, G. (2012). Simulation of self-healing by further hydration in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34(4):460 – 467. (Cité pages xxx, 3, 52, 79, 80, 81).
- HUANG, H., YE, G. et DAMIDOT, D. (2013). Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 52(0):71 – 81. (Cité pages xxxii, 2, 52, 79, 95, 122, 123, 126, 128, 148, 160, 163).
- HUANG, H., YE, G. et DAMIDOT, D. (2014). Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 60(0):68 – 82. (Cité page 191).
- HUGHES, J. J. et TRTIK, P. (2004). Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation : a preliminary correlation of physical properties with phase type. *Materials Characterization*, 53:223 – 231. EMABM 2003 : 9th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials. (Cité pages 129, 130).
- HÉVIN, G., ABRAHAM, O., PEDERSEN, H. et CAMPILLO, M. (1998). Characterization of surface cracks with rayleigh waves : a numerical model. *NDT & E International*, 31(4):289 – 297. Non-destructive Testing in Civil Engineering. (Cité page 42).
- HYVERT, N. (2009). *Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse). (Cité pages 33, 36).
- HYVERT, N., SELIER, A., DUPRAT, F., ROUGEAU, P. et FRANCISCO, P. (2010). Dependency of c–s–h carbonation rate on co2 pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 40(11):1582 – 1589. (Cité page 36).
- IGARASHI, S., KUNIEDA, M. et NISHIWAKI, T. (2009). Research activity of jci technical committee tc-075b : Autogenous healing in cementitious materials. In *Proceedings of the 4th International Conference on Construction Materials : Performance, Innovations and Structural Implications*, pages 89–96, Nagoya (Japan). (Cité page 50).
- ILIOPOULOS, S., ILIOPOULOS, A., L. PYL, L., SOL, H. et AGGELIS, D. G. (2014). A qualitative and quantitative investigation of the uncracked and cracked condition of concrete beams using impulse excitation, acoustic emission, and ultrasonic pulse velocity techniques. In *Proceedings SPIE 9062, Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and Systems Integration*. (Cité page 42).
- IN, C.-W., HOLLAND, R. B., KIM, J.-Y., KURTIS, K. E., KAHN, L. F. et JACOBS, L. J. (2013). Monitoring and evaluation of self-healing in concrete using diffuse ultrasound. *NDT & E International*, 57(0):36 – 44. (Cité pages 3, 40, 60, 100, 187).
- ISGOR, O. B. et RAZAQPUR, A. (2004). Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, 26(1):57 – 73. (Cité page 191).
- ISMAIL, M., GAGNÉ, R., FRANÇOIS, R. et TOUMI, A. (2006). Measurement and modeling of gas transfer in cracked mortars. *Materials and Structures*, 39(1):43–52. (Cité page 58).
- JACOBSEN, S., MARCHAND, J. et BOISVERT, L. (1996). Effect of cracking and healing on chloride transport in opc concrete. *Cement and Concrete Research*, 26(6):869 – 881. (Cité pages 66, 72).
- JACOBSEN, S., MARCHAND, J. et HORNAIN, H. (1995). Sem observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concretes. *Cement and Concrete Research*, 25(8):1781 – 1790. (Cité pages 52, 54, 61, 65, 72).
- JACOBSEN, S. et SELLEVOLD, E. J. (1996). Self healing of high strength concrete after deterioration by freeze/thaw. *Cement and Concrete Research*, 26(1):55 – 62. (Cité pages 61, 65, 69, 71, 72, 74).

- JAROENRATANAPIROM, D. et SAHAMITMONGKOL, R. (2011). Self-crack closing ability of mortar with different additives. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 1:9–17. (Cité pages 73, 75).
- JENNINGS, H. M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1):101 – 116. (Cité pages xxvii, 9, 14).
- JENSEN, O. M. et HANSEN, P. F. (2001). Water-entrained cement-based materials : I. principles and theoretical background. *Cement and Concrete Research*, 31(4):647 – 654. (Cité page 13).
- JENSEN, O. M. et HANSEN, P. F. (2002). Water-entrained cement-based materials : II. Experimental observations. *Cement and Concrete Research*, 32(6):973 – 978. (Cité page 13).
- JHA, K., SUKSAWANG, N., LAHIRI, D. et AGARWAL, A. (2015). A novel energy-based method to evaluate indentation modulus and hardness of cementitious materials from nanoindentation load-displacement data. *Materials and Structures*, 48(9):2915–2927. (Cité page 129).
- JIANG, Z., LI, W. et YUAN, Z. (2015). Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 57(0):116–127. (Cité page 74).
- JOHNSON, P. et SUTIN, A. (2005). Slow dynamics and anomalous nonlinear fast dynamics in diverse solids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 117:124–130. (Cité page 180).
- JONES, R. (1953). Testing of concrete by ultrasonic-pulse technique. In *Proceedings of the Thirty-Second Annual Meeting of the Highway Research Board, Washington, D.C.* (Cité page 41).
- JONKERS, H. (2007). *An alternative approach to 20 centuries of materials science*, chapitre Self-healing concrete : a biological approach, page 195–204. S. Van der Zwaag. (Cité pages 54, 76).
- JONKERS, H. (2011). Bacteria-based self-healing concrete. *Heron*, 56:1–12. (Cité page 76).
- JONKERS, H. M., THIJSSSEN, A., MUYZER, G., ÇOPUROĞLU, O. et SCHLANGEN, E. (2010). Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. *Ecological Engineering*, 36(2):230 – 235. (Cité pages 51, 54, 76).
- JOSEPH, C. (2008). *Experimental and numerical study of the fracture and self-healing of cementitious materials*. Thèse de doctorat, Cardiff University, UK. (Cité page 80).
- JOSEPH, C., JEFFERSON, A. D. et LARK, R. J. (2008). Lattice modelling of autonomic healing process in cementitious materials. In *Proceedings of the 8th. World Congress on Computational Mechanics (WCCM8) and 5th. European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering (ECCOMAS 2008), June 30 – July 5, 2008, Venice, Italy.* (Cité page 80).
- KAMALI, S. (2003). *Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnements agressifs : lixiviation et température*. Thèse de doctorat, ENS Cachan. (Cité page 28).
- KAN, L.-L. et SHI, H.-S. (2012). Investigation of self-healing behavior of engineered cementitious composites (ecc) materials. *Construction and Building Materials*, 29(0):348 – 356. (Cité pages 60, 68, 71).
- KAN, L.-L., SHI, H.-S., SAKULICH, A. R. et LI, V. C. (2010). Self-healing characterization of engineered cementitious composite materials. *Journal of the American Concrete Institute*, 107:619–626. (Cité page 72).
- KARHUNEN, K., SEPPANEN, A., LEHIKONEN, A., MONTEIRO, P. J. et KAIPIO, J. P. (2010). Electrical resistance tomography imaging of concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(1):137 – 145. (Cité page 40).
- KEE, S.-H. et ZHU, J. (2011). Surface wave transmission measurements across distributed surface-breaking cracks using air-coupled sensors. *Journal of Sound and Vibration*, 330(22):5333 – 5344. (Cité page 42).
- KEINDE, D. (2014). *Etude du béton à l'échelle mésoscopique : simulation numérique et tests de micro-indentation*. Thèse de doctorat, INSA Rennes. (Cité page 98).

- KERMANI, A. (1991). Permeability of stressed concrete. *Building Research & Information*, 19(6):360–366. (Cité page 53).
- KHAN, M. et LYNSDALE, C. (2002). Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 32(1):123 – 131. (Cité page 34).
- KHELIDJ, A., CHOINSKA, M., CHATZIGEORGIOU, G. et PIJAUDIER-CABOT, G. (2006). Coupling between progressive damage, temperature and permeability of concrete : experimental and numerical study. *Restoration of Buildings and Monuments*, 12:299–316. (Cité page 145).
- KIM, J.-Y., JACOBS, L. J., QU, J. et LITTLES, J. W. (2006). Experimental characterization of fatigue damage in a nickel-base superalloy using nonlinear ultrasonic waves. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 120(3):1266–1273. (Cité page 42).
- KLYSZ, G. et BALAYSSAC, J.-P. (2007). Determination of volumetric water content of concrete using ground-penetrating radar. *Cement and Concrete Research*, 37(8):1164 – 1171. (Cité page 41).
- KNUDSEN, T. (1984). The dispersion model for hydration of portland cement i. general concepts. *Cement and Concrete Research*, 14(5):622–630. (Cité page 16).
- KODJO, A. S., RIVARD, P., COHEN-TENOUDJI, F. et GALLIAS, J.-L. (2011). Impact of the alkali-silica reaction products on slow dynamics behavior of concrete. *Cement and Concrete Research*, 41(4):422 – 428. (Cité page 43).
- KONDO, R. et UEDA, S. (1968). Kinetics and mechanisms of the hydration of cements. In *Proceedings of the 5th ICCO (Tokyo)*, volume II, session II - 4, pages 203 – 248. (Cité pages 16, 17).
- KRÜGER, M. et GROSSE, C. U. (2006). Crack depth determination using advanced impact-echo techniques. In *Proceedings of the 9th European Conference on Non Destructive Testing, Berlin*. (Cité page 42).
- LAFHAJ, Z. et GOUEYGOU, M. (2009). Experimental study on sound and damaged mortar : Variation of ultrasonic parameters with porosity. *Construction and Building Materials*, 23(2):953 – 958. (Cité page 43).
- LAFHAJ, Z., GOUEYGOU, M., DJERBI, A. et KACZMAREK, M. (2006). Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water to cement ratio and water content. *Cement and Concrete Research*, 36(4):625 – 633. (Cité page 43).
- LANDAU, L. D. et LIFSHITZ, E. M. (1959). *Theory of elasticity*. New York : Pergamon. (Cité page 41).
- LANDIS, E. N. (1999). Micro–macro fracture relationships and acoustic emissions in concrete. *Construction and Building Materials*, 13(1–2):65 – 72. (Cité pages 42, 62).
- LATASTE, J., SIRIEIX, C., BREYSSE, D. et FRAPPA, M. (2003). Electrical resistivity measurement applied to cracking assessment on reinforced concrete structures in civil engineering. *NDT & E International*, 36(6):383 – 394. (Cité page 40).
- LAUER, K. (1952). *Autogenous healing of cement paste*. Cornell Univ., June. (Cité page 53).
- LAUER, K. et SLATE, F. (1956). Autogenous healing of cement paste. *American Concrete Institute Journal*, 52:1083–1097. (Cité pages 2, 3, 53, 66, 68, 69, 74, 81, 85, 114, 117, 164, 186).
- LE BELLÉGO, C. (2001). *Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau - Etude expérimentale en analyse numérique*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan. (Cité pages 27, 28, 194).
- LEE, T. H. et JHANG, K. Y. (2009). Experimental investigation of nonlinear acoustic effect at crack. *NDT & E International*, 42(8):757 – 764. (Cité page 42).
- LESNICKI, K. J., KIM, J.-Y., KURTIS, K. E. et JACOBS, L. J. (2011). Characterization of asr damage in concrete using nonlinear impact resonance acoustic spectroscopy technique. *NDT & E International*, 44(8):721 – 727. (Cité page 43).

- LI, M. et LI, V. C. (2011). Cracking and healing of engineered cementitious composites under chloride environment. *ACI Materials Journal*, 108:333–340. (Cité page 66).
- LI, V. et YANG, E. (2007). *An alternative approach to 20 centuries of materials science*, chapitre Self-healing in concretes materials, pages 161–194. S. Van der Zwaag. (Cité page 54).
- LI, V. C. (2003). On engineered cementitious composites (ecc) – a review of the material and its applications. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1:215–230. (Cité page 71).
- LI, V. C., LIM, Y. M. et CHAN, Y.-W. (1998). Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite. *Composites Part B : Engineering*, 29(6):819 – 827. (Cité pages 51, 71).
- LI, Z., ZHOU, Z., XU, D. et YU, J. (2011). Influence of cement coarse particle on the self-healing ability of concrete based on ultrasonic methods. *Advanced Materials Research*, 177:526–529. (Cité page 164).
- LIU, S. et ZUO, M. (2011). Influence of slag and fly ash on the self-healing ability of concrete. *Advanced Materials Research*, 306-307:1020–1023. (Cité page 75).
- LIU, X., YAO, W., ZHENG, X. et WU, J. (2005). Experimental study on selfhealing performance of concrete. *China Journal of Building Materials*, 8:184–188. (Cité pages 75, 77).
- LOCHER, F. (1976). Die festgeit des zements. *Beton*, 7:247–249. (Cité pages xxvii, 12, 13).
- LOTTHENBACH, B., MATSCHEI, T., MÖSCHNER, G. et GLASSER, F. P. (2008). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1):1–18. (Cité page 17).
- LOTTHENBACH, B. et WINNEFELD, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2):209–226. (Cité page 17).
- LOVING, M. (1936). Autogenous healing of concrete. *Amer. Com. Pipe Assoc*, 13. (Cité pages 2, 52).
- LUBELLI, B., NIJLAND, T. G. et VAN HEES, R. P. J. (2011). Self-healing of lime based mortars : microscopy observations on case studies. *Heron*, 56:75–91. (Cité pages 52, 53, 54, 74, 76, 78).
- LURA, P., TRTIK, P. et MÜNCH, B. (2011). Validity of recent approaches for statistical nanoindentation of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 33(4):457 – 465. (Cité page 129).
- LV, Z. et CHEN, H. (2012). Modeling of self-healing efficiency for cracks due to unhydrated cement nuclei in hardened cement paste. *Procedia Engineering*, 27:281 – 290. (Cité pages 3, 79, 81).
- LV, Z. et CHEN, H. (2013). Self-healing efficiency of unhydrated cement nuclei for dome-like crack mode in cementitious materials. *Materials and Structures*, pages 1–12. (Cité pages 3, 79).
- MAIERHOFER, C. (2003). Nondestructive evaluation of concrete infrastructure with ground penetrating radar. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15:287–297. (Cité page 40).
- MAINGUY, M. (1999). *Modèles de diffusion non linéaires en milieux poreux. Applications à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité page 24).
- MAINGUY, M., TOGNAZZI, C., TORRENTI, J.-M. et ADENOT, F. (2000). Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 30(1):83 – 90. (Cité page 30).
- MARKESTAD, A. (1977). *An Investigation of Concrete in Regard to Permeability Problems and Factors Influencing the Results of Permeability Tests*. SINTEF rapport. (Cité page 53).
- MATALLAH, M., FARAH, M., GRONDIN, F., LOUKILI, A. et ROZIERE, E. (2013). Size-independent fracture energy of concrete at very early ages by inverse analysis. *Engineering Fracture Mechanics*, 109(0):1 – 16. (Cité pages 144, 154).
- MATALLAH, M., LA BORDERIE, C. et MAUREL, O. (2010). A practical method to estimate crack openings in concrete structures. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 34(15):1615–1633. (Cité page 149).

- MATSCHKEI, T., LOTHENBACH, B. et GLASSER, F. P. (2007). Thermodynamic properties of portland cement hydrates in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 37(10):1379–1410. (Cité page 17).
- MAZARS, J. et PIJAUDIER-CABOT, G. (1989). Continuum damage theory - application to concrete. *Journal of Engineering Mechanics*, 115(2):345–365. (Cité page 39).
- MCMILLAN, F. R. et LYSE, I. (1930). Some permeability study of concrete. *J. Amer. Com. Ins. Proc.*, 26:101–142. (Cité page 53).
- MEICHSNER, H. et STELZNER, S. (1989). Über die selbstdichtung von rissen. *Betontechnik*, 10:82–83. (Cité pages xxx, 54, 77, 193, 197).
- MEYER, A. (1968). Investigations on the carbonation of concrete. In *5th International Symposium on Cement Chemistry*. (Cité page 33).
- MIHASHI, H., KANEKO, Y., NISHIWAKI, T. et OTSUKA, K. (2000). Fundamental study on development of intelligent concrete characterized by self-healing capability for strength. *Transactions of the Japan Concrete Institute*, 22:441–450. (Cité pages 51, 57).
- MILLER, M., BOBKO, C., VANDAMME, M. et ULM, F.-J. (2008). Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cement and Concrete Research*, 38(4):467 – 476. (Cité page 129).
- MOLEZ, L., BIAN, H. et PRINCE-AGBODJAN, W. (2012). Résistance au gel / dégel des bfuhp : compétition entre endommagement et cicatrisation. In *Rencontres de l'Association Universitaire Française de Génie Civil (RUGC 2012)*. (Cité pages 60, 65, 66, 72, 122).
- MONDAL, P., SHAH, S. P. et MARKS, L. (2007). A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 37(10):1440 – 1444. (Cité page 129).
- MONTEIRO, P. J. M. et CHANG, C. T. (1995). The elastic moduli of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 25:1605–1609. (Cité page 158).
- MOR, A., MONTEIRO, P. J. M. et HESTER, W. (1989). Observations of healing of cracks in high-strength lightweight concrete. *Cement, Concrete and Aggregate*, 11(2):121–125. (Cité page 54).
- MORANDEAU, A. (2013). *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est. (Cité page 36).
- MORANVILLE, M., KAMALI, S. et GUILLON, E. (2004). Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiment and modeling. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1569–1578. (Cité page 30).
- MORIMOTO, T., KUNIENDA, M., UEDA, N. et NAKAMURA, H. (2009). Self-healing properties of ultra high performance strain hardening cementitious composites (uhp-shcc). In *Proceedings of 4th International Conference on Construction Materials*, pages 319–326. (Cité page 58).
- MORRIS, W., VICO, A., VAZQUEZ, M. et de SANCHEZ, S. (2002). Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science*, 44(1):81 – 99. (Cité page 40).
- MORSE, J. W. et ARVIDSON, R. S. (2002). The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Reviews*, 58(1–2):51 – 84. (Cité page 77).
- MOUNANGA, P., KHELIDJ, A., LOUKILI, A. et BAROGHEL-BOUNY, V. (2004). Predicting ca(oh)<sub>2</sub> content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2):255–265. (Cité page 17).
- MUNDAY, J., SANGHA, C. M. et DHIR, R. K. (1976). Comparative study of autogenous healing of different concretes. In *Proceedings of the First Australian Conference on Engineering Material*. (Cité pages 53, 60, 76).

- NAFFA, S. O., GOUEYGOU, M., PIWAKOWSKI, B. et BUYLE-BODIN, F. (2002). Detection of chemical damage in concrete using ultrasound. *Ultrasonics*, 40:247 – 251. (Cité page 43).
- NAGY, P. B. (1998). Fatigue damage assessment by nonlinear ultrasonic materials characterization. *Ultrasonics*, 36:375–381. (Cité page 43).
- NAVI, P. et PIGNAT, C. (1996). Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space. *Advanced Cement Based Materials*, 4(2):58 – 67. (Cité page 17).
- NAVI, P. et PIGNAT, C. (1999a). Effects of cement size distribution on capillary pore structure of the simulated cement paste. *Computational Materials Science*, 16:285 – 293. (Cité page 17).
- NAVI, P. et PIGNAT, C. (1999b). Three-dimensional characterization of the pore structure of a simulated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29(4):507 – 514. (Cité page 17).
- NEVILLE, A. (2002). Autogenous healing : A concrete miracle? *Concrete international*, 24:76–81. (Cité pages 51, 52, 53).
- NEVILLE, A. (2004). The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(8):1275–1296. (Cité page 11).
- NGALA, V. et PAGE, C. (1997). Effects of carbonation on pore structure and diffusion properties of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 27(7):995 – 1007. (Cité page 33).
- NGUYEN, M. D. (2009). *Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Etude de la dégradation des propriétés de transfert*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité page 16).
- NGUYEN, V.-H. (2005). *Couplage dégradation chimique - comportement en compression du béton*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages xxviii, 28, 29).
- NICHOLS, A. B. et LANGE, D. A. (2006). 3d surface image analysis for fracture modeling of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 36(6):1098 – 1107. (Cité page 173).
- NIJLAND, T. G., LARBI, J. A., van HEES, R. P., LUBELLI, B. et de ROOIJ, M. (2007). Self-healing phenomena in concretes and masonry mortars : a microscopic study. *In Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials*. (Cité pages xxix, 51, 52, 54, 55, 74).
- NOVAK, A., BENTAHAR, M., TOURNAT, V., GUERJOURA, R. E. et SIMON, L. (2012). Nonlinear acoustic characterization of micro-damaged materials through higher harmonic resonance analysis. *NDT & E International*, 45(1):1 – 8. (Cité page 43).
- ODLER, I. et SCHÜPPSTUHL, J. (1981). Early hydration of tricalcium silicate iii. control of the induction period. *Cement and Concrete Research*, 11:765–774. (Cité page 16).
- OHDAIRA, E. et MASUZAWA, N. (2000). Water content and its effect on ultrasound propagation in concrete - the possibility of nde. *Ultrasonics*, 38:546 – 552. (Cité page 43).
- OLIVER, W. et PHARR, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7:1564–1583. (Cité page 128).
- OLIVIER, K., DARQUENNES, A., BENBOUDJEMA, F. et GAGNÉ, R. (2013a). Etude de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales après fissuration au jeune âge par retrait gêné. *In 31èmes Rencontres de l'AUGC, E.N.S. Cachan*. (Cité pages 75, 76).
- OLIVIER, K., DARQUENNES, A., BENBOUDJEMA, F. et GAGNÉ, R. (2013b). Experimental studies of self-healing cementitious materials incorporating mineral admixtures. *In 4th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM), Ghent (Belgium)*. (Cité pages 75, 76).
- PANG, S., TRAN DIEP, P. et QUEK, S. (2011). Self-healing concrete structural elements. *In Bond, I., Varley, R. (eds.) 3rd International Conference on Self-healing Materials, Bath, UK*. (Cité page 61).

- PAPADAKIS, V. G., FARDIS, M. N. et VAYENAS, C. G. (1992). Hydration and carbonation of pozzolanic cements. *ACI Materials Journal*, 89:119–130. (Cité page 34).
- PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G. et FARDIS, M. N. (1991a). Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Materials Journal*, 88:363–373. (Cité pages 36, 191).
- PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G. et FARDIS, M. N. (1991b). Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, 88(2):186–196. (Cité page 17).
- PAYAN, C. (2007). *Caractérisation non destructive du béton : étude du potentiel de l'acoustique non linéaire*. Thèse de doctorat, Université Aix - Marseille. (Cité page 43).
- PAYAN, C., GARNIER, V., MOYSAN, J. et JOHNSON, P. A. (2007). Applying nonlinear resonant ultrasound spectroscopy to improving thermal damage assessment in concrete. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 121(4):125–130. (Cité pages 42, 43).
- PELLETIER, M. M., BROWN, R., SHUKLA, A. et BOSE, A. (2010). Self-healing concrete with a microencapsulated healing agent. (Cité page 61).
- PERKO, J., MAYER, K., KOSAKOWSKI, G., DE WINDT, L., GOVAERTS, J., JACQUES, D., SU, D. et MEEUSSEN, J. (2015). Decalcification of cracked cement structures. *Computational Geosciences*, pages 1–21. (Cité page 30).
- PERLOT, C. (2005). *Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (Toulouse) et Université de Sherbrooke (Canada). (Cité pages xxviii, 25, 26, 27, 28).
- PICANDET, V. (2001). *Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons*. Thèse de doctorat, Université de Nantes. (Cité page 58).
- PICANDET, V., BASTIAN, G. et KHELIDJ, A. (2008). Compared imbibitions of ordinary and high performance concrete with null or positive water pressure head. *Cement and Concrete Research*, 38(6):772 – 782. (Cité page 147).
- PICANDET, V., KHELIDJ, A. et BASTIAN, G. (2001). Effect of axial compressive damage on gas permeability of ordinary and high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(11):1525 – 1532. (Cité page 145).
- PICANDET, V., KHELIDJ, A. et BELLEGOU, H. (2009). Crack effects on gas and water permeability of concretes. *Cement and Concrete Research*, 39(6):537 – 547. (Cité page 58).
- PIGNAT, C. (2003). *Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. (Cité pages xxvii, 9, 17, 18).
- PIGNAT, C., NAVI, P. et SCRIVENER, K. (2005). Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination. *Materials and Structures*, 38(4):459–466. (Cité page 18).
- PIMENTA, P. et CHANVILLARD, G. (2005). Durability of uhpfrc specimens kept in various aggressive environments. In *Proceedings of the 10th International Conference On Durability of Building Materials and Components LYON [France] 17-20 April 2005*. (Cité page 69).
- DU PLOOY, R., PALMA LOPES, S., VILLAIN, G. et DÉROBERT, X. (2013). Development of a multi-ring resistivity cell and multi-electrode resistivity probe for investigation of cover concrete condition. *NDT & E International*, 54(0):27 – 36. (Cité page 40).
- POUPINET, G., ELLSWORTH, W. L. et FRECHET, J. (1984). Monitoring velocity variations in the crust using earthquake doublets : An application to the calaveras fault, california. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 89(B7):5719–5731. (Cité page 43).

- POWERS, T. C., COPELAND, L. E. et MANN, H. (1959). Capillary continuity or discontinuity in cement pastes. *Portland Cement Association, Research and Development Laboratories*, 1:2–12. (Cité pages xxvii, 15).
- PROUST, A., MARLOT, D. et LENAIN, J. (2003). Application of acoustic emission to detect damage in concrete structures, illustrated with full scale examples. *In Proceedings of the 1st International Conference on Concrete Repair, St.-Malo, France, 15-17 July 2003*. (Cité page 62).
- PUNURAI, W., JARZYNSKI, J., QU, J., KURTIS, K. et JACOBS, L. (2007). Characterization of dissipation losses in cement paste with diffuse ultrasound. *Mechanics Research Communications*, 34(3):289 – 294. (Cité page 43).
- QIAN, S., ZHOU, J., de ROOIJ, M., SCHLANGEN, E., YE, G. et van BREUGEL, K. (2009). Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials. *Cement and Concrete Composites*, 31(9):613 – 621. (Cité page 53).
- QIAN, S., ZHOU, J. et SCHLANGEN, E. (2010). Influence of curing condition and precracking time on the self-healing behavior of engineered cementitious composites. *Cement and Concrete Composites*, 32(9):686 – 693. (Cité pages 53, 61, 71).
- QUIVIGER, A., GIRARD, A., PAYAN, C., CHAIX, J., GARNIER, V. et SALIN, J. (2013). Influence of the depth and morphology of real cracks on diffuse ultrasound in concrete : A simulation study. *NDT & E International*, 60(0):11 – 16. (Cité page 43).
- QUIVIGER, A., PAYAN, C., CHAIX, J.-F., GARNIER, V. et SALIN, J. (2012). Effect of the presence and size of a real macro-crack on diffuse ultrasound in concrete. *NDT & E International*, 45(1):128 – 132. (Cité page 43).
- RAHMANI, H. et BAZRGAR, H. (2014). Effect of coarse cement particles on the self-healing of dense concretes. *Magazine of Concrete Research*, 67:476–486. (Cité page 164).
- RAMAMOORTHY, S. K., KANE, Y. et TURNER, J. A. (2004). Ultrasound diffusion for crack depth determination in concrete. *In* ARNOLD, W. et HIRSEKORN, S., éditeurs : *Acoustical Imaging*, volume 27 de *Acoustical Imaging*, pages 121–128. Springer Netherlands. (Cité pages 43, 184).
- RAMM, W. et BISCOPING, M. (1998). Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete. *Nuclear Engineering and Design*, 179(2):191 – 200. (Cité pages 54, 77).
- RAMTANI, S. (1990). *Courbe expérimentale contrainte-déformation du béton endommagé avec description du caractère unilatéral*. Thèse de doctorat. (Cité pages xxviii, 37).
- RANAIVOMANANA, H. (2010). *Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (France). (Cité pages 22, 31, 33, 53, 78).
- RANAIVOMANANA, H., VERDIER, J., SELIER, A. et BOURBON, X. (2013). Sealing process induced by carbonation of localized cracks in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 37(0):37 – 46. (Cité pages 53, 80).
- REGOURD, M. et HORNAIN, H. (1975). Application de la microscopie électronique à balayage. *Revue des matériaux de construction*. (Cité pages xxvii, 10).
- REGOURD, M., THOMASSIN, J., BAILLIF, P. et TOURAY, J. (1980). Study of the early hydration of  $Ca_3SiO_5$  by x-ray photoelectron spectrometry. *Cement and Concrete Research*, 10(2):223 – 230. (Cité page 9).
- REINHARDT, H.-W. et JOOSS, M. (2003). Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. *Cement and Concrete Research*, 33(7):981 – 985. (Cité pages xxx, 2, 71, 78).
- RHAZI, J., DOUS, O. et KAVEH, S. (2004). Detection of fractures in concrete by the gpr technique. *In Proceedings of 16th World Conference on NDT*. (Cité page 40).

- RICHARDSON, I. (1999). The nature of c-s-h in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8):1131 – 1147. (Cité page 9).
- DE ROOIJ, M., VAN TITTELBOOM, K., DE BELIE, N. et SCHLANGEN (EDS), E. (2013). *Self-Healing Phenomena in Cement-Based Materials*. Springer Netherlands. (Cité pages 50, 54, 58).
- RUSCH, H. (1960). Researches toward a general flexural theory for structural concrete. *ACI Journal*, 57:1–28. (Cité page 62).
- SAETTA, A. V., SCHREFLER, B. A. et VITALIANI, R. V. (1993). The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research*, 23(4):761–772. (Cité page 36).
- SAETTA, A. V., SCHREFLER, B. A. et VITALIANI, R. V. (1995). 2 - d model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials. *Cement and Concrete Research*, 25(8):1703 – 1712. (Cité pages 36, 191).
- ŞAHMARAN, M., KESKIN, S. B., OZERKAN, G. et YAMAN, I. O. (2008). Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 30(10):872 – 879. (Cité pages 59, 70, 75).
- ŞAHMARAN, M. et LI, V. C. (2009). Durability properties of micro-cracked ecc containing high volumes fly ash. *Cement and Concrete Research*, 39(11):1033 – 1043. (Cité pages 71, 72).
- ŞAHMARAN, M., YILDIRIM, G. et ERDEM, T. K. (2013). Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 35(1):89 – 101. (Cité pages 56, 66, 71, 75).
- SAINT-PIERRE, F., RIVARD, P. et BALLIVY, G. (2007). Measurement of alkali-silica reaction progression by ultrasonic waves attenuation. *Cement and Concrete Research*, 37(6):948 – 956. (Cité page 43).
- SAMSON, E. et MARCHAND, J. (2007). Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials. *Computers & Structures*, 85:1740–1756. (Cité page 30).
- SANTHANAM, M., COHEN, M. D. et OLEK, J. (2003). Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 33(3):325–332. (Cité page 11).
- SCALERANDI, M., GLIOZZI, A. S., BRUNO, C. L. E., MASERA, D. et BOCCA, P. (2008). A scaling method to enhance detection of a nonlinear elastic response. *Applied Physics Letters*, 92(10). (Cité page 42).
- SCHICKERT, M. (2005). Progress in ultrasonic imaging of concrete. *Materials and Structures*, 38(9):807–815. (Cité page 41).
- SCHIESSL, P. (1976). Zur frage der zulässigen rissbreite und der erforderlichen betondeckung im stahlbetonbau unter besonderer berücksichtigung der karbonatisierung des betons. *Deutsche Ausschuss für Stahlbetonbau*, 255:39 – 49. (Cité pages xxviii, 35).
- SCHLANGEN, E., QIAN, Z., SIERRA-BELTRAN, M. et ZHOU, J. (2009). Simulation of fracture in fibre cement based materials with a micro-mechanical lattice model. In *Proceedings ICF12, 12th International Conference on Fracture*, Ottawa, Canada. (Cité page 80).
- SCHLANGEN, E., TER HEIDE, N. et VAN BREUGEL, K. (2006). Crack healing of early age cracks in concrete. In KONSTA-GDOUTOS, M., éditeur : *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties*, pages 273–284. Springer Netherlands. (Cité page 71).
- SCHUBERT, F. (2004). Basic principles of acoustic emission tomography. *Journal of Acoustic Emission*, 22:147–158. (Cité page 42).
- SCRIVENER, K. L. (1984). *The development of microstructure during the hydration of Portland cement*. Thèse de doctorat, University of London, Imperial College of Science. (Cité page 10).

- SCRIVENER, K. L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26(8):935 – 945. (Cité pages [xxvii](#), [14](#)).
- SHEN, J., DANGLA, P. et THIÉRY, M. (2013). Reactive transport modeling of co2 through cementitious materials under co2 geological storage conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18(0):75 – 87. (Cité pages [36](#), [193](#)).
- SIERRA, R. (1982). Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de c3s et de ciment portland. *Bulletin de liaison du LPC*, pages 77–81. (Cité pages [xxvii](#), [15](#)).
- SISOMPHON, K., ÇOPUROĞLU, O. et KOENDERS, E. (2013). Effect of exposure conditions on self healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating various cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 42(0):217 – 224. (Cité pages [53](#), [77](#)).
- ŠMILAUER, V. (2005). *Elastic properties of hydrating cement paste determined from hydratation methods*. Thèse de doctorat, University of Prague. (Cité page [18](#)).
- ŠMILAUER, V. (2013). Manual for cempy, ver. 0.15. (Cité page [163](#)).
- SNIEDER, R., GRÊT, A., DOUMA, H. et SCALES, J. (2002). Coda wave interferometry for estimating nonlinear behavior in seismic velocity. *Science*, 295:2253–2255. (Cité page [43](#)).
- SNOECK, D., STEUPERAERT, S., VAN TITTELBOOM, K., DUBRUEL, P. et DE BELIE, N. (2012). Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography. *Cement and Concrete Research*, 42(8):1113 – 1121. (Cité pages [xxix](#), [51](#), [58](#), [59](#)).
- SONG, G. (2000). Equivalent circuit model for ac electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(11):1723 – 1730. (Cité page [61](#)).
- SONG, H.-W. et KWON, S.-J. (2007). Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37(6):909 – 915. (Cité pages [33](#), [34](#)).
- SONG, H.-W., KWON, S.-J., BYUN, K.-J. et PARK, C.-K. (2006). Predicting carbonation in early-aged cracked concrete. *Cement and Concrete Research*, 36(5):979 – 989. (Cité page [191](#)).
- SONG, M., JEON, S. et SONG, Y. (2011). The change of osomis pressure by crack self-healing of cementitious materials. In *Proceedings of the third International Conference on Self Healing Materials, I. Bond and R. Varley, Editors. 2011 : Bath, UK*, pages 295–296. (Cité page [59](#)).
- SONG, W.-J., POPOVICS, J. S., ALDRIN, J. C. et SHAH, S. P. (2003). Measurement of surface wave transmission coefficient across surface-breaking cracks and notches in concrete. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 113(2):717–725. (Cité page [42](#)).
- SORELLI, L., CONSTANTINIDES, G., ULM, F.-J. et TOUTLEMONDE, F. (2008). The nano-mechanical signature of ultra high performance concrete by statistical nanoindentation techniques. *Cement and Concrete Research*, 38(12):1447 – 1456. (Cité page [129](#)).
- SOROKER, V. et DENSON, A. (1926). Autogenous healing of concrete. *Zement*, 25. (Cité page [52](#)).
- STARK, J. (2011). Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, 41(7):666 – 678. (Cité page [14](#)).
- STEFAN, J., JACQUES, M. et HUGUES, H. (1995). Sem observations of the microstructure of frost deteriorated and self-healed concretes. *Cement and Concrete Research*, 25:1781–1790. (Cité page [72](#)).
- STEFAN, J., JACQUES, M. et LUC, B. (1996). Effect of cracking and healing on chloride transport in opc concrete. *Cement and Concrete Research*, 26:869–881. (Cité page [72](#)).
- STEFFENS, A., DINKLER, D. et AHRENS, H. (2002). Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. *Cement and Concrete Research*, 32(6):935 – 941. (Cité page [191](#)).
- STEWART, M. G., WANG, X. et NGUYEN, M. N. (2011). Climate change impact and risks of concrete infrastructure deterioration. *Engineering Structures*, 33(4):1326 – 1337. (Cité page [30](#)).

- STEWART, M. G., WANG, X. et NGUYEN, M. N. (2012). Climate change adaptation for corrosion control of concrete infrastructure. *Structural Safety*, 35(0):29 – 39. (Cité page 30).
- STUTZMAN, P. (2003). Scanning electron microscopy in concrete petrography. In *Proceedings Materials Science of Concrete. Special Volume : Calcium hydroxide in concrete*. (Cité pages xxvii, 10).
- TALUKDAR, S., BANTHIA, N. et GRACE, J. (2012). Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change – part 1 : Experimental results and model development. *Cement and Concrete Composites*, 34(8):924 – 930. (Cité page 30).
- TAYLOR, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*. Thomas Telford (Eds). (Cité page 11).
- TENNIS, P. D. et JENNINGS, H. M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6):855 – 863. (Cité page 9).
- TER HEIDE, N. (2005). Crack healing in hydrating concrete. Mémoire de master, Delft University of Technology. (Cité pages xxviii, xxix, 3, 51, 52, 53, 56, 67, 68, 71, 73, 75, 79, 89, 151).
- TERMKHAJORNKIT, P., NAWA, T., YAMASHIRO, Y. et SAITO, T. (2009). Self-healing ability of fly ash–cement systems. *Cement and Concrete Composites*, 31(3):195 – 203. (Cité pages 66, 75).
- TERRIEN, M. (1980). Emission acoustique et "comportement mécanique post-critique" d'un béton sollicité en traction. *Bulletin de liaison du Laboratoire des Ponts et Chaussées*, 105:65–72. (Cité pages xxviii, 38).
- THIÉRY, M. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité pages xxviii, 17, 31, 32, 33, 36).
- THIÉRY, M., VILLAIN, G., DANGLA, P. et PLATRET, G. (2007). Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*, 37(7):1047–1058. (Cité pages 24, 36).
- TOLEDO FILHO, R. D., GHAVAMI, K., SANJUÁN, M. A. et ENGLAND, G. L. (2005). Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres. *Cement and Concrete Composites*, 27(5):537 – 546. (Cité page 73).
- TORRENT, R. (1992). A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site. *Materials and Structures*, 25(6):358–365. (Cité page 58).
- TRAN DIEP, P., TAY, J., QUEK, S. et PANG, S. (2009). Implementation of self healing in concrete - proof of concept. *The IES Journal Part A : Civil & structural Engineering*, 2(2):116–125. (Cité page 51).
- TRTIK, P., MÜNCH, B. et LURA, P. (2009). A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments. *Cement and Concrete Composites*, 31(10):705 – 714. (Cité page 129).
- TURNER, L. (1937). The autogenous healing of cement and concrete : its relation to vibrated concrete and cracked concrete. In *International Association for Testing Materials*. (Cité pages 2, 51, 52).
- ULM, F.-J., VANDAMME, M., BOBKO, C., ORTEGA, J., TAI, K. et ORTIZ, C. (2007). Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites : Concrete, bone, and shale. *Journal of the American Ceramic Society*, 90:2677–2692. (Cité pages 129, 132, 137).
- VAN BALEN, K. et VAN GEMERT, D. (1994). Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures*, 27(7):393–398. (Cité page 191).
- van BREUGEL, K. (1991). *Simulation and hydration and Formation of Structure in Hardening Cement – Based Materials*. Thèse de doctorat, TU Delft. (Cité page 17).

- van BREUGEL, K. (1995). Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials : (ii) applications. *Cement and Concrete Research*, 25(3):522 – 530. (Cité page 17).
- van BREUGEL, K. (2003). Self-healing en vloeistofdichtheid. *Cement*, 7:85–89. (Cité pages xxviii, 54).
- van BREUGEL, K. (2009). Self-healing concepts in civil engineering for sustainable solutions : Potential and constraints. In *Proceedings of the Second International Conference on Self-Healing Materials*. (Cité page 2).
- VAN DEN ABEELE, K. et DE VISSCHER, J. (2000). Damage assessment in reinforced concrete using spectral and temporal nonlinear vibration techniques. *Cement and Concrete Research*, 30(9):1453 – 1464. (Cité page 42).
- VAN DEN ABEELE, K. E.-A., CARMELIET, J., TEN CATE, J. A. et JOHNSON, P. A. (2000). Nonlinear elastic wave spectroscopy (news) techniques to discern material damage, part ii : Single-mode nonlinear resonance acoustic spectroscopy. *Research in Nondestructive Evaluation*, 12(1):31–42. (Cité page 41).
- Van den HEEDE, P., MAES, M. et DE BELIE, N. (2013). Influence of active crack width control on the chloride penetration resistance and global warming potential of slabs made with fly ash + silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, (0):- . (Cité page 66).
- VAN TITTELBOOM, K. (2012). *Self-Healing Concrete through Incorporation of Encapsulated Bacteria- or Polymer-Based Healing Agents*. Thèse de doctorat, Ghent University. (Cité pages xxix, 2, 55, 63, 71, 75).
- VAN TITTELBOOM, K. et DE BELIE, N. (2010). Self-healing concrete : suitability of different healing agents. *International Journal of 3R's*, 1:12–21. (Cité pages xxix, 58).
- VAN TITTELBOOM, K., DE BELIE, N., DE MUYNCK, W. et VERSTRAETE, W. (2010). Use of bacteria to repair cracks in concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(1):157 – 166. (Cité pages xxix, 57, 58, 59, 60, 76).
- VAN TITTELBOOM, K., DE BELIE, N., LEHMANN, F. et GROSSE, C. (2013). Use of acoustic emission analysis to evaluate the self-healing capability of concrete. In *Nondestructive Testing of Materials and Structures*, volume 6 de *RILEM Bookseries*, pages 51–57. Springer Netherlands. (Cité page 62).
- VAN TITTELBOOM, K., DE BELIE, N., VAN LOO, D. et JACOBS, P. (2011). Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. *Cement and Concrete Composites*, 33(4):497 – 505. (Cité pages 51, 57).
- VAN TITTELBOOM, K., GRUYAERT, E., RAHIER, H. et DE BELIE, N. (2012). Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation. *Construction and Building Materials*, 37(0):349 – 359. (Cité pages 2, 53, 64, 68, 74, 75, 76, 149, 151, 169, 191).
- VANDAMME, M. (2008). *The nanogranular origin of concrete creep : a nanoindentation investigation of microstructure and fundamental properties of Calcium-Silicate-Hydrates*. Thèse de doctorat, MIT. (Cité pages 96, 129).
- VAUGHAN, P. (1987). Analysis of permeability reduction during flow of heated, aqueous fluid through westerly granite. *Coupled Processes Associated with Nuclear Waste Repositories*, pages 529–539. (Cité page 194).
- VELEZ, K., MAXIMILIEN, S., DAMIDOT, D., FANTOZZI, G. et SORRENTINO, F. (2001). Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 31(4):555 – 561. (Cité pages 128, 158).
- VERBECK, G. (1958). *Carbonation of Hydrated Portland Cement*. Research and Development Laboratories of the Portland Cement Assoc. (Cité pages xxviii, 35).
- VERBECK, G. et HELMUTH, R. (1968). Structure and physical properties of cement paste. In *Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo*, pages 1–32. (Cité pages xxvii, 16).

- VERGARA, L., MIRALLES, R., GOSALBEZ, J., JUANES, F., ULLATE, L., ANAYA, J., HERNANDEZ, M. et IZQUIERDO, M. (2001). Nde ultrasonic methods to characterise the porosity of mortar. *NDT & E International*, 34(8):557 – 562. (Cité page 43).
- VÉNUAT, M. et ALEXANDRE, J. (1968a). De la carbonatation du béton - partie i. *Revue des matériaux de construction*, 638:421–427. (Cité pages xxviii, 34).
- VÉNUAT, M. et ALEXANDRE, J. (1968b). De la carbonatation du béton - partie ii. *Revue des matériaux de construction*, 639:469–481. (Cité pages xxviii, 34).
- WALLER, V. (1999). *Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. (Cité page 13).
- WANG, J., DEWANCKELE, J., CNUUDE, V., VLIERBERGHE, S. V., VERSTRAETE, W. et BELIE, N. D. (2014a). X-ray computed tomography proof of bacterial-based self-healing in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 53(0):289 – 304. (Cité pages 57, 171).
- WANG, J., SOENS, H., VERSTRAETE, W. et DE BELIE, N. (2014b). Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores. *Cement and Concrete Research*, 56(0):139 – 152. (Cité page 51).
- WANG, J., VAN TITTELBOOM, K., BELIE, N. D. et VERSTRAETE, W. (2012). Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete. *Construction and Building Materials*, 26(1):532 – 540. (Cité page 51).
- WANG, K., JANSEN, D. C., SHAH, S. P. et KARR, A. F. (1997). Permeability study of cracked concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(3):381 – 393. (Cité page 58).
- WANG, X. et SUBRAMANIAM, K. V. (2011). Ultrasonic monitoring of capillary porosity and elastic properties in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 33(3):389 – 401. (Cité page 43).
- WEAST, R., ASTLE, M. et BEYER, W. (1988). Crc handbook of chemistry and physics. 69. (Cité page 193).
- WEN, S. et CHUNG, D. D. L. (2000). Damage monitoring of cement paste by electrical resistance measurement. *Cement and Concrete Research*, 30:1979 – 1982. (Cité page 40).
- WIKTOR, V. et JONKERS, H. M. (2011). Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. *Cement and Concrete Composites*, 33(7):763 – 770. (Cité pages 51, 76, 77).
- XU, T., SPYCHER, N., SONNENTHAL, E., ZHENG, L. et PRUESS, K. (2012). Toughreact user’s guide : A simulation program for non-isothermal multiphase reactive transport in variably saturated geologic media, version 2.0. Rapport technique, Lawrence Berkeley Laboratory. (Cité page 192).
- YANG, Y., LEPECH, M. D., YANG, E.-H. et LI, V. C. (2009). Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet–dry cycles. *Cement and Concrete Research*, 39(5):382 – 390. (Cité pages xxix, 61, 70, 72, 117).
- YANG, Y., YANG, E.-H. et LI, V. C. (2011a). Autogenous healing of engineered cementitious composites at early age. *Cement and Concrete Research*, 41(2):176 – 183. (Cité pages 53, 68, 71, 73).
- YANG, Z., HOLLAR, J., HE, X. et SHI, X. (2010). Laboratory assessment of a self-healing cementitious composite. *Journal of the transportation research board*, 2142:9–17. (Cité page 61).
- YANG, Z., HOLLAR, J., HE, X. et SHI, X. (2011b). A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. *Cement and Concrete Composites*, 33(4):506 – 512. (Cité pages 58, 61).
- YOON, I.-S., ÇOPUROĞLU, O. et PARK, K.-B. (2007). Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete. *Atmospheric Environment*, 41(34):7274 – 7285. (Cité page 30).
- ZHANG, Y. (2013). *Contrôle de santé des matériaux et structures par analyse de la coda ultrasonore*. Thèse de doctorat, Université du Maine. (Cité pages xxviii, 7, 44, 45, 47).

- ZHANG, Y., ABRAHAM, O., GRONDIN, F., LOUKILI, A., TOURNAT, V., LE DUFF, A., LASCOP, B. et DURAND, O. (2012). Study of stress-induced velocity variation in concrete under direct tensile force and monitoring of the damage level by using thermally-compensated coda wave interferometry. *Ultrasonics*, 52(8):1038 – 1045. (Cité pages [xxviii](#), [45](#), [46](#)).
- ZHANG, Y., ABRAHAM, O., TOURNAT, V., LE DUFF, A., LASCOP, B., LOUKILI, A., GRONDIN, F. et DURAND, O. (2013a). Validation of a thermal bias control technique for coda wave interferometry (cwi). *Ultrasonics*, 53(3):658 – 664. (Cité pages [45](#), [102](#), [180](#)).
- ZHANG, Y., TOURNAT, V., ABRAHAM, O., DURAND, O., LETOURNEUR, S., LE DUFF, A. et LASCOP, B. (2013b). Nonlinear mixing of ultrasonic coda waves with lower frequency-swept pump waves for a global detection of defects in multiple scattering media. *Journal of Applied Physics*, 113(6):064905. (Cité pages [xxviii](#), [46](#), [47](#)).
- ZHANG, Z., QIAN, S. et MA, H. (2014). Investigating mechanical properties and self-healing behavior of micro-cracked ECC with different volume of fly ash. *Construction and Building Materials*, 52(0):17 – 23. (Cité pages [59](#), [66](#), [71](#)).
- ZHONG, W. et YAO, W. (2008). Influence of damage degree on self-healing of concrete. *Construction and Building Materials*, 22(6):1137 – 1142. (Cité page [73](#)).
- ZHU, W., HUGHES, J. J., BICANIC, N. et PEARCE, C. J. (2007). Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. *Materials Characterization*, 58:1189 – 1198. 10th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM). (Cité page [129](#)).

# Annexes

« La discrétion qui, de toutes les vertus, est la vertu suprême. », Milan Kundera, *La Lenteur*.





## Détails expérimentaux

# A.1 Composition du ciment



**Ciments Calcia**  
Italcementi Group

Direction Industrielle  
et Technique  
Les Technodes  
B.P. 01  
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale  
Assistance  
et Prescription Clients  
Tél. : 01 34 77 78 81  
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 11/06/2007  
N° certificat CE : 0333-CPD-5003

Fiche produit de

**Airvault**  
CEM II/A-LL 42,5 R CE PM-CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques											
Compression en MPa				Retrait en µm/m à 28j	eau pâte pure en %	Début de prise en mn	Chaleur en J/g à 41h	Surface Blaine en cm <sup>2</sup> /g	Masse Volumique en g/cm <sup>3</sup>	Stabilité en mn	Maniabilité sur mortier CEN en s
1j	2j	7j	28j								
	32.5		54.6	780	30.2	230	316	3810	3.11	1.0	6.5

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	3.52	<b>Principaux</b>		<b>Nature</b>	<b>Caractéristiques</b>	
SiO <sub>2</sub>	19.26	Clinker d'Airvault	92.0	<b>Clinker (K)</b>	CaO/SiO <sub>2</sub>	KI
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.63	Laitier (S)			MgO (%)	3.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23	Cendres (V)			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1.28
TiO <sub>2</sub>	0.28	Calcaire (L)	6.0	KI : Airvault	Insoluble (%)	5.09
MnO	0.07	Fumées de silice (D)			C3S (%)	0.13
CaO	62.79				C2S (%)	67.2
MgO	1.28	<b>Secondaires</b>			C3A (%)	8.8
SO <sub>3</sub>	2.73	Calcaire (L)			C4AF (%)	7.3
K <sub>2</sub> O	1.50	Fines de cuisson (F)	2.0		NF C3S (%)	11.1
Na <sub>2</sub> O	0.07	Total	100.0	<b>Laitier (S)</b>		58.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.47	<b>Sulfate de calcium</b>			Laitier vitreux (%)	
S--	< 0.02	Gypse	1.5		(CaO+MgO)/SiO <sub>2</sub>	
Cl-	0.03	Anhydrite			CAO-MgO+SiO <sub>2</sub> (%)	
Insoluble CEN	nd	<b>Additifs</b>		<b>Cendres (V)</b>	PF (%)	
Na <sub>2</sub> O éq. actif	1.05	Agent de mouture Cloter F5903 (AXIM)	0.048		CaO réactive (%)	
		Agent réducteur Sulfate de fer	0.20	<b>Calcaire (L)</b>	SiO <sub>2</sub> réactive (%)	
Colorimétrie (L)	57.25				CaCO <sub>3</sub> (%)	91.06
					Adsorption bleu méthylène (g/100g)	0.50
				<b>Fumées de silice (D)</b>	TOC (%)	0.09
					SiO <sub>2</sub> amorphe (%)	
					PF (%)	
					Aire massique BET (m <sup>2</sup> /kg)	

Mouture	
Broyeur(s)	9,8,6 et 7

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Valeurs moyennes années 2000 données à titre indicatif.



Siège social :  
Rue des Technodes  
78930 Guerville  
Tél. : 01 34 77 78 80  
Fax : 01 34 77 79 86

SAS au capital de 503 836 525 €  
Siren 654 806 689 RCS Versailles

## A.2 Fiche technique du superplastifiant

### CHRYSO® Fluid Optima 206

Superplasticizer – High Range Water Reducer



#### Description

CHRYSO® Fluid Optima 206 is a new generation superplasticizer, based on modified polycarboxylate particularly recommended for ready mix concrete and civil engineering construction.

CHRYSO® Fluid Optima 206 intends to create a high water reduction and/or an increased period of workability retention. It allows to manufacture concrete with a long workability retention without prejudicial set retarding effect. Then CHRYSO® Fluid Optima 206 may be used in a large concrete range.

CHRYSO® Fluid Optima 206 is particularly adapted to homogeneous SCC formulations.

CHRYSO® Fluid Optima 206 is compatible with most of the cements.

#### Characteristic

- Nature: Liquid
- Colour: Brown-green
- Density:  $1,05 \pm 0,02$
- PH:  $7 \pm 2$
- Cl<sup>-</sup> ions contents:  $\leq 0,1 \%$
- Na<sub>2</sub>O equivalent:  $< 1,0 \%$
- Dry extract (halogen):  $20,2 \pm 1$
- Dry extract (EN 480-8):  $20,3 \pm 1$

#### Packaging

Bulk  
Cubitainer  
Barrels: 215 L  
Drums: 60 L

#### Conformity

CHRYSO® Fluid Optima 206 is a superplasticizer – high range water reducer which conforms to CE marking. The appropriate declaration can be found on our internet site.

CHRYSO® Fluid Optima 206 is a superplasticizer – high range water reducer which conforms to NF-EN 934-2.

Adresse AFNOR – 11 avenue F. de Pressensé – 93571 Saint Denis La Plaine Cedex

#### Applications

##### Application fields

- Ready mix concrete.
- Structure jobsites.
- High performance and very high performance concrete.
- Plastic to fluid concrete
- SCC

##### Method of use

Dosage rate: 0,3 to 3 kg for 100 kg concrete.

CHRYSO® Fluid Optima 206 must be preferably added in the mixing water.

In case of ready mix concrete where the product can be added on fresh concrete and in a mixing truck, it is necessary to mix at high speed 1 min per m<sup>3</sup> of concrete (with a minimum of 6 min).

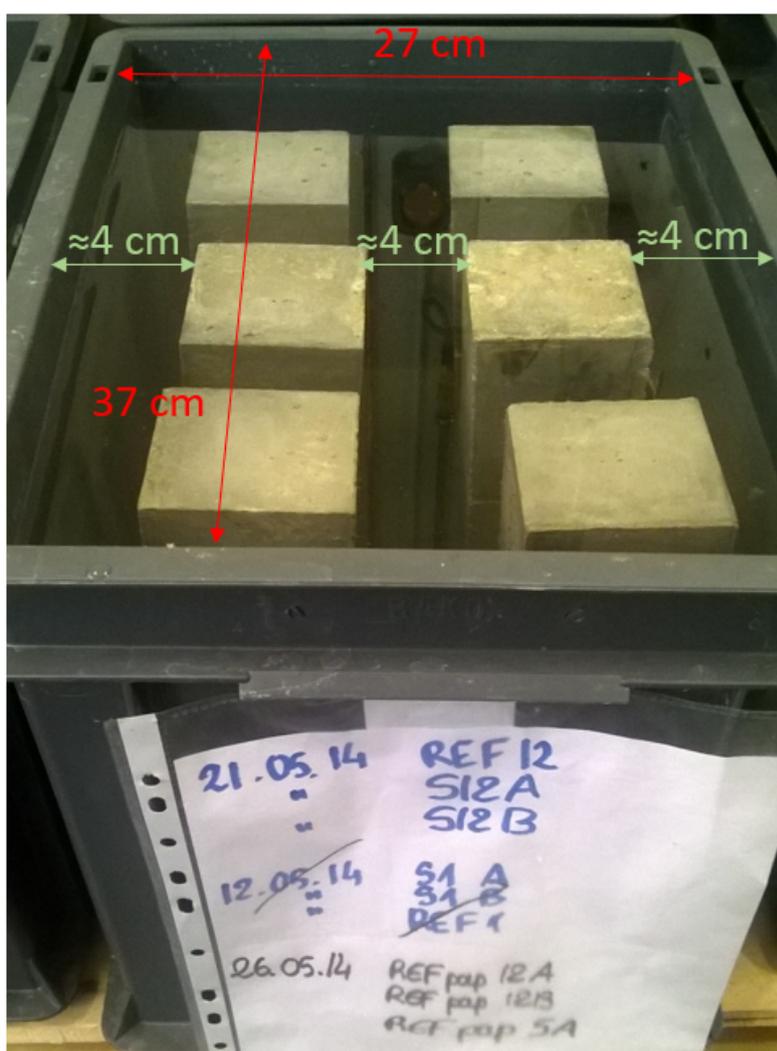
According to applications, it is possible to use CHRYSO® Fluid Optima 206 in synergy with others CHRYSO® admixtures.

CHRYSO® Fluid Optima 206 effectiveness must be established after convenience trials taking into account the rheological characteristics and mechanical strength required for the concrete.

##### Precautions

- Store away from frost.
- Should the product freeze, it keeps its properties. After thawing, it is necessary to agitate thoroughly until complete recovery of an homogeneous product.
- Shelf life: 9 months.

### A.3 Conditions d'immersion pour la cicatrisation



Profondeur du bac: 31 cm  
Volume de 6 éprouvettes: 8,2 litres  
Volume d'eau:  $20 \pm 1$  litres  
 $V_{\text{échantillons}} / V_{\text{eau}} \approx 0,4$

## A.4 Composition de l'eau courante utilisée

Informations générales	
Date du prélèvement	27/10/2015 13h50
Commune de prélèvement	NANTES
Installation	NT METRO-NT-NANTES (100%)
Service public de distribution	NANTES METROPOLE-NT
Responsable de distribution	NANTES METROPOLE - SERVICE DE L'EAU
Maître d'ouvrage	NANTES METROPOLE

Conformité	
Conclusions sanitaires	Eau d'alimentation conforme aux exigences de qualité en vigueur pour l'ensemble des paramètres mesurés.
Conformité bactériologique	oui
Conformité physico-chimique	oui
Respect des <u>références de qualité</u>	oui

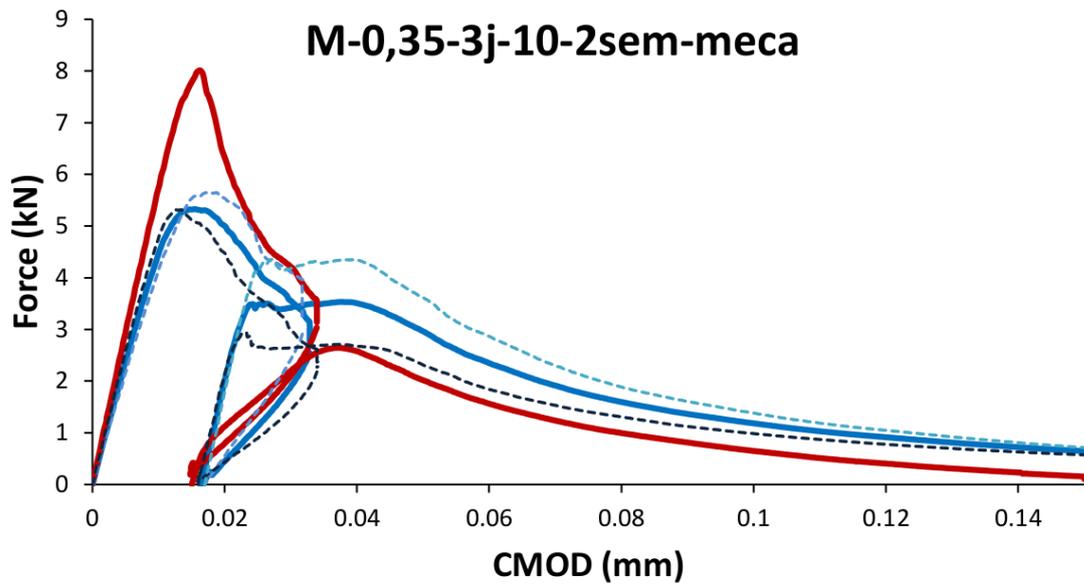
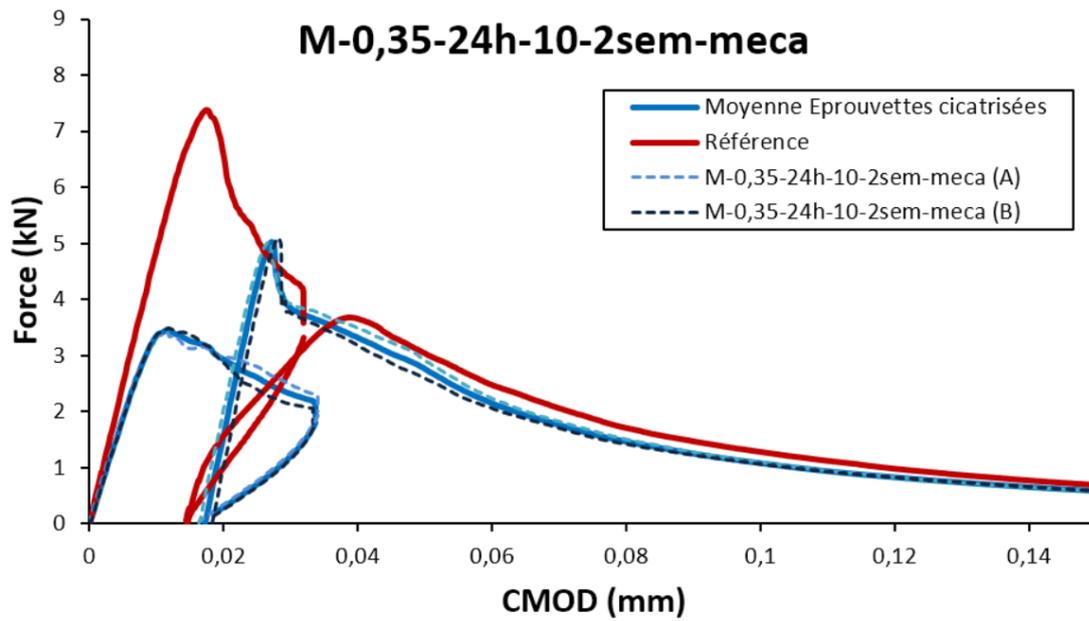
Paramètres analytiques			
Paramètre	Valeur	Limite de qualité	Référence de qualité
Aluminium total µg/l	7 µg/l		≤ 200 µg/l
Ammonium (en NH4)	<0,05 mg/L		≤ 0,1 mg/L
Aspect (qualitatif)	0		
Bact. aér. revivifiables à 22°-68h	<1 n/mL		
Bact. aér. revivifiables à 36°-44h	<1 n/mL		
Bact. et spores sulfito-rédu./100ml	<1 n/100mL		≤ 0 n/100mL
Bactéries coliformes /100ml-MS	<1 n/100mL		≤ 0 n/100mL
Carbone organique total	1,2 mg/L C		≤ 2 mg/L C
Chlore libre *	0,53 mg/LCl2		
Chlore total *	0,62 mg/LCl2		
Chlorures	27 mg/L		≤ 250 mg/L
Conductivité à 25°C	474 µS/cm		≥200 et ≤ 1100 µS/cm
Couleur (qualitatif)	0		
Entérocoques /100ml-MS	<1 n/100mL	≤ 0 n/100mL	
Escherichia coli /100ml -MF	<1 n/100mL	≤ 0 n/100mL	
Fer total	<20,00 µg/l		≤ 200 µg/l
Nitrates (en NO3)	11,8 mg/L	≤ 50 mg/L	
Nitrates/50 + Nitrites/3	<0,24 mg/L	≤ 1 mg/L	
Nitrites (en NO2)	<0,01 mg/L	≤ 0,1 mg/L	
Odeur (qualitatif)	0		
Saveur (qualitatif)	0		
Sulfates	64 mg/L		≤ 250 mg/L
Température de l'eau *	13,8 °C		≤ 25 °C
Titre alcalimétrique	<0,5 °F		
Titre alcalimétrique complet	13,2 °F		
Titre hydrotimétrique	16,8 °F		
Turbidité néphélométrique NFU	<0,3 NFU	≤ 1 NFU	≤ 0,5 NFU
pH *	7,95 unité <sub>pH</sub>		≥6,5 et ≤ 9 unité <sub>pH</sub>
pH	7,99 unité <sub>pH</sub>		≥6,5 et ≤ 9 unité <sub>pH</sub>

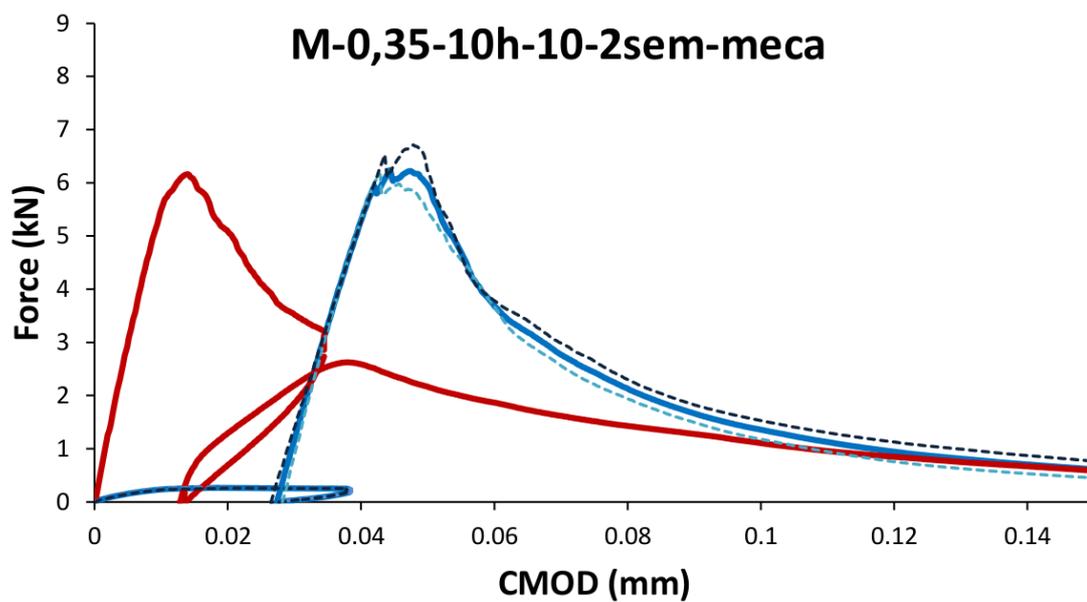
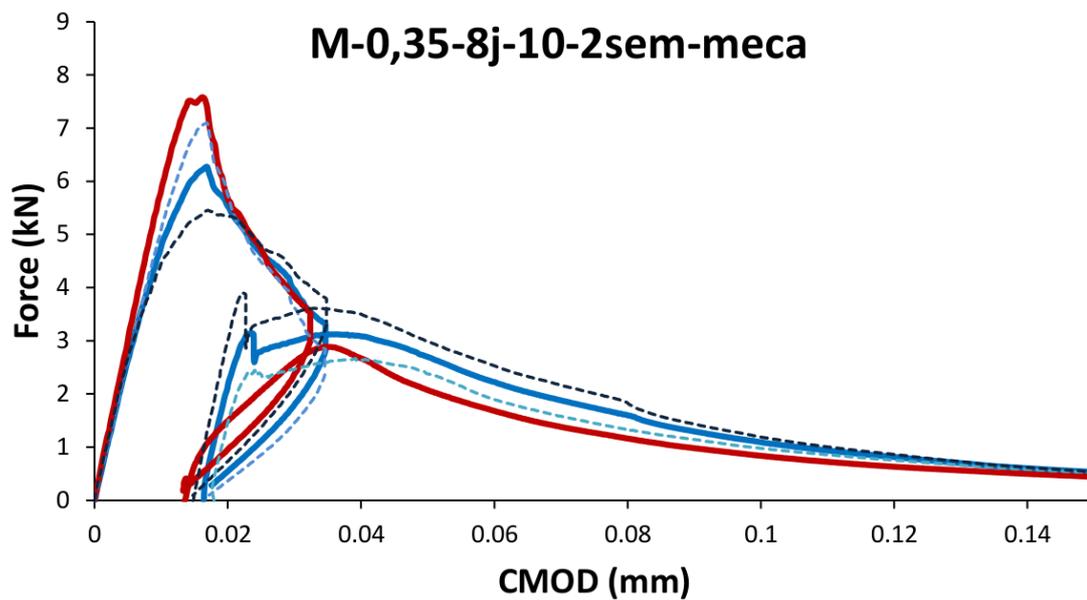
\* Analyse réalisée sur le terrain

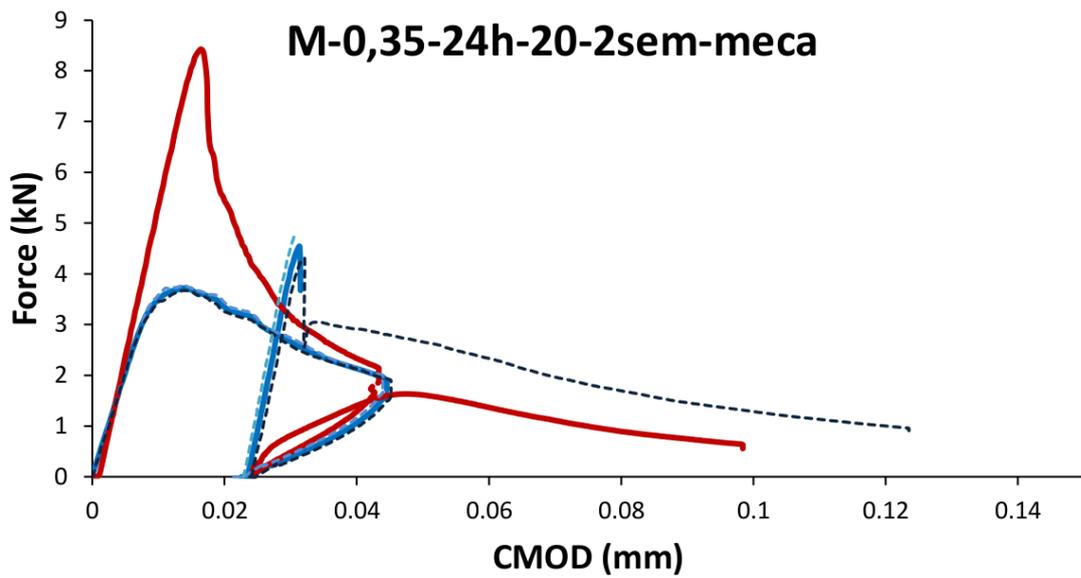
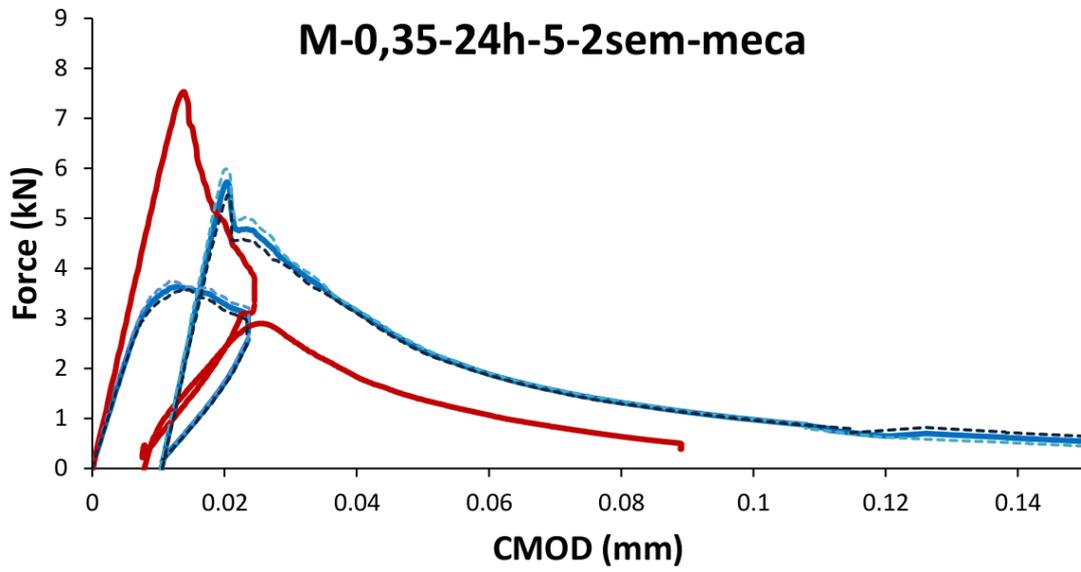


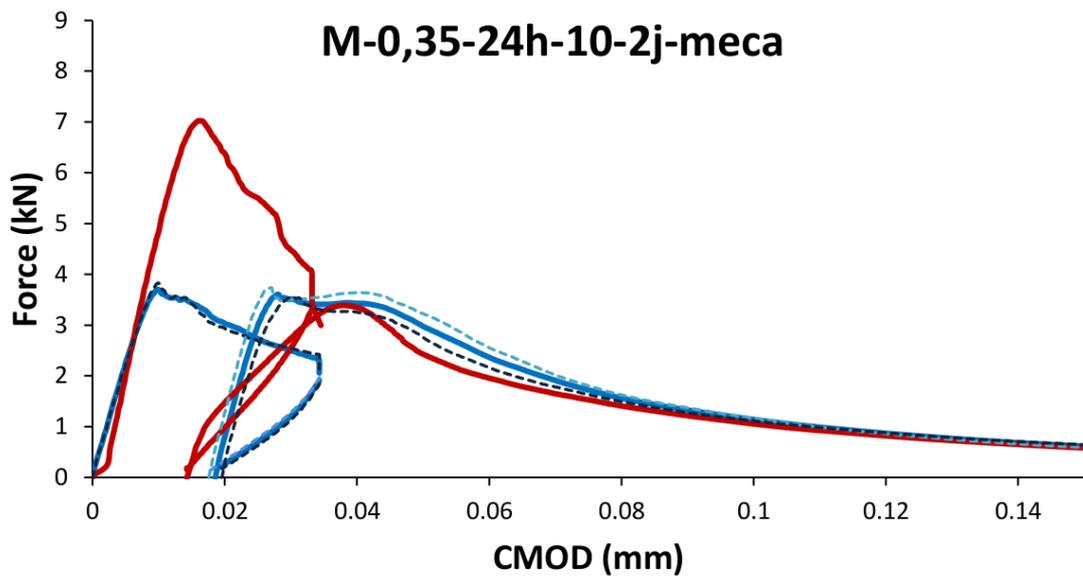
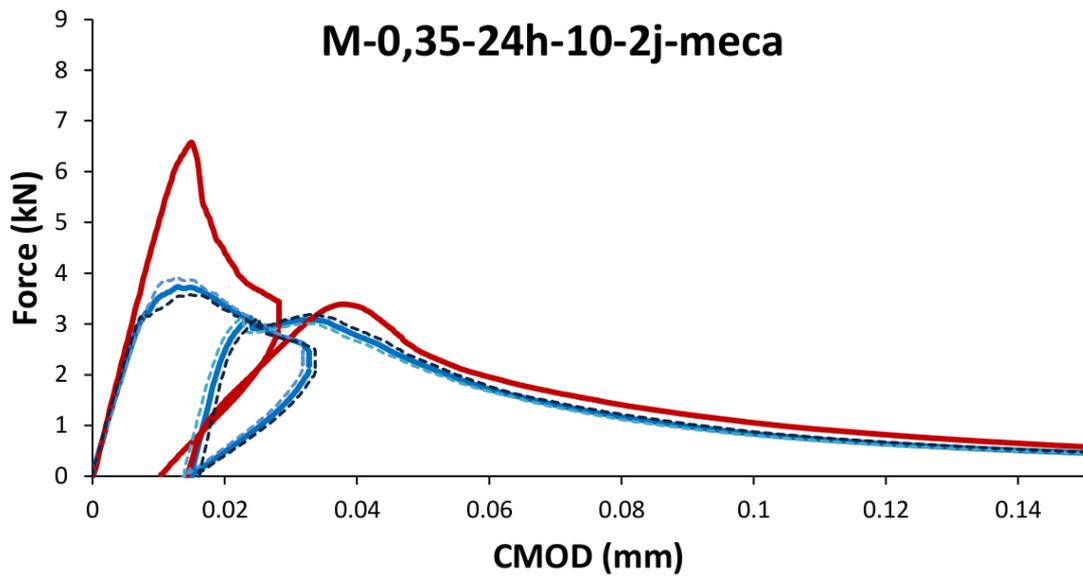


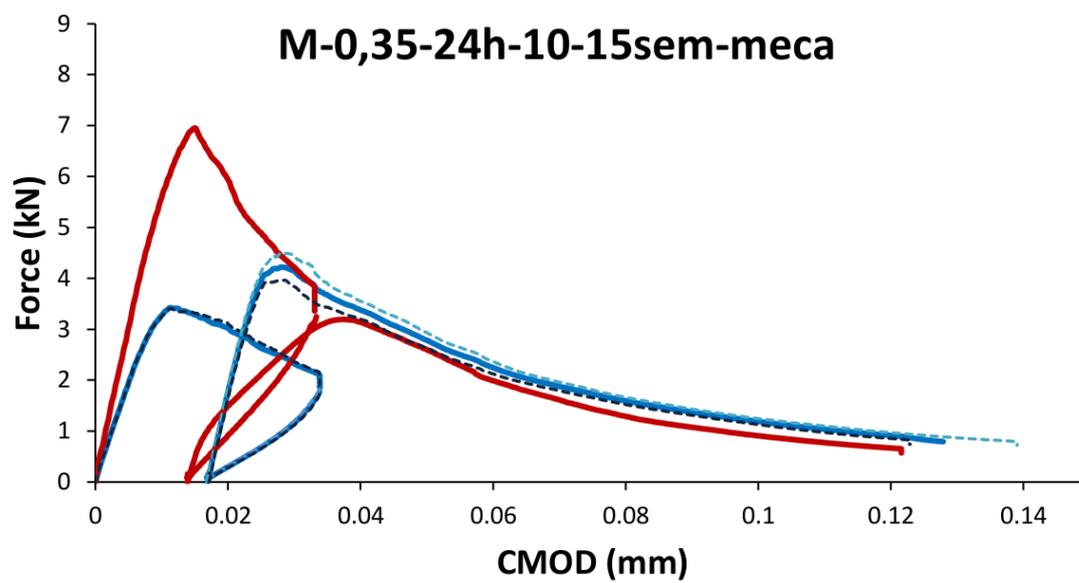
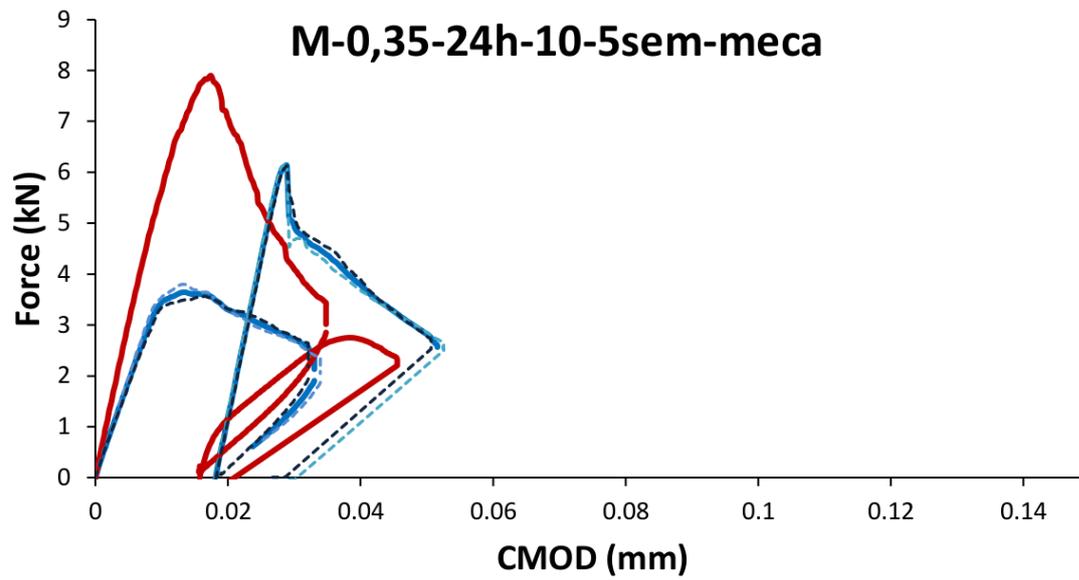
## Courbes de flexion trois points

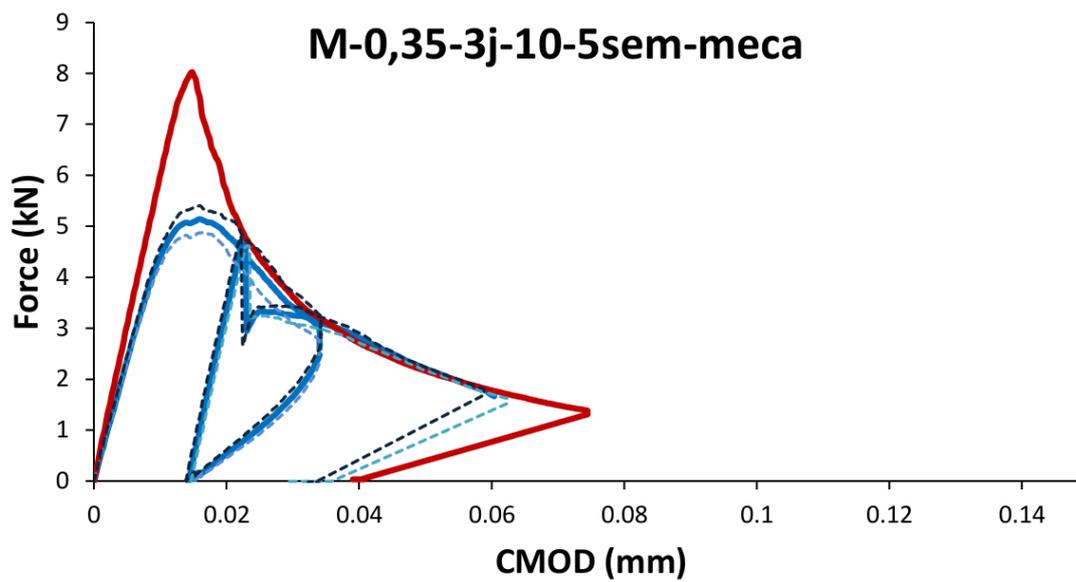


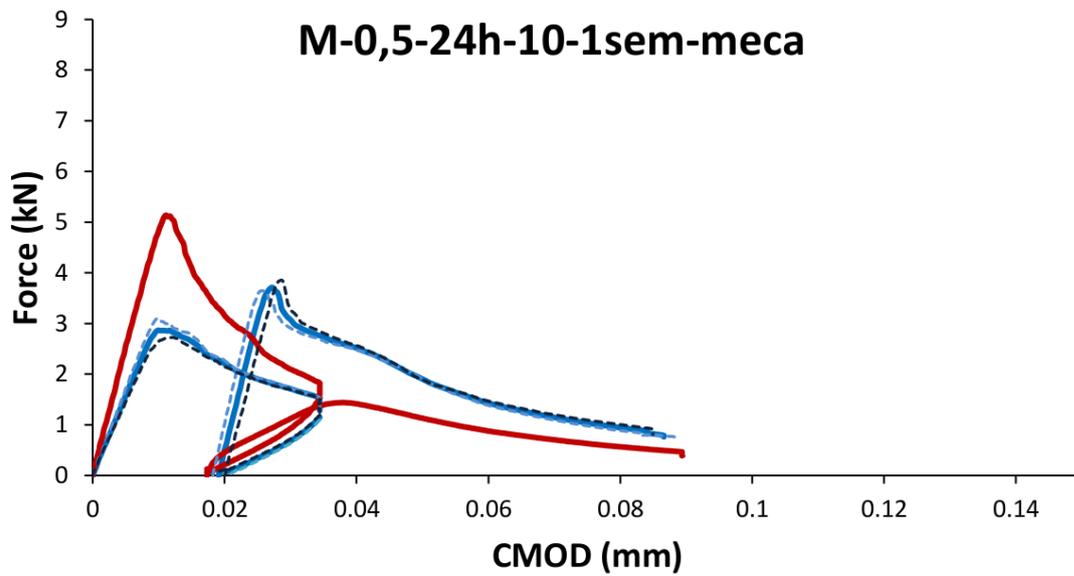
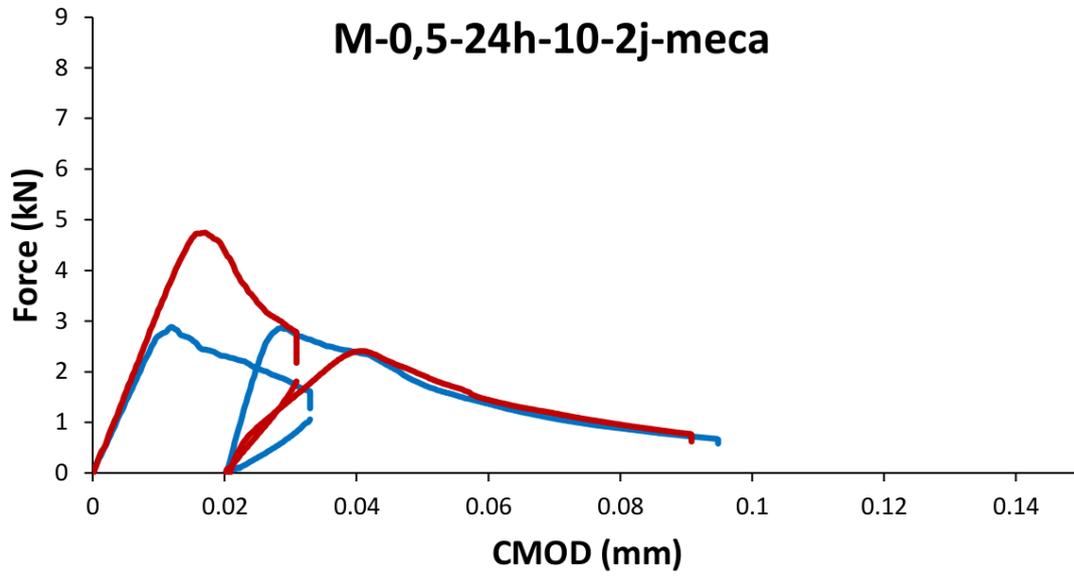


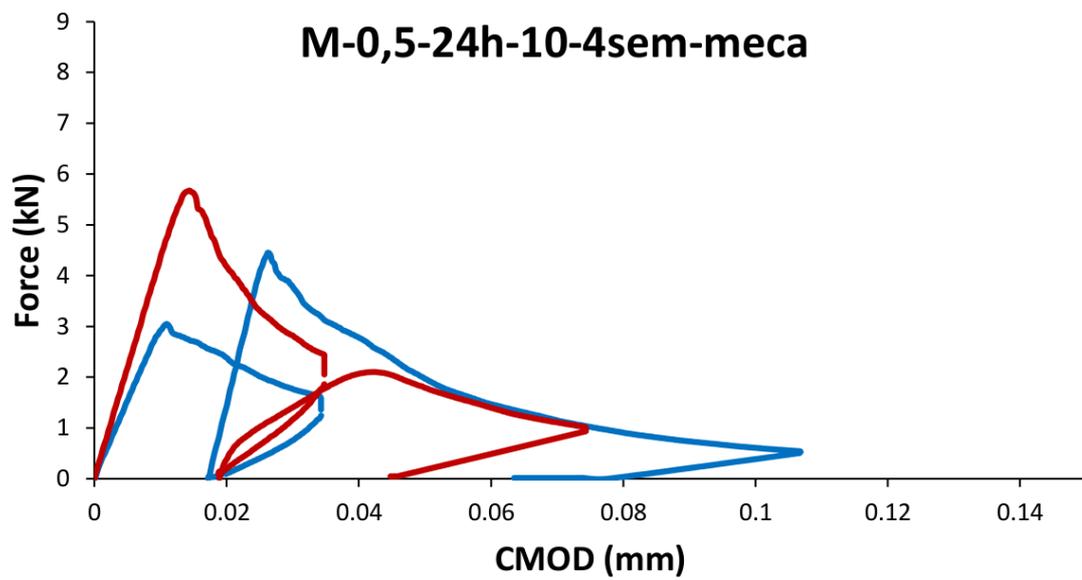
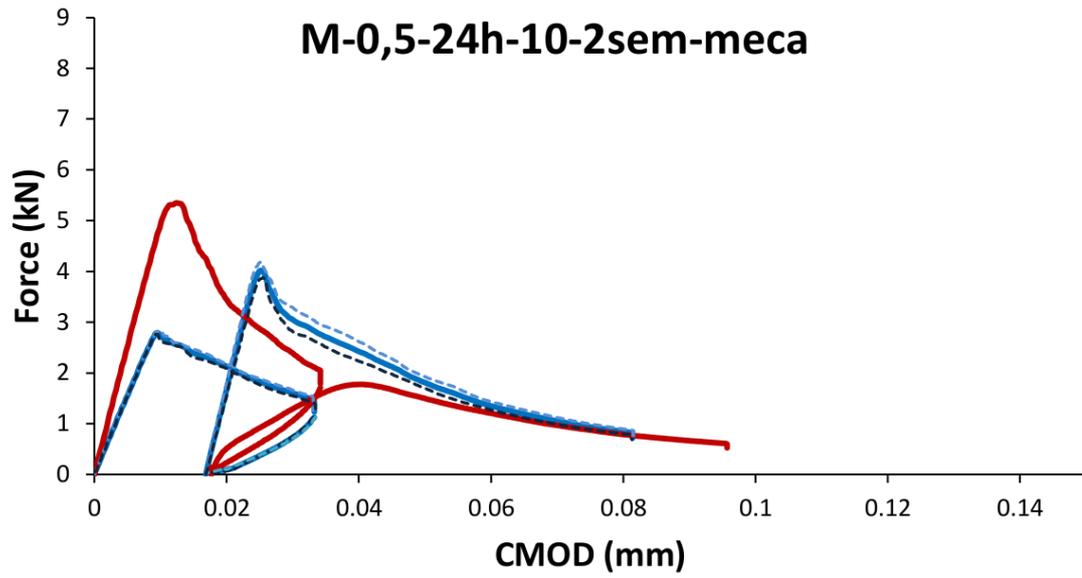


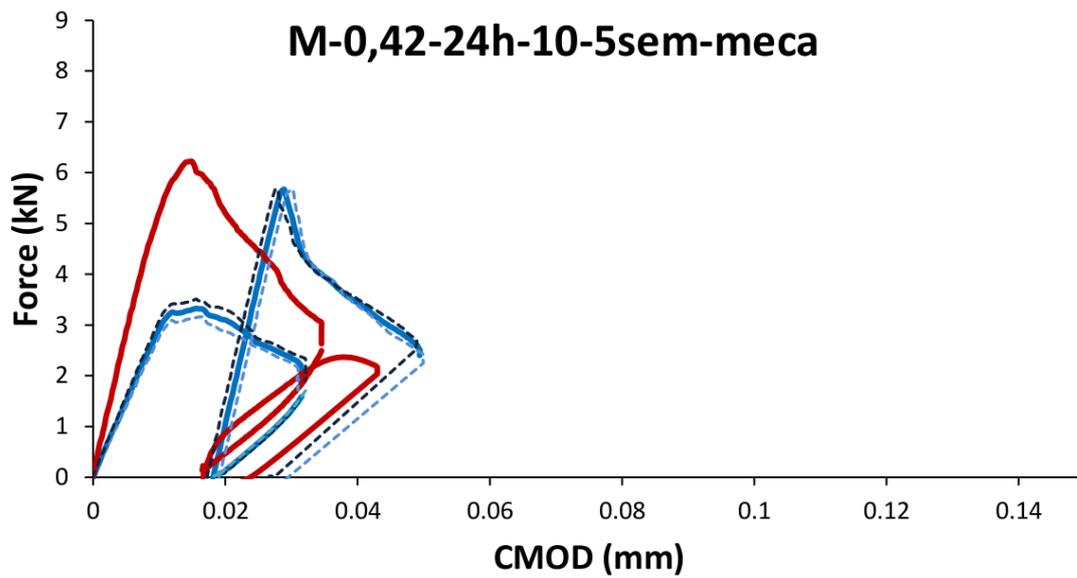
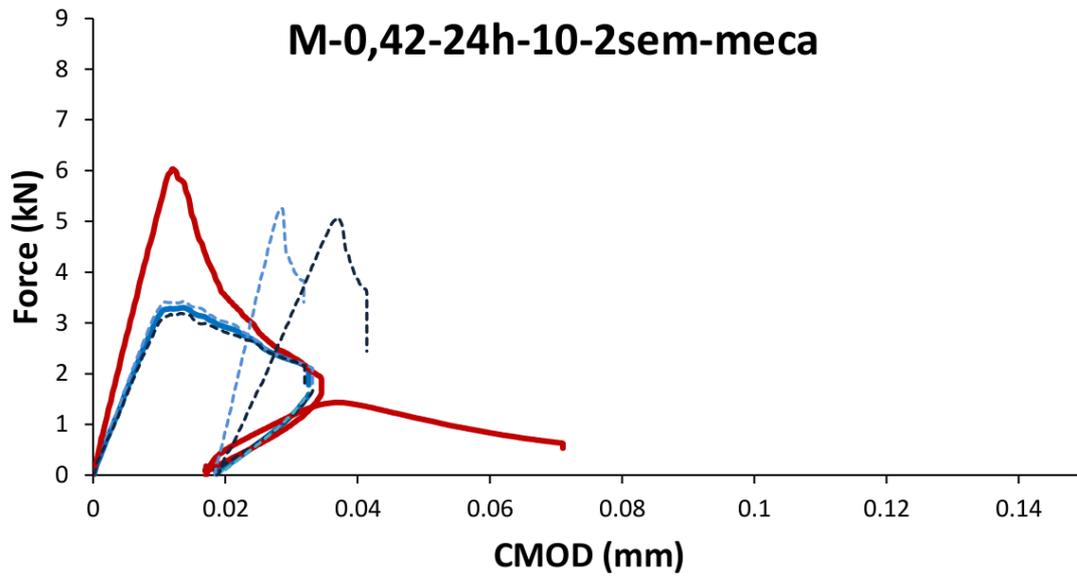








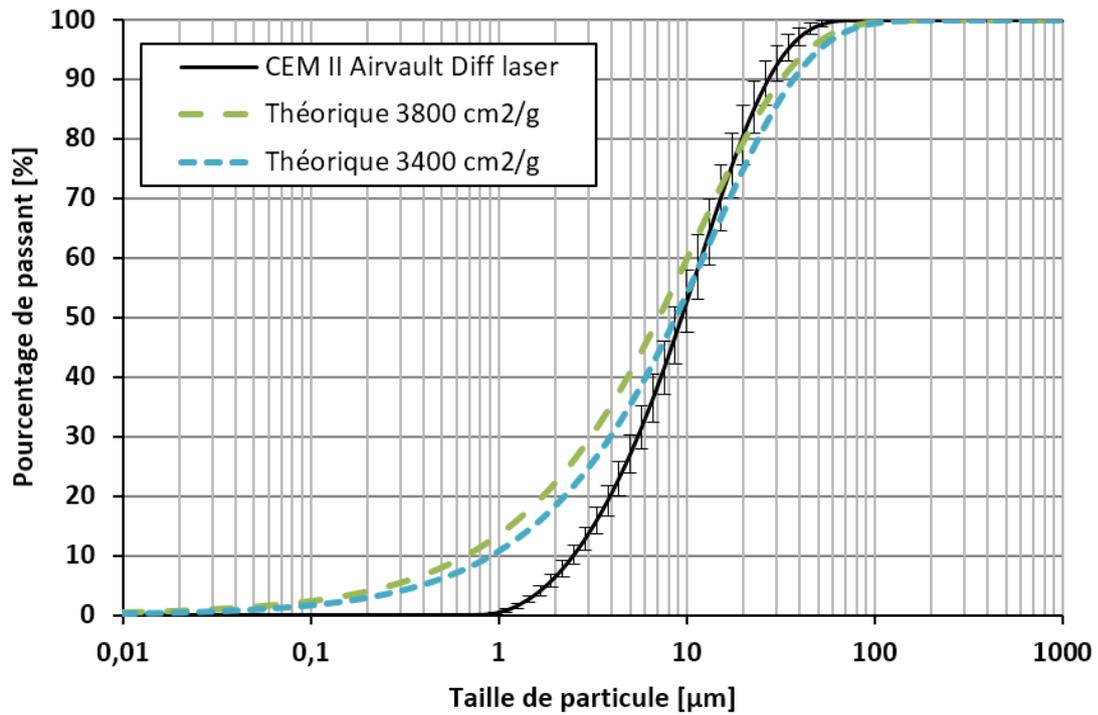




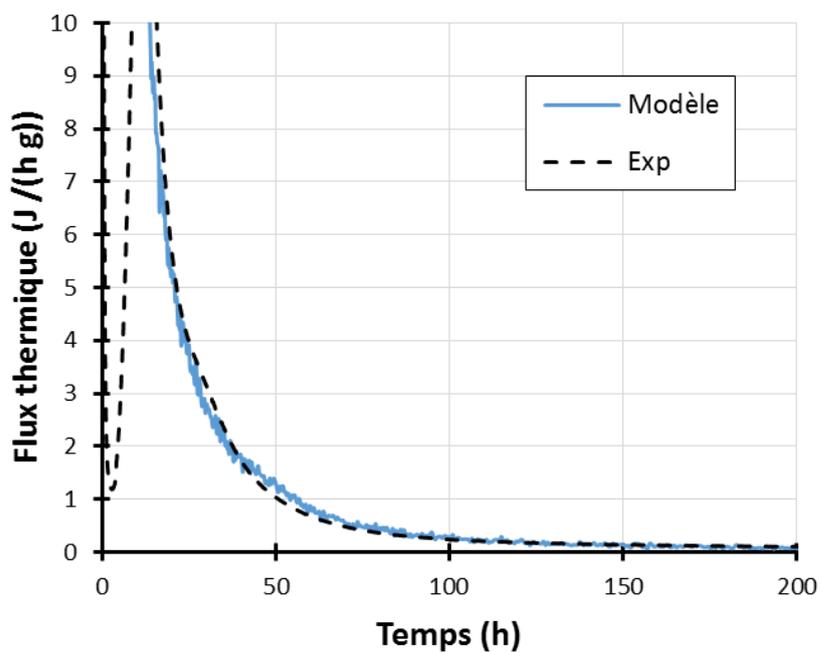
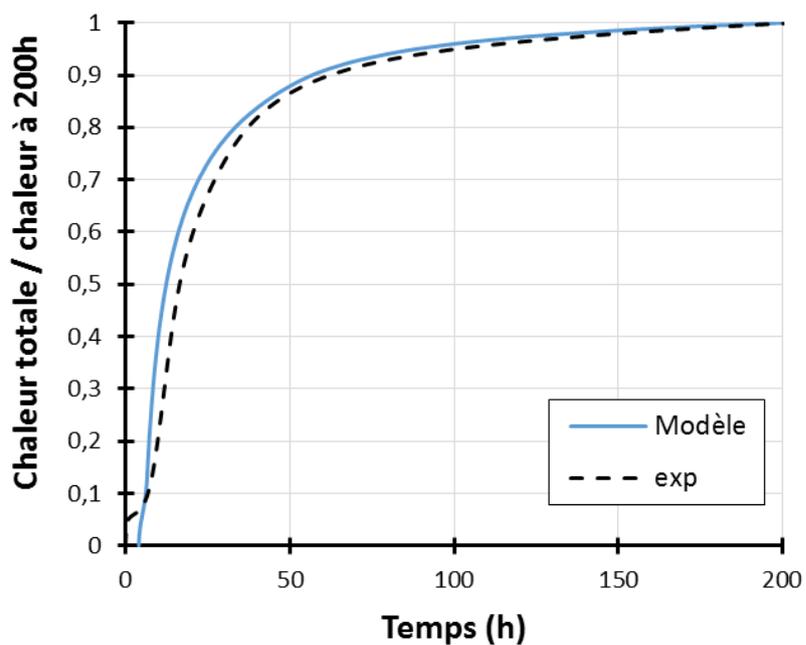


## Données CemPP

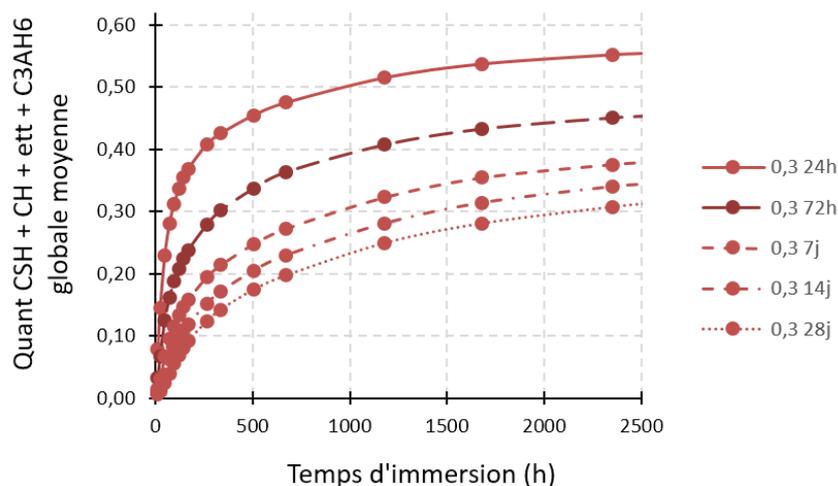
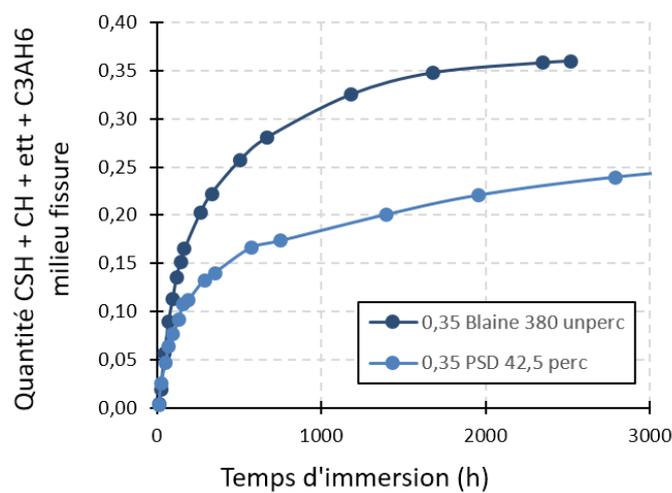
## C.1 Distribution granulométrique du ciment CEM II 42,5 mesurée et distributions théoriques considérées



## C.2 Calibration calorimétrique en fonction des mesures expérimentales



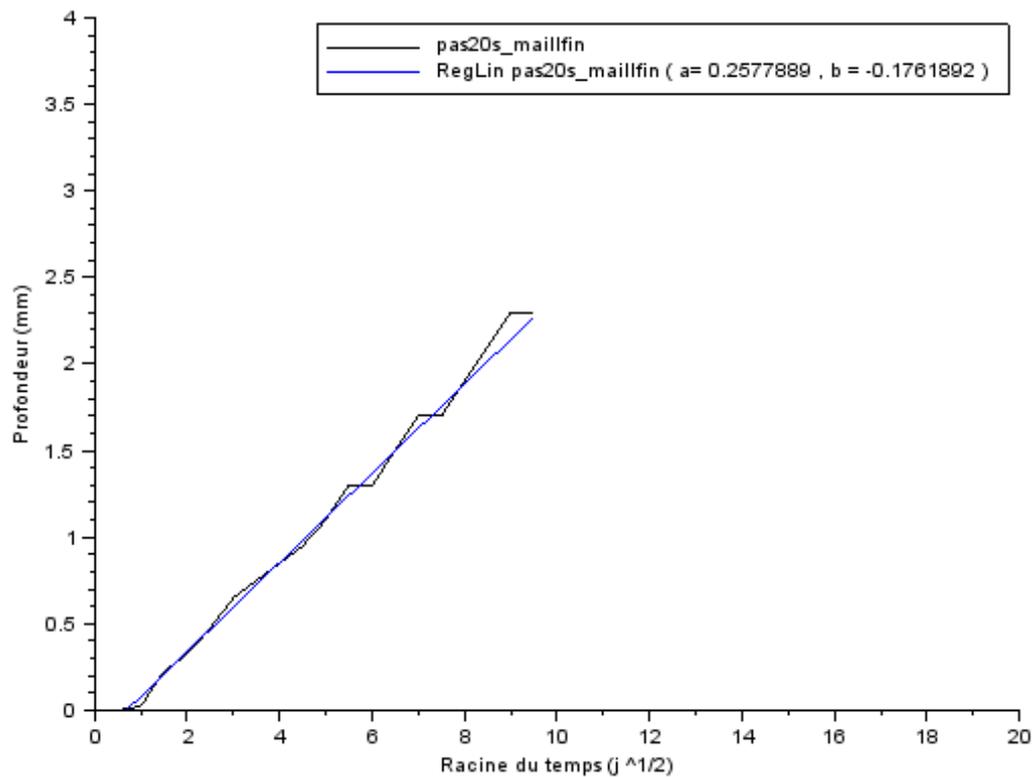
### C.3 Résultats issus de l'analyse des fichiers « perc » : comparaison du taux de remplissage au centre de la fissure avec ceux issus de l'analyse des fichiers « unperc » et, évolution du taux de remplissage en fonction de l'âge à fissuration

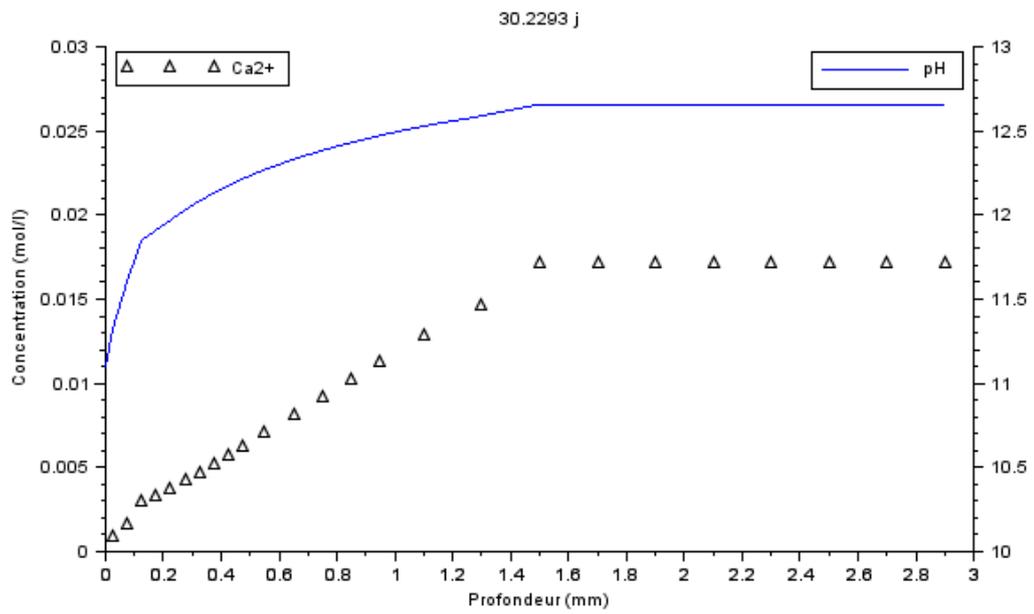


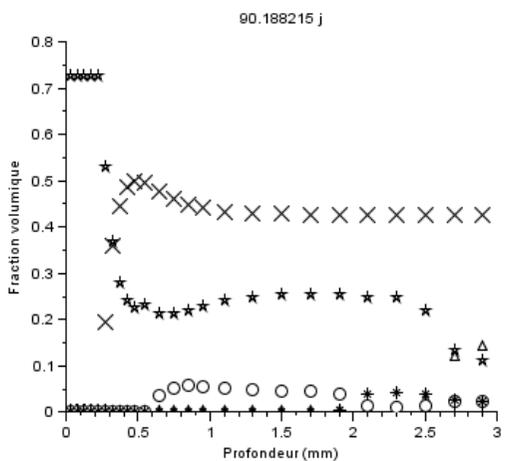
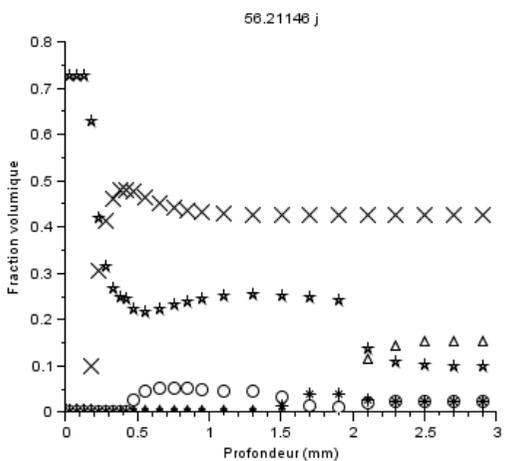
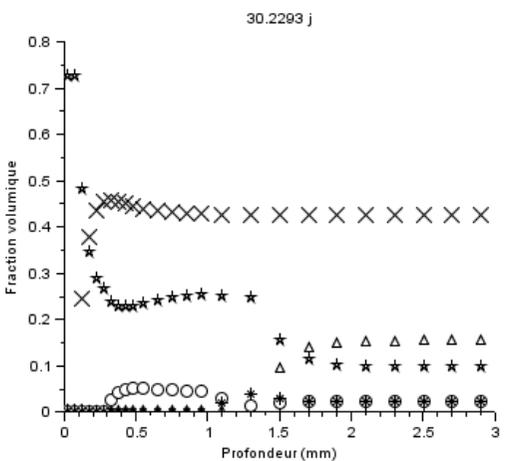
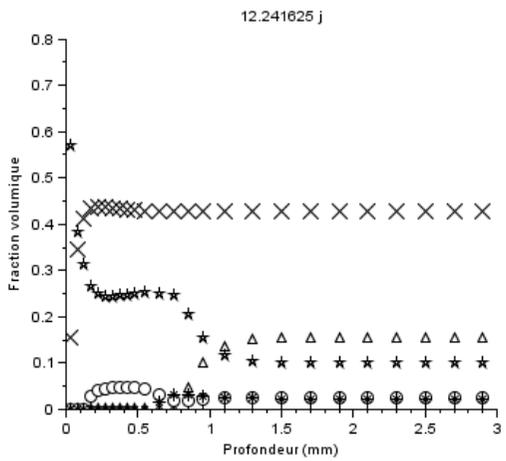
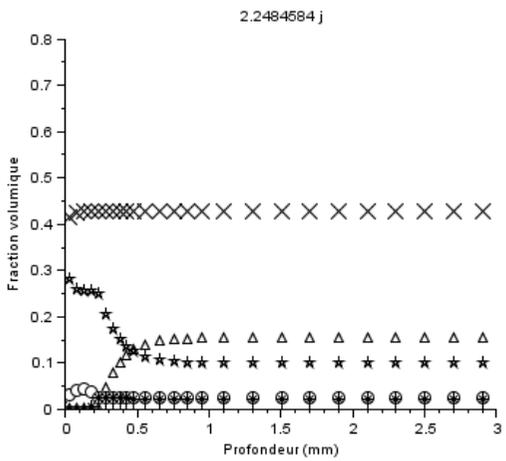
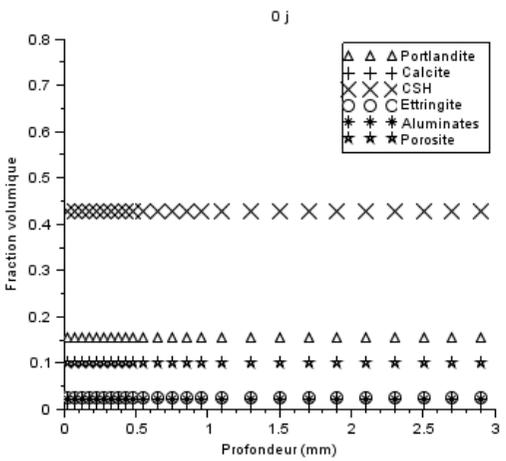


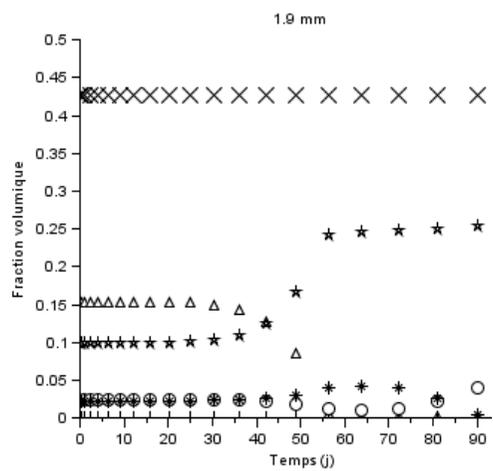
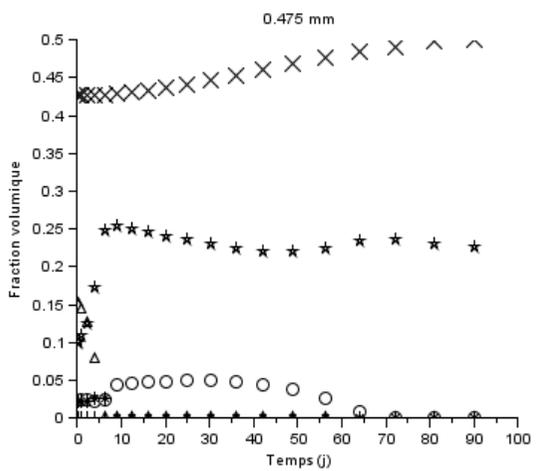
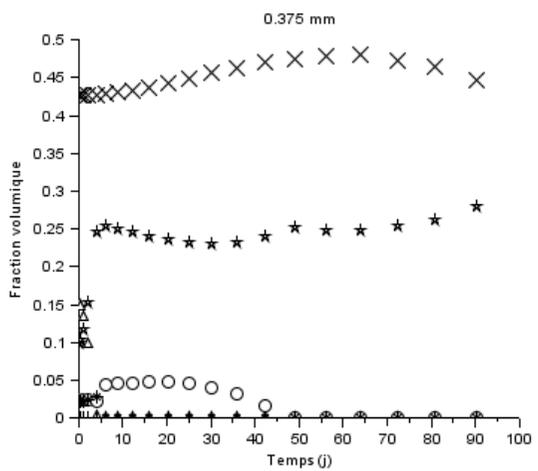
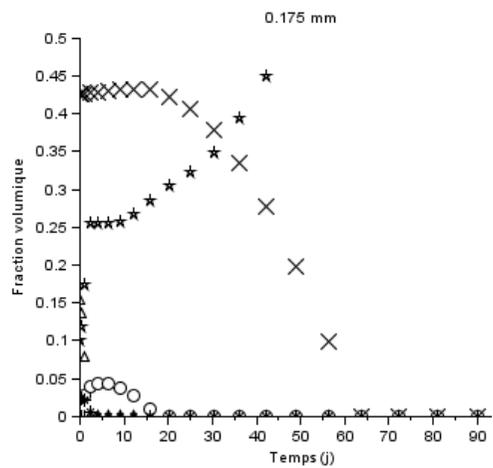
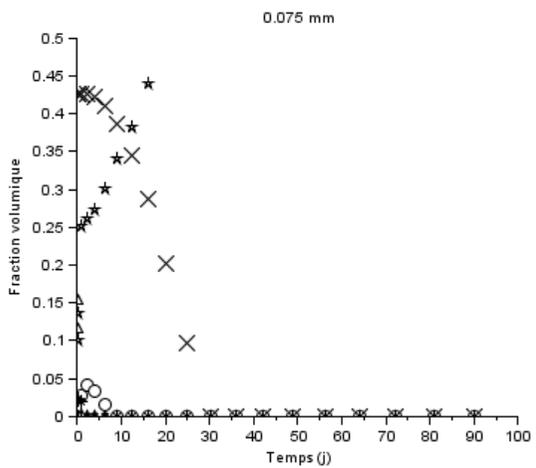
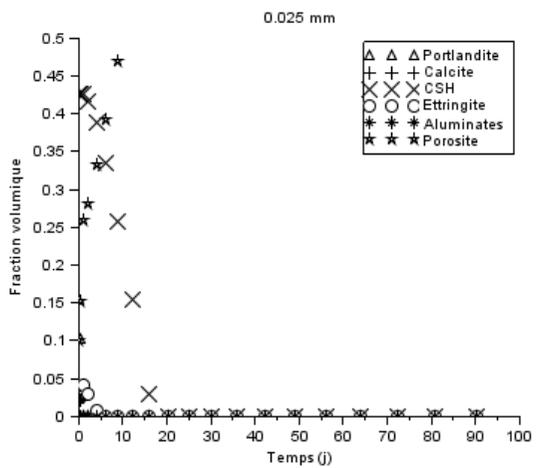
## Détails du modèle de transport réactif

## D.1 Calibration selon des essais de lixiviation à l'eau pure









## D.2 Paramètres du modèle de transport réactif

Minéraux considérés :

'Calcite','Portlandite','Ettringite','Monosulfoaluminate','CSH\_1.6'

Minéral	Masse molaire (g/mol)	$\Delta G_f^0$ (J/mol)	$\Delta H_f^0$ (J/mol/K)	$S^0$ (J/mol/K)	$C_p$ (J/mol/K)	Réaction chimique	$\log_{10}(K_{eq})$ (à 25°C)	$\Delta H_r^0$ (J/mol)
Calcite	100,087	-1129109	-1207605	91,78	83,47	Calcite + H+ = HCO3- + Ca+2	1,85	-25325
Portlandite	74,093	-896887	-984553	83,39	87,49	Portlandite + 2H+ = Ca+2 + 2H2O	22,81	-130107
Ettringite	1255,107	-15210277	-17544526	1883,75	2174,36	Ettringite + 12H+ = 2Al+3 + 6Ca+2 + 3SO4-2 + 38H2O	57,01	-379834
Monosulfoaluminate	622,518	-7781950	-8763677	787,12	942,42	Monosulfoaluminate + 12H+ = 2Al+3 + 4Ca+2 + SO4-2 + 18H2O	73,09	-539403
CSH_1.6'	196,288	-2550857	-2819790	154,42	190,10	CSH(1.6) + 3.2H+ = 1.6Ca+2 + H4SiO4 + 2.18H2O	28,00	-133314

Paramètres initiaux associés à la fissure :

$\varphi=99,99\%$

Paramètres initiaux associés au mortier :

$\varphi=10\%$  ou  $20\%$

Diffusivité ionique :  $D_0 = 10^{-9} m^2 / s$

Loi d'évolution de la diffusivité :  $D = \tau \times \varphi \times D_0$  avec  $\tau = 1$

Fraction volumique de portlandite : entre  $10\%$  ou  $20\%$

Exemple de composition en espèces primaires aqueuses initiales :

Eau de la fissure :

Espèce	Concentration (mol / l)
Ca++	5e-4
H+	1.0E-7
H2O	1
HCO3-	0,05
Al+++	1.0E-19
K+	0.1E-19
Mg++	0.1E-19
Na+	0.1E-19
H4SiO4(aq)	0.1E-19
SO4--	0

Eau interstitielle :

Espèce	Concentration (mol / l)
Ca++	1e-5
H+	1.0E-12
H2O	1
HCO3-	1.0E-16
Al+++	1.0E-10
K+	0.1E-19
Mg++	0.1E-19
Na+	0.1E-19
H4SiO4(aq)	0.1E-19
SO4--	0



## Publications et communications

## Articles dans des Revues Internationales avec comité de lecture

- [1] **B. Hilloulin**, F. Grondin, M. Matallah, A. Loukili, Modelling of autogenous healing in ultra high performance concrete, *Cement and Concrete Research*, vol. 61, pp. 64 - 70, 2014.
- [2] **B. Hilloulin**, Y. Zhang, O. Abraham, A. Loukili, F. Grondin, O. Durand, V. Tournat, Small crack detection in cementitious materials using nonlinear coda wave modulation, *NDT & E International*, vol. 68, pp. 98 - 104, 2014.
- [3] **B. Hilloulin**, K. Van Tittelboom, E. Gruyaert, N. De Belie, A. Loukili, Design of polymeric capsules for self-healing concrete, *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, pp. 298 - 307, 2015.
- [4] **B. Hilloulin**, D. Hilloulin, F. Grondin, A. Loukili, N. De Belie, Mechanical regains due to self-healing in cementitious materials : Experimental measurements and micro-mechanical model, *Cement and Concrete Research*, vol. 80, pp. 21 - 32, 2016.

## Communications dans des Congrès Internationaux avec Actes Publiés

- [1] **B. Hilloulin**, F. Grondin, M. Matallah, A. Loukili, Numerical modelling of autogenous healing and recovery of mechanical properties in ultra-high performance concrete, 4th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM), 16 - 20 juin 2013, Gand, Belgique.
- [2] **B. Hilloulin**, K. Van Tittelboom, E. Gruyaert, A. Loukili, N. De Belie, Design of polymeric capsules for autonomous healing of cracks in cementitious materials, 4th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM), 16 - 20 juin 2013, Gand, Belgique.
- [3] **B. Hilloulin**, Y. Zhang, O. Abraham, F. Grondin, A. Loukili, O. Durand, V. Tournat, Closed crack detection in concrete with Coda wave non-linear modulation, 7th European Workshop on Structural Health Monitoring (EWSHM), 8 - 11 juillet 2014, Nantes, France.
- [4] **B. Hilloulin**, F. Grondin, A. Soive, A. Loukili, Investigation of self healing phenomenon by calcite precipitation using reactive transport modelling and microscopic observation, 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM), 16 - 19 juin 2015, Delft, Pays-Bas.
- [5] **B. Hilloulin**, J.-B. Legland, O. Abraham, F. Grondin, A. Loukili, O. Durand, V. Tournat, Healing quantification in cementitious materials using nonlinear coda wave modulation, 5th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM), 22 - 24 juin 2015, Durham, Etats-Unis.
- [6] **B. Hilloulin**, D. Hilloulin, F. Grondin, A. Loukili, N. De Belie, Mechanical regain due to autogenic healing in cementitious materials : experiments and modelling, 5th International Conference on Self-Healing Materials (ICSHM), 22 - 24 juin 2015, Durham, Etats-Unis.
- [7] **B. Hilloulin**, F. Grondin, A. Loukili, N. De Belie, Microscopic investigation of mechanical regain origins due to autogenic healing in cementitious materials, European

Materials Research Society Fall Meeting 2015 (E-MRS Fall 2015), 15 - 18 septembre 2015, Varsovie, Pologne.

- [8] J.-B. Legland, **B. Hilloulin**, O. Abraham, A. Loukili, F. Grondin, O. Durand, V. Tournat, Monitoring of the healing in cementitious materials using nonlinear coda wave modulation, International Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering (NDT-CE 2015), 15 - 18 septembre 2015, Berlin, Allemagne.
- [9] **B. Hilloulin**, F. Grondin, A. Loukili, N. De Belie, Regains mécaniques dus au phénomène d'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires, Deuxième Conférence Internationale Francophone NoMad (Nouveaux Matériaux et Durabilité) (NoMaD 2015), 5 - 6 novembre 2015, Douai, France.

## Communications dans des Congrès Nationaux avec Actes Publiés

- [1] **B. Hilloulin**, F. Grondin, A. Loukili, O. Abraham, Cinétique et potentiel d'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires : expériences et modèle de transport réactif, 32èmes Rencontres Universitaire de Génie Civil (RUGC 2014), 4 - 6 juin 2014, Orléans, France.
- [2] **B. Hilloulin** Analyse croisée et modélisation multi-échelle de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires , 33èmes Rencontres Universitaire de Génie Civil (RUGC 2015), 27 - 29 mai 2015, Bayonne, France.

## Communications orales sans actes

- [1] **B. Hilloulin**, R. Tamgou Simo, O. Abraham, V. Tournat, F. Grondin, A. Loukili, O. Durand, Détections de fissures fermées dans le béton par modulation non linéaire de la coda, Journées techniques ouvrages d'art, 11 - 13 juin 2014, Champs-sur-Marne, France.
- [2] J.-B. Legland, **B. Hilloulin**, O. Abraham, A. Loukili, F. Grondin, O. Durand, V. Tournat, Caractérisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires par modulation non linéaire de la coda ultrasonore, Journées techniques ouvrages d'art, 20 - 21 mai 2015, Nantes, France.





# Thèse de Doctorat

**Benoît HILLOULIN**

**Méthodes avancées et analyses multi-échelles  
pour l'étude de l'auto-cicatrisation des fissures  
dans les matériaux cimentaires**

**Advanced multi-scale methods and analyses  
to study crack self-healing  
in cementitious materials**

## Résumé

Les fissures entraînent des pertes de résistance et d'imperméabilité dans les structures à base de matériau cimentaires. De ce fait, le développement du phénomène d'auto-cicatrisation apparaît comme un moyen de réaliser d'importantes économies. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de l'auto-cicatrisation naturelle, par poursuite d'hydratation et/ou précipitation de calcite, grâce à des analyses croisées entre expérimentation et modélisation. Des essais de flexion trois points sur mortiers, des observations microscopiques au microscope électronique à balayage et des tests de micro-indentation ont permis de dégager les principaux facteurs influençant les regains mécaniques. Ces essais ont été complétés par le développement de deux modèles mécaniques à des échelles complémentaires. Dans la seconde partie, de nouvelles techniques non-destructives ont été développées (microscope 3D, analyse de la coda) pour le suivi du phénomène. Enfin un modèle de transport réactif a été mis au point pour étudier la précipitation de calcite et l'influence des conditions environnementales.

## Mots clés

Auto-cicatrisation, Béton, Fissures, Modélisation, Propriétés mécaniques, Interférométrie de la coda ultrasonore, MEB-EDS, Microscope 3D.

## Abstract

Cracks in cementitious materials lead to loss of mechanical and impermeability properties. Thus, developing self-healing concrete may be a means to make substantial savings. In this work, we have focused on characterising natural self-healing phenomenon, by ongoing hydration or calcite precipitation, using coupled experimental and modelling analysis. Three-point-bending tests, scanning electron microscope observations and micro-indentation tests were performed on mortar specimens. The main factors influencing the mechanical regains were thus identified. Experimental work was supplemented by the implementation of two mechanical models at complementary scales. In the second part, new non-destructive techniques (3D microscope, coda wave interferometry) have been developed to monitor healing. Finally, a reactive transport model has been introduced to study healing by calcite precipitation alongside the influence of the environmental conditions.

## Key Words

Self-healing, Concrete, Crack, Modelling, Mechanical properties, Ultrasonic coda wave interferometry, SEM-EDX, 3D microscope.