

Loubna KAHLERRAS^{1,2}

Azeddine BELHAMRI²

Laurent FRAIKIN¹

Angélique LEONARD¹

¹ University of Liège, Department of Chemical Engineering, PEPs (Products, Environment, Processes) Agora Quarter, Institute of Chemistry - B6c - Sart Tilman, Liège, 4000, Belgium

² Université Mentouri, Département de Génie Climatique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Route Ain El Bey, Constantine, 25000, Algeria

* Loubna Kahlerras

(l.kahlerras@doct.ulg.ac.be)

ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DU MORTIER DE CIMENT A TRAVERS LES COURBES DE SORPTION

Résumé : La présente étude se focalise sur l'étude à travers les courbes de sorption de vapeur d'eau du comportement hydrique du mortier de ciment. Les expériences sont effectuées sur trois types de mortiers dont la seule différence est dans le rapport eau/ciment ($E/C = 0,4, 0,5$ et $0,6$) afin d'étudier l'influence de ce rapport sur la microstructure du matériau. La méthode dynamique est utilisée pour l'obtention des isothermes de sorption en utilisant le « DVS (dynamic vapour sorption) Des échantillons en forme de concassât de quelques millimètres de diamètre sont utilisés, l'étude est complétée par la porosité à mercure. Deux principaux modes poreux sont déterminés.

Mots clés : Mortier, isotherme de sorption, sorption dynamique, rapport E/C , modes poreux.

Nomenclature

S Saturation en eau, %.

m masse, mg.

HR Humidité relative, %.

d diamètre, mm.

R Constante des gaz parfaits

M Masse molaire de l'eau, kg/mole

T Température en Kelvin.

r répartition de la porosité.

Lettres grecques

γ tension superficielle de l'eau, N/m.

ρ Masse volumique de l'eau, kg /m³.

Indices / Exposants

sec la masse sèche à HR=0%

sat la masse saturante à HR=100%

i palier de l'humidité relative considéré.

i+1 palier de l'humidité relative suivant.

1. Introduction

Le transfert dans les milieux poreux est un sujet fondamental qui trouve application dans de nombreux domaines tels que la chimie et le génie civil [1] Le mortier de ciment est un matériau à base de ciment il est l'objet d'une utilisation massive dans le bâtiment, les ouvrages ou les voies publiques. Leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre et leurs propriétés de bonne résistance mécanique, justifie cette grande utilisation. La durabilité du matériau est également un des paramètres très important [2, 3] N'importe quel matériau à base de ciment est un système poreux avec des tailles de pore allant du nanomètre aux micromètres. Le mortier de ciment peut être envahi par des espèces gazeuses ou liquides. Les interactions avec l'environnement sont les sources possibles de troubles susceptibles de menacer la durabilité du matériau cimentaire. La formation de la porosité est contrôlée par le processus d'hydratation. L'hydratation du ciment est reconnue comme un processus physico-chimique des particules de ciment très complexe ainsi de nombreuses tentatives ont été faites pour décrire et quantifier la cinétique d'hydratation. Beaucoup de modèles

développés considèrent explicitement les effets de la taille et de la distribution granulométrique de particules de ciment (PSD) et de la température de cure sur la cinétique de l'hydratation. Cependant, beaucoup moins d'études envisagent l'influence du ratio eau/ciment (E/C) sur le processus d'hydratation [4, 5] et le développement de la microstructure.

Ce travail est une investigation expérimentale qui met l'accent sur l'influence du rapport E/C utilisé initialement pour la préparation des gâchés, sur la microstructure du mortier de ciment.

La présente étude se focalise sur l'étude à travers les courbes de sorption de vapeur d'eau du comportement hydrique du mortier de ciment. Les expériences sont effectuées sur trois types de mortiers (Tableau 1) dont la seule différence est dans le rapport eau/ciment ($E/C = 0,4, 0,5$ et $0,6$) afin d'étudier l'influence de ce rapport sur la microstructure du matériau. La méthode dynamique est utilisée pour l'obtention des isothermes de sorption en utilisant le « DVS (dynamic vapour sorption) intrinic 1.6 from SMS England ». Des échantillons en forme de concassât de quelques millimètres de diamètre sont utilisés,

afin de réduire le temps nécessaire pour obtenir l'isotherme complet. Afin d'assurer la représentativité expérimentale, chaque essai est répété trois fois. Les résultats obtenus avec la technique expérimentale actuelle DVS se comparent bien avec des travaux antérieurs avec la méthode classique aux solutions salines saturées sur différentes géométries d'échantillons [6] une analyse approfondie sur la répartition de la phase aqueuse dans les mortiers de ciment a été faite. Un modèle de réseau de pores sur la base de la théorie de capillaire de Kelvin – Laplace est implémenté [7] et complété par la méthode MIP (mercure intrusion porosimetry). Les résultats montrent l'existence de deux modes principaux de désaturation correspondant aux pores capillaires et à la porosité des hydrates C–S–H. L'augmentation du rapport E/C conduit à accroître le pic de la macroporosité, la porosité des hydrates n'est pas affectée par le rapport E/C. Le rapport E/C contrôle la macroporosité, mais d'autres facteurs sont aussi importants tel que l'âge du matériau et la cure d'hydratation.

2. Matériaux et Méthodes

| Composants | Références | Portions (g) | | |
|------------|-------------------------|--------------|------|------|
| | | M04 | M05 | M06 |
| Ciment | CIMI-52.5R HES | 450 | 450 | 450 |
| Sable | référéncié CEN | 1350 | 1350 | 1350 |
| Eau | Eau de robinet | 180 | 225 | 225 |
| (W/C) | Rapport Eau/Ciment | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| (S/C) | Rapport Sable/Ciment | 3 | 3 | 3 |

Table 1 Composition du mortier de ciment.

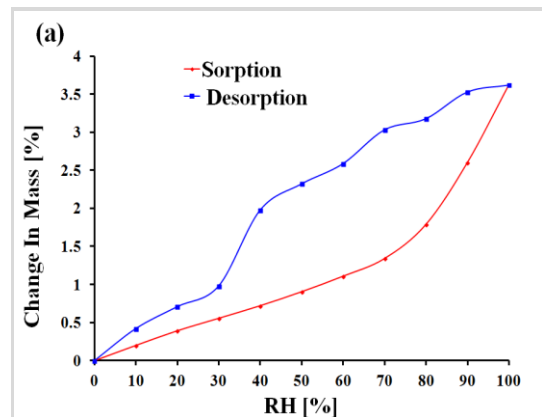
L'étude expérimentale a été réalisée à l'aide de sable normalisé : CEN, en 196-1 ; un sable naturel siliceux, à grains ronds, d'une teneur en silice égal à 98 % et le ciment Portland de type CIM I 52,5 R HES. Les échantillons de mortier ont été préparés avec de l'eau de robinet pour les trois mortiers avec rapports (E/C) 0,40 et 0,50 et 0,60 (comme il est indiqué dans le tableau1) les échantillons ont été préparés dans le laboratoire des matériaux de construction de l'Université de Liège (Belgique). L'air de conditionnement du laboratoire est maintenu à une température de $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$ et une humidité relative supérieure ou égale à $(60 \pm 10)\%$. La chambre humide conçue pour la conservation des échantillons est maintenue à une température de $(20.0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ et une humidité relative supérieur à 90

%, conformément aux instructions EN 196-1 [8].

2.1 Dynamic Vapor Sorption DVS.

L'échantillon placé dans le DVS sont des agrégats de quelques millimètres de diamètre ($>1\text{mm}$) Une fois dans l'appareil l'échantillon est d'abord séché à une humidité relative de 0 % afin d'obtenir la masse sèche de référence. Puis un débit d'air est soufflé à une température constante sur l'échantillon. Pour avoir la courbe d'adsorption l'humidité relative est augmenté par incréments de 10 % jusqu'à une humidité de 100%, l'échantillon devient humide, à la fin de chaque palier d'humidité relative l'équilibre est obtenue et la masse de l'échantillon est constante alors on passe au palier suivant. Pour obtenir l'isotherme de désorption l'humidité relative est ensuite diminuée par incréments jusqu'à arriver à 0 %. La perte de masse est mesurée pour chaque incrément [9] Un broyage millimétrique n'affecte pas le spectre poreux de la matrice cimentaire car les gammes de tailles de pores sont plutôt inférieures à 10^{-7}m . [Baroghel 1994] a vérifié par porosimétrie au mercure que les distributions poreuses n'étaient pas modifiées après broyage, et a montré à l'issue de différents tests, que la granulométrie qui s'avère optimum est $0.8 < d < 1\text{mm}$.

3. Résultats et discussions



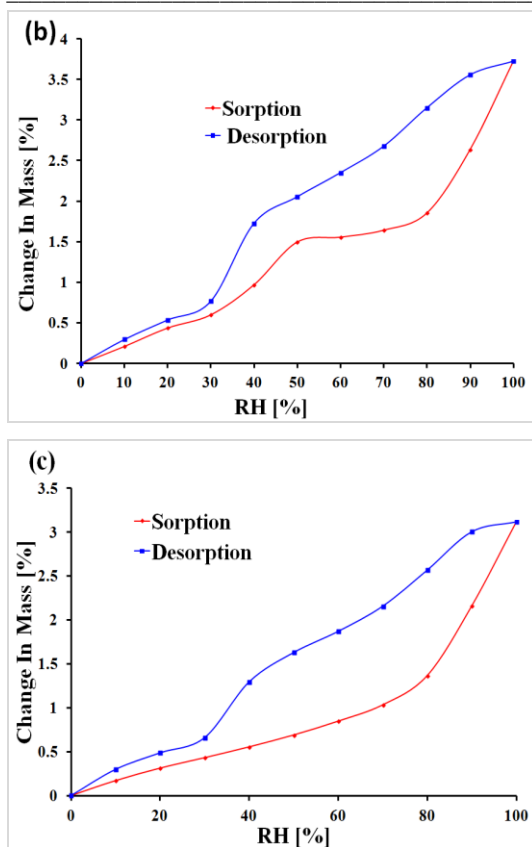


Figure 1 Isotherme de sorption pour les mortiers; (a) M04, (b) M05 et (c) M06 à une température de 40°C.

Sur la figure 1 chaque point représente la moyenne de trois mesures.

L'analyse des cycles adsorption/désorption ainsi que la forme des boucles d'hystérésis observés sur nos matériaux, indique leurs appartenance au types **IV** pour les isothermes de sorption et au type **H₂** pour l'hystérésis, d'après la classification donnée par l'IUPAC donc la présence des mésopores: (2 nm < d pore < 50 nm)

La formation d'un "palier de saturation" dans la zone des très hautes H.R. (quantité adsorbée limitée par la taille des pores). Prouve que nos isothermes expérimentales sont bien de type IV, même si la faible étendue de celui-ci fait que la branche de désorption est, jusqu'à des valeurs élevées de H.R., appartient à une isotherme de type II, caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux. Cette similitude avec une isotherme de type II peut s'expliquer par le fait que nos matériaux ont une large distribution de tailles de pores. Ils contiennent des mésopores mais aussi des macropores. Or, la condensation capillaire n'a lieu dans les macropores qu'au voisinage de H.R. = 100 %. Donc, jusqu'à cette zone d'H.R., une partie importante du réseau poreux reste non remplie de liquide : l'augmentation d'H.R.

provoque dans ces pores une augmentation de la quantité adsorbée qui équivaut statistiquement à une croissance de l'épaisseur d'un film d'eau adsorbé sur une surface non poreuse. [10] Ensuite, la condensation dans les macropores vient limiter l'adsorption, d'où l'apparition d'un "palier". Ceci démontre qu'il y a effectivement limitation de l'adsorption, lorsque tous les pores sont remplis d'eau condensée, même si sur certaines expériences cette "saturation" du matériau n'est visible que sur le dernier point (c'est à dire qu'elle n'a lieu que pour H.R. = 100 %)

La forme similaire des courbes de sorption pour les trois matériaux, montre que le rapport E/C n'a pas une grande influence sur la forme ou le type de l'isotherme de sorption.

Pour mieux comprendre le comportement de la matrice cimentaire et le rôle de la porosité pendant la désorption, Une répartition de porosité en fonction de la saturation du matériau autorise aussi une bonne base de comparaison [11], car elle fournit la proportion de pores d'un certain diamètre par rapport à la porosité totale, basé sur des mesures réelles. La répartition r de la porosité, en fonction de l'humidité relative HR, est calculée par l'équation 2;

$$S_i(H_r) = \frac{m^{H_r} - m^{sec}}{m^{sat} - m^{sec}} \quad (1)$$

$$r(RH^{i+1}) = \frac{S_w(RH^i) - S_w(RH^{i+1})}{RH^i - RH^{i+1}} \quad (2)$$

Étant donné que la loi de Kelvin-Laplace a été supposée applicable à nos matériaux, il est alors possible d'obtenir une répartition de la porosité en fonction du diamètre de pore désaturé d . Par analogie avec la présentation habituelle des résultats de porosimétrie obtenues par intrusion de mercure, l'équation (2) est réécrite sous la forme (4):

$$d = -\frac{4\gamma.M}{R.T.\rho.\ln(RH)} \quad (3)$$

Les diamètres obtenues pour chaque palier d'humidité relative sont donnés par le tableau numéro 2

$$r(d^{i+1}) = \frac{S_w(d^i) - S_w(d^{i+1})}{\log(d^i) - \log(d^{i+1})} \quad (4)$$

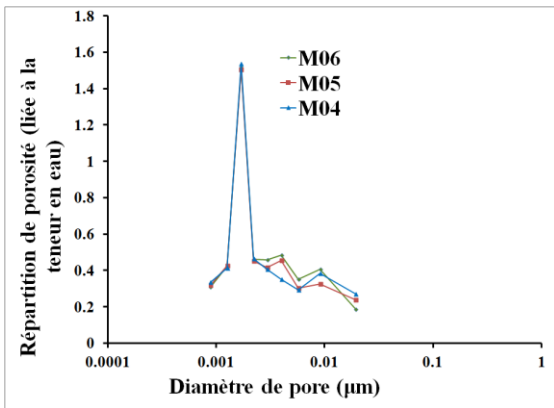


Figure 2 Distribution de la porosité obtenue à partir des isothermes de désorption pour les mortiers M04 M05 et M06

Trois pics de porosité peuvent être relevés figure 2. Un premier pic apparaît aux alentours d'un diamètre de pore d'environ 9 nm (au cours du palier 80% d'HR), pour les trois matériaux.

Le deuxième pic apparaît à une humidité de 60%, donc pour des pores de diamètre de 3.97 nm pour les deux matériaux M05 et M06, et n'apparaît pas pour le matériau à E/C 0,4. Ce pic semble dépendre du rapport E/C du matériau considéré. Une diminution du rapport E/C entraîne une diminution du diamètre moyen des pores de ce type de porosité (la non apparitions du pic démontre qu'il n'y a pas une persistance du mode de porosité lié au palier d'humidité). Cette dernière est liée à la manière dont les hydrates sont arrangés entre eux, un plus grand rapport E/C aboutissant à un arrangement différent des (amas) d'hydrates entre eux (distance moyenne deux à deux plus importante,...)

Enfin un troisième pic est sensiblement discernable pour des diamètres de 2 nm, lors du passage à un palier d'humidité = 30% pour les trois matériaux. La variation du rapport E/C ne semble pas modifier l'allure de ce pic. Il inclut les pores internes aux hydrates. Il est à noter que ce dernier pic peut être surestimé la connectivité du réseau poreux et aboutissant à une prise en compte dans ce pic d'une partie de porosité occluse.

Qualitativement, les proportions des différents types de porosité pour les trois matériaux sont équivalentes, excepté l'absence notable du deuxième pic pour les éprouvettes M04.

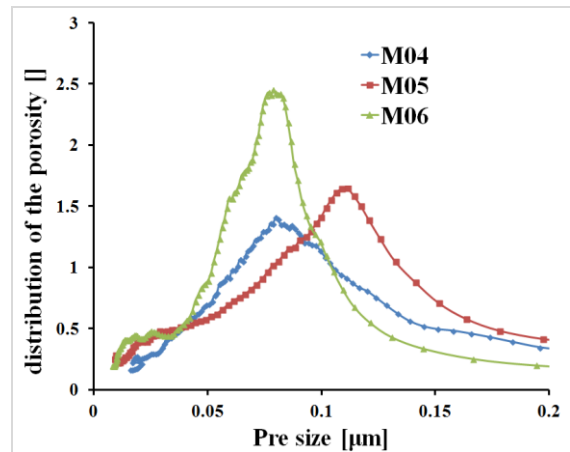


Figure 3 Distribution de la porosité obtenue par intrusion de mercure pour les mortiers M04 M05 et M06

Les échantillons de mortier avaient subi un séchage à l'étuve à 90°C, avant d'être introduits dans la cellule de mesure [12, 13]. Chaque essai est répété trois fois et une moyenne est représentée.

Le quasi totalité du réseau poreux aurait un diamètre compris entre 100 et 10 nm, figure 3, avec un premier mode poreux dominant aux environs de 100 nm pour les trois matériaux, un deuxième mode poreux dominant à environ 10 nm apparaît seulement pour le M05 et le M06 mais pas pour le M04. Ces valeurs semblent cohérentes avec les valeurs rencontrées dans d'autres travaux de recherche où l'intrusion de mercure est utilisée pour quantifier la porosité. On rappellera néanmoins que ces tailles obtenues sont essentiellement indicatives et comparatives entre les différents matériaux, et ne constituent pas une mesure correcte de la porosimétrie car négligeant les effets dus au réseau et la connectivité de ce dernier [14,15] dans le calcul des diamètres.

Le premier pic aux environs de 100 nm correspondrait aux pores entre les hydrates, puis un second pic à environ 10 nm pourrait être la porosité la plus grande interne aux hydrates. L'effet de variation du rapport E/C modifie légèrement les diamètres mesurés et tend plutôt à augmenter le volume des modes poreux.

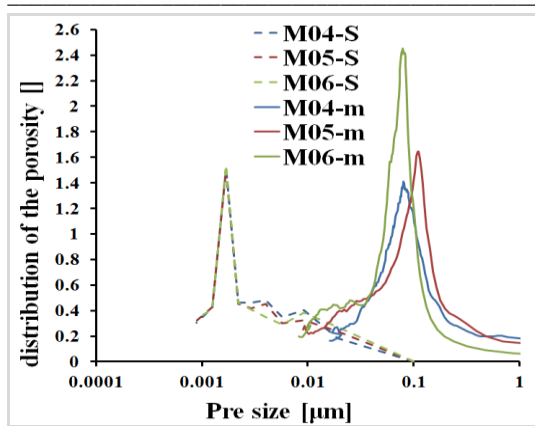


Figure 4 Répartition de la porosité mesurée à partir des courbes de désorption (S) et par intrusion de mercure MIP (m)

La méthode d'intrusion de mercure complète la distribution obtenue par désorption de l'eau, surtout pour les plus gros pores. Les essais de porosimétrie à vapeur d'eau et porosimétrie à mercure mettent en évidence deux grandes familles de pores : porosité des hydrates C-S-H (pores de gel) et de la porosité capillaire (macro-pores). La porosité des hydrates présente le rayon de pore qui varie d'environ 1 nm à 10 nm. La porosité capillaire, initialement remplie d'eau, comprend les pores dont rayons peuvent varier de 10 nm à 500 nm. Tous ces pores peuvent interconnecter les réseaux formés offrant des chemins par lesquels le transport de vapeur d'eau se produit. L'existence de ces chemins détermine la possibilité de transport des matières.

4. Conclusion

La présente étude est focalisée sur l'étude de la microstructure du mortier de ciment à travers les courbes de sorption.

Un modèle de réseau de pore basé sur la théorie capillaire de Kelvin-Laplace's est mis en œuvre, et complété par MIP (l'intrusion de mercure porosimetry).

La mesure montre l'existence de deux modes poreux principaux correspondant aux pores capillaires et la porosité C-S-H.

L'influence de ratio E/C a été observée sur la microstructure, montrant qu'un plus haut rapport E/C a tendance à augmenter les pics de la macro porosité. La répartition des pores les plus étroits ou les pores de gel semble être non affectée par ce rapport.

Le rapport E/C contrôle la porosité, mais d'autre facteur, comme l'âge du matériau et sa durée d'hydratation sont aussi important.

La disponibilité de dynamique vapeur sorption instrumentation (DVS) a réduit la quantité de

travail nécessaire à l'obtention des isothermes de sorption pour les matériaux en comparaison avec la méthode classique à solutions salines saturée. Les hypothèses de base pour les deux méthodes sont cependant identiques puisque l'équilibre est basé sur la valeur dm/dt .

Références

- [1]Bejan, A.- Dincer, I.- Lorente, S.- Miguel, A. F.-Reis, A. H.: Porous and Complex Flow Structures in Modern Technologies, Berlin: Springer, 2004.
- [2]International Energy Agency. Cement roadmap targets, [http://www.iea.org/papers/2009/CementRoadmap targets viewing.pdf](http://www.iea.org/papers/2009/CementRoadmap%20targets%20viewing.pdf), 2009.
- [3]Baroghel, Bouny, V.: Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Méthodes, analyse, interprétation, laboratoire central des ponts et chaussées : Paris, 1994.
- [4]Bentz, D.P.: Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations, Cement and Concrete Research Vol.36, 2006, pp. 238–244.
- [5]Yurtdas, I.- Peng, H.- Burlion, N.- Skoczylas, F.: Influences of water by cement ratio on mechanical properties of mortars submitted to drying, Cement and Concrete Research Vol. 36, No 7, July 2006, pp. 1286-1293.
- [6]Wu, Q. - Rougelot, T.- Burlion, N. - Bourbon, X.: Experimental investigation of the first desorption isotherm of a high performance concrete with thin sliced samples, Construction and Building Materials, Elsevier Vol. 72, 2014, pp. 389–397.
- [7]Vu, T. H. - Frizon, F. - Lorente, S.: Architecture for gas transport through cementitious materials, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 42, 2009, 105501
- [8]Norme Européenne EN 196-1 :2005 F. Méthode d'essais des ciments-partie 1 : détermination des résistances mécaniques. Comité Européen De Normalisation CEN.
- [9]Desmorieux, H.; Decaen, N. Convective drying of spirulina in thin layer. Journal of Food Engineering 2005, 66, 497–503.
- [10]Trabelsi, A.- Belarbi, R.- Turcry, P.- Aït-Mokhtar, A. Water vapour desorption variability of in situ concrete and effects on drying simulations, Magazine of Concrete Research, Vol. 63 No 5, pp.333-342.
- [11]Rougelot, T. - Skoczylas, F. - Burlion, N.: Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes: Experimental study and poromechanical model, Cement and Concrete Research, Elsevier Vol.39 No.1, 2009, pp.36-44.
- [12]Gallé. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by

mercury intrusion porosimetry a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. Cement and Concrete Research 2001, 31, 1467– 1477.

[13]Jennings, H.M.; Thomas, J.J.; Gerenov, J.S.; Constantinides, G.; Ulm, F.-J. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. Cem. Con. Res. 2006, 37 (3), 329-336.

[14]S. Diamond, Mercury porosimetry, an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1517–1525.

[15]R. Vocka, C. Gallé, M. Dubois, P. Lovera, Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes. Theory and experiments, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 521–527.

| | | | | | | | | | | | |
|--------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| HR [%] | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 00 |
| S [%] | 1,00 | 0,94 | 0,84 | 0,73 | 0,66 | 0,59 | 0,52 | 0,32 | 0,27 | 0,21 | 0,08 |
| d [nm] | 100 | 19,34 | 9,13 | 5,71 | 3,99 | 2,94 | 2,22 | 1,69 | 1,27 | 0,89 | - |

Tableau 2 diamètres d'accès des pores en dépendant de l'humidité relative à partir des courbes de désorption