
Apport de la microtomographie pour l'étude de la fissuration des matériaux cimentaires sous lixiviation

N. Burlion*, T. Rougelot*, D. Bernard**, F. Skoczylas*

**Laboratoire de Mécanique de Lille, UMR CNRS 8107, Equipe Mécanique des Géomatériaux Cohérents,*

Polytech'Lille, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq

*** ICMCB-CNRS, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux,*

87 Av. du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac, France

nicolas.burlion@polytech-lille.fr

RÉSUMÉ. L'étude de la durabilité des matériaux cimentaires nécessite la connaissance de la microstructure du matériau et son évolution sous sollicitations mécaniques, chimiques ou thermiques. La mesure expérimentale de l'évolution de cette microstructure est souvent compliquée du fait de l'interaction entre la méthode de mesure et le matériau cimentaire. D'autre part, la lixiviation des matériaux cimentaires conduit à une augmentation importante de la porosité, ce qui a en particulier de fortes conséquences sur ses caractéristiques mécaniques. Nous proposons ici une méthode d'observation originale du comportement mécanique, et notamment la fissuration, d'un composite ciment-verre en cours de lixiviation au moyen de la microtomographie par rayons X synchrotron. Après avoir décrit brièvement le processus de lixiviation accélérée et la méthode d'analyse microtomographique, une présentation des résultats sera effectuée, un accent étant mis sur l'apparition de la fissuration et sur ses conséquences.

ABSTRACT. The study of the durability of cementitious materials implies to know its microstructure and its evolution under mechanical, thermal or chemical loading. The experimental measuring of this microstructural evolution is often difficult, because of interaction between materials and measurements' methods. Moreover, the leaching of cementitious materials leads to a dramatic increase of their porosity, implying important consequences on their mechanical properties. Thus, we propose an original way to observe the mechanical behavior, and mainly cracking, of a cement-glass composite during leaching: the microtomography using X-ray of synchrotron radiation. After a presentation of the method of accelerated leaching and microtomographic analysis, results will be shown, with a focus on the apparition of cracks, and its consequences in numerical model of leaching.

MOTS-CLÉS : composite cimentaire, lixiviation, fissuration, microtomographie par rayons X synchrotron.

KEYWORDS: cementitious composite, leaching, microcracking, X-ray computed microtomography.

1. Introduction

La durabilité des matériaux cimentaires est intimement liée à l'évolution de sa microstructure sous l'effet de sollicitations thermo-hydro-mécaniques couplées à la chimie. Il est donc crucial, pour prédire le comportement THMC d'une structure en béton à très long terme (entre 5000 ans et 1 million d'années), de connaître et modéliser précisément les liens entre la microstructure, son évolution et les comportements macroscopiques observés usuellement. Malheureusement, l'observation de la microstructure d'un béton s'avère très complexe. Il existe peu de méthodes expérimentales d'observation et de mesure, à l'échelle micrométrique, qui n'interagisse pas avec le matériau lui-même. Par exemple, l'utilisation d'un microscope électronique à balayage environnemental nécessite la création de fracture fraîche, et ne permet d'accéder qu'à la surface de l'échantillon. A l'image de ce qui se fait dans le milieu médical, une démarche prometteuse d'analyse est la tomographie par rayons X : l'étude de l'absorption des rayons X par le béton permet de reconstruire numériquement sa microstructure tridimensionnelle. Toutefois, l'énergie du rayonnement nécessaire pour traverser un VER de béton est très élevée et nécessite des équipements spéciaux.

Nous montrerons donc, dans un premier temps, quels sont les liens importants entre durabilité des bétons, évolution de microstructure et comportement macroscopique. Dans un deuxième temps, la présentation se focalisera sur une méthode d'investigation nouvelle et complètement non destructive : la microtomographie par rayons X synchrotron. En particulier nous détaillerons les expérimentations menées à l'European Synchrotron Radiation Facility de Grenoble sur la lixiviation de composites à base de ciment et de billes de verres. Enfin, nous montrerons les résultats obtenus avec une telle méthode en termes d'identification de fissuration due à la lixiviation, et les conséquences attendues en termes de modélisation des matériaux cimentaires en cours de lixiviation.

2. Durabilité des matériaux cimentaires : évolution de la microstructure et comportement macroscopique

Prédire le comportement à long, voire très long terme (de quelques milliers à plusieurs centaines de milliers d'années) nécessite une étude de phénomènes qui vont venir modifier sensiblement les propriétés du matériau cimentaire. Parmi ces phénomènes, celui de lixiviation est l'un des plus défavorable quant à la durabilité de l'ouvrage constitué d'un béton par exemple, et doit donc être connu le plus précisément, notamment pour le stockage en profondeur de déchets nucléaires à vie longue. Il s'agit donc d'étudier de quelle manière et dans quelles proportions une attaque chimique peut modifier la microstructure même du matériau, et conduire à une évolution de ses caractéristiques macroscopiques. La lixiviation des bétons résulte principalement de l'attaque d'un fluide (eau pure ou eau à pH très inférieur à celui du fluide interstitiel) conduisant à l'hydrolyse des hydrates de la pâte de ciment

(Carde et Francois (1997), Carde (1996)) et donc à sa décalcification. Cette hydrolyse, qui se développe depuis la surface par diffusion des espèces agressives dans le matériau et des produits de dégradation hors du matériau, induit une augmentation importante de la porosité de la pâte de ciment, une augmentation des propriétés de transport et une dégradation importante des propriétés mécaniques (Le Bellego et al. (2000)).

Pour étudier dans un temps assez court les effets de cette lixiviation, qui est un phénomène très lent pour une structure réelle, sur la durabilité d'un matériau, il est nécessaire de recourir à des techniques permettant d'accélérer ce phénomène. Une possibilité est d'utiliser une solution concentrée de nitrate d'ammonium qui décalcifie le matériau avec une cinétique 300 fois plus grande que par une eau pure. La lixiviation du matériau agit de plusieurs manières sur le matériau cimentaire. Elle s'attaque notamment aux espèces contenant du calcium, dont font partie la portlandite (C-H) qui est le premier cristal à être décalcifié, ainsi que le gel de C-S-H dans un deuxième temps (Carde et al. (1996)). La dissolution de ces espèces conduit à une très nette augmentation de la porosité du matériau, le calcium étant acheminé hors du matériau sous forme d'ions par un phénomène diffusif. Cette porosité plus importante va de paire avec une perméabilité plus grande, qui va entraîner une plus grande sensibilité du matériau à de futures attaques, et donc à une fragilisation et une réduction de sa durée de vie. Par ailleurs, cette augmentation du volume des vides diminue d'autant le volume effectivement résistant du matériau, et a donc pour conséquence macroscopique une moindre résistance mécanique. Il est à noter que la décalcification de la matrice cimentaire provoque une chute radicale de la cohésion de la pâte de ciment, qui peut diminuer d'un facteur 10 (Heukamp et al. (2003)).

3. Microtomographie d'échantillons en cours de lixiviation

Pour cette étude, des composites constitués de pâte de ciment (ciment CEM II/B 32,5, rapport E/C de 0,5) et de 35 % de billes de verre ont été confectionnés. Le diamètre des billes utilisées pour chacun des composites était de 1, 2, 4 ou 6 mm. Ce type de composite, proposé initialement par Bisschop et Van Mier (2002), permet d'étudier un matériau simplifié où les agrégats sont parfaitement sphériques et d'une seule taille. L'échantillon obtenu a un diamètre de 8 mm pour une hauteur d'environ 30 mm : cet échantillon peut être considéré comme représentatif du composite étudié. Ces échantillons ont été confectionnés par carottage depuis des échantillons plus volumineux (prismes 40*40*160 mm) conservés 28 jours dans l'eau saturée en chaux à 20°C, puis protégés de la dessiccation par un film d'aluminium pendant 6 mois, où le matériau n'est donc soumis qu'au retrait endogène.

L'acquisition des données de microtomographie (Burlion et al. (2006)) consiste à envoyer un faisceau de rayons X (monochromatique avec une énergie de 30 keV lors des expériences menées à l'ESRF à Grenoble en mars 2006) sur l'échantillon, qui vont être plus ou moins absorbés selon les différents constituants du matériau étudié.

Un scintillateur, placé après l'échantillon permet de convertir les rayons X non absorbés en lumière visible, pouvant être enregistrés au moyen d'un détecteur (caméra FRELON CCD, résolution de 2048*2048 pixels). Cet enregistrement est appelé projection pour l'angle θ . L'échantillon subit ensuite une rotation, et un nouvel enregistrement est réalisé pour ce nouvel angle θ . Les valeurs de θ sont comprises entre 0 et π et, suivant la technique et la précision souhaitée, le nombre de projections sur un demi-tour varie de quelques centaines à quelques milliers. Dans notre travail, l'échantillon est un cylindre faisant 8 mm de diamètre et 20 mm de hauteur en moyenne. La résolution utilisée est 5,1 μm . Ensuite, l'image 3D est reconstruite à partir de ces 900 projections au moyen d'un algorithme conventionnel de reconstruction, et permet d'avoir une vision entière du matériau sans l'avoir perturbé par la méthode d'observation. Chacun des échantillons subit une durée de lixiviation déterminée, puis est tomographié, puis à nouveau lixivié, et ainsi de suite.

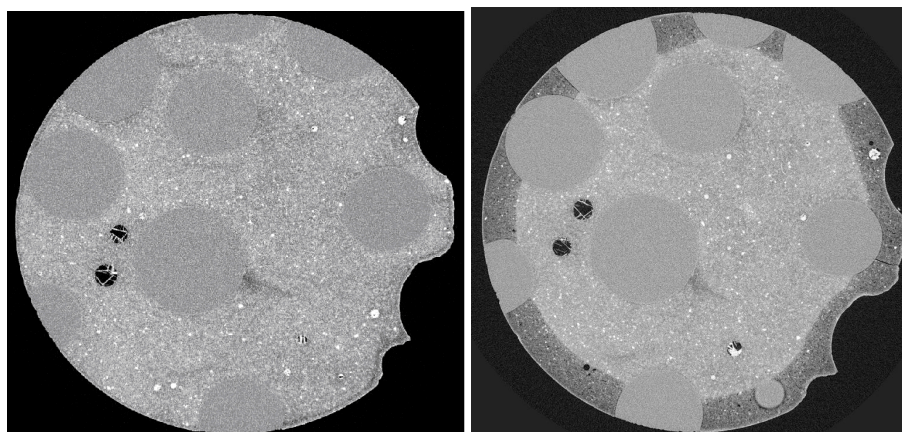


Figure 1 : Evolution du front de lixiviation au sein du même échantillon (coupes approximativement au même niveau) après (a) 0 heure et (b) 11 heures de lixiviation.

4. Résultats : fissuration et modélisation

Ci-après sont présentés quelques résultats obtenus par microtomographie sur un composite ciment-verre en cours de lixiviation, pour lequel nous nous attacherons notamment à l'apparition de la fissuration, ainsi qu'à une méthode de modélisation de cette fissuration. L'échantillon étudié (billes de diamètre 2 mm) est microtomographié régulièrement au cours de sa lixiviation (après 0, 1, 4, 11, 18 et 24 heures d'attaque dans le nitrate d'ammonium). La Figure 1 présente l'évolution du front de lixiviation, nettement discernable par différence de contraste, la pâte de ciment lixiviée étant moins dense et donc plus perméable aux rayons X (plus sombre) que la pâte saine. Les billes de verre ne sont pas attaquées lors de la lixiviation.

Avant toute lixiviation (Fig 1a), l'échantillon ne laisse apparaître aucune fissuration : il n'y a donc aucune fissure discernable de taille supérieure à la résolution de l'acquisition ($5,1 \mu\text{m}$). Après 11 heures de lixiviation (Fig 1b), une fissure est visible sur la partie droite de la coupe, à mi-hauteur. Une coupe après 18 heures de lixiviation (Fig 2) permet de montrer plus en détail les zones de fissuration, car le front a pénétré sur une profondeur assez importante (environ 2 mm). Ainsi, outre la fissure déjà observable sur la Fig 1b, d'autres sont visibles à différents endroits, et sont repérées par les lettres A à J sur la Figure 2. Il est possible de classer ces différentes fissures, notamment selon le lieu où elles apparaissent, en 3 grandes catégories. La première d'entre elles comprend la fissuration qui apparaît entre une bille et la surface de l'éprouvette. Les fissures A, E, F, H et J en font partie. Elles semblent être provoquées par la grande différence de module d'Young qu'il existe entre la pâte lixiviée et le granulat, et est donc un effet majoritairement local. En effet l'hypothèse retenue pour l'explication de ce phénomène, est que la précontrainte qui existe dans l'éprouvette saine, due au retrait endogène, doit être reprise par les constituants du composite. Cependant, les agrégats très rigides comparés à la pâte de ciment, vont empêcher la libre déformation de la pâte de ciment, provoquant l'apparition de contraintes de traction orthoradiales autour des granulats. Etant donné que la lixiviation diminue grandement la résistance de la matrice cimentaire, ces contraintes de traction vont donc s'avérer supérieures à la résistance en traction de cette pâte lixiviée, et conduire à une apparition de fissures.

Une deuxième catégorie correspondrait à une fissuration en surface de l'éprouvette mais qui se propage dans la pâte de ciment sans qu'un granulat ne soit présent (fissures B, C, D, G). Celle-ci serait causée par une différence de module d'Young entre la pâte lixiviée et la pâte saine, qui se comporte de manière sensiblement équivalente à une grande inclusion rigide dans la pâte lixiviée. A la différence de la première catégorie, cet effet est plutôt structurel. D'autre part, la fissuration de la première catégorie semble se propager de la bille vers la surface externe de l'éprouvette, alors que pour le deuxième type de fissuration, les fissures semblent s'initier depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'éprouvette. Ceci est visible sur la fissure H, où une partie de la fissure semble provenir de la bille, et l'autre de la surface de l'éprouvette. Nous pourrions aussi remarquer que les fissures C et D passent au travers d'inhomogénéités de la pâte (ciment non hydraté ou vide), tendant à prouver que ces inhomogénéités vont être les causes de la localisation de la fissuration dans la pâte de ciment.

Enfin la dernière catégorie concerne la fissuration due à la présence de deux granulats très proches (fissure I). Elle s'explique par le fait que la proximité des billes entraîne un chevauchement partiel des zones fortement sollicitées en traction à leur périphérie. A ce chevauchement, les contraintes vont donc être les plus grandes, conduisant dès lors à une fissuration préférentielle.

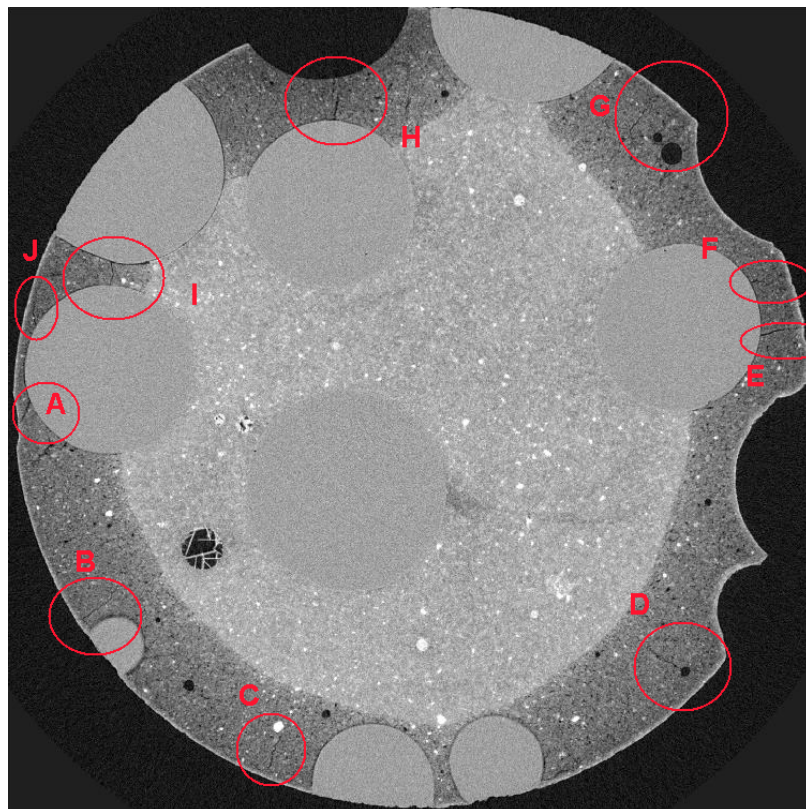


Figure 2 : Coupe de l'échantillon lixivié pendant 18 heures (de A à J : fissures principales).

Pour valider les hypothèses émises quant aux causes de la fissuration observée sur notre échantillon, une idée est de venir modéliser numériquement l'échantillon soumis à la lixiviation. De plus, cette modélisation pourrait s'étendre aux autres composites cimentaires étudiés, et permettre de prédire les zones d'apparition probable de la fissuration. Un modèle numérique par éléments finis a donc été utilisé, en reprenant la géométrie de la coupe présentée sur la Figure 2. Ce modèle est un modèle plan : notons tout de suite qu'un calcul 3D est tout à fait possible et qu'il serait possible de comparer les données expérimentales 3D avec un calcul tridimensionnel. L'avancée du front de lixiviation est modélisée en le discrétisant en 4 étapes (4 couches concentriques qui vont voir leurs propriétés mécaniques évoluer successivement). Les billes de verre suivent un comportement parfaitement plastique, tandis que la pâte de ciment est étudiée comme un matériau élastique parfaitement plastique. Une interface est ajoutée pour prendre en compte la faiblesse de celle-ci au niveau du contact pâte-bille, due au peu de liaisons qu'il existe entre ces deux constituants (Bisschop et van Mier (2002), Yang (1998)). Les zones plastiques correspondront, dans cette approche simplifiée, aux zones où la

fissuration aura le plus de probabilité d'apparaître. Un modèle d'endommagement paramétré uniquement à partir des variables plastiques aurait pu être utilisé, mais ici le but est d'observer qualitativement les phénomènes mis en jeu. La précontrainte de la matrice cimentaire due au retrait endogène est également modélisée en réalisant une analogie thermique (un gradient négatif de température est appliqué à cette matrice pour conduire à des déformations volumiques équivalentes à celles que génère le retrait endogène). Enfin, la pâte de ciment est supposée ne pouvoir avoir qu'un des deux états suivants : sain ou lixivié. Chacun de ces états est caractérisé par des propriétés mécaniques différentes (amoindrissement conséquent de la cohésion du matériau et du module d'Young par lixiviation). Sous ces hypothèses, la Figure 3 représente un aperçu de la localisation des zones plastiques dans la coupe étudiée après 18 heures de lixiviation, correspondant à la carte de fissuration dressée sur la Figure 2.

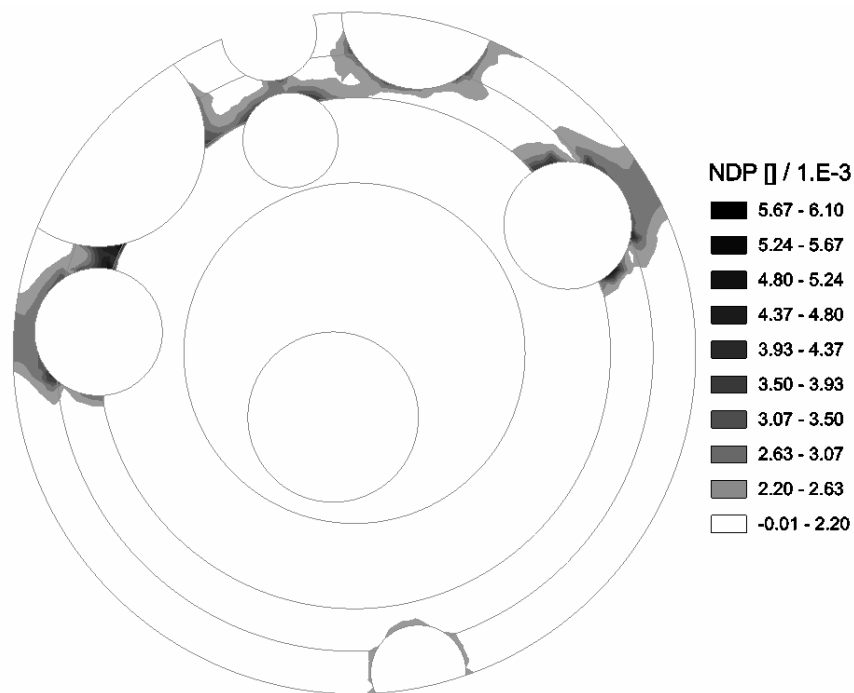


Figure 3 : Localisation des zones plastifiées dans l'échantillon après 18 heures de lixiviation (le plus sombre correspond à la plus grande valeur de la norme de la déformation plastique (NDP)).

5. Conclusions

L'utilisation de la lixiviation accélérée, couplée à l'étude de la microstructure en 3D au moyen de la microtomographie, est une approche originale dans l'étude de la durabilité des matériaux cimentaires. L'approche microtomographique permet une connaissance de l'évolution du matériau et de sa microstructure au cours de cette attaque chimique, et ce sur le même échantillon et sans interaction avec la méthode d'observation. Il est ainsi possible d'obtenir une cartographie totale de la fissuration (pour une ouverture des fissures supérieures à la résolution de l'acquisition tomographique) et de son évolution, ce qui ne peut être réalisé par des méthodes classiques. La reconstruction 3D des échantillons aux différents temps de lixiviation est en cours, afin d'avoir la vue la plus précise possible de l'évolution de la microstructure de ce composite. D'autre part, une première approche numérique 2D de cette fissuration due à la lixiviation a été présentée, permettant notamment d'étayer les hypothèses émises quant aux causes de la fissuration.

6. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'European Synchrotron Radiation Facility de Grenoble pour l'aide à la réalisation des essais de microtomographie sur la ligne BM05.

7. Bibliographie

- Bisschop, J., van Mier, J.G.M., "Effect of aggregates on drying shrinkage microcracking in cement-based composites", *Materials and Structures*, vol. 35, 2002, p.453-461
- Burlion, N., Bernard D., Chen D., "X-ray microtomography: application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, p.346-357
- Carde, C., François, R., "Effect of ITZ leaching on durability of cement based materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 27, 1997, p.971-978
- Carde, C., François, R., Torrenti, J.M., "Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: modelling the mechanical behavior", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, 1996, p.1257-1268.
- Heukamp F.H., Ulm F.J., Germaine J.T., "Poroplastic properties of calcium-leached cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, p.1155-1173
- Le Bellego C., Gérard B., Pijaudier-Cabot G., "Chemo-mechanical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis", *J Engng. Mech.-ASCE*, vol. 126, n°3, 2000, p.266 –272.
- Yang, C.C., "Effect of the transition zone on the elastic moduli of mortar", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, 1998, p.727-736