
Étude expérimentale de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec laitier de haut-fourneau

Kelly OLIVIER

1 LMT (ENS Cachan, CNRS, Université Paris Saclay), 94235 Cachan, France – e-mail: kelly.olivier@ens-cachan.fr

Prix Jeunes Chercheurs « René Houpert »

RÉSUMÉ. Au jeune âge, les bétons contenant du laitier de haut-fourneau peuvent présenter un risque élevé de fissuration par retrait gêné. L'auto-cicatrisation naturelle de ces fissures a été observée in-situ et permettrait d'améliorer la durabilité de ces structures (propriétés de transfert, mécaniques). L'impact du laitier sur ce phénomène a pourtant été peu étudié. Dans cette étude, les mortiers contenant différents teneurs en laitier ont été fissurés au jeune âge. La cinétique et l'amplitude de l'auto-cicatrisation ont été suivies par des essais non destructifs originaux : la tomographie aux rayons X et la mesure de débit d'air pour une fissuration contrôlée par cœur expansif. Les résultats montrent qu'un faible degré d'hydratation au moment de la fissuration permet de donner au matériau de bonnes capacités d'auto-cicatrisation. La caractérisation des produits de cicatrisation par MEB-EDS témoigne de la formation de nouveaux produits dans les fissures : des C-S-H pour un stockage sous eau et de la calcite pour un stockage en chambre humide. Les mesures réalisées au moyen d'un MEB avec nano-indenteur montrent que les produits de cicatrisation se fissurent plus facilement que les produits d'origine.

ABSTRACT. Concrete with blast-furnace slag can present a crack risk at early age by restraint shrinkage. Self-healing of these concretes, observed in-situ, presents great interest to improve the durability of these structures (transfer and mechanical properties). The impact of blast-furnace slag on this phenomenon is not yet clear. To understand the blast-furnace slag influence, mortars with different slag contents were cracked at early age. Original non-destructive methods were used to follow self-healing: X-ray tomography and expansive cores with air-flow measurements. Results showed that for an early age cracking, a low hydration degree ensured a great self-healing potential for all compositions. The SEM with EDS analysis exhibited the formation of C-S-H for specimens stored in water and calcite for specimens stored in a damp chamber. MEB with nano-indentation results showed that calcite (healing products) cracked easily compared to the matrix products.

MOTS-CLÉS : auto-cicatrisation, laitier de haut-fourneau, tomographie aux rayons X, cœurs expansifs, MEB-EDS, nano-indentation.

KEY WORDS: self-healing, blast-furnace slag, X-ray tomography, expansive cores, SEM-EDS, Nano-indentation.

1. Introduction

L'utilisation de laitier de haut-fourneau est de plus en plus répandue pour réaliser des ouvrages de Génie Civil. La substitution du clinker (composant principal du ciment) par du laitier de haut-fourneau permet de réduire les émissions de CO₂ produit pendant la clinkerisation. Le laitier de haut-fourneau étant un déchet de l'industrie sidérurgique, son utilisation dans l'industrie cimentaire permet de valoriser un déchet et de limiter les quantités de clinker dans le ciment. De plus, ce matériau permet d'améliorer certaines propriétés des matériaux cimentaires telles qu'une meilleure ouvrabilité, de meilleures résistances à long terme et une bonne résistance en milieu agressif (attaques sulfatiques, diffusion de chlorures). Son utilisation est notamment recommandée pour des ouvrages massifs (piles de pont, barrages, etc.) suite à son faible dégagement de chaleur lors son hydratation. Cependant, ce matériau peut présenter un risque élevé de fissuration au jeune âge par retrait gêné ([DAR, 12], [BRI, 12]). Cette fissuration permet la pénétration d'agents agressifs au sein de la matrice cimentaire et impacte significativement sa durabilité.

Sur certains chantiers, il a été observé une auto-cicatrisation naturelle de bétons formulés avec du laitier de haut-fourneau. Ce phénomène semble être lié à l'hydratation de grains anhydres présents dans la matrice le jour de sa fissuration ([HEA, 98]) et/ou à la formation de calcite par carbonatation de la portlandite ([CLE, 85]).

Malgré l'observation de l'auto-cicatrisation sur ces chantiers, peu d'études ont été menées sur l'intérêt du laitier de haut-fourneau vis-à-vis de l'auto-cicatrisation ([QIA, 09]).

Pour étudier l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation, une campagne expérimentale a été menée en France et au Canada utilisant respectivement les techniques de tomographie aux rayons X et perméabilité à l'air pour suivre l'évolution de l'auto-cicatrisation. Afin d'expliquer les résultats, les degrés d'hydratation des différentes compositions ont été mesurés par une analyse thermogravimétrique. Enfin, les produits de cicatrisation ont été identifiés par MEB avec EDS et pour un échantillon par MEB avec nano-indentation pour obtenir les propriétés mécaniques de ces produits.

2. Matériaux et méthodes

Cinq liants hydrauliques variant par leur teneur en laitier de haut-fourneau ont été étudiés : (1) 100% de CEMI 52.5 N CP2 NF, (2) 50% de CEMI et 50% de laitier de haut-fourneau, (3) 100% de CEMIII/A 52,5 L CE PM-ES-CP1 NF (62% de laitier), (4) 100% de ciment portland canadien General Use et (5) 50% de GU et 50% de laitier de haut-fourneau canadien. Les mortiers formulés à partir de ces liants sont respectivement nommés dans la suite de l'article : CEMI, CEMI+L, CEMIII/A, GU et GU+L. Les rapports E/L sont compris entre 0,50 (CEMI, CEMIII/A et GU) et 0,52 (CEMI+L et GU+L) et les teneurs en liant sont de 563 kg/m³ (CEMI, CEMIII/A et GU) et 539 kg/m³ (CEMI+L et GU+L). Des sables normalisés français et canadien ont été utilisés suivant les mortiers réalisés. Les rapports Liant/Granulats sont de 0,40 (CEMI, CEMIII/A et GU) et 0,38 (CEMI+L et GU+L).

2.1 Tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X est une technique présentant l'avantage d'être non-destructive et d'analyser les échantillons en 3D. En effet, elle est l'une des rares méthodes permettant de donner une information globale de l'évolution de l'auto-cicatrisation (et non pas localisée en surface) et la seule permettant d'observer le phénomène aux cœurs des échantillons. Enfin, l'analyse des éprouvettes par cette technique ne nécessite pas de traitement particulier qui pourrait endommager les produits de cicatrisation formés. La taille de l'échantillon joue un rôle important sur la résolution du voxel en tomographie à rayons X. Il a été choisi de travailler sur des échantillons de 4 cm de diamètre permettant d'atteindre une taille de voxel de 20 µm. Après fabrication, les éprouvettes sont conservées pendant deux jours dans une pièce contrôlée en humidité et température (45% H.R.±10 H.R. et 23°C±1°C). Après décoffrage, elles sont conservées sous eau. À 6 jours, elles sont recouvertes d'une résine renforcée par fibres de verre et elles sont fissurées à 7 par fendage. La résine permet de conserver l'échantillon en un seul bloc. L'échantillon est alors scié pour avoir une hauteur de 2 cm. Il est ensuite scanné avec le tomographe afin de connaître le volume initial de la fissure. L'échantillon est enfin placé dans une boîte individuelle remplie d'eau du robinet. Tous les 7 jours pendant 1 mois, une mesure est réalisée au tomographe afin de suivre l'évolution du volume de la fissure pendant la cure sous eau.

Durant la mesure, l'échantillon est placé sur une table rotative entre le faisceau et le détecteur du tomographe. Pour chaque position de la table rotative (600 positions), 3 scans sont réalisés afin de limiter le bruit sur l'image finale. Les paramètres utilisés sont 160 kV ; 5,5 W ; 0,4 fps. Après reconstruction 3D de l'échantillon (efX-CT software), un sous-volume est isolé (1300x300x600 voxels, 256 niveaux de gris) dans le volume reconstruit pour s'affranchir des effets de bord (Figure 1). Le sous-volume est transformé en un lot de 600 images de 1300x300 pixels. Des algorithmes de segmentation et d'analyses de composants connectés [LAN, 13] sont appliqués sur ces images pour isoler le volume de la fissure.

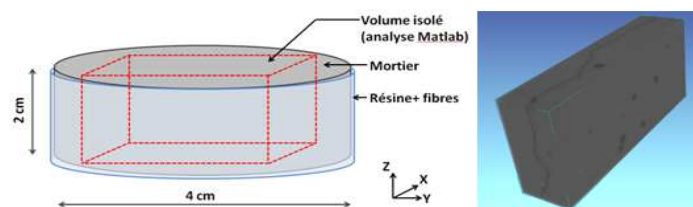


Figure 1. Sous volume isolé

2.2 Cœurs expansifs

La deuxième méthode (Figure 2) utilisée pour suivre l'auto-cicatrisation consiste à mesurer l'évolution du débit d'air passant au travers de la fissure après un stockage en chambre humide (100% kg/m³ H.R., 23°C). La fissure est créée à 7 jours dans un échantillon cylindrique (diamètre Ø = 15 cm, hauteur h = 5 cm) possédant un

trou en son centre (diamètre $\varnothing = 5\text{cm}$). Un cœur expansif en acier (composé d'un cylindre tronconique et de 6 pétales) est inséré à l'intérieur du trou. Un système vis-écrou permet d'enfoncer progressive les pétales dans l'éprouvette créant alors un ensemble de fissures radiales. Cette méthode a été utilisée précédemment par [DUC, 14]. Afin d'étudier l'auto-cicatrisation d'une seule de ces fissures (ouverture souhaitée, fissure rectiligne), toute l'éprouvette est recouverte d'un papier aluminium adhésif exceptée la zone de la fissure. Une première mesure de débit d'air permet de connaître le débit passant à travers la fissure initiale. L'échantillon est ensuite replacé dans la chambre humide. Avant chaque mesure de débit d'air, l'échantillon est séché à 35°C pendant 24h pour réaliser une nouvelle mesure de débit d'air (pression absolue en entrée : 150 kPa). Tout comme la tomographie, cette méthode est non-destructive et donne une information globale sur l'évolution de l'auto-cicatrisation.

Trois tailles de fissures ont été testés : 50 μm ; 100 μm ; 150 μm . Pour chaque taille de fissures trois échantillons ont été réalisés.

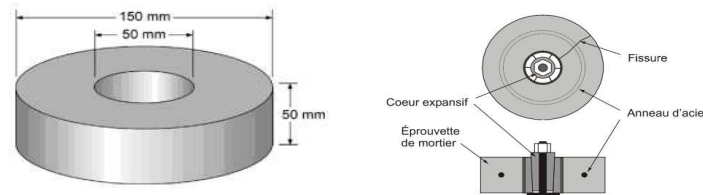


Figure 2. Cœurs expansifs([ARG, 10])

2.3 Essais complémentaires

Afin d'expliquer les résultats obtenus pour l'auto-cicatrisation, le degré d'hydratation des cinq formulations a été calculé à partir de mesures de thermogravimétrie réalisées sur quelques milligrammes d'échantillons à 2, 3, 7, 28 et 90 jours. La teneur en eau liée à l'infini a été mesurée de manière expérimentale suivant la méthode développée par [BEN, 95].

A la fin des essais sur l'auto-cicatrisation, les échantillons des compositions CEMI, CEMI+L et CEMIII/A ont été sciés en leur cœur et analysés par MEB avec EDS. Les échantillons GU et GU+L ont été sciés de part et d'autre de la fissure puis séparés en deux pour isoler une fraction de la fissure d'environ 1 cm. Placé ensuite dans une résine, polis après séchage, ils ont été observés et analysés par MEB avec EDS. Un de ces échantillons a pu être analysé au MEB avec nano-indenteur afin d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques des produits de cicatrisation.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Impact du laitier de haut-fourneau

Pour comprendre l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation, trois compositions sur les cinq étudiées contiennent du laitier: CEMI+L, GU+L et CEMIII/A. Les deux premières contiennent 50% de laitier mais de deux provenances différentes (France et Canada), la dernière composition est un produit industriel contenant 62% de laitier. Les résultats obtenus pour les suivis de l'auto-cicatrisation par tomographie (CEMI, CEMI+L et CEMIII/A) et par mesures de débit d'air (GU et GU+L) sont présentés en figures 3(a) et 3(b). Ces deux graphiques présentent les valeurs moyennes obtenues ainsi que les valeurs minimales et maximales.

La comparaison des matériaux français montre que la formulation contenant 50% de laitier de haut-fourneau a une cinétique de cicatrisation supérieure aux deux autres formulations. En 14 jours de cicatrisation, le volume de produits formés est de $17,8 \text{ mm}^3 \pm 0,7 \text{ mm}^3$ pour CEMI+L contre $7,8 \text{ mm}^3$ pour CEMI et $6,1 \text{ mm}^3 \pm 0,03 \text{ mm}^3$ pour CEMIII/A. Après la cinétique de cicatrisation ralentit pour les trois compositions, montrant le comportement à deux cinétiques de l'auto-cicatrisation déjà observée par [GAG, 12]. Ainsi, ils se forment entre 14 et 28 jours de cicatrisation (14 et 35 jours pour CEMI), $2,1 \text{ mm}^3$ pour CEMI, $6 \text{ mm}^3 \pm 0,7 \text{ mm}^3$ pour CEMI+L et $-0,2 \text{ mm}^3 \pm 0,83 \text{ mm}^3$ pour CEMIII/A. Le résultat moyen négatif pour le CEMIII/A après 28 jours de cicatrisation s'explique par une des trois éprouvettes qui a montré une cicatrisation plus faible que les deux autres. Cette valeur exprime une très faible voire non-évolution de la cicatrisation dans cette formulation au-delà de 21 jours. Les résultats montrent cependant une bonne répétabilité avec des écart-types compris entre 0,02 et $0,8 \text{ mm}^3$. A la fin des tests, la formulation CEMI+L est celle qui a le plus cicatrisé avec, après 28 jours de stockage sous eau, une moyenne de $23,8 \text{ mm}^3 \pm 1,4 \text{ mm}^3$ de volume cicatrisé contre $9,9 \text{ mm}^3$ après 35 jours pour le CEMI et $5,9 \text{ mm}^3 \pm 0,8 \text{ mm}^3$ pour le CEMIII/A.

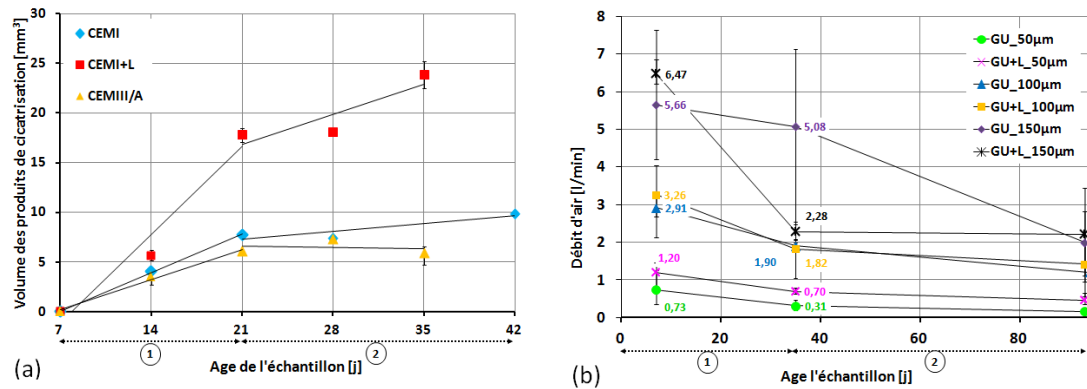


Figure 3. Evolution moyenne en fonction du temps de l'auto-cicatrisation : (a) par suivi du volume des produits de cicatrisation (CEMI, CEMI+L, CEMIII/A) ; (b) par suivi du débit d'air dans la fissure (GU, GU+L)

Pour les compositions canadiennes, les résultats montrent pour l'ensemble des cas testés une cinétique de cicatrisation en deux étapes similaires à celles observées précédemment. Le premier mois de cicatrisation, une chute importante est observée dans les mesures de débit (entre 4,2 l/min et 0,6 l/min) alors qu'entre 1 et 3 mois, les différences sont plus faibles (entre 3,1 l/min et 0,07 l/min). Les valeurs observées sont en accord avec la littérature ([GAG, 12]) et se justifie par le ralentissement de formation des produits après la formation d'une première couche au niveau des parois de la fissure. La différence entre les formulations avec et sans laitier est moins évidente qu'avec les compositions françaises. Pour des fissures de 50 et 100 µm, les comportements des GU et GU+L sont similaires. Seules les fissures de 150 µm présentent une grande différence avec lors du premier mois une diminution du débit de 4,2 l/min ± 0,5 l/min pour GU+L contre 0,6 l/min ± 1,2 l/min pour GU. Cependant les valeurs à l'âge de fissuration et après 1 mois pour GU témoignent d'un grand écart type (respectivement 1,5 et 2,2 l/min). Ainsi malgré l'identification d'une fissure à 150 µm, il est possible qu'un des trois échantillons ait en réalité une ouverture de fissure plus grande. La mesure de la fissure se faisant en surface via un microscope optique, il n'est pas possible de vérifier au cœur de l'échantillon les dimensions réelles de la fissure ni même sa forme. Ces justifications peuvent expliquer pourquoi pour une même formulation et une même taille de fissure, des différences de cicatrisation peuvent être observées.

Afin d'expliquer ces différents comportements observés vis-à-vis de l'auto-cicatrisation, le potentiel d'hydratation des différentes compositions a été évalué par analyse thermogravimétrique sur matériaux sains (détermination des degrés d'hydratation (ξ) et teneur en portlandite). Les teneurs en eau liée à l'infini déterminées expérimentalement sont pour le CEMI ; CEMI+L ; CEMIII/A ; GU et le GU+L respectivement égales à : 22,9 g/gliant ; 20,5 g/gliant ; 21,7 g/gliant ; 26,0 g/gliant et 19,8 g/gliant. Les résultats sont présentés sur les figures 4(a) et 4(b).

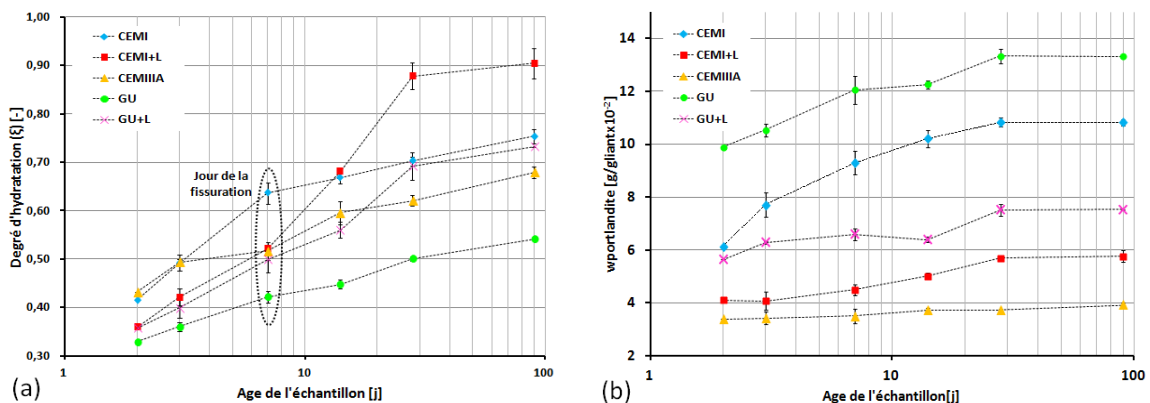


Figure 4. Evolution dans le temps pour les cinq formulations: (a) du degré d'hydratation (calculé à partir de la teneur en eau liée), (b) de la teneur en portlandite

Après 7 jours d'hydratation, on observe que le CEMI+L, montrant une cinétique de cicatrisation intéressante, se caractérise par un degré d'hydratation d'une valeur de 0,52. Cette valeur lui permet de disposer d'une grande quantité de grains (ciment et laitier) anhydres lors de la fissuration. Au contact de l'eau pendant le stockage, ces grains vont s'hydrater, former de nouveaux produits dans la fissure et donc assurer son auto-cicatrisation. Ces valeurs sont bien au dessous du degré d'hydratation du CEMI à 7 jours (0,64) qui présente un potentiel de cicatrisation moins intéressant que les autres formulations. En revanche, la formulation CEMIII/A contenant 62% de laitier possède à 7 jours un degré d'hydratation proche de CEMI+L (0,52). Pourtant, son comportement vis-à-

vis de l'auto-cicatrisation semble moins intéressant. En comparant les degrés d'hydratation entre 7 jours et 90 jours du CEMI, CEMI+L et CEMIII/A, on observe que l'évolution de l'hydratation du CEMI ($\Delta\xi_{7\rightarrow 90}=0,11$) et CEMIII/A ($(\Delta\xi_{7\rightarrow 90})=0,17$) sont plus faibles que pour celles du CEMI+L ($(\Delta\xi_{7\rightarrow 90})=0,38$). Ce ralentissement peut s'expliquer par l'hydratation plus rapide ces matériaux au jeune âge. L'hydratation rapide du clinker comparé au laitier justifie l'hydratation du CEMI alors que la plus grande finesse du CEMIII/A peut expliquer sa grande réactivité. En effet parmi les trois matériaux cimentaires, le CEMIII/A a une finesse de Blaine ($4230 \text{ cm}^2/\text{g}$) plus importante que le CEMI ($3589 \text{ cm}^2/\text{g}$) et le CEMI+L ($3888 \text{ cm}^2/\text{g}$), (écart-types compris entre 3 et $24 \text{ cm}^2/\text{g}$). Ces formations rapides d'hydrates autour des grains anhydres de la matrice ralentissent le processus d'hydratation car l'hydratation se poursuit par des phénomènes diffusifs ralentissant l'hydratation du laitier de haut-fourneau. L'activation de ce dernier nécessite que le pH soit proche de 12 et de la formation d'une quantité suffisante de portlandite pour activer leur hydratation ([MOR, 04]). En observant les résultats de teneur en portlandite dans les différentes formulations, on remarque que la teneur en portlandite du CEMIII/A n'évolue presque pas durant toute la durée de l'essai. S'il peut y avoir un effet compensatoire de la formation de portlandite par l'hydratation du clinker et sa consommation pour activer l'hydratation du laitier, l'évolution quasi nulle de la teneur en portlandite pendant 90 jours pourrait indiquer une faible réactivité d'hydratation. Elle pourrait expliquer son potentiel de cicatrisation moins important.

Concernant les matériaux canadiens, on observe de faibles degrés d'hydratation à 7 jours proches de ceux du CEMI+L et CEMIII/A. Après 7 jours, le degré d'hydratation du GU reste très faible comparé aux autres formulations atteignant à 90 jours une valeur de 0,54. En revanche, GU+L atteint une valeur finale proche de celle du CEMI (0,73). Les faibles valeurs de degré d'hydratation à 7 jours peuvent expliquer leurs potentiels de cicatrisation intéressants et semblables. Malgré le degré d'hydratation plus faible du GU le jour de la fissuration (0,42 contre 0,50 pour GU+L), leur teneur en anhydres respectives est suffisante pour assurer une bonne cicatrisation. L'analyse des teneurs en portlandite montre une teneur en portlandite élevée pour le GU compris entre $9,9 \text{ \%g/g}_{\text{liant}}$ (2 jours) et $13,3 \text{ \%g/g}_{\text{liant}}$ (90 jours). En revanche, l'évolution de la teneur en portlandite est plus faible pour le GU+L mais on y observe des variations pouvant s'expliquer par le processus d'hydratation du ciment au laitier. Ainsi, le faible degré d'hydratation à 7 jours de ces matériaux justifie leur bon potentiel d'auto-cicatrisation.

Pour conclure, on peut voir que l'impact du laitier de haut-fourneau sur l'auto-cicatrisation varie selon les cas. Pour le CEMI+L et le GU+L, on observe un bon potentiel de cicatrisation justifié par un degré d'hydratation plus faible. Cela permet d'avoir au niveau de la fissure une quantité plus importante d'anhydres disponibles pour l'auto-cicatrisation. En revanche, la composition CEMIII/A semble avoir un potentiel de cicatrisation plus faible lié à l'hydratation rapide de ce matériau au jeune âge et à l'évolution plus faible de son hydratation ensuite. Finalement, on constate que les cinq compositions présentent de l'auto-cicatrisation, l'évolution de leur degré d'hydratation et leur finesse permettent d'expliquer leur comportement plus au moins intéressant vis-à-vis de l'auto-cicatrisation.

3.2 Impact de conditions de stockage sur les produits formés

Afin d'observer la différence entre les produits formés suivant le stockage des échantillons sous eau ou en chambre humide, des mesures MEB avec EDS ont été réalisées (poire d'interaction : $5 \mu\text{m}$). Les échantillons ont été sciés et polis (trois tailles de polissage avec pâtes diamantées : $15 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$). Entre 10 et 20 points de mesures ont été réalisés pour chaque échantillon. Les images 5(a) et 5(b) montrent les images des produits formés pour les formulations CEMI+L et GU+L (fissure $50 \mu\text{m}$ pour ce dernier).

L'analyse EDS révèle que dans l'ensemble des compositions CEMI, CEMI+L et CEMIII/A, des C-S-H se sont formés dans les fissures (figure 5(a)). Les rapports C/S des C-S-H des nouveaux produits et des C-S-H de la matrice initiale diffèrent cependant. De même les C-S-H des matrices avec et sans laitier sont différents. Pour le CEMI, le rapport C/S est égal à $1,5 \pm 0,02$ contre $0,9 \pm 0,2$ pour les produits de cicatrisation. Pour le CEMI+L, ces valeurs sont respectivement égales à $1,3 \pm 0,07$ et $1,1 \pm 0,1$. Pour le CEMIII/A, les rapports C/S de la matrice et des produits de cicatrisation valent : $1,1 \pm 0,2$ et $1,0 \pm 0,05$. Les valeurs des rapports C/S pour la matrice s'accordent avec [MOR, 04] et [TAY, 97], avec des valeurs plus faibles des ratios C/S pour les ciments au laitier ($1,5$ contre $1,8$ pour le ciment portland). Il est observé sur les images MEB que la couche de produits formés s'est fracturée probablement suite au sciage et polissage pendant la préparation des échantillons. Dans tous les cas, on observe que pour une fissure au jeune âge et un stockage sous eau, de nouveaux C-S-H se forment dans la matrice par hydratation des grains anhydres. Ces derniers paraissent moins denses comparés à la matrice initiale.

L'analyse EDS des formulations GU et GU+L montrent de nouveaux produits différents par rapport aux compositions CEMI, CEMI+L et CEMIII/A. Dans l'ensemble des éprouvettes (pour toutes les tailles de fissures), de la calcite s'est formée après fissuration à 7 jours et stockage en chambre humide (figure 5(b)). Cette formation

de calcite s'explique par la plus grande présence de CO_2 dans la chambre humide comparée au CO_2 dissous dans l'eau pour les éprouvettes françaises. Le CO_2 présent dans l'air, et l'humidité de la pièce sont favorables à la carbonatation de la portlandite présente dans la matrice cimentaire. Ils se forment alors de la calcite sur les parois de la fissure. Afin de mieux comparé les conditions de stockage, deux éprouvettes supplémentaires sont réalisés : une de GU et une de GU+L qui après fissuration à 7 jours sont stockées sous eau pendant 3 mois. Contrairement aux CEMI, CEMI+L et CEMIII/A où la présence de C-S-H comme nouveaux produits étaient claires, l'analyse des résultats des formulations canadiennes stockées dans l'eau s'avère plus délicates. Des produits fibreux moins denses sont observés sur les parois de la fissure en particulier pour le GU+L. Les pics des spectres montrent la présence de calcium et de silice mais les rapports C/S de ces produits sont beaucoup plus faibles que ceux des C-S-H (autour de 0,5). Des zones avec de la calcite sont également observées mais dans des proportions plus faibles de ceux des éprouvettes stockées dans la chambre humide, ils paraissent également moins denses.

Ainsi, on observe qu'un stockage dans l'eau et une fissuration au jeune âge semblent favoriser la formation de nouveaux C-S-H dans la fissure, ces derniers paraissent moins denses comparés aux C-S-H de la matrice initiale. Ces remarques avaient été observées précédemment par [ARG, 10]. En revanche un stockage en présence d'eau et de CO_2 favorise la formation de calcite même pour une fissuration au jeune âge et de la grande part de grains anhydres présents dans la matrice.

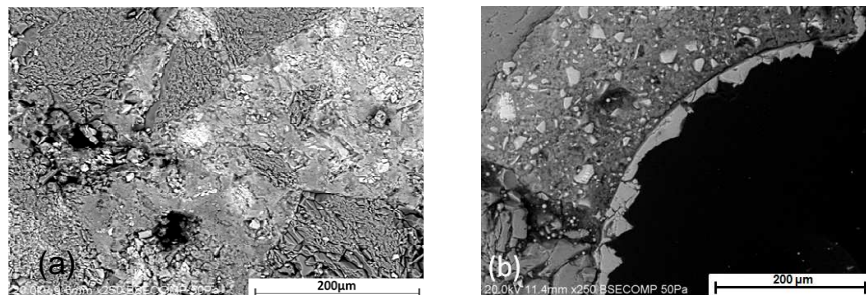


Figure 5. Observations MEB des éprouvettes : (a) CEMI+L, (b) GU+L – 50 μm

3.3 Evaluation des propriétés mécaniques des produits de cicatrisation

Une des éprouvettes (GU+L – 50 μm) a été observée sur un MEB avec nano-indenteur. Les mesures ont été réalisées sur un MEB équipé d'un indenteur. L'indenteur utilisé est du type Berkovich (pyramidal à 3 faces). Avant l'essai, une couche de carbone est appliquée sur l'échantillon. La charge appliquée par l'indenteur se fait en plusieurs étapes : dans un premier temps elle atteint la valeur de 50mN puis est maintenue constante pendant 15 secondes et enfin déchargée. Les valeurs d'effort sont mesurées par un capteur piézoélectrique tandis qu'un capteur laser mesure le déplacement de l'indenteur. Le type courbe obtenue (élongation – chargement) est présenté en figure 6. Le comportement hystérétique est expliqué par [VEL, 01] comme la dissipation de l'énergie liée au comportement visco-élastique du matériau après déformation plastique. Le calcul de la dureté Martens se fait à partir de la courbe de déchargement où la courbe est exploitée entre 40% et 98% de la charge maximale. Ce calcul utilise l'aire de contact projeté entre l'indenteur et le matériau déformé ([CHI, 2013], [FRA, 05]). Ainsi, pour un indenteur de type Berkovich, le calcul de la dureté Martens se fait via l'équation 1 :

$$HM = \frac{P}{26,43 * h^2} \quad (1)$$

Où HM désigne la dureté Martens en GPa, P la charge en N et h la profondeur de déplacement en mm.

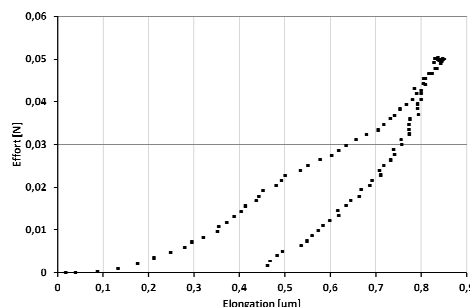


Figure 6. Courbe effort-élongation observée pendant l'essai de nano-indentation.

Des mesures de dureté ont été réalisées sur la calcite formée après cicatrisation, sur les C-S-H composant la matrice initiale et sur les grains anhydres. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Les résultats montrent que les grains anhydres ont une dureté supérieure aux C-S-H de la matrice et à la calcite formée avec une dureté Martens égale à $2,4 \pm 0,4$ GPa contre $0,5 \pm 0,3$ GPa pour les C-S-H et $1,1 \pm 0,7$ GPa pour la calcite. Ces valeurs sont un peu plus faibles que celles retrouvées dans la littérature. [VEL, 01] trouve notamment une dureté comprise entre 8 et 10,8 GPa pour les particules de ciment anhydres (dans une matrice non-hydratée). Cependant, ces valeurs correspondent aux duretés des C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , alite et bélite synthétisés en laboratoire et non pas dans un mortier. En revanche les résultats obtenus s'accordent avec ceux de [ZHU, 07] qui trouve des duretés entre 1,2 et 4 GPa pour les anhydres et entre 0,4 et 1,2 pour la matrice.

	Dureté HM [GPa]
Grains anhydres	2.4 ± 0.4
C-S-H	0.5 ± 0.3
Calcite (produit de cicatrisation)	1.1 ± 0.7

Tableau 1. Duretés HM mesurées par MEB avec nano-indenteur sur GU+L – 50 μ m

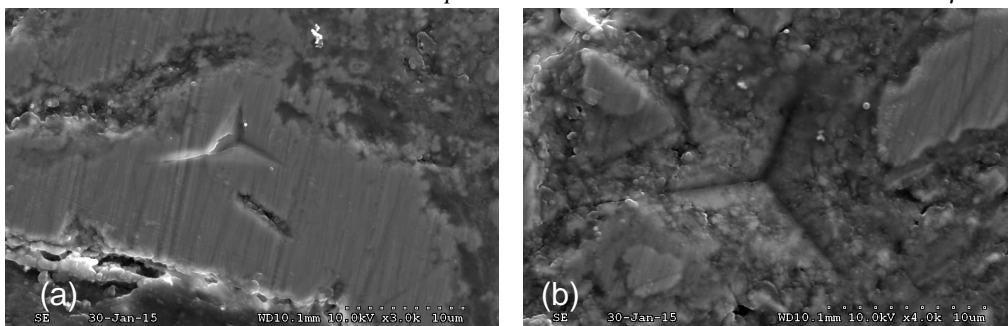


Figure 7. Observations au MEB des indents dans : (a) la calcite formée après cicatrisation, (b) les C-S-H de la matrice.

La dureté de la calcite mesurée s'avère plus importante que celle des C-S-H de la matrice. Ainsi, il semblerait que les duretés de ces produits de cicatrisation seraient plus importantes que la matrice d'origine. Ces valeurs pourraient justifier des regains de raideur et de résistance pour les structures fissurées-cicatrisées. Cependant, les observations des marques laissées par l'indent après le test montrent que pour tous les indents réalisés dans la calcite, des fissures se sont formées. Il est même observé par endroit un effondrement de la calcite. Ces fissures ne sont pas observées sur les indents réalisés dans les C-S-H et dans les grains anhydres. De plus, les écart-types calculés montrent une plus grande dispersion des résultats dans le cas des mesures de calcite (2 à 3 fois supérieurs aux deux autres produits). Ces différences s'expliquent par des valeurs de dureté dans la calcite très différentes suivant que l'indent est réalisé dans la calcite proche de la résine, proche de la matrice ou proche de grains anhydres. Sous l'action de l'indent, elle se fissurerait facilement et les duretés mesurées s'approcheraient des valeurs de dureté des produits proches (zone d'influence de $5 \mu\text{m}^3$ selon [VEL, 01]).

4. Conclusion

A travers cette étude, plusieurs formulations contenant du laitier de haut-fourneau ont été examinées afin de comprendre son impact sur l'auto-cicatrisation. Pour cela, le phénomène a été suivi au moyen de tomographie aux rayons X et de mesures de débit d'air. Ces deux techniques présentent l'avantage d'être non-destructives et avec de faibles préparations des échantillons. Les éprouvettes ont ensuite été observées au MEB avec EDS afin d'identifier les produits formés puis au MEB avec nano-indenteur afin d'obtenir une information sur leurs propriétés mécaniques.

Les résultats montrent que le laitier de haut-fourneau possède un potentiel d'auto-cicatrisation intéressant dépassant ou étant équivalent à celui du ciment portland. L'avancement de l'hydratation au moment de la fissuration et la finesse des matériaux sont des paramètres importants pour justifier le potentiel d'auto-cicatrisation de chacun des matériaux étudiés.

Les observations au MEB avec EDS ont montré que pour une fissuration au jeune âge, un stockage dans l'eau favorise la formation de C-S-H dans la fissure tandis qu'un stockage en chambre humide favorise la formation de calcite. Ces différences s'expliquent par une plus grande quantité de CO_2 en chambre humide permettant de carbonater la portlandite.

Enfin, bien que les mesures de MEB avec nano-indenteur témoignent d'une dureté plus importante des produits de cicatrisation (calcite) comparés au C-S-H de la matrice initiale, le grand nombre de fissure formé autour des indents après l'essai témoignerait cependant de la fragilité des produits de cicatrisation vis-à-vis d'une sollicitation mécanique.

Remerciements

Remerciements à Louis Ghislain et Damien Betrancourt, de l'Ecole des Mines de Douai, pour leur collaboration et leur soutien pour l'utilisation du MEB avec nanoindenteur.

Bibliographie

- [ARG, 10] Argouges M., Etude des mécanismes et de la cinétique de l'auto-cicatrisation dans des mortiers cimentaires fissurés, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, 2010.
- [BRI, 12] Briffaut M., Benboudjema F., D'Aloia L., Bahrami B., Bonnet A., "Analysis of cracking due to shrinkage restraint in a concrete tunnel", Strategies for Sustainable Concrete Structure, 2012, Aix-en-Provence, France, 8 p.
- [BEN, 95] Bentz D., P., "A three-dimensional cement hydration and microstructure program. I. Hydration rate, heat of hydration and chemical shrinkage", NISTIR 5756, 1995, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 60 p.
- [CHI, 13] Chicot D., de Baets P., Staia M., H., Puchi-Cabrera, E., S., Louis, G., Perez Delgado Y., Vleugels J., "Influence of tip defect and indenter shape on the mechanical properties determination by indentation of TiB₂-60%B₄C ceramic composite, Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 38, 2013, p. 102-110.
- [CLE, 85] Clear C., A., "The effects of autogenous healing upon the leakage of water through cracks in concrete", *technical report 559, 1985, 31p.
- [DAR, 12] Darquennes A., Rozière E., Khokhar M., I., A., Turcry P., Loukili A., Grondin F., "Long term deformations and cracking risk of concrete with high content of mineral additions", Materials and Structures, vol. 45, n° 6, 2012, p. 1705-1716.
- [DUC, 14] Ducasse-Lapeyresse J., Etude du potentiel d'autocicatrisation et de biocicatrisation de matériaux cimentaires, Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, 2014.
- [GAG, 12] Gagné R., Argouges M., "A study of the natural self-healing of mortars using air-flow measurements, Materials & Structures", vol. 45, n°11, 2012, p.1625-1638.
- [HEA, 98] Hearn N., "Self-sealing, autogenous healing and continued hydration : What is the difference ?", Materials and structures, vol. 31, 1998, p. 563-567.
- [FRA, 05] François D., « Essais mécaniques des métaux – Essais de dureté », Technique de l'ingénieur, M4160, 2005.
- [LAN, 13] Landis E. N., "Emerging imaging techniques applied to concrete durability", Proceedings of the FraMCoS-8/30GEF Workshop, 2013, Toledo, Spain, 8 p.
- [MOR, 04] Moranville-Regourd M., "Cements made from blastfurnace slag, Lea's chemistry of cement and concrete", fourth edition, Chp. 11, p. 637-678, 2004.
- [QIA, 09] Qian S., Zhou J., de Rooij M., R., Schlagen E., Ye G., van Breugel K., "Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials", Cement and Concrete Composites, vol. 31, 2009, p. 613-621.
- [VEL, 01] Velez K., Maximilien S., Damidot D., Fantozzi G. Sorrentino F., « Determination by nano-indentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker », Cement and Concrete Research, Vol. 31, 2001, p. 555-561.
- [TAY, 97] Taylor H., F., W., Cement Chemistry, Thoms Telford edition, second edition, 459 p, 1997.
- [ZHU, 07] Zhu W., Hughes J., J., Bicanic N., Pearce C., J., « Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks », Materials Characterization, Vol. 58, 2007, p. 1189-1198.