



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



Université Technique de
Constructions Bucarest

UTCB, Universitatea din Montpellier

Abordare la scară micro și macroscopică a degradării materialelor pe bază de ciment - aplicare asupra durabilității betonului

Rezumat extins

Îndrumători

Prof. Dan Paul Georgescu (UTCB)

Prof. Moulay Saïd El Youssoufi (UM)

Andrei-Sorin Gîrboveanu
2020

Abstract

Cuvinte cheie: Beton, Levigare, Microstructura, Scara Locala a interfeței, Teste mecanice

ITZ (Interfacial Transition Zone) este o zonă formată în pasta de ciment din interiorul betonului, în jurul agregatelor și care prezintă proprietăți fizice care influențează comportamentul betonului supus la levigare. Pentru a evalua influența ITZ asupra comportamentului chimico-mecanic al betonului nedegradat și degradat la scara locală a interfeței pastă de ciment / agregat, a fost utilizat un protocol experimental. Acest protocol se bazează pe probe de pastă de ciment și compozite pastă de ciment/agregat cu o secțiune pătrată de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ pentru a permite măsurarea gradului de degradare chimică și a impactului acesteia asupra proprietăților mecanice ale ITZ. Degradarea chimică a fost efectuată într-o manieră unidirecțională, utilizând o soluție agresivă de azotat de amoniu. Cinetica degradării, exprimată prin evoluția grosimii degradate în timp, a fost determinată grație analizei imaginii digitale pe secțiuni transversale, urmând contrastul nivelului de gri dintre sunet și zonele degradate. Această analiză a fost completată de observații la scara microstructurii, spectroscopie cu raze X prin dispersie de energie (EDS) și micro indentare pentru analiza distribuției spațiale a dizolvării și rigidității în zona degradată. La scară locală, testele mecanice de întindere și forfecare au fost cuplate cu corelarea digitală de imagini pentru calculul deplasării și deformării. În ceea ce privește cinetica degradării, s-a observat că cea a pastei de ciment este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului, în timp ce cea a ITZ este inițial similară, dar suferă o ușoară accelerație după un prag critic. Analizele chimice și mecanice la scara microstructurii arată prezența unei zone foarte degradate și a unei zone degradate intermediare în pasta de ciment și ITZ. Cu toate acestea, decalcificarea în interiorul ITZ este mai vizibilă decât la nivelul pastei după dizolvarea portlanditei. La scară locală, testele mecanice pe probe nedegradate dezvăluie rigiditate și rezistență mai scăzută a legăturii pastă de ciment/agregat în comparație cu pasta de ciment, datorită prezenței ITZ. Măsurătorile deformațiilor sunt confirmate în urma comparației dintre rezultatele diferitelor tipuri de teste și printr-o scurtă simulare numerică care rezultă din rezultatele experimentale. În ceea ce privește probele degradate, s-a observat că modulul lui Young, precum și efortul unitar la ruperea pastei de ciment și a probelor compozite scad în funcție de rata de degradare chimică, dar cu amplitudini diferite. Modulul lui Young al compozitului scade mai mult decât cel al pastei de ciment din cauza dizolvării chimice semnificative care are loc la nivelul ITZ. În ceea ce privește efortul unitar la rupere, scăderea acestuia se accelerează în cazul compozitelor, care arată, de asemenea, că interfețele devin pre-fisurate după degradarea chimică și înainte de încărcarea mecanică. Când ITZ este complet degradată, pierderea de aderență între pasta de ciment și agregat este completă. În schimb, pasta de ciment degradată prezintă un efort semnificativ la rupere, indicând o fisurare mai puțin adâncă. Astfel, în general, se poate observa că pierderea aderenței dintre pasta de ciment și agregatul din zona degradată are loc în urma unui proces de dizolvare care este amplificat de fisurare, fără un efect fundamental al cineticii degradării. De fapt, protocolul experimental prezentat în această lucrare a permis o explorare globală a fenomenelor care pot fi investigate în continuare. În vederea extinderii câmpului de observație asupra comportamentului mecanic al betonului degradat și nedegradat la scară locală, au fost propuse sau discutate noi configurații și dispozitive.

Cuprins

1. Context. Durabilitatea betonului	3
2. Levigarea betonului	4
3. Studiu experimental al comportamentului chimico-mecanic al betonului la scara locală a interfeței pastă de ciment/agregat	5
4. Influența ITZ asupra comportării betonului	6
5. Materiale și metode.....	8
6. Analiza proprietăților chimico-mecanice ale betonului la scara interfeței pastă de ciment/agregat	13
6.1. Analize la scara microstructurii	13
6.2. Studiu la scara interfeței asupra proprietăților mecanice ale materialului nedegradat	16
6.3. Influența levigării asupra proprietăților mecanice ale betonului la scara interfeței...	18
6.4. Discuție asupra rezultatelor experimentale.....	20
7. Concluzii generale	22
8. Perspective	26
9. Bibliografie	28

1. Context. Durabilitatea betonului

În cazul structurilor prevăzute pentru durate de viață lungi, betonul este o soluție optimă care facilitează realizarea construcției și un comportament mecanic adecvat pe termen lung. Cu toate acestea, formularea materialului, precum și microstructura sa complexă, îngreunează studierea durabilității sale, care implică mulți factori și fenomene de diferite tipuri.

Conceptul de durabilitate, care își propune să garanteze funcționarea optimă a structurilor de-a lungul duratei de viață prevăzute, este amenințat de fenomene chimice care au efecte asupra comportamentului mecanic al betonului. Aceste fenomene sunt generate de factori de mediu interni, sau cel mai adesea externi, care favorizați de anumite specificități ale betonului, generează patologii ce duc la degradarea materialului.

Printre cele mai recurente cauze ale patologiilor putem cita carbonatarea, reacția alcalin-agregată, reacția sulfatică internă, levigarea. Acest ultim tip de patologie se amorsează la nivelul microstructurii în urma reacțiilor chimice care modifică echilibrele interne existente între diferitele faze (Adenot, 1992). Efectul lor este important deoarece, în urma fisurării, pot genera cedări locale și, în general, o reducere a rezistenței mecanice a structurilor.

De mult timp, comportamentul mecanic al betonului a fost studiat în principal la scara Volumului Elementar Reprezentativ (VER). Cu toate acestea, betonul este un material compozit format dintr-un schelet granular încorporat într-o matrice de ciment (pastă de ciment), dând naștere unei zone de tranziție interfacială (ITZ în engleză) care se formează în pastă în jurul agregatelor (Ollivier et al., 1995; Scrivener, 1996). Această zonă are caracteristici care fac ca legătura pastă/agregat să fie vulnerabilă la diversele patologii menționate. În cazul durabilității, studiile la scara VER nu sunt, prin urmare, suficiente, deoarece este necesar să se ia în considerare comportamentul materialului la scara locală a legăturii pastă / agregat. În acest context, a fost dezvoltat un program experimental la LMGC din Montpellier pentru a modela comportamentul mecanic al betonului afectat de diverse patologii, ținând cont de proprietățile inter-faciale (Jebli, 2016). Acest program se bazează pe o abordare multi-fizică și multi-scară. Acesta își propune să modeleze comportamentul mecanic al betonului degradat la scara VER, prin integrarea proprietăților mecanice la scara locală identificate experimental, pentru a permite în cele din urmă calculele structurale.

2. Levigarea betonului

Una dintre patologiile menționate, cea produsă prin levigare, apare după contactul betonului cu o soluție mai acidă decât soluția interstițială bazică care ocupă porozitatea și care este în echilibru cu pasta de ciment (de Larrard, 2010; Nguyen et al. , 2007). Astfel, asistăm la o decalcifiere care progresează treptat în timp și generează degradarea proprietăților mecanice ale materialului ca urmare a creșterii porozității.

Mecanismul de degradare are loc prin două fenomene principale: difuzie și dizolvare. Propagarea frontului de levigare și cinetica acestuia sunt guvernate de difuzia soluției agresive în soluția interstițială ce se găsește la nivelul porilor. Dizolvarea (sau disoluția), în special a calciului, are loc în pasta de ciment pentru a asigura echilibrul cu soluția interstițială acidificată.

ITZ este o zonă a pastei de ciment care se formează în jurul agregatelor la grosimi de ordinul a câțeva zeci de microni, având proprietăți fizice diferite în comparație cu pasta de ciment (Leemann et al., 2010, 2006). De obicei, aceasta are o porozitate mai mare și un conținut diferit de compuși chimici. Aceste caracteristici sunt de o importanță majoră în contextul levigării, deoarece fac din ITZ un mediu mai difuziv și mai propice dizolvării chimice. Prin urmare, există un risc obiectiv de accelerare locală a cineticii degradării, dar și de o creștere puternică a porozității, cu un efect semnificativ asupra aderenței pastei la agregat.

În contextul studierii comportamentului betonului la scară locală, în cadrul tezei lui Jebli a fost creat un protocol experimental (Jebli, 2016). Acest protocol a constatat în crearea unei legături de pastă de ciment / agregat și determinarea proprietăților mecanice. Teza lui Jebli a arătat, în general, că efectul levigării este mai vizibil asupra proprietăților mecanice ale legăturii pastă / agregat decât asupra celor ale pastei. De asemenea, a arătat necesitatea clarificării anumitor aspecte legate de ITZ. Obiectivul principal a fost efectuarea de măsurători mai localizate ale cineticii degradării și comportamentului mecanic în zona interfacială, pentru a defini mai bine rolul ITZ în mecanismul de degradare.

3. Studiu experimental al comportamentului chimico-mecanic al betonului la scara locală a interfeței pastă de ciment/agregat

Pentru a realiza o identificare cantitativă a parametrilor mecanici ai betonului degradat la scara macroscopică locală a interfeței, este necesară o bună cunoaștere a comportamentului său chimico-mecanic. Această teză se situează în acest cadru și își propune să evalueze influența ITZ asupra comportamentului chimico-mecanic al legăturii nedegradate și degradate dintre pasta de ciment și agregat, luând pasta de ciment ca referință.

Strategia adoptată este de a efectua analize chimice și încercări (teste) mecanice la scara microstructurii și la scara locală pe probe (eșantioane) cu o geometrie adecvată. Mai precis, cele două căi de studiu alese se referă la cinetica degradării și proprietățile mecanice ale betonului la scara locală a interfeței. Pentru a putea studia aceste aspecte, a fost favorizată o geometrie simplă, dar compatibilă. Aceasta implică utilizarea de eșantioane din pastă de ciment și compozite pastă de ciment / agregat cu secțiune transversală pătrată. Aceste probe sunt utilizate pentru a evalua progresul degradării chimice și starea de efort generală sub încărcare mecanică. Progresul degradării chimice va fi măsurat în pastă și la nivelul ITZ pentru a determina cinetica degradării acestora.

În ceea ce privește comportamentul mecanic al probelor la scară locală, o primă parte va fi dedicată stării nedegradate și va implica diferite configurații și tipuri de solicitări mecanice. Evoluția proprietăților mecanice ale probelor degradate la scară locală va fi analizată în funcție de progresul degradării, într-o singură configurație. Pentru a finaliza principalele căi de studiu, vor fi efectuate două tipuri de observații pentru a susține rezultatele și a încerca să explice natura degradării.

Acestea sunt observații privind dizolvarea chimică și proprietățile mecanice la scară microstructurală. Pe de o parte, analiza dizolvării este necesară pentru a accesa evoluția spațială a degradării chimice, dar și pentru a valida măsurarea grosimii degradate. Pe de altă parte, observarea proprietăților mecanice la nivelul microstructurii permite comparații cu alte observații care au puncte comune (fie scara de observare, fie mărimile în cauză).

4. Influența ITZ asupra comportării betonului

Cercetarea bibliografică evidențiază caracteristicile fizico-chimice ale ITZ care au consecințe asupra comportamentului mecanic al betonului levigat. S-a demonstrat că compoziția chimică a ITZ diferă de cea a pastei de pastă de ciment (Crumbie, 1994; Diamond și Huang, 2001; Scrivener et al., 2004; Yuan și Odler, 1987).

În stare proaspătă, prezența boabelor de ciment anhidru este rarefiată la contactul cu agregatul datorită efectului de perete și sângerare. Prin urmare, în starea finală hidratată, ITZ diferă de pasta de ciment printr-o porozitate mai mare și un conținut mai mare de specii chimice care au proprietăți de coeziune slabe (portlandita și etringita) (Larbi, 1991; Monteiro și Mehta, 1985; Monteiro et al., 1985).

Sub solicitare mecanică, interfața pastă de ciment / agregat reprezintă adesea un punct de plecare pentru fisurare (Mehta și Monteiro, 2006). Cu toate acestea, în cazul betoanelor de înaltă performanță, pot fi luate mai multe măsuri pentru a îmbunătăți comportamentul mecanic al legăturilor pastă de ciment / agregat. Printre aceste măsuri, putem cita reducerea raportului a/c, utilizarea micro-fillerurilor (în special praf de silice), utilizarea fluidifiantilor și alegerea agregatelor de calcar. În stare degradată prin levigare, dizolvarea principalului element chimic din pasta de ciment, calciul, produce o creștere a porozității și o scădere a proprietăților mecanice (Carde, 1996; Carde și François, 1997a). Din punct de vedere chimic, levigarea se manifestă prin dizolvarea completă a portlanditei și decalcifierea progresivă a C-S-H (Mainguy et al., 2000; R. Berner, 1988).

ITZ poate afecta durabilitatea betonului prin două mecanisme:

- accelerarea locală a degradării chimice datorită porozității sale mai mari și, prin urmare, a difuzivității sale mai mari (Delagrave et al., 1997),
- pierderea mai mare a proprietăților mecanice ale legăturii pastă/agregat comparativ cu miezul pastei de ciment (Carde și François, 1997b)

Acest lucru se datorează concentrației mai mari de specii chimice complet solubile (portlandită) în starea nedegradată a ITZ, ceea ce duce la o dizolvare mai mare față de pasta de ciment după levigare. Rezultatele din literatură provin în principal din studii efectuate la scara VER și arată efectul ITZ asupra pierderii proprietăților mecanice ale betonului (sau mortarului, care poate fi considerat ca un caz special al betonului).

În ceea ce privește cinetica degradării, efectul ITZ asupra betonului la scara VER este nesemnificativ, deoarece încetinirea datorată tortuozității induse de agregate prevalează asupra accelerației induse de difuzivitatea mai mare a ITZ (Delagrave et al., 1997; Marchand și Delagrave, 1999). În schimb, ITZ suferă o dizolvare chimică mai mare, iar interfața reprezintă o zonă preferențială pentru apariția fisurilor (Burlion et al., 2007; Rougelot et al., 2010). Pentru aceeași grosime degradată (sau rată de degradare chimică), pierderea rezistenței la compresiune a mortarului este mai mare decât pierderea rezistenței la compresiune a pastei, din cauza unei mai mari dizolvare la nivelul ITZ (Carde și François, 1997b).

Prin urmare, observăm că majoritatea studiilor par să convergă asupra influenței ITZ asupra durabilității betonului. Cu toate acestea, observațiile asupra cineticii degradării ITZ și asupra comportamentului mecanic al legăturii pastă de ciment / agregat sunt deduse indirect. Ele provin în principal din analize pe elemente la scara VER. Prin urmare, prezentul studiu propune

evaluarea experimentală, din măsurători directe la scară macroscopică locală a interfeței, a mecanismului prin care levigarea generează scăderea proprietăților mecanice ale betonului. Prin urmare, se va acorda o atenție deosebită ITZ-ului și legăturii pastă / agregat. Pentru a realiza acest lucru, a fost dezvoltat un protocol experimental specific.

5. Materiale și metode

După cum s-a menționat în capitolul 4, studiul la scara legăturii pastă / agregat este necesar pentru a analiza fenomenologia complexă care se dezvoltă la nivelul ITZ și influențează comportamentul mecanic al betonului. Astfel, pentru a face posibil un astfel de studiu, a fost dezvoltat un protocol experimental pentru a evalua efectul levigării asupra proprietăților mecanice ale legăturii pastă / agregat și asupra celor ale pastei. În realizarea acestui protocol, sunt utilizate mai multe metode experimentale adaptate la contextul cercetării. Aceste metode experimentale diferite sunt corelate, ceea ce face posibilă și verificarea, cu comparații ale rezultatelor obținute separat prin diferite metode. Pentru a putea evalua efectul levigării asupra comportamentului mecanic al betonului la scară locală, este necesar să se evalueze cinetica degradării și efectul degradării chimice asupra proprietăților mecanice ale legăturii pastă / agregat și ale pastei. În acest sens, se utilizează probe (eșantioane) cu geometrii specifice: paralelipipedice și cu formă de Y răsturnat din pastă de ciment și composite (Figura 1)

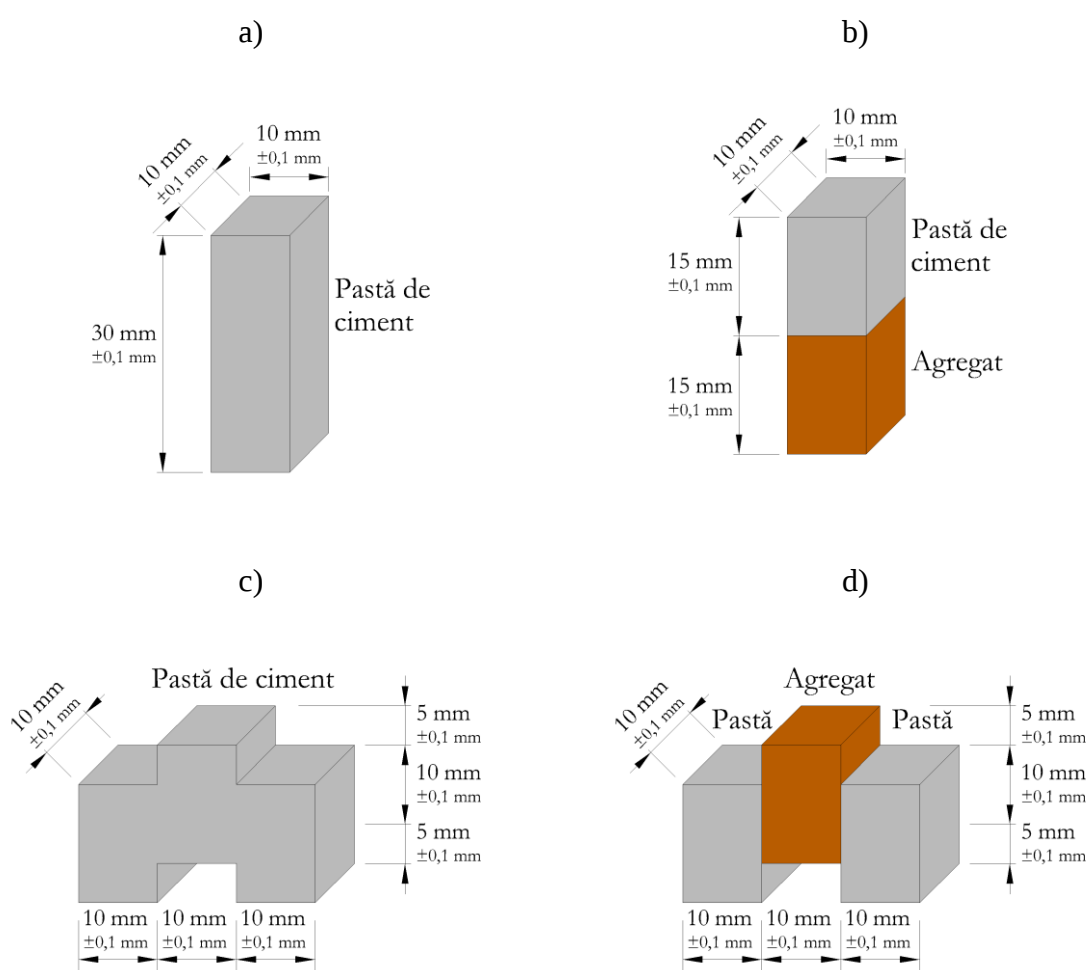


Figura 1 Probe (eșantioane) paralelipipedice din pastă de ciment a) și compozit b); probe (eșantioane) în forma de Y răsturnat din pastă de ciment c) și compozit d)

Deoarece geometriile acestor probe nu sunt standardizate, se va discuta despre pregătirea probei, în special în timpul fabricației, și despre metoda de degradare. Pe aceste probe nedegradate și degradate, analizele efectuate pot fi clasificate în două categorii: analize la scară microstructurală și teste mecanice la scară locală.

Analizele la scara microstructurii sunt orientate în principal spre caracterizarea degradării chimice, pentru a face posibilă interpretarea efectului său asupra comportamentului mecanic al betonului la scară locală. Principalele aspecte abordate prin aceste analize sunt cinetica degradării, precum și dizolvarea chimică și efectul acesteia asupra proprietăților mecanice la scara microstructurii.

Testele mecanice la scara locală a interfeței sunt destinate să determine proprietățile mecanice ale legăturii pastă/agregat și ale pastei. În acest context, un aspect primordial este reprezentat de achiziția de deplasări și deformații, care sunt greu de măsurat din cauza ordinelor lor mici de mărime. Prin urmare, testele mecanice sunt efectuate în mai multe configurații, pentru a putea verifica și compara rezultatele obținute.

În prezentarea acestui protocol, sunt discutate toate metodele experimentale utilizate, luând în considerare faptul că natura particulară a protocolului experimental necesită anumite adaptări specifice. Aceste metode sunt utile și în contextul mai larg al unui program de cercetare care tratează efectele diferitelor patologii asupra comportamentului mecanic al betonului. Comportamentul mecanic al betonului degradat prin levigare este influențat de existența ITZ care afectează proprietățile interfețelor dintre pastă și agregate. Cu toate acestea, magnitudinea acestei influențe este dificil de estimat datorită dificultății de a izola legăturile pastă-agregat pentru a studia proprietățile acestora. Cu toate acestea, este necesară o cunoaștere mai aprofundată a proprietăților mecanice ale acestor legături pentru a aprecia comportamentul mecanic al betonului pe termen lung. În aceste condiții, prezentul protocol experimental a fost utilizat pentru a analiza influența degradării asupra proprietăților mecanice ale legăturii pastă / agregat și asupra celor ale pastei.

De fapt, pentru a evalua comportamentul mecanic al betonului degradat la scara locală a legăturii pastă / agregat, este necesară analiza degradării chimice în prealabil. Ca rezultat, au fost abordate mai multe aspecte conexe pentru a face observațiile posibile și reprezentative. Scopul general este de a pregăti și condiționa probele cu configurații adecvate pentru a permite analize la scară microstructurală și teste mecanice la scară locală.

Analizele la nivel de microstructură sunt destinate să determine cinetica degradării și să evalueze starea dizolvării chimice, precum și efectul acesteia asupra proprietăților mecanice. În ceea ce privește testele mecanice, acestea sunt efectuate pentru a analiza rigiditatea și rezistența legăturii pasta / agregat și a pastei. O adaptare a sistemelor de testare la nivel local a fost efectuată pentru a extinde câmpul de observație și pentru a crește reprezentativitatea rezultatelor. Abordarea tuturor acestor aspecte cumulative, dintre care protocoalele individuale au fost adaptate în timpul acestei lucrări, trecând prin mai multe versiuni intermediare, a cerut o parte semnificativă din volumul total de muncă.

Probele utilizate pentru analizele avute în vedere sunt de formă paralelipipedică și Y răsturnat, în pastă de ciment și compozite pastă / agregate. În zona de interes, secțiunile lor transversale sunt pătrate de 10x10 mm², permițând la acest nivel calcularea progresului degradării chimice și a stării de solicitare mecanică.

Aceste probe au fost realizate în matrițe din silicon flexibile pentru a facilita turnarea și decofrarea, dar și pentru a minimiza interferența metodei de fabricație cu măsurarea proprietăților probelor. Aceste argumente au făcut această metodă de fabricație preferabilă variantelor convenționale bazate pe utilizarea matrițelor rigide. După fabricare, probele au fost

conservate într-o baie de var-apă timp de 40 de zile pentru a permite o hidratare optimă și pentru a preveni fisurarea. După perioada de hidratare, o serie de probe au fost supuse individual degradării accelerate unidirecționale în soluție de azotat de amoniu. Alegerea acestei metode de levigare este justificată de rata de degradare ridicată și de natura scenariului de degradare generat, care este similar cu scenariul inițial.

Degradarea chimică a probelor este analizată prin observații la nivelul microstructurii pentru a face posibilă și analiza efectului levigării asupra proprietăților mecanice. Principalul punct de interes al acestor observații la scara microstructurii este reprezentat de cinetica degradării, definită de evoluția grosimii degradate în funcție de timp, determinată din analiza imaginilor secțiunilor transversale. Utilizarea analizei imaginii pentru măsurarea grosimii degradate este facilitată de contrastul dintre nivelul de gri al zonei degradate și cel al zonei nedegradate (Figura 2).

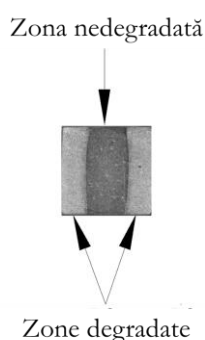


Figura 2 Secțiune transversală a unui eșantion degradat

Ulterior, valorile grosimilor degradate obținute prin analiza imaginii sunt verificate prin comparație cu rezultatele unei analize chimice EDS, efectuată într-un mediu MEB (Microscop electronic cu baleiaj), care oferă acces la concentrații chimice punctuale. Accesul la evoluția spațială a concentrațiilor chimice punctuale la nivelul ITZ și pastei oferă, de asemenea, posibilitatea de a evalua stările lor de dizolvare prin profiluri de concentrație liniară perpendiculară și paralele cu interfața (Figura 3). Aceste analize chimice efectuate de EDS sunt efectuate numai pentru o perioadă de degradare, din cauza timpului destul de lung acordat efectuării lustruirii necesare pentru optimizarea măsurării concentrațiilor chimice.

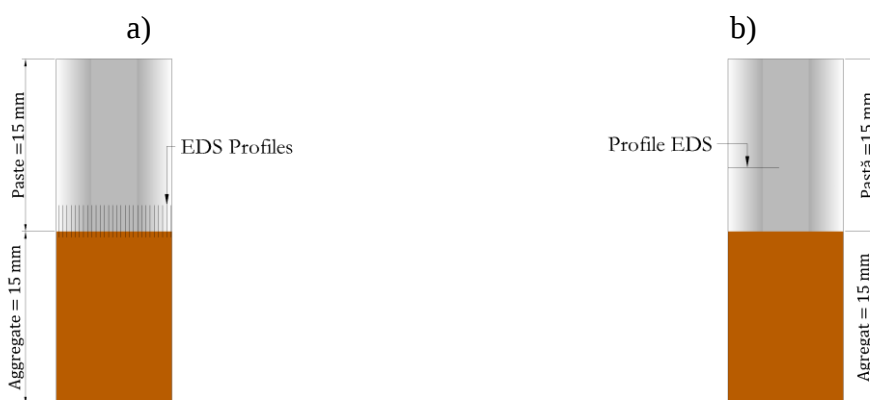


Figura 3 Profiluri de concentrații chimice perpendiculară a) și paralele cu interfața b)

Același gen de lustruire a fost, de asemenea, necesar pentru a face posibilă realizarea observațiilor de microindentare care au fost efectuate pe aceleași probe ca cele analizate de EDS. Micro indentarea este utilizată pentru a determina evoluția modului lui Young la scara microstructurii în zone degradate și nedegradate ale pastei de ciment. Utilizarea acestei metode este justificată pe de o parte de posibilitatea de a evalua efectul degradării chimice asupra unei proprietăți mecanice la scara microstructurii. Pe de altă parte, permite o comparație cu valorile modului lui Young obținute prin încercări mecanice la scară locală.

Aceste teste mecanice la scară locală au fost efectuate în trei configurații diferite și cuplate cu corelația de imagini numerice sau digitale (CIN) pentru calcularea deplasărilor și a tensiunilor. Măsurarea deplasărilor și a tensiunilor prin CIN a fost efectuată folosind o cameră de înaltă rezoluție, cu scopul de a obține o precizie satisfăcătoare a câmpurilor de deplasări și deformații locale și globale. Utilizând această metodă se obțin curbe de efort / deformație din care sunt determinate proprietățile mecanice ale probelor, precum și câmpurile de deplasare și de deformație. În ceea ce privește testele mecanice, tipul principal utilizat este de de întindere, care se efectuează pe probe paralelipipedice din pastă de ciment și compozite. Principiul testului este de a aplica sarcina de întindere pe 4 plăci lipite pe 2 laturi opuse ale probei, care sunt perpendiculare pe cea observată prin CIN. O atenție deosebită a fost acordată acestui test de întindere, cu scopul de a îmbunătăți și standardiza condițiile experimentale de încărcare. Strategia adoptată a fost de a controla condițiile la limită impuse probelor prin efectuarea unui dispozitiv de asamblare a lipirii plăcilor de încărcare și prin utilizarea unui dispozitiv de încărcare bi-articulat (Figura 4).

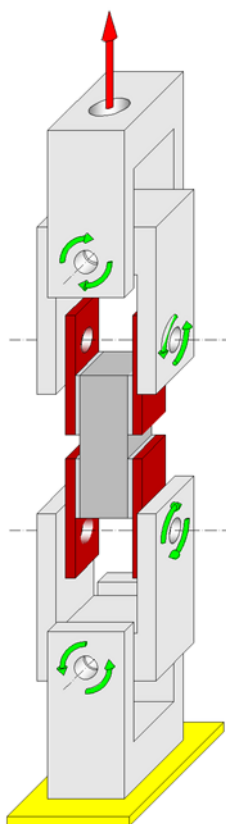


Figura 4 Sistem bi-articulat de încărcare folosit pentru încercarea de întindere

Versiunile finale ale acestor două instrumente au fost alese din mai multe proiecte. Dispozitivul de asamblare a lipirii a fost conceput pentru a minimiza defectele geometrice și pentru a garanta paralelismul satisfăcător al axelor de încărcare. Ulterior, bi-articularea dispozitivului de încărcare a ajutat la uniformizarea distribuției sarcinii pe plăcile de încărcare, minimizând efectul defectelor geometrice ale lipirii. Aceste două aspecte au permis astfel o îmbunătățire semnificativă a repetabilității rezultatelor. Celelalte două tipuri de test, forfecare directă și forfecare pe probe în formă de Y răsturnat, au fost efectuate pentru a lărgi câmpul de observație și pentru a verifica rezultatele testelor de întindere. Aceste rezultate se referă la efectul ITZ asupra comportamentului mecanic al legăturii pastă / agregat, precum și la măsurarea deformațiilor de către CIN. În ceea ce privește testul de forfecare directă, dispozitivul de încărcare este cel proiectat și utilizat în timpul tezei lui Jebli (Jebli, 2016), a cărui forfecare se obține între două cutii rigide în urma translatării uneia dintre ele. Pentru eșantioanele în formă de Y răsturnat, dispozitivul de încărcare a fost conceput pentru a asigura o uniformitate satisfăcătoare a sarcinilor distribuite la cele două interfețe, situate în dreapta și în stânga blocului central.

Deci, prin rezumarea aspectelor prezentate, acest protocol experimental are o vocație de bază, aceea de a permite evaluarea efectului levigării asupra comportamentului mecanic al betonului la scară locală. Cu toate acestea, în contextul unui scenariu experimental inedit, necesitatea aprofundării și dezvoltării tehnicilor experimentale a generat o vocație secundară. Acesta este reprezentată de un efort de adaptare și optimizare a metodologiei experimentale, necesar în contextul mai larg al programului de cercetare în vigoare la LMGC. Acest program de cercetare explorează, la diferite scări, comportamentul mecanic al betonului în condiții de mediu severe.

6. Analiza proprietăților chimico-mecanice ale betonului la scara interfeței pastă de ciment/agregat

Proprietățile mecanice ale betonului degradat prin levigare depind de fenomenele care apar la scara locală a legăturii pastă / agregat. Cu toate acestea, o explorare la această scară necesită o metodologie experimentală orientată spre relația care există între degradarea chimică și proprietățile mecanice ale materialului. În acest sens, un protocol experimental a fost definit în capitolul anterior. Prin urmare, în acest capitol, vor fi prezentate rezultatele obținute folosind acest protocol experimental.

Pentru a susține aceste rezultate și datorită unei anumite metodologii experimentale, utilizarea metodelor experimentale conexe permite verificarea rezultatelor obținute. În primul rând, degradarea chimică a probelor, precum și efectul acesteia asupra proprietăților mecanice sunt examinate prin analize la nivelul microstructurii. Obiectivul de bază este de a determina, pentru mai mulți timpi de degradare, rata de degradare chimică a ITZ și a pastei de ciment, care este o variabilă caracteristică pentru progresul degradării. Dincolo de acest aspect, natura degradării chimice este analizată în urma observării nivelului de decalcifiere la ITZ și pasta de ciment. Apoi, primele informații despre efectul degradării chimice asupra modulului Young al pastei de ciment sunt obținute la scara microstructurii. Pentru a accesa proprietățile mecanice ale pastei / legăturii agregate și ale pastei, se efectuează mai întâi teste mecanice locale pe probe de sunet. Proprietățile mecanice sunt obținute prin curbe de efort unitar / deformație, în timp ce informații suplimentare sunt dezvăluite de câmpurile de deplasare și de deformație. Compararea rezultatelor obținute prin diferitele tipuri de teste face posibilă și evaluarea fiabilității rezultatelor obținute.

După această etapă, efectul degradării chimice asupra proprietăților mecanice ale legăturii și ale pastei este evaluat într-o singură configurație de test, în raport cu rata de degradare chimică. În acest sens, evoluția proprietăților mecanice în funcție de rata de degradare chimică este analizată cu referire la alte aspecte conexe, cum ar fi dizolvarea chimică sau apariția fisurilor. Prin urmare, analiza rezultatelor obținute sugerează explorarea legăturii care există între fenomene de natură diferită, chimice și mecanice, dar și verificarea fiabilității rezultatelor prin utilizarea mai multor metode.

6.1. Analize la scara microstructurii

La scara microstructurii, au fost utilizate analize de imagine pentru a măsura grosimea degradată a pastei de ciment și a ITZ. Măsurătorile efectuate la interfață, pe partea pastă, au fost considerate reprezentative pentru ITZ. În total, măsurarea adâncimii degradate a fost efectuată pentru fiecare dintre cele cinci timpi de degradare pe 5 probe de pastă de ciment și 5 probe compozite. Apoi, concentrațiile chimice ale ITZ și ale pastei de ciment au fost evaluate prin analize chimice EDS, în urma măsurării concentrațiilor chimice elementare. După aceea, evoluția modulului Young în zona degradată a pastei de ciment a fost analizată prin micro indentare. Compararea rezultatelor acestor trei tehnici menționate - analiza imaginii, analiza chimică EDS și micro indentare - a făcut posibilă verificarea existenței corelațiilor între rezultatele obținute. În ceea ce privește analiza dizolvării chimice și a microindentării, acestea au fost efectuate pe 3 probe compozite pentru o singură perioadă de degradare - 4 zile, pe secțiuni lustruite. Observațiile la scara microstructurii au fost utilizate pentru a determina

cinetica degradării și starea de dizolvare chimică a pastei și a ITZ, precum și modificările proprietăților chimice și mecanice din zona degradată.

Cinetica degradării a fost măsurată în urma analizei nivelurilor de gri în zona degradată a ITZ și a pastei de ciment. Măsurarea grosimii degradate a ITZ (la interfață) și a pastei de ciment a permis determinarea unei dimensiuni mai caracteristice pentru starea de degradare - rata de degradare chimică δ obținută ca raport între aria zonei nedegradate și aria totală a secțiunii transversale. Evoluția grosimii degradate și a ratei de degradare chimică a pastei de ciment este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului. La început, evoluția ratei de degradare chimică a ITZ coincide cu cea a pastei de ciment. După un prag critic (care corespunde unei rate de degradare de 40%), cinetica degradării ITZ accelerează ușor, pentru a atinge o creștere relativă maximă de aproximativ 10%, probabil datorită creșterii porozității în urma dizolvării portlanditei din ITZ (Figura 5).

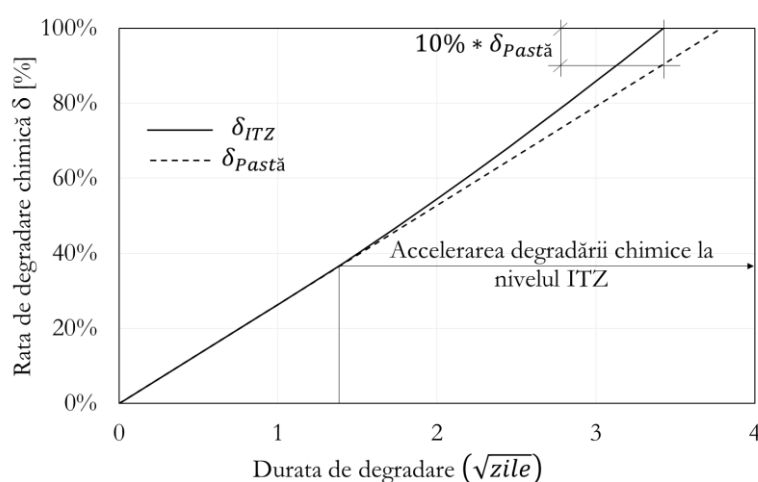


Figura 5 Cinetica degradării ITZ și a pastei de ciment

Caracterizarea degradării chimice în ITZ și în pasta de ciment a fost efectuată de SEM pentru un singur timp de degradare - 4 zile (rata de degradare de 56%). În starea nedegradată, a fost dezvăluită existența unei zone care corespunde ITZ, cu o grosime de aproximativ 15 μm în vecinătatea agregatului cu o compoziție chimică diferită. Apoi, evoluția dizolvării a fost studiată în zona degradată a ITZ și a pastei de ciment. În ciuda faptului că diferența dintre grosimea degradată a ITZ și pastă este redusă, diferența de dizolvare este semnificativă. ITZ, bogată în portlandită este supusă unei dizolvări semnificativ mai mari decât pasta de ciment. În partea degradată, raporturile Ca / Si sunt similare în ITZ și în pasta de ciment datorită existenței aceluiași substanțe chimice reziduale (Figura 6). Prin urmare, faptul că dizolvarea chimică este mai mare la nivelul ITZ și, prin urmare; în contact cu agregatul, poate avea repercusiuni semnificative asupra proprietăților mecanice ale legăturii pastă de ciment / agregat.

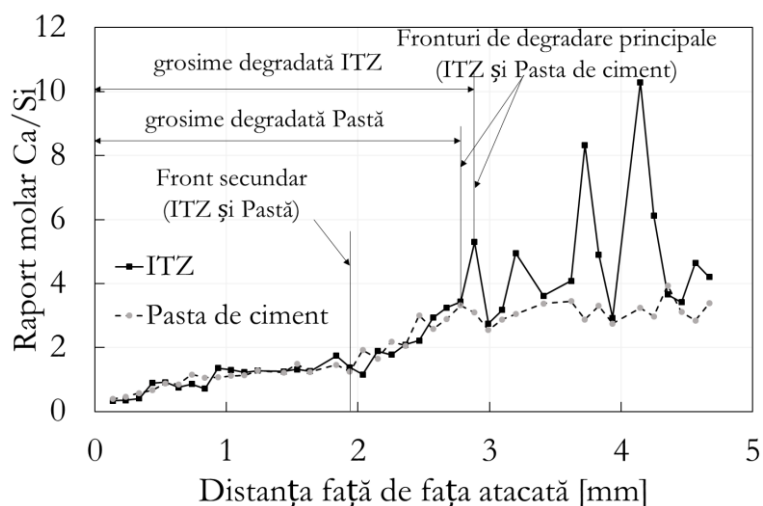


Figura 6 Profiluri de concentrații molare Ca/Si la nivelul zonelor degradate ale ITZ și ale pastei

După caracterizarea degradării chimice, micro indentarea a fost utilizată pentru a evalua evoluția modului Young al pastei de ciment în zona degradată. Această metodă a demonstrat existența a două zone în zona degradată a pastei în care evoluția modului Young este similară cu cea a nivelurilor de gri și a raportului Ca / Si (Figura 7).

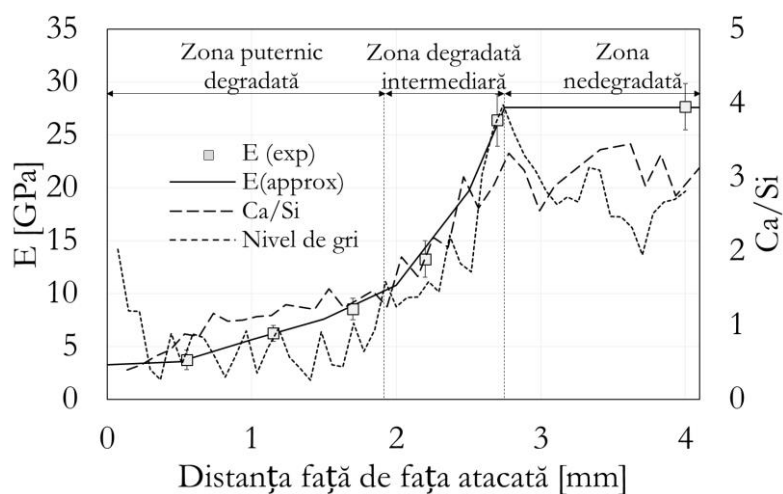


Figura 7 Evoluția modului lui Young, a raportului molar Ca/Si și a nivelului de gri în funcție de distanța față de fața atacată

Ulterior, corelația dintre modulul lui Young, raportul Ca / Si și nivelul de gri, permite extrapolarea existenței zonei foarte degradate și a zonei degradate intermediare la toate probele de pastă de ciment și compozite pastă de ciment / agregat. Cu toate acestea, pierderea rigidității poate fi mai mare la legătura pastă/agregat decât la pastă, deoarece ITZ prezintă o dizolvare de calciu semnificativ mai mare decât pasta de ciment.

6.2. Studiu la scara interfeței asupra proprietăților mecanice ale materialului nedegradat

În această secțiune, ne concentrăm asupra comportamentului mecanic al probelor nedegradate din pasta de ciment și compozite de pastă de ciment / agregate. Comportamentul mecanic al acestor probe se reflectă în proprietățile mecanice obținute prin teste mecanice de întindere și forfecare. În ceea ce privește testele de forfecare, acestea sunt efectuate în două configurații diferite, care includ o geometrie mai simplă, paralelipipedică și alta, mai complexă, în formă de Y răsturnat. Rezultatele obținute în urma testelor mecanice menționate, pe pastă și pe compozite, sunt apoi comparate în termeni de modul de elasticitate, eforturi unitare la rupere și câmpuri de deformare.

Aceste teste au fost efectuate folosind un protocol dezvoltat pe baza unui protocol deja existent, stabilit de Jebli (Jebli, 2016). Datorită naturii relativ inovatoare a abordării, o atenție deosebită sa concentrat asupra dezvoltării protocolului. În acest sens, adaptarea dispozitivelor de testare precum și adaptarea metodei observației DIC ocupat o parte semnificativă a volumului de lucru care s-a prelungit peste 12 luni. În cadrul acestui protocol experimental, unul dintre obiective a fost obținerea unei reprezentativități suficiente a rezultatelor. În acest sens, testele de întindere și forfecare în configurația Y răsturnat au fost efectuate pe 10 probe diferite pentru fiecare tip de probă (pastă și compozit turnat cu 2 orientări diferite). Într-adevăr, utilitatea efectuării a minimum 10 probe pentru fiecare tip diferit de test a fost indicată de Lhonneur și colab. (Lhonneur și colab., 2019). El a indicat că acest număr de teste a fost necesar pentru a obține o valoare medie reprezentativă a forței de rupere în testul de tracțiune. Pentru probele Y inversate, s-a efectuat același număr de teste pentru a permite compararea rezultatelor cu cele obținute prin testul de întindere (tracțiune). Pe de altă parte, testele de forfecare în configurația paralelipipedică au fost efectuate pe 3 eșantioane de fiecare tip, deoarece prin acest test se are în vedere doar o observație generală a proprietăților mecanice.

Testele de tracțiune pe pastă de ciment și probe compozite au permis compararea în termeni de Young Modulus și de tensiune la rupere prin curbe de efort unitar/deformație. Aceste curbe au fost obținute prin aproximarea liniară a semnalului inițial afectat de zgomot, deoarece comportamentul eșantionului a fost fragil.

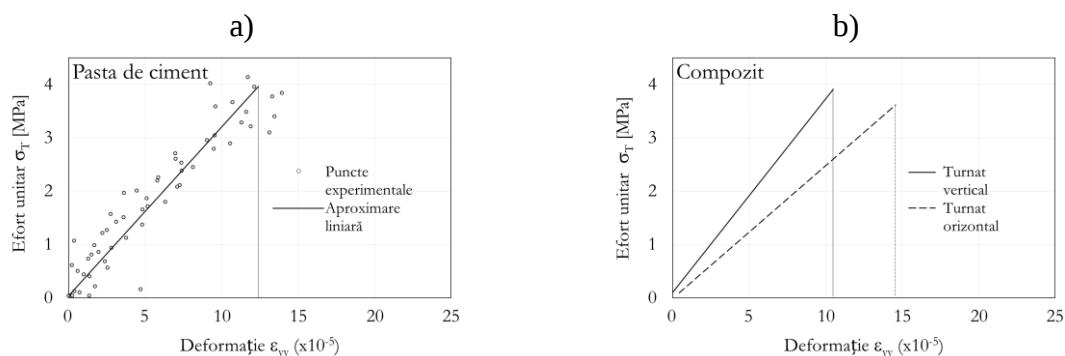


Figura 8 Curbe efort unitar/deformație obținute în urma încercărilor de întindere pe eșantioane din pasta de ciment a) și compozite b)

În ceea ce privește rigiditatea, comparația experimentală a modului lui Young al compozitelor cu cel teoretic în cazul unei legături perfecte face posibilă evidențierea influenței prezenței ITZ. Modulul Young al compozitelor reale este mai mic decât cel corespunzător cazului ideal al unei legături perfecte. Această observație este în acord cu ideea generală dedusă la scara

macroscopică conform căreia imperfecțiunea legăturii pastă / agregat are un efect negativ asupra modului lui Young global al betonului (Lee și Park, 2008; Sun și colab., 2007). De asemenea, se remarcă faptul că rezistențele la tracțiune ale compozitelor obținute în prezentul studiu sunt mai mari decât cele obținute în alte studii care au utilizat formulări similare (Nguyen, 2013; Yuan și Odler, 1987; Zimbelman, 1985). Această diferență poate fi explicată prin alegerea protocolului de fabricație care favorizează o legătură puternică pastă / agregat, precum și prin efectul de scară generat de dimensiunile mai mici ale probelor utilizate în acest studiu comparativ cu celelalte. O diferență vizibilă în modulul de elasticitate și tensiune la rupere a fost observată între compozite turnate vertical și compozite turnate orizontal, urmând o fenomenologie similară cu sângerarea întâlnită în betonul real.

În ceea ce privește testele de forfecare, probele paralelipipedice, au evidențiat efectul ITZ asupra proprietăților mecanice ale legăturilor pastă de ciment / agregat. Acest efect se manifestă prin rigiditate mai redusă și rezistență mai mică a legăturii pastă de ciment / agregat. Când comparăm compozitele și pasta de ciment, observăm mai întâi că cele două tipuri de compozite au solicitări de rupere mai mici decât pasta de ciment, din cauza fragilității legăturii pastă / agregat. De asemenea, s-a observat că compozitele turnate orizontal prezintă o tensiune medie la rupere, care este de aproximativ jumătate din cea a compozitelor turnate vertical, probabil datorită unui fenomen similar sângerării. În plus, un efect de slăbire al ITZ asupra legăturii pastă / agregat este remarcat pe probele compozite turnate orizontal care prezintă moduli de forfecare mai mici decât cele ale pastei.

Într-adevăr, acest tip de test poate fi considerat reprezentativ pentru rezistența la forfecare a legăturilor pastă/agregat, deoarece ruperea are loc la interfață, într-o zonă în care forfecarea nu este perturbată de tensiunea parazitară semnificativă. Rezistența la forfecare a compozitului turnat vertical este de două ori mai mare decât a compozitelor turnate orizontal, arătând o influență puternică a sensului de turnare.

În plus față de aceste rezultate, se observă o dispersie mare în măsurarea modulelor lui Young. Această dispersie poate fi atribuită măsurării deplasărilor foarte mici, care sunt aproape de limita metodei, elementelor de discretizare mari care poate amplifica efectul defectelor locale și defectelor de verticalitate a probei. Două tipuri de teste de forfecare au fost efectuate pe probe de pastă de ciment și compozite: pe probe paralelipipedice și în formă de Y inversate. Aceste două tipuri de test relevă o stare complexă de solicitare / deformație în care forfecarea rămâne predominantă.

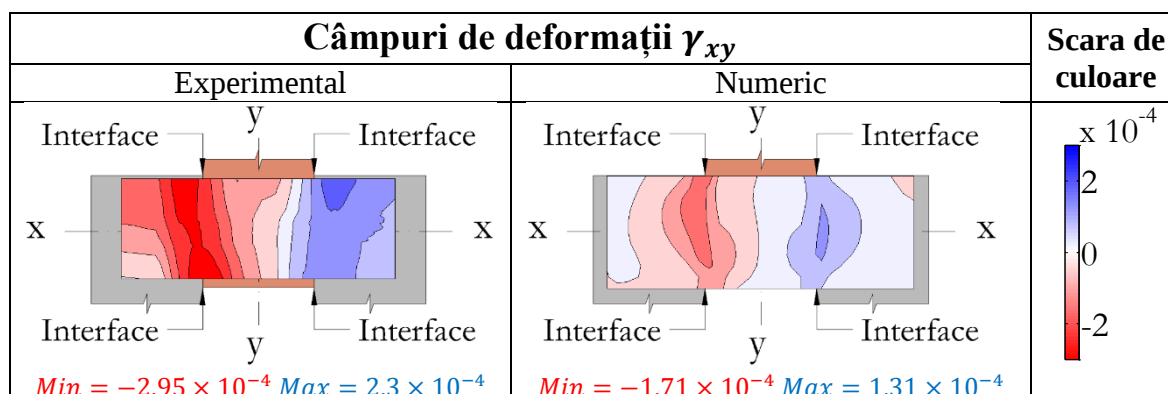


Figura 9 Comparație între câmpurile de deformație de forfecare ale eșantionului compozit în formă de Y răsturnat real (experimental) și modelat numeric

Analiza rezultatelor obținute pe probele în formă de Y a permis, de asemenea, o comparație a rezultatelor obținute pentru celelalte teste, pentru a verifica fiabilitatea acestora. Valorile medii ale modulelor de elasticitate obținute în urma diferitelor teste sunt fiabile, în ciuda unei anumite dispersii a valorilor legate de condițiile specifice generate de scara redusă de observare. Această afirmație este susținută de similaritatea forțelor experimentale de încărcare cu cele rezultate dintr-o simulare a comportamentului elastic al probelor din pastă sub formă de Y inversat, unde modulul de elasticitate a fost considerat egal cu cel măsurat în urma testelor de tracțiune. În plus, efectul de slăbire al ITZ este confirmat de același tip de simulare pe probe compozite, deoarece modelul numeric care consideră legătura pastă de ciment agregat perfectă prezintă deformății mai mici decât proba reală, pentru condiții limită similare (Figura 9).

Peste toate testele de tracțiune și forfecare, s-a observat o diferență vizibilă între compozite turnate vertical și compozite turnate orizontal în ceea ce privește efortul unitar la rupere în întindere și modulul de elasticitate. Compozițiile turnate vertical s-au dovedit a fi mai puternice și mai rigide. Ținând cont de această remarcă, a fost menționată posibilitatea studierii efectului orientării eșantionului asupra proprietăților mecanice ale interfeței prin ajustarea orientării direcției de turnare. Prin testele mecanice efectuate pe probe nedegradate, vulnerabilitatea materialului la întindere ne-a determinat să alegem acest tip de test pentru studiul probelor degradate.

6.3. Influența levigării asupra proprietăților mecanice ale betonului la scara interfeței

În această subsecțiune, efectul levigării asupra proprietăților mecanice ale pastei de ciment și ale compozitelor din pastă de ciment / agregate a fost investigat prin teste de întindere. Efectul degradării chimice asupra rigidității și rezistenței probelor va fi evaluat prin curbe de efort unitar / deformăție. Această analiză va fi completată de o discuție a influenței fisurilor care se observă asupra acestor probe degradate. În acest sens, pentru fiecare rată de degradare asociată cu cei 5 timpi de degradare, au fost analizate 10 probe de pastă de ciment și 10 compozite. Se menționează că probele compozite turnate vertical au fost utilizate pentru testare datorită unei legături pastă / agregat mai puternice decât în cazul compozitelor turnate orizontal. Alegerea acestui tip de compozit a făcut posibilă păstrarea aderenței suficiente între pastă și agregat pentru rate de degradare ridicate, pentru a putea observa pierderea de aderență la interfață pe o zonă suficient de mare.

La fel ca în cazul probelor nedegradate, proprietățile mecanice ale celor degradate au fost obținute prin curbe de efort unitar / deformăție (Figura 10). Cu toate acestea, spre deosebire de eșantioanele nedegradate, curbele efort unitar/deformăție ale eșantioanelor degradate nu sunt simple liniare și au fost approximate prin curbe polinomiale.

Neliniaritatea este o consecință a fisurării pe fața observată. Se poate observa, de asemenea, că partea neliniară a curbilor crește odată cu rata de degradare chimică, ca apariție a fisurilor pentru eforturi din ce în ce mai mici. De fapt, pentru o rată de degradare chimică mai mare de 60%, curbele de efort unitar / deformăție nu au mai fost afișate, deoarece probele au devenit prefisurate.

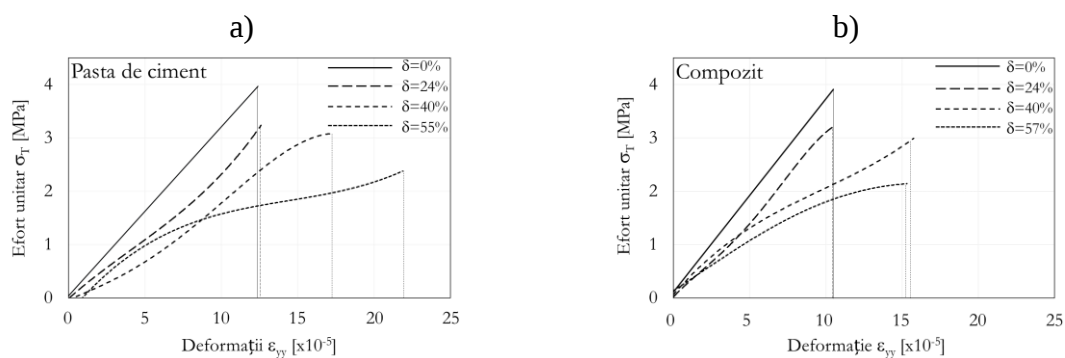


Figura 10 Curbe efort unitar/deformație pentru eșantioane degradate din pasta de ciment a) și compozite b)

Deci, testele de întindere cuplate cu CIN pentru măsurarea eforturilor și vizualizarea fisurilor au permis observarea generală a comportamentului mecanic al legăturii pastă de ciment/agregat. Această observație globală poate fi rezumată printr-un grafic care ilustrează evoluția în funcție de rata de degradare chimică a trei mărimi caracteristice pentru comportamentul mecanic al legăturii pastă de ciment/agregat. Acestea sunt raportul dintre eforturile unitare la rupere σ_{Tr} al compozitului și cel al pastei de ciment, raportul dintre modulurile lui Young, al compozitului real și ideal și procentul de compozite care prezintă ruperi la interfață (Figura 11). Pentru rate de degradare chimice mai mici de aproximativ 25%, aderența dintre pasta de ciment și agregat poate fi calificată ca fiind bună, deoarece scăderea modulului Young este mică și compozitele prezintă ruperi în pasta de ciment pentru solicitări similare cu cele ale pastei de ciment. Faza următoare, până la 60%, se poate distinge printr-o scădere a aderenței, deoarece modulul Young scade mai repede și mai multe eșantioane încep să prezinte ruperi la interfață. Cu toate acestea, efortul unitar mediu la rupere rămâne aproape de cel al pastei de ciment. Dar pentru rate de degradare chimică mai mari de 60%, eșantioanele devin prefisurate, compozitele prezintă ruperi la interfețe, pentru solicitări care ajung aproape la zero atunci când interfața este degradată în integralitatea sa, indicând o pierdere completă de adeziune.

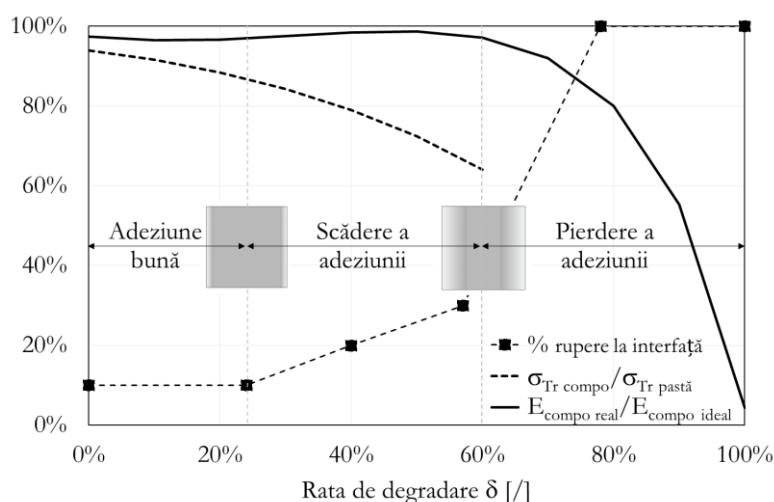


Figura 11 Progresul pierderii adeziunii dintre pasta de ciment și agregat în funcție de rata de degradare chimică

În urma acestor observații, în cadrul acestei secțiuni, a fost evidențiată natura efectului degradării chimice prin levigare asupra proprietăților mecanice ale pastei de ciment și a

compozitelor paste / agregate la scară locală. Diferențele observate între degradarea chimică a pastei de ciment și cea a ITZ s-au reflectat în comportamentul mecanic al probelor de pastă de ciment și al compozitelor. Degradarea chimică a ITZ a fost mai pronunțată decât cea a pastei de ciment datorită dizolvării chimice importante a portlanditei care se găsește în exces în ITZ sănătoasă. Dizolvarea puternică la ITZ a dus la o creștere a porozității care a generat o ușoară accelerare a cineticii degradării. În ceea ce privește comportamentul mecanic, levigarea generează o scădere semnificativă a modulului Young și a efortului unitar de întindere a compozitelor. Printre alte aspecte, aceasta este în principal o consecință a dizolvării chimice semnificative care are loc în ITZ. Scăderea proprietăților mecanice ale compozitului este mai mare decât cea a pastei de ciment și culminează cu o pierdere completă a aderenței interfeței în zona degradată.

6.4. Discuție asupra rezultatelor experimentale

Au fost utilizate analize la scară microstructură și teste mecanice la scară locală pentru a interpreta comportamentul mecanic al pastei și legăturii pastă / agregat. Strategia adoptată a fost evaluarea efectului ITZ asupra comportamentului mecanic al pastei de ciment și al legăturii cu agregatul în stare nedegradată și degradată, luând pasta de ciment ca referință.

În acest sens, configurația de bază este reprezentată de probele paralelipipedice în pastă și compozite turnate vertical. Restul eşantioanelor au fost utilizate numai pentru teste mecanice într-o stare nedegradată, pentru a verifica anumite aspecte observate în configurația de bază sau pentru a adăuga informații suplimentare utile în interpretarea problemei generale. Primul aspect abordat a fost cinetica degradării pastei de ciment și a ITZ, datorită măsurării grosimii degradate prin analiza imaginii pentru mai mulți timpi de degradare. Acest lucru a permis calcularea ratelor de degradare chimică, utilizate ca variabilă caracteristică pentru starea de degradare chimică. Datorită naturii difuzive a propagării degradării chimice, cinetica degradării pastelor de ciment este proporțională cu rădăcina pătrată a timpului. În schimb, cea a ITZ coincide inițial cu cea a pastei, dar accelerează ușor după un prag critic pentru a atinge o diferență relativă maximă de 10%. Accelerarea cineticii degradării ITZ relativ la pasta de ciment este probabil o consecință a difuzivității crescute generate de porozitatea mare care s-a format ca urmare a dizolvării chimice a portlanditei.

Pentru a completa caracterizarea degradării chimice, determinarea cineticii degradării a fost însoțită de o analiză a dizolvării chimice, prin măsurători efectuate de EDS. Dizolvarea chimică a fost evaluată prin distribuția spațială a raporturilor molare Ca / Si în microstructura pastei de ciment și ITZ pe probe compozite pentru un singur timp de degradare. Prin urmare, prin observarea distribuției spațiale a raporturilor Ca / Si în zonele nedegradate și degradate, valorile grosimii degradate măsurate prin analiza imaginii au fost confirmate. În afară de aceasta, prin aceeași distribuție spațială a rapoartelor Ca / Si, în zona degradată a pastei de ciment și ITZ, s-a relevat existența unei zone intermediare și a unei zone puternic degradate. În ceea ce privește amploarea dizolvării chimice, s-a constatat că decalcificarea pronunțată în zona degradată a ITZ este consecința dizolvării extinse a portlanditei.

După caracterizarea degradării chimice, încă la scara microstructurii, a fost utilizată micro indentarea pentru a investiga efectul levigării asupra modulului Young în zona degradată a pastei de ciment. Rezultatele arată o corelație clară între nivelul de gri măsurat prin analiza

imaginii, raportul Ca / Si și modulul lui Young. Deci, prin analogie cu nivelurile de gri, se consideră că zona degradată a ITZ și a pastei de ciment este formată dintr-o zonă intermediară cu rigiditate medie descrescătoare și o zonă puternic degradată cu rigiditate redusă.

La scară locală, au fost efectuate teste de întindere și forfecare pentru a evalua efectul ITZ asupra comportamentului mecanic al pastei de ciment și al legăturii pastă/agregat, prin curbe efort unitar / deformație. Acest efect al ITZ se manifestă prin existența legăturilor mai puțin rigide și mai puțin rezistente în comparație cu pasta de ciment. Această afirmație are o natură destul de calitativă și nu poate fi cuantificată în prezent, deoarece în unele cazuri sunt necesare măsurători suplimentare pentru a accesa modulele de elasticitate și eforturile la rupere ale pastei de ciment și ITZ. În acest context, luând în considerare dificultatea de a măsura deformații foarte mici, a apărut problema fiabilității rezultatelor. În ciuda unei dispersii destul de mari, fiabilitatea valorilor medii ale modulelor elastice a fost confirmată pe probele paralelipipedice supuse la forfecare și prin teste pe probe Y inversate. Informații suplimentare sunt reprezentate de diferența vizibilă dintre calitatea legăturii pentru compozite turnate vertical și pentru cele turnate orizontal.

În ceea ce privește probele degradate, au fost efectuate numai teste de întindere pe pastă și compozite turnate vertical. Evoluția comportamentului mecanic al probelor a fost analizată în funcție de rata degradării chimice. Această rată de degradare chimică este raportul dintre aria zonei degradate și aria totală a secțiunii transversale. În ceea ce privește rigiditatea, influența ITZ s-a concretizat prin slăbirea legăturii pastă de ciment / agregat care devine mai pronunțată în urma degradării chimice. Acest aspect este dezvăluit de evoluția modulului lui Young al compozitului în funcție de rata de degradare chimică, care suferă o scădere mai mare decât cea a pastei de ciment din cauza dizolvării semnificative în cadrul ITZ. În afară de aceasta, luând în considerare faptul că modulul Young a fost măsurat prin micro indentare și teste mecanice, s-a făcut o comparație între valorile obținute prin cele două metode. În ciuda faptului că valorile medii obținute de cele două tipuri de teste sunt apropiate, dispersia mai mare a valorilor obținute prin testul de întindere indică o supraestimare generată de incertitudinile asociate instalației. În ceea ce privește eforturile la rupere, s-a observat că cele ale compozitelor scad mai rapid în funcție de rata de degradare chimică decât cele ale pastei de ciment. Pentru probele de pastă de ciment, evoluția efortului la rupere arată o dependență aproape liniară de rata de degradare chimică, care este probabil favorizată de fisurarea superficială. În schimb, pentru probele compozite, stresul mediu la rupere este apropiat de cel al pastei de ciment până la o anumită rată de degradare critică. Această rată de degradare chimică critică corespunde debutului pre-fisurării și localizării ruperii la interfața pastă / agregat. După această rată de degradare chimică critică, pierderea efortului la rupere în întindere a compozitului accelerează mai mult decât cea a pastei de ciment, posibil datorită unei adâncimi mai mari de fisurare. În cele din urmă, pierderea aderenței pastă / agregat este completă atunci când ITZ este complet degradată.

7. Concluzii generale

Levigarea betonului, ca și alte fenomene chimice, produce modificări ale microstructurii și dă naștere unei patologii care reduce durabilitatea structurilor. În beton, în special degradat, ITZ care se formează între pasta de ciment și agregat este o zonă care afectează proprietățile mecanice ale legăturii pastă/agregat. Cu toate acestea, din cauza dificultății de concentrare asupra acestei zone, comportamentul mecanic al betonului la scara locală a interfeței pastă/agregat rămâne insuficient explorat.

O mai bună cunoaștere a comportamentului mecanic al structurilor din beton necesită, prin urmare, o mai bună înțelegere a fenomenelor care apar la scara locală a legăturii pastă de ciment / agregat. În acest context, această teză și-a propus să exploreze efectul levigării asupra comportamentului mecanic al betonului la scară locală, analizând și metodele experimentale de investigație utilizate.

Această problemă de cercetare nu este totuși complet neexplorată, deoarece caracteristicile de bază ale scenariului de levigare au fost deja evidențiate, în principal prin observații la scară microscopică. De fapt, levigarea implică dizolvarea parțială a matricei de ciment. Consecințele acestei degradări sunt amplificate de ITZ care promovează accelerarea cineticii degradării și dizolvarea chimică semnificativă.

În ciuda faptului că această fenomenologie generală este cunoscută, este necesară o investigație concentrată asupra legăturii pastă de ciment / agregat pentru a arunca o privire mai locală asupra influenței acestor efecte asupra proprietăților mecanice. A fost creat un protocol experimental pentru a permite caracterizarea degradării chimice și a comportamentului mecanic al materialului. Acest protocol experimental a fost implementat în timpul tezei lui Jebli (Jebli, 2016). În studiul de față, acest protocol a evoluat pentru a extinde domeniul de investigație la relațiile care există între progresul degradării chimice și scăderea proprietăților mecanice ale pastei de ciment / legătura agregată și ale pastei.

Acest obiectiv a fost facilitat de utilizarea eșantioanelor cu o geometrie specifică pentru a permite măsurarea zonei degradate, precum și a efortului mecanic mediu pe secțiunea transversală. Acestea sunt probe de pastă de ciment și compozite pastă de ciment / agregate cu o secțiune transversală pătrată de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, în două forme diferite: probe paralelipipedice și probe în formă de Y inversate. Probele compozite paralelipipedice au fost fabricate cu două orientări diferite în raport cu direcția de turnare: compozite turnate în poziție verticală și în poziție orizontală. A doua orientare a fost utilizată pentru a simula sângerarea în beton real. Degradarea chimică a fost realizată utilizând azotatul de amoniu ca soluție agresivă pentru a permite accelerarea degradării în comparație cu scenariul real, dar și o răspândire similară. Această degradare a fost aplicată unidirecțional, doar pentru configurația paralelipipedică, pe pasta de ciment și probele compozite turnate în poziție verticală.

În cadrul general al explorării comportamentului chimic și mecanic al betonului la scară locală, primul aspect abordat a fost cinetica degradării pastei și a ITZ. Determinarea cineticii degradării a fost posibilă prin măsurarea adâncimilor degradate pe secțiuni transversale pentru mai mulți timpi de degradare. Acest lucru s-a făcut datorită contrastului dintre nivelurile de gri observate între zona nedegradată și cea degradată, care a permis măsurarea adâncimilor degradate pentru mai mulți timpi de degradare în urma analizei imaginilor secțiunilor transversale. Acest tip de analiză a fost completat de analiza concentrațiilor chimice, efectuată prin MEB EDS și care a

permis confirmarea adâncimilor degradate obținute prin analiza imaginii, precum și evaluarea dizolvării calciului în ITZ și în pasta de ciment. Apoi, pentru a evidenția efectul degradării chimice asupra unei proprietăți mecanice a pastei de ciment, micro-indentarea a fost utilizată pentru a determina evoluția modului Young în zona degradată.

Analiza testelor de microindentare este utilă și în perspectiva abordării multi-scară, deoarece permite calculul unei mărimi, modulul Young, obținut și în urma tratamentului testelor mecanice la scară locală.

Aceste teste de tracțiune și forfecare la scară locală au fost efectuate pe probe de pastă de ciment și compozite și cuplate cu corelația digitală a imaginii (CIN) pentru a calcula deplasarea și câmpurile de deformare. Măsurările de deplasare și deformare prin CIN au fost efectuate folosind o cameră de înaltă rezoluție, pentru a obține o precizie suficientă în măsurarea deformațiilor locale. O atenție deosebită a fost acordată testării la tracțiune pentru a reduce dispersia rezultatelor, folosind accesorii suplimentare pentru a reduce defectele geometrice și a minimiza impactul acestora asupra rezultatelor experimentale.

Testele de forfecare pe probe paralelipipedice și testele de forfecare pe probe în formă de Y inversate au fost efectuate în principal pentru a compara rezultatele lor cu cele obținute prin teste de întindere. Rezultatele obținute în urma analizelor menționate mai sus au fost interpretate în principal prin compararea proprietăților pastei de ciment și a legăturii pastă de ciment / agregat.

În ceea ce privește rezultatele experimentale, primul aspect abordat a fost cinetica degradării. În ceea ce privește pasta de ciment, grosimea degradată urmează o evoluție proporțională cu rădăcina pătrată a timpului; factorul de proporționalitate fiind în concordanță cu valorile indicate în literatură. În ceea ce privește ITZ, adâncimea degradată arată inițial o evoluție similară cu cea a pastei de ciment, dar care se accelerează după un prag critic. Diferența relativă maximă dintre adâncimea degradată a pastei de ciment și cea a ITZ este de aproximativ 10% atunci când ITZ este complet degradată. Această accelerare a cineticii degradării ITZ este probabil un efect al difuzivității crescute generate de porozitatea ridicată creată ca urmare a dizolvării importante.

Analiza dizolvării chimice a fost efectuată pentru a compara amploarea și distribuția dizolvării calciului în zona degradată a ITZ și a pastei de ciment. Această analiză a fost efectuată pe probe compozite turnate vertical pentru un singur timp de degradare, primul pentru care s-au observat diferențe între grosimile degradate ale pastei și cele ale ITZ. Indicatorul ales pentru a ilustra starea de degradare chimică a fost raportul molar Ca / Si, a cărui distribuție a fost obținută de-a lungul profilurilor liniare. În principiu, s-a observat că zonele degradate ale ITZ și ale pastei sunt formate dintr-o zonă foarte degradată și o zonă degradată intermediară. În zona foarte degradată, raporturile Ca / Si sunt reduse, în timp ce în zona intermediară, raporturile Ca / Si arată o variație pronunțată între valorile reduse întâlnite în zona foarte degradată și valorile ridicate întâlnite în zona nedegradată.

Folosind aceste informații, în primul rând, delimitarea celor trei zone de degradare a permis confirmarea grosimii degradate măsurate prin analiza imaginii. În al doilea rând, distribuția valorilor locale ale raportului Ca / Si a indicat o dizolvare mai mare a portlanditei la ITZ comparativ cu pasta de ciment. Ulterior, o primă ilustrare a efectului degradării chimice asupra proprietăților mecanice ale pastei a fost obținută prin compararea evoluției nivelurilor de gri, a

raportului Ca / Si și a modulului lui Young obținut prin micro indentare. Prin compararea evoluțiilor acestor trei cantități, s-a observat o corelație evidentă între ele. Acestea prezintă tendințe similare în zona foarte degradată și în zona degradată intermediară. Într-adevăr, datorită corelației dintre nivelul de gri și modulul lui Young, analiza imaginii indică pentru toate eșantioanele, atât în pastă, cât și în ITZ, existența unor zone foarte degradate și intermediare degradate. Cu toate acestea, scăderea modulului Young al ITZ este probabil mai mare decât cea a pastei de ciment, din cauza dizolvării chimice mai mari. Acest aspect poate fi verificat în urma testelor mecanice locale pe probe de pastă și compozite. În ceea ce privește testele mecanice, acestea au fost efectuate mai întâi într-o stare nedegradată în toate configurațiile pentru a investiga la nivel global particularitățile comportamentului mecanic al legăturii pastă de ciment/agregat și a pastei de ciment. Determinarea modulurilor elastice și a solicitării la rupere a probelor a fost efectuată din curbele de efort unitar/ deformare obținute în zonele de interes solicitate în întindere sau forfecare. Ca regulă generală, efectul ITZ se manifestă la interfețele pastă / agregat prin moduli mai mici (Young și forfecare) și eforturi unitare mai mici la rupere decât pasta. Efectul orientării turnării este vizibil deoarece legătura pastă / agregat a compozitelor turnate orizontal este mai puțin rigidă și mai puțin rezistentă decât cea a compozitelor turnate vertical. Aceste observații au fost completate de analiza stării de deformare pe întreaga față analizată a probei. Aceste câmpuri de deformări au indicat prezența deformațiilor așteptate în zonele de interes, dar și concentrații de deformații semnificative în zonele de încărcare care, în unele cazuri, accelerează ruperea.

În ceea ce privește testele de forfecare pe probe inversate în formă de Y, rezultatele lor au fost utilizate pentru a le confirma pe cele obținute prin alte tipuri de teste. Modulele de forfecare măsurate pe pasta în formă de Y și probele compozite sunt în concordanță cu cele măsurate pe alte tipuri de teste, confirmând inițial valorile obținute folosind CIN. În plus, pe probele inversate în formă de Y, valoarea medie a modulului Young al pastei de ciment obținută în tensiune, precum și efectul de slăbire al ITZ asupra legăturii pastă de ciment / agregat au fost confirmate printr-o simulare în domeniul elastic.

Ulterior, efectul levigării asupra comportamentului mecanic al pastei de ciment și al legăturii pastă / agregat a fost analizat în urma testelor de întindere pe probe paralelipipedice de pastă de ciment și compozite turnate vertical. Această configurație a fost aleasă pentru a aplica cea mai agresivă solicitare mecanică asupra materialului (întindere). În ceea ce privește compozitul turnat vertical, acestea au fost alese pentru a putea păstra aderența dintre pastă și agregat pentru stări de degradare ridicată. Evoluția proprietăților mecanice a fost analizată în funcție de progresul degradării chimice pentru mai mulți timpi de degradare. Cantitatea aleasă pentru a caracteriza progresul degradării este rata de degradare chimică. Această cantitate este egală cu raportul dintre aria zonei degradate și aria totală a secțiunii transversale. Determinarea sa a fost posibilă datorită cunoașterii adâncimii degradate. Pentru eșantionul compozit, rata de degradare chimică corespunzătoare a fost calculată la interfață și considerată reprezentativă pentru ITZ. Astfel, evoluția modulelor și a tensiunilor lui Young la ruperea pastei de ciment și a probelor compozite au fost obținute în funcție de rata de degradare chimică. Scăderea modulului compozit al lui Young în funcție de rata de degradare chimică este mai mare decât cea a pastei de ciment, datorită dizolvării chimice semnificative în cadrul ITZ. O comparație între modulele Young ale pastei nedegradate și degradate obținute prin micro indentare și teste de întindere confirmă valorile medii obținute, care sunt apropiate (diferență mai mică de 10%). Pe de altă parte, dispersia modulului Young obținută prin teste de întindere este amplificată de influența incertitudinii asupra condițiilor de instalare.

În ceea ce privește eforturile la ruperea pastei de ciment și a compozitelor, modificările acestora în funcție de rata de degradare chimică au fost analizate cu referire la fisurare, care se observă pe câmpurile de deplasare. Pe eșantioanele de pastă de ciment, efortul unitar în momentul inițierii fisurii arată o scădere accentuată în funcție de rata de degradare chimică care ajunge chiar la zero după momentul în care eșantioanele devin pre-fisurate înainte de încărcare. Cu toate acestea, faptul că evoluția stresului la ruperea pastei de ciment arată o scădere mai puțin pronunțată și cvasi-liniară sugerează că fisurarea este limitată la o zonă superficială. În cazul compozitelor, eforturile unitare la rupere urmează inițial o tendință similară cu cea a pastei de ciment, atunci când ruperea apare mai ales în pasta de ciment, dar care se schimbă atunci când pre-fisurarea apare la interfață. După rata de degradare chimică care corespunde debutului pre-fisurării, ruperea apare la interfață pentru eforturi care scad semnificativ, până la zero pentru o rată de degradare chimică de 100%. În acest stadiu, decoeziunea legăturii pastă / agregat în zona degradată este completă. O observație generală a comportamentului mecanic al probelor indică faptul că pierderea aderenței dintre pastă și compozit are loc într-o manieră treptată, dar accelerată. Acest lucru este promovat inițial prin dizolvarea chimică semnificativă în ITZ și apoi prin fisurarea interfețelor pastă / agregat.

În general, concluzia principală se referă la mecanismul prin care ITZ influențează comportamentul interfeței de ciment / agregat după levigare. În primul rând, apare o accelerare a cineticii degradării ITZ în raport cu pasta de ciment datorită creșterii porozității generate de dizolvarea portlanditei. Cu toate acestea, diferența relativă rămâne mică. În contrast, degradarea chimică mai pronunțată a ITZ are ca rezultat o scădere mult mai mare a proprietăților mecanice ale legăturii pastă / agregat comparativ cu pasta de ciment. Acest lucru confirmă pierderea aderenței dintre pasta de ciment și agregat în zona degradată.

O a doua parte a studiului a vizat adaptarea metodelor de investigare a parametrilor de origine chimică și mecanică a betonului la scara locală a legăturii pastă / agregat. Cuplarea dintre analiza imaginii digitale și EDS a fost utilizată pentru a determina grosimea degradată și distribuția dizolvării calciului în zona degradată. Încă la scara microstructurii, micro indentarea a permis să se sublinieze o evoluție similară a modului Young al pastei de ciment cu cel al cantităților măsurate prin analiza imaginii și EDS. La scară locală, a fost propus un nou mod de a simula efectul sângerării betonului pe legătura pastă / agregat prin variația orientării probei în timpul fabricării. În plus, analiza câmpurilor de deplasare a evidențiat apariția fisurilor în timpul testării mecanice și nivelul de efort la care apare. Perspectivile legate de identificarea parametrilor mecanici la scara locală pentru alimentarea modelelor numerice la scara macroscopică vor fi discutate în paragraful următor.

8. Perspective

În perspectivă, se preconizează adaptarea protocolului experimental pentru a determina relațiilor constitutive ale betonului la scară locală (pastă, agregat, legătură pastă / agregat) în diferite scenarii (formulări diferite și patologii diferite). Acest lucru este necesar pentru a permite implementarea acestor relații constitutive în modele numerice, odată ce parametrii mecanici au fost caracterizați.

În plus, utilizarea tehnicilor de observare optică pentru a estima modificările proprietăților mecanice ale pastei de ciment și ITZ poate ajuta la simplificarea procedurii experimentale, dar necesită validare prin analize suplimentare. Această perspectivă se bazează pe observația, făcută în acest studiu, că evoluția nivelului de gri în zona degradată a pastei de ciment este similară cu cea a modului Young. Avantajul acestei abordări ar fi posibilitatea de a utiliza o măsurare tehnică simplă, observarea optică, pentru a estima cantități a căror măsurare implică de obicei semnificativ mai multe constrângeri. Validarea pe loturi reprezentative de eșantioane ar putea permite extrapolarea rezultatelor la o gamă mai largă de cazuri.

La nivel local, se are în vedere pe termen mediu determinarea relațiilor constitutive ale pastei de ciment și ale legăturii pastă / agregat în tensiune și forfecare. În acest context, o provocare ar fi obținerea rupturilor prin stări simple de tensiune (tensiune sau forfecare). O astfel de configurație ar permite determinarea rezistențelor mecanice ale pastei de ciment și ale legăturii pasta de ciment / agregat. Ca parte a programului de cercetare actual, sunt în curs de desfășurare alte tipuri de teste care implică o stare de efort complexă. Obiectivul acestor teste este de a determina criteriul de rupere al pastei de ciment și al legăturii pastă de ciment / agregat, precum și energia de fisurare. În timpul acestui studiu, s-a observat că dificultatea de a efectua teste mecanice fiabile rezidă mai presus de toate în controlul condițiilor la limită experimentale. În acest context, pentru a facilita efectuarea testelor mecanice, a fost proiectat un nou dispozitiv de testare. Dispozitivul conceput pentru a satisface cerințele menționate este un cadru de testare modular.

Principiul acestui dispozitiv constă în posibilitatea de a efectua mai multe tipuri de teste pe același cadru de bază prin adaptarea suportului și a sistemului de încărcare. Avantajele acestui dispozitiv sunt controlul condițiilor limită (încărcare și suporturi) și observarea eșantionului în ansamblu. În afară de încărcarea verticală activă de-a lungul axei yy, este posibilă închiderea orizontală pasivă de-a lungul axei xx. Acest dispozitiv permite efectuarea testelor de încovoiere, forfecare și compresie și monitorizarea fisurilor în diferite configurații geometrice. Acest dispozitiv este utilizat în prezent pentru încercări de încovoiere în poziție variabilă pentru a studia fisurarea și rupere probelor în modul mixt de întindere și forfecare.

În ceea ce privește implementarea legilor de comportament obținute experimental în modele care simulează comportarea betonului la scări mai mari, aceasta depinde de calitatea materialului și a gradul de conformitate cu materialul real. Pentru a compara cele două cazuri, se pot efectua analize la scara microstructurii.

O altă modalitate de a reduce decalajul dintre proprietățile probelor utilizate pentru studiul experimental și cele ale betonului propriu-zis este realizarea de probe în mortar și compozite de mortar / agregat. Acest tip de probe ar face posibilă obținerea unei distribuții spațiale a pastei de ciment și a agregatului mai apropiată de cea a betonului, utilă pentru validarea observațiilor făcute în cazul mai simplu al pastelor de ciment și a probelor de pastă de ciment / agregat.

O altă perspectivă luată în considerare este reprezentată de îmbunătățirea și adaptarea tehnicilor de corelare a imaginilor digitale (numerice) pentru a determina parametri elastici ai legăturii pastă / agregat. Acest aspect este problematic în cazul betoanelor de înaltă performanță care au grosimi ITZ reduse și, prin urmare, gradienti în proprietăți mecanice care sunt greu de caracterizat. Tehnici de analiză inversă bazate pe interpretarea câmpurilor de deplasare și deformare pot fi utilizate pentru a identifica acești parametri. Într-adevăr, o scurtă simulare a comportamentului mecanic în domeniul elastic al eșantioanelor sub formă de Y inversat reprezintă o abordare a problemei care este orientată în această direcție. Abordarea prezentată poate fi utilă și pentru măsurarea contracției, care este un aspect esențial în comportamentul mecanic al legăturii pastă / agregat, dar și în cel al pastei.

În cele din urmă, prin perspectivele avute în vedere, obiectivul pe termen mediu este validarea modelelor de comportament ale betonului la scara volumului elementar reprezentativ. De asemenea, se urmărește integrarea în aceste modele a parametrilor mecanici identificați la scară locală. În această perspectivă, o primă validare intermediară a modelelor numerice este planificată la scară mezoscopică.

9. Bibliografie

- Adenot, F., 1992. Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du béton. Université d'Orléans.
- Burlion, N., Rougelot, T., Bernard, D., Skoczylas, F., 2007. Apport de la microtomographie pour l'étude de la fissuration des matériaux cimentaires sous lixiviation 23–25.
- Carde, C., 1996. Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires. Toulouse, INSA.
- Carde, C., François, R., 1997a. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cem. Concr. Res.* 27, 539–550. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00042-2)
- Carde, C., François, R., 1997b. Effect of ITZ leaching on durability of cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* 27, 971–978.
- Crumbie, A.K., 1994. Characterisation of the microstructure of concrete. Imperial College London (University of London).
- de Larrard, T., 2010. Variabilité des propriétés du béton : caractérisation expérimentale et modélisation probabiliste de la lixiviation. Ecole normale supérieure de Cachan.
- Delagrave, A., Bigas, J.P., Ollivier, J.P., Marchand, J., Pigeon, M., 1997. Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars. *Adv. Cem. Based Mater.* 5, 86–92.
- Diamond, S., Huang, J., 2001. The ITZ in concrete - A different view based on image analysis and SEM observations. *Cem. Concr. Compos.* 23, 179–188. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00065-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00065-2)
- Jebli, M., 2016. Caractérisation à l'échelle locale des propriétés mécaniques de l'interphase pâte de ciment-granulat et application à la lixiviation. Université de Montpellier.
- Larbi, J.A., 1991. The cement paste-aggregate interfacial zone in concrete. Technische Universiteit Delft.
- Leemann, A., Loser, R., Münch, B., 2010. Influence of cement type on ITZ porosity and chloride resistance of self-compacting concrete. *Cem. Concr. Compos.* 32, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.007>
- Leemann, A., Münch, B., Gasser, P., Holzer, L., 2006. Influence of compaction on the interfacial transition zone and the permeability of concrete. *Cem. Concr. Res.* 36, 1425–1433. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.02.010>
- Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.M., Adenot, F., 2000. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cem. Concr. Res.* 30, 83–90. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00208-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00208-2)
- Marchand, J., Delagrave, A., 1999. Influence of ITZ on ionic diffusion and leaching. *RILEM Rep.* 157–172.
- Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M., 2006. Concrete Microstructure, Properties, and materials. Berkeley.
- Monteiro, J.J.M., Mehta, P.K., 1985. Ettringite formation on the aggregate—cement paste interface. *Cem. Concr. Res.* 15, 378–380.

- Monteiro, P.J.M., Maso, J.C., Ollivier, J.P., 1985. The aggregate-mortar interface. *Cem. Concr. Res.* 15, 953–958.
- Nguyen, V.H., Colina, H., Torrenti, J.M., Boulay, C., Nedjar, B., 2007. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete. Part I: Experimental results. *Nucl. Eng. Des.* 237, 2083–2089. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2007.02.013>
- Ollivier, J.P., Maso, J.C., Bourdette, B., 1995. Interfacial Transition Zone. *Adv. Cem. Based Mater.* 7355.
- R. Berner, U., 1988. Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals. *Radiochim. Acta* 44–45. <https://doi.org/10.1524/ract.1988.4445.2.387>
- Rougelot, T., Burlion, N., Bernard, D., Skoczylas, F., 2010. About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach. *Cem. Concr. Res.* 40, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.021>
- Scrivener, K.L., 1996. Characterization of Interfacial Microstructure, in Interfacial Transition Zone in Concrete. RILEM Tech. Comm. 108-ICC Rep.
- Scrivener, K.L., Crumbie, A.K., Laugesen, P., 2004. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. *Interface Sci.* 12, 411–421. <https://doi.org/10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c>
- Yuan, C.Z., Odler, I., 1987. The interfacial zone between marble and tricalcium silicate paste. *Cem. Concr. Res.* 17, 784–792. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90041-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90041-X)