

Effet d'un superplastifiant sur le ressuage et la perméabilité à l'état frais des pâtes cimentaires

M. Abadassi, Y. El Bitouri, N. Azéma, E. Garcia-Diaz

LMGC, IMT Mines Alès, Univ. Montpellier, CNRS, Alès, France

RESUME

La littérature scientifique regroupe plusieurs travaux s'intéressant au ressuage des matériaux cimentaires (béton, mortier et coulis). Cependant, les conclusions quant à l'influence des superplastifiants sur ce mécanisme ne sont pas claires voire parfois contradictoires. L'objectif de cette étude est donc d'examiner l'effet d'un superplastifiant de type polycarboxylate sur le ressuage des pâtes de ciment par une approche de caractérisation basée sur la turbidimétrie. Le ressuage des pâtes est mesuré à l'aide d'un analyseur de suspensions concentrées (Turbiscan Lab). L'avantage de ce dispositif réside notamment dans la mesure du ressuage dit « turbide » lorsque des particules fines dispersées par le superplastifiant restent en suspension [1]. Les essais ont été menés sur des pâtes de ciment formulées avec différents rapports Eau/Ciment et deux dosages en superplastifiant : un faible dosage de 0,1% (en extrait sec) et un dosage relativement élevé de 1%. Les résultats obtenus montrent que l'ajout du superplastifiant augmente la capacité de ressuage. De plus, la vitesse initiale de ressuage des pâtes à faibles rapports E/C augmente en présence de SP, alors qu'elle diminue légèrement pour les pâtes formulées avec des rapports E/C élevés.

Par ailleurs, en utilisant l'approche développée initialement par Powers [2] et par la suite par Josserand et al. [3], la perméabilité des pâtes de ciment a été estimée. Les résultats montrent que la présence du superplastifiant conduit à une augmentation de la perméabilité initiale des pâtes à faibles rapports E/C, alors que pour les pâtes avec E/C élevé, aucune tendance claire n'est constatée. Bien que la désagglomération induite par le superplastifiant augmente la tortuosité du chemin d'écoulement, elle permet également de libérer l'eau piégée par les agglomérats et pourrait créer des canaux préférentiels de ressuage. Ceci pourrait ainsi expliquer en partie l'augmentation de la capacité de ressuage et les modifications de la vitesse initiale de ressuage des pâtes en présence du superplastifiant.

Keywords Ressuage, perméabilité, pâte de ciment, superplastifiant, consolidation, caractérisation

I. INTRODUCTION

La maîtrise de l'état frais des matériaux cimentaires a permis de formuler des bétons spécifiques tels que les bétons autoplaçants (BAP) [4], [5] et les bétons à hautes performances BHP [6].

De manière générale, un béton doit répondre à deux exigences à l'état frais permettant de garantir une mise en œuvre convenable et des propriétés optimales à l'état durci. Ainsi, pour assurer une bonne mise en œuvre, le béton doit posséder des propriétés d'écoulement adaptées à l'application visée. De plus, il doit rester stable avant le durcissement et présenter une bonne résistance au ressuage et à la ségrégation pour ne pas dégrader son homogénéité, ce qui pourrait impacter ses propriétés à l'état durci. Ces propriétés d'écoulement et de stabilité sont donc intimement liées [7]. A l'échelle de la pâte de ciment, le ressuage est la manifestation la plus courante de la dégradation de l'homogénéité du matériau. Il correspond à la remontée d'une pellicule d'eau claire à la surface. Lorsque le ressuage n'est pas excessif, il peut avoir un effet positif puisqu'il permet de limiter les effets du séchage et assure une cure humide au matériau.

Plusieurs travaux se sont intéressés à la description du ressuage des matériaux cimentaires. Ainsi, les premiers travaux de Powers [8], [2] décrivaient le ressuage comme un cas particulier de sédimentation. Powers a proposé une relation permettant de relier la vitesse initiale de ressuage à la fraction volumique initiale à travers la perméabilité. Josserand et al. [3] ont décrit le ressuage par la théorie de la consolidation et ont validé l'approche de Powers pour l'estimation de la vitesse initiale de ressuage. Récemment, Massoussi et al. [9] ont montré que le ressuage est un processus qui ne peut pas toujours être décrit par une théorie de la consolidation homogène et qu'il est d'une nature plutôt hétérogène. Grâce à des mesures utilisant l'acquisition d'images numériques, l'existence d'une période d'induction a été montrée. Cette période d'induction est suivie d'une période d'accélération pendant laquelle des canaux d'extraction peuvent se former conduisant à une augmentation locale de la perméabilité et donc à une accélération du ressuage [9]. Ces canaux d'extraction peuvent être la conséquence de défauts dans le système (par exemple des bulles d'air). La présence de superplastifiant pourrait aussi modifier l'évolution du ressuage. Cependant, peu de travaux s'intéressant à l'influence du superplastifiant sur le ressuage existent dans la littérature scientifique. Perrot et al. [10] ont montré que la capacité de ressuage augmente avec le dosage en superplastifiant, alors que sa vitesse diminue. En effet, en utilisant une adaptation d'un essai œdométrique, ils ont montré que la perméabilité de la pâte de ciment à l'état frais diminue en présence de superplastifiant en raison de la bonne dispersion des particules. Cependant, il faut noter que l'essai œdométrique est un essai indirect de mesure de la perméabilité sur des échantillons consolidés. De plus, la perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais n'est pas constante et varie même pendant la période dormante.

Ce manque de données a motivé cette étude qui vise donc à examiner l'influence d'un superplastifiant de type polycarboxylate commercial (PCE) sur le ressuage de la pâte de ciment. Deux dosages ont été choisis : un dosage faible avant le plateau de saturation, et un dosage élevé à la saturation. L'évolution du ressuage a été suivie par des mesures de turbidimétrie. En utilisant l'approche développée initialement par Powers [2] et validée par Josserand et al. [3], la perméabilité initiale a été estimée via un essai indirect de ressuage.

II. MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

A. Matériaux et formulations

Le ciment utilisé est de type CEM I 52,5 R CE CP2 NF de Port la nouvelle. Sa densité réelle mesurée à l'aide du pycnomètre est de $3,12 \text{ g/cm}^3$. La distribution granulométrique, déterminée à l'aide d'un granulomètre laser BECKMAN COULTER LS 13 320, varie de $0,04 \mu\text{m}$ à $84 \mu\text{m}$ avec un diamètre moyen de $12 \mu\text{m}$.

Le superplastifiant utilisé est un polycarboxylate (PCE) commercial fourni par la société BASF dont l'extrait sec est de 19,5% et de densité de $1,05 \text{ g/cm}^3$.

B. Méthodes

1. Procédure de malaxage

Les pâtes de ciment ont été préparées avec des rapports E/C de 0,45 ; 0,5 et 0,6 dans un agitateur planétaire selon la procédure suivante : 5 minutes de malaxage du ciment et de l'eau (déionisée) à 500 rpm ; puis raclage et homogénéisation de la pâte pendant 30s ; et finalement 5 minutes de malaxage à 500 rpm.

Pour les pâtes de ciment avec superplastifiant, 5 minutes de malaxage du ciment et 90% de la masse d'eau à 500 rpm ; puis raclage et homogénéisation de la pâte de ciment pendant 30s ; et enfin ajout du superplastifiant et 10% de l'eau restante et malaxage à 500 rpm pendant 5 minutes.

Avant la mesure du ressuage, une vibration à 40 Hertz avec un agitateur Vortex est apportée à la pâte de ciment pendant une minute. Cela permet d'évacuer quelques bulles d'air et permet également de « reproduire » au laboratoire les conditions de vibration pouvant être appliquées sur chantier. Une étude préliminaire de la vibration a été réalisée, et il semble que la vibration augmente la capacité de ressuage. Par ailleurs, l'effet de la vibration sur la capacité du ressuage diminue avec l'incorporation du superplastifiant.

Le malaxage a été effectué à température ambiante ($20^\circ \pm 2$).

2. Choix des dosages en superplastifiant

La quantité d'adjuvant adsorbée (ou consommée) par le liant a été déterminée par la méthode de la déplétion [11] en utilisant des mesures de carbone organique total à l'aide d'un COT-mètre Vario TOC Elementar. Cette quantité d'adjuvant adsorbée correspond à la différence entre la quantité du superplastifiant initiale introduite dans le mélange et la quantité du superplastifiant restant dans l'eau interstitielle mesurée par COT. L'eau interstitielle a été extraite par une centrifugation à 10000 rpm pendant 10 minutes, filtrée à l'aide d'un filtre PFTE $0,45 \mu\text{m}$, puis diluée avec de l'eau milli-Q avec un facteur de 5, en y ajoutant quelques gouttes d'acide phosphorique. Plusieurs dosages (en extrait sec) en superplastifiant sont utilisés. Une calibration du carbone organique du superplastifiant a été réalisée au préalable, ainsi que le carbone organique dans la pâte de ciment non adjuvantée (agent de mouture). Les essais ont été effectués à température ambiante ($20^\circ \pm 2$) sur trois échantillons pour chaque formulation et 3 mesures pour chaque échantillon.

La Figure 1 présente l'isotherme d'adsorption présentée en fonction du dosage en superplastifiant. On peut noter sur cette isotherme l'amorce d'un plateau à partir d'un dosage de 1%. Le choix de formulation dans la suite s'est donc porté sur un dosage faible (0,1%) avant le plateau de saturation, et un dosage élevé à la saturation (1%). En effet, pour les faibles dosages (jusqu'à 0,2% en extrait sec), la quasi-totalité du SP introduit est adsorbée. La suspension dosée à 1% de SP en extrait sec est retenue pour simuler le comportement d'une suspension proche de la saturation. A l'inverse, la suspension dosée à 0,1% de SP en extrait sec est retenue pour simuler le comportement d'une pâte peu adjuvantée avec une eau interstitielle peu chargée en SP.

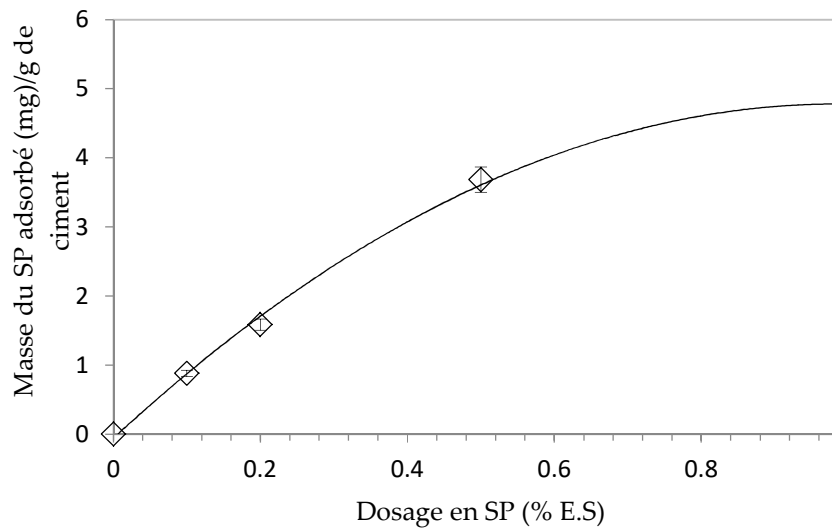


Figure 1. Evolution de la quantité de superplastifiant consommée (ou adsorbée) en fonction du dosage initial

3. Mesure de ressuage de la pâte de ciment

La détermination du ressuage est réalisée en utilisant des mesures de turbidimétrie à l'aide d'un analyseur de suspensions concentrées (Turbiscan Lab Formulation). Ce dispositif consiste en un scanner à lumière verticale (source de lumière proche infrarouge) avec des capteurs de rétrodiffusion et de transmission capables de détecter les phénomènes de déstabilisation naissants dans des suspensions concentrées. Le capteur de transmission détecte la lumière transmise à travers l'échantillon (à 0° du faisceau incident), tandis que le détecteur rétrodiffusé reçoit la lumière diffusée vers l'arrière (à 135° du faisceau incident). Le scanner vertical, qui se déplace sur toute la hauteur de l'échantillon (avec un pas de mesure de 40µm), enregistre les profils de transmission (T) et de rétrodiffusion (BS) toutes les 30 secondes pendant la première heure puis toutes les 5 min pendant les deux heures suivantes. Les pourcentages de transmission (T) et de rétrodiffusion (BS) sont reliés à la fraction volumique solide ϕ et au diamètre moyen des particules selon les équations suivantes :

$$\%T \approx \exp\left(-\frac{A\phi}{d}\right) \quad (1)$$

$$\%BS \approx \frac{B\phi}{d} \quad (2)$$

Cette méthode, très peu utilisée dans la littérature [1], [7] présente plusieurs avantages. Elle permet d'enregistrer l'évolution du ressuage dans le temps, et surtout de déterminer de façon

plus pertinente le ressuage turbide lorsque la frontière entre le surnageant et le sédiment ne peut pas être détectée à l'aide d'autres méthodes de mesures. En effet, en présence de superplastifiant, compte-tenu de la bonne dispersion, les particules les plus fines se retrouvent en suspension dans un surnageant qui peut apparaître plus ou moins opaque, mais dont la concentration volumique n'est pas suffisante pour le considérer comme un sédiment. De plus, si la pâte est laissée dans le tube pour quelques jours, les particules les plus fines finissent par sédimenter pour laisser place à un surnageant plus clair (clarification du surnageant), alors que le sédiment finit par durcir. Cependant, le traitement des résultats peut être fastidieux, et la bonne réalisation des mesures requiert une certaine rigueur et une bonne qualité d'exécution.

A la fin du malaxage, et après une vibration pendant 1 minute dans un agitateur Vortex, les pâtes de ciment sont introduites dans les tubes d'essai (25x55 mm) avec une hauteur fixe pour tous les échantillons (45 mm). Les tubes sont immédiatement fermés pour éviter l'évaporation et introduits rapidement dans l'analyseur. Il faut noter que le diamètre du tube est suffisamment large pour limiter les effets de paroi.

L'épaisseur ressuée est déterminée à chaque instant en utilisant les profils (de transmission et de rétrodiffusion) donnés par l'appareil suivant la méthodologie décrite dans les travaux antérieurs [1], [7]. La Figure 2 montre un exemple simple de la colonne de ressuage avec les profils de transmission et de rétrodiffusion enregistrés. Au début de la mesure, la pâte est opaque et homogène sur toute la hauteur et le pourcentage de transmission est nul (ligne bleue sur la Figure 2). Avec le temps (si la pâte ressue), un surnageant se forme progressivement au sommet de la cellule, caractérisé par une augmentation de la transmission et une baisse de la rétrodiffusion. L'évolution du front de ressuage (limite entre le surnageant et la pâte consolidée) peut être caractérisée par le déplacement des signaux de transmission et de rétrodiffusion (Figure 2). Cependant, en présence de superplastifiant, le surnageant peut-être turbide à cause de la présence des particules les plus fines. Dans ce cas, la transmission devient nulle, et il faudra utiliser le profil en rétrodiffusion pour déterminer le front de ressuage dont le taux dépend de la fraction volumique (eq 2).

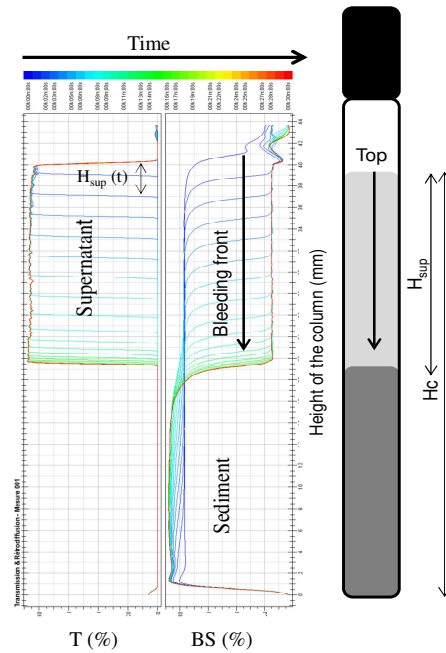


Figure 2. Exemple d'une colonne de ressuage

La capacité de ressuage relative est calculée par le rapport entre l'épaisseur d'eau ressuée et stabilisée et la hauteur initiale de l'échantillon (45 mm).

La vitesse initiale de ressuage correspond à la valeur maximale de la dérivée par rapport au temps de la courbe de ressuage. Cependant, la forte augmentation de la vitesse aux premiers instants correspond à un passage de 0 (pour $t = 0$) à la vitesse initiale de ressuage (V_{IR}). Comme le souligne Josserand [12], ce passage ne peut s'effectuer dans le cas réel en un temps infinitésimal. L'augmentation brutale constitue donc un artefact. Pour s'affranchir de cette augmentation brutale, la vitesse initiale de ressuage (dérivée de la courbe d'évolution de ressuage) est moyennée sur les premières 15 minutes.

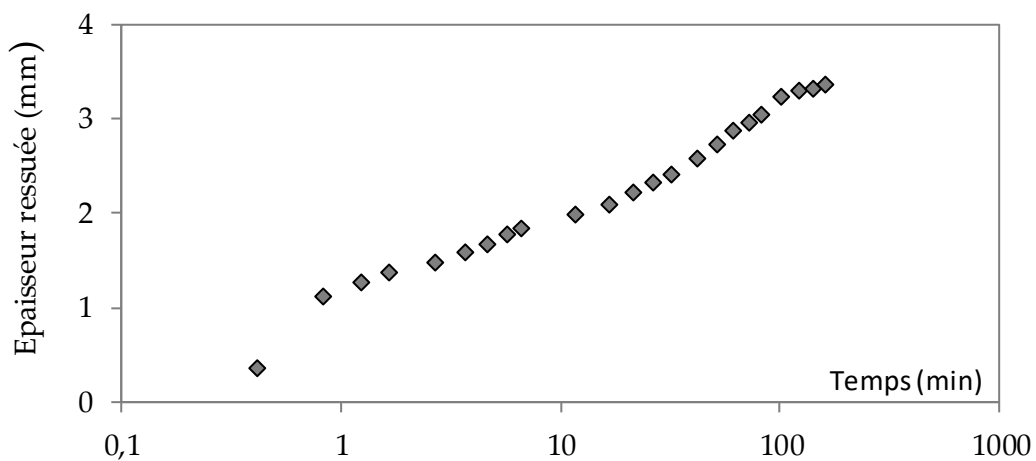


Figure 3. Evolution de l'épaisseur ressuée pour la pâte de ciment avec un rapport E/C = 0,5 et 0,1% SP

4. Estimation de la perméabilité initiale

Il existe plusieurs méthodes pour estimer la perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais, soit par des méthodes directes (perméamètre à charge) ou bien des méthodes indirectes (essai œdométrique, essai de ressuage).

Ainsi, la vitesse initiale de ressuage peut être reliée à la compacité initiale de la pâte de ciment et à la perméabilité selon l'équation suivante :

$$V_{IR} = K(\emptyset_0) \cdot \emptyset_0 (d_s - 1) \quad (3)$$

Où $K(\emptyset_0)$ est le coefficient de perméabilité initiale du squelette solide en m/s ; \emptyset_0 la compacité initiale du mélange, d_s est la densité du ciment anhydre.

Cette équation issue de la théorie de la consolidation, proposée initialement par Powers [8] et confirmée par la suite par Josserand [3], permet de déterminer la perméabilité initiale de la pâte de ciment par un essai indirect de ressuage connaissant la vitesse initiale de ressuage, ou bien de prédire la vitesse initiale de ressuage connaissant la perméabilité initiale. Il faut noter que lorsque la compacité initiale augmente, la perméabilité (initiale) qui est dépendante de cette compacité diminue et la vitesse initiale de ressuage diminue également.

Le Tableau 1 récapitule les compacités initiales des différents rapports E/C calculées selon l'équation suivante :

$$\emptyset = (1 + \rho_c E / \rho_w C)^{-1} \quad (4)$$

Où : \emptyset est la compacité ; ρ_c et ρ_w sont respectivement la densité du ciment et de l'eau ; C et E sont respectivement la masse de ciment et de l'eau.

Tableau 1. Compacité initiale des pâtes de ciment

E/C	Compacité initiale (\emptyset_0)
0,45	0,42
0,5	0,39
0,6	0,35

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Effet du superplastifiant sur le ressuage

1. Influence du superplastifiant sur la capacité de ressuage

La Figure 4 présente l'évolution de la capacité de ressuage (rapport entre l'épaisseur de ressuage stabilisée et la hauteur initiale de l'échantillon) en fonction du rapport E/C et du dosage en SP. On peut observer que la capacité de ressuage augmente avec le rapport E/C, ce qui semble évident puisque le potentiel de ressuage dépend du volume d'eau initial.

Par ailleurs, les résultats montrent que la capacité de ressuage de la pâte de ciment augmente avec le dosage en SP. Cet effet pourrait s'expliquer par le fait que le superplastifiant assure une

bonne dispersion du mélange à travers la désagglomération, ce qui libère l'eau initialement piégée dans les agglomérats et augmente ainsi la capacité de ressuage.

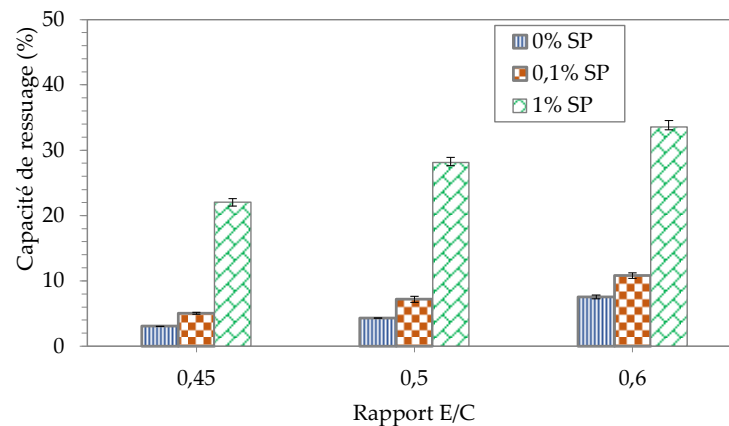


Figure 4. Evolution de la capacité de ressuage en fonction du rapport E/C et du dosage en SP

2. Influence du superplastifiant sur la vitesse initiale de ressuage

La Figure 5 présente l'évolution de la vitesse initiale moyenne de ressuage (V_{IRmoy}) en fonction du rapport E/C et du dosage en SP.

D'abord, il faut noter que la vitesse de ressuage augmente avec le rapport E/C, sauf pour la pâte formulée avec un rapport E/C de 0,5 et 1% SP. Ceci est en adéquation avec l'équation 3 proposée par Powers [8] et Josserand [3] : lorsque la compacité initiale augmente (le rapport E/C diminue), la vitesse initiale de ressuage diminue. Ceci pourrait s'expliquer par la diminution de la perméabilité initiale.

Concernant l'effet du dosage en SP, excepté pour les pâtes formulées avec un rapport E/C de 0,45, où la vitesse initiale moyenne de ressuage augmente avec le dosage en superplastifiant, on n'observe pas de tendance claire pour les autres rapports E/C.

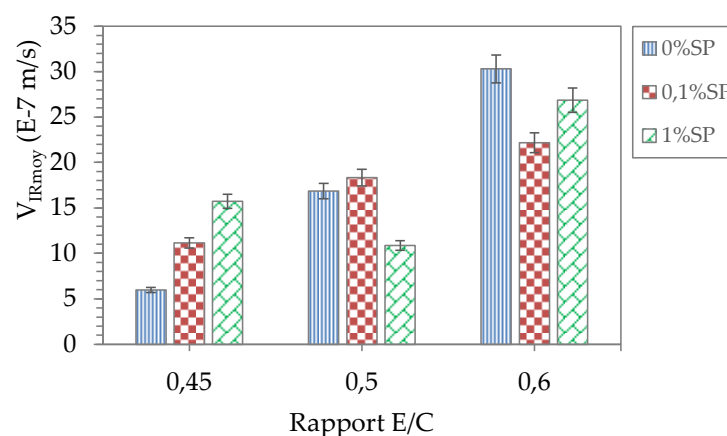


Figure 5. Evolution de la vitesse initiale moyenne de ressuage en fonction du rapport E/C et du dosage en SP

B. Effet du superplastifiant sur la perméabilité initiale de la pâte de ciment

La connaissance de la compacité initiale et de la vitesse initiale de ressuage a permis d'estimer la perméabilité initiale de la pâte de ciment conformément à l'équation 3.

L'évolution de la perméabilité initiale en fonction du rapport E/C est présentée dans la Figure 6.

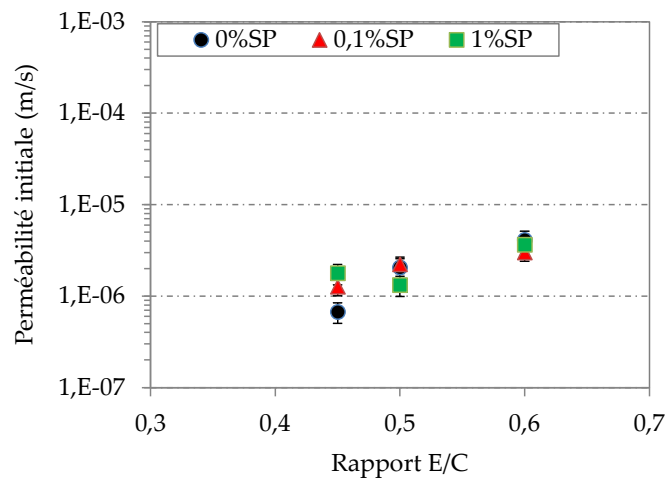


Figure 6. Evolution de la perméabilité initiale en fonction du rapport E/C et du dosage en SP

Comme pour la vitesse de ressuage, la perméabilité est surtout dépendante de la compacité initiale (rapport E/C) : quand cette compacité initiale augmente (le rapport E/C diminue), la perméabilité initiale diminue.

Concernant l'effet du superplastifiant, seules les pâtes formulées avec un faible rapport E/C (0,45) montrent une tendance claire, où la perméabilité augmente avec le dosage. Pour les autres rapports E/C, la perméabilité est quasiment identique quel que soit le dosage en SP. Cependant, il faut noter que la perméabilité varie selon le stade de ressuage et que la présence de superplastifiant modifie fortement l'évolution de ce dernier (Figure 7). En effet, le ressuage se stabilise au bout de 30 min pour les pâtes sans SP, 2-3 heures pour les pâtes avec 0,1% SP, alors qu'il continue d'évoluer pour la pâte avec 1%SP au-delà de 24 heures et parfois même jusqu'à 48 heures. Ceci pourrait s'expliquer par le retard d'hydratation et les phénomènes de raidissement se produisant durant la période dormante.

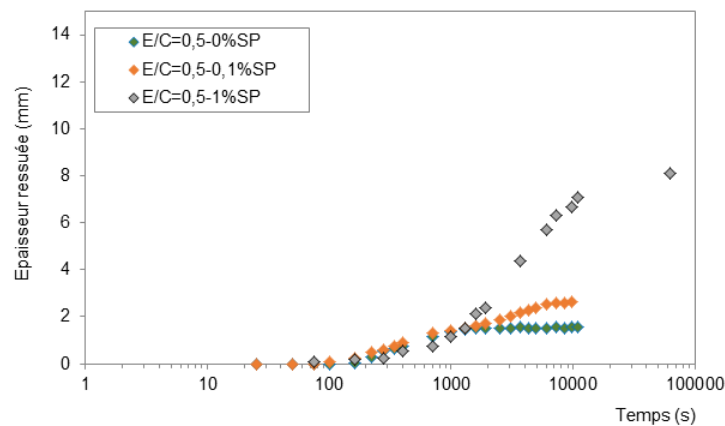


Figure 7. Evolution du ressueage pour la pâte de ciment avec $E/C = 0,5$

Par ailleurs, Perrot et al. [10] ont montré une diminution de la perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais avec le dosage en SP. Il convient de noter que la détermination de la perméabilité dans leur étude a été effectuée via des essais œdométriques adaptés en utilisant la théorie de la consolidation. La perméabilité a été ainsi déterminée sur des échantillons consolidés. Or, la perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais varie du fait de l'évolution physico-chimique du squelette solide. Lorsqu'une consolidation préalable est appliquée, l'amélioration de la compacité due à la bonne dispersion des particules de ciment par le superplastifiant entraîne naturellement une diminution de la perméabilité. Houssain [13] a montré que la perméabilité déterminée par un essai œdométrique ne reflète pas le comportement réel du matériau.

IV. CONCLUSION

Cette étude s'intéresse à l'influence du superplastifiant sur le ressueage et la perméabilité de la pâte de ciment à l'état frais. Une technique d'analyse de suspensions concentrées a été utilisée pour mesurer le ressueage. Les résultats ont montré qu'en présence du superplastifiant, la capacité de ressueage augmente à cause de la libération de l'eau piégée initialement dans les agglomérats.

Concernant l'influence du superplastifiant sur la vitesse initiale du ressueage (et la perméabilité initiale), il a été observé une augmentation pour les faibles rapports E/C (0,45), alors qu'aucune tendance ne se dégage pour les rapports E/C plus élevés. Il faut noter que l'évolution du ressueage est fortement modifiée par la présence du superplastifiant qui induit, en plus de la dispersion, un effet retard sur l'hydratation et la prise du ciment.

L'effet du superplastifiant sur le ressueage pourrait s'expliquer par différents mécanismes. D'abord, la libération d'eau piégée entre les agglomérats du fait de la dispersion amenée par le SP augmente la capacité de ressueage et pourrait augmenter aussi la percolation d'eau. L'évolution du ressueage est aussi modifiée en présence de SP du fait de la modification de l'hydratation et notamment l'effet retard engendré par le SP et la modification des phénomènes de raidissement pendant la période dormante. La présence de SP pourrait aussi modifier la perméabilité de la pâte de ciment et provoquer des effets locaux conduisant à la formation de canaux d'extraction d'eau. Ce dernier point devrait être approfondi.

REFERENCES

- [1] Y. Peng, R. A. Lauten, K. Reknes, and S. Jacobsen, 'Bleeding and sedimentation of cement paste measured by hydrostatic pressure and Turbiscan', *Cem. Concr. Compos.*, vol. 76, pp. 25–38, 2017.
- [2] T. C. Powers, 'The properties of fresh concrete', *J. Wiley Sons*, pp. 533–652, 1968.
- [3] L. Josserand, O. Coussy, and F. de Larrard, 'Bleeding of concrete as an ageing consolidation process', *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 9, pp. 1603–1608, 2006.
- [4] D. Seif-compactability, '4Te 0.06', *Struct. Eng. Int.*, vol. 4, pp. 269–270, 1996.
- [5] S. M. G. P. Aggarwal, R. Siddique, Y. Aggarwal, 'Self-compacting concrete - Procedure for mix design', *Leonardo Electron. J. Pr. Technol.*, 2008.
- [6] P. C. A. M. Lessard, E. Dallaire, D. Blouin, 'High-performance concrete', *Constr. Specif.*, 1995.
- [7] Y. El Bitouri and N. Azéma, 'Contribution of turbidimetry on the characterisation of cement pastes bleeding', *Adv. Cem. Res.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–11.
- [8] T. C. Powers, *The Bleeding of Portland Cement Paste, Mortar, and Concrete: Treated as a Special Case of Sedimentation*, vol. 35. Chicago: Portland Cement Association Bulletin. No.2, 1939.
- [9] N. Massoussi, E. Keita, and N. Roussel, 'The heterogeneous nature of bleeding in cement pastes', *Cem. Concr. Res.*, vol. 95, pp. 108–116, 2017.
- [10] A. Perrot, D. Rangeard, V. Picandet, and Y. Mélinge, 'Hydro-mechanical properties of fresh cement pastes containing polycarboxylate superplasticizer', *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, pp. 221–228, 2013.
- [11] P. Déjardin, 'Volume effect of the adsorbed layer on the determination of adsorption isotherms of macromolecules by the depletion method', *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 14, pp. 2800–2801, 1982.
- [12] L. Josserand, 'Ressuage des bétons hydrauliques', 2002.
- [13] E. Houssain, R. Vincent, P. Sofiane, E. Rochdi, V. Picandet, and S. Amziane, 'Perméabilité des pâtes de ciment à l' état frais', pp. 23–25, 2007.